



Universidade de Brasília - Instituto de Geociências (UnB/IG)
Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas

**PROCESSOS GEOQUÍMICOS NA INTERFACE
SEDIMENTO-ÁGUA NO BRAÇO RIACHO FUNDO DO
LAGO PARANOÁ – DF**

DERLAYNE FLÁVIA DIAS

Dissertação de Mestrado Nº 111

Brasília-DF
2017



Universidade de Brasília - Instituto de Geociências (UnB/IG)
Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas

**PROCESSOS GEOQUÍMICOS NA INTERFACE SEDIMENTO-ÁGUA NO
BRAÇO RIACHO FUNDO DO LAGO PARANOÁ – DF**

DERLAYNE FLÁVIA DIAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília – UnB para obtenção do título de Mestre em Geociências.

Área de concentração: Hidrogeologia e Meio Ambiente

Aprovada por:

Prof. Dr. Jérémie Garnier (IG-UnB)
(Orientador)

Prof. Dr. Geraldo Resende Boaventura (IG-UnB)
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Wilson Tadeu Machado (UFF)
(Examinador Externo)

Brasília-DF, 21 de fevereiro de 2017



Universidade de Brasília - Instituto de Geociências (UnB/IG)
Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas

**PROCESSOS GEOQUÍMICOS NA INTERFACE SEDIMENTO-ÁGUA NO
BRAÇO RIACHO FUNDO DO LAGO PARANOÁ – DF**

DERLAYNE FLÁVIA DIAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília – UnB para obtenção do título de Mestre em Geociências.

Área de concentração: Hidrogeologia e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Jérémie Garnier – UnB

Co-orientador: Prof. Dr. Henrique L. Roig – UnB

Brasília-DF
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Dias, Derlayne Flávia

Processos Geoquímicos na Interface Sedimento-Água no Braço Riacho Fundo do Lago Paranoá – DF. / Derlayne Flávia Dias Roque; orientação: Jérémie Garnier. - Brasília, 2017.

88p.

Dissertação de Mestrado N°111 - Universidade de Brasília / Instituto de Geociências, 2017.

1.Lago Artificial Urbano; 2.Água Intersticial; 3.Diagênese Precoce; 4.Fluxo; 5.Mobilidade

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DIAS, D. F. **Processos Geoquímicos na Interface Sedimento-Água no Braço Riacho Fundo do Lago Paranoá – DF**. 2017. 88p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília – Distrito Federal.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Derlayne Flávia Dias

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Processos Geoquímicos na Interface Sedimento-Água no Braço Riacho Fundo do Lago Paranoá – DF.

GRAU: Mestre

ANO: 2017

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva-se a outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Derlayne Flávia Dias

derlayne@gmail.com

AGRADECIMENTOS

A Deus Por ouvir minha súplica e guiar os meus passos

Aos orientadores Pela luz nos ensinamentos e pela paciência

Aos professores Que exerceram com louvor esse dom

Aos técnicos Pelos campos e análises

Ao IG-UnB Pela infraestrutura

À CAPES Pelo incentivo

Aos meus pais Pelo amor

Ao meu companheiro Por ser presente

Aos meus amigos Pelos bons momentos e ideias

Ao sci-hub Por remover barreiras virtuais da ciência

Àqueles Que em palavras de sabedoria me auxiliaram

A todos Que em ação ou energias positiva me ajudaram

À vida Pela grande generosidade e oportunidade de crescer

Gratidão!

*(...) My hands was made strong
By the hand of the Almighty (...)
(Bob Marley)*

*Existem na área diversos cursos d'água
que se unem e dirigem-se para um
penhasco, formando um novo rio.
Possivelmente ali existia um lago pré-
histórico. Se fizermos uma barragem
neste penhasco, um lago navegável em
ambas as direções poderá novamente ser
formado.*

(Missão Cruls, Século XIX)

Resumo

DIAS, D. F. **Processos Geoquímicos na Interface Sedimento-Água no Braço Riacho Fundo do Lago Paranoá – DF**. 2017. 88p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília – DF.

Uma das principais manchas urbanas do Distrito Federal está localizada na bacia hidrográfica do lago Paranoá, com destaque para a unidade hidrográfica Riacho Fundo, a qual, por conseguinte, é a principal fonte de poluentes que deságua no referido lago. Deste modo, o braço Riacho Fundo, exutório desta unidade hidrográfica, é caracterizado por um assoreamento acentuado e apresenta altos índices de eutrofização, como por exemplo, a proliferação de cianobactéria ocorrida no início do período das chuvas em dezembro de 2016. Neste contexto, é importante compreender a geoquímica da interface água-sedimento, uma vez que os sedimentos podem desempenhar diferentes funções dependendo das condições biofísico-químicas do ambiente. Assim, esta pesquisa tem como principal objetivo o estudo de perfis de água intersticial e sedimentos depositados no braço Riacho Fundo do Lago Paranoá com vistas a sua caracterização sedimentológica, geoquímica, mineralógica e sua relação com as principais fontes de poluição. Para tanto, foram realizadas campanhas de campo para coleta de amostras de água superficial, água intersticial e sedimento em pontos estrategicamente distribuídos em relação às principais fontes de poluição, como é caso da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE-Sul) e o exutório do Riacho Fundo. Os perfis foram coletados em tubos de policarbonato com espessura de aproximadamente 25 cm de sedimentos; em laboratório, foram seccionados em camadas e centrifugados para separação das fases sólida e líquida. As amostras de sedimentos passaram por fusão alcalina e extração sequencial (protocolo BCR). As amostras da fase líquida - soluções das extrações químicas (total e parciais), águas superficiais, águas intersticiais - foram analisadas por vários equipamentos (AAS, ICP-OES, ICP-MS e CI), a fim de se obter elementos maiores (cátions e ânions), traços e elementos terras raras. Também foi determinada a composição mineralógica das amostras de sedimentos do lago e solos coletados na unidade hidrográfica do Riacho Fundo por Difractometria de Raio-X nas frações totais e argila. Os principais resultados foram: (1) A unidade hidrográfica do Riacho Fundo como principal contribuinte de material em suspensão e carbono orgânico particulado. (2) A ETE-Sul como principal contribuinte de nutrientes e matéria orgânica nos sedimentos e água superficial. Ademais, em relação aos pontos estudados nesse trabalho, as águas superficiais próximas à ETE-Sul são mais ricas em Na, K, NO_3^- , Cl, P, S, SO_4^{2-} , Mn, Pb, Cu, V e Gd. (3) Os sedimentos demonstram associação de metais (Cr, Mn, Cu, Zn e Pb) com compostos orgânicos e oxi-hidróxidos de Fe e Mn o que pode contribuir para a mobilidade desses durante a degradação da matéria orgânica. (4) De maneira geral, nos sedimentos a correlação de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} demonstrou que esses elementos estão associados a carbonatos introduzidos pelas atividades antrópicas (principalmente construção civil), porquanto a geologia da bacia não contém rochas com minerais carbonáticos. (5) Nas águas intersticiais, os elementos mais representativos com relação à mobilização e fluxos entre os sedimentos e a coluna d'água são nutrientes P, S, N; e elementos Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Cu, tendo como principais motivo a diagênese precoce (oxidação da matéria orgânica - MO, desnitrificação, a dissolução redutiva dos óxidos de Mn e Fe e redução do SO_4) e dissolução de carbonatos. Na interface sedimento-água destacam-se os fluxos para a coluna d'água de Mn, Fe, Ca, Mg, P e inversamente de NO_3^- e SO_4^{2-} .

Palavras-Chave – Lago Artificial Urbano, Água Intersticial, Diagênese Precoce, Fluxo, Mobilidade.

Abstract

DIAS, D. F. **Geochemical Processes in the Sediment-Water Interface at the Riacho Fundo branch on Lake Paranoá - Brasília - Brazil.** 2017. 88p. Masters dissertation – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília – DF.

The main urban spot of the Distrito Federal is located in the watershed of Paranoá Lake, where the Riacho Fundo hydrographic unit stands out, which is therefore the main source of pollutants that flows into the lake. Thus, the branch Riacho Fundo, river mouth of this hydrographic unit, is characterized by a marked sedimentation and presents high eutrophication rates, for example the cyanobacteria proliferation occurred at the beginning of the rainy season in December 2016. In this context, it is important to understand the geochemistry of the water-sediment interface, since the sediments can perform different functions depending on the biophysical-chemical conditions of the environment. Thus, this research has as main objective the study of interstitial water and sediments profiles deposited in the Riacho Fundo branch of Paranoá Lake with a view to its sedimentological, geochemical and mineralogical characterization and its relation with the main sources of pollution. For that, field campaigns were carried out to collect samples of surface water, interstitial water and sediment at strategically distributed points in relation to the main sources of pollution, such as the Sewage Treatment Station (ETE-Sul) and the river mouth. The profiles were collected in polycarbonate tubes with a thickness of approximately 25 cm of sediment; in the laboratory, were layered and centrifuged for separation of solid and liquid phases. The sediment samples underwent alkaline fusion and sequential extraction (BCR protocol). The samples of the liquid phase - solutions of the chemical extractions (total and partial), surface waters and interstitial waters - were analyzed by several equipment (AAS, ICP-OES, ICP-MS and CI), in order to obtain larger elements (cations and anions), trace elements and rare earth elements. It was also determined the mineralogical composition of the lake sediment samples and soils collected in the Riacho Fundo hydrographic unit by X-Ray Diffraction in the total and clay fractions. The main results were: (1) The hydrographic unit of Riacho Fundo as the main contributor of suspended material and particulate organic carbon. (2) The ETE-Sul as the main contributor of nutrients and organic matter in sediments and surface water. In addition, in relation to the points studied in this work, the surface waters near the ETE-Sul are richer in Na, K, NO_3^- , Cl^- , P, S, SO_4^{2-} , Mn, Pb, Cu, V and Gd. (3) Sediments show association of metals (Cr, Mn, Cu, Zn and Pb) with organic compounds and oxy-hydroxides of Fe and Mn, which may contribute to their mobility during the degradation of organic matter. (4) In general, in the sediments the correlation of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} has shown that these elements are associated with carbonates introduced by anthropic activities (mainly civil construction), since the geology of the basin does not contain rocks with carbonaceous minerals. (5) In the interstitial waters, the most representative elements with respect to the mobilization and flows between the sediments and the water column are nutrients P, S, N; and elements Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Cu, which has as main reason the early diagenesis (oxidation of organic matter, denitrification, reductive dissolution of Mn and Fe oxides and reduction of SO_4) and dissolution of carbonates. In the sediment-water interface there are fluxes for the water column of Mn, Fe, Ca, Mg, P and inversely of NO_3^- and SO_4^{2-} .

Keywords: Urban Artificial Lake, Interstitial Water, Early Diagenesis, Flow, Mobility.

Sumário

AGRADECIMENTOS	i
Resumo	i
Abstract	ii
Lista de Figuras.....	v
Lista de Tabelas	viii
Lista de Siglas e Abreviaturas.....	ix
Lista de Símbolos.....	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. <i>Objetivo Geral</i>	4
2.2. <i>Objetivos Específicos</i>	4
3. ÁREA DE ESTUDO	5
3.1. <i>Localização</i>	5
3.2. <i>Caracterização da Área de Estudo</i>	6
3.2.1. <i>Geologia</i>	6
3.2.2. <i>Pedologia</i>	8
3.2.3. <i>Mineralogia</i>	8
3.2.4. <i>Uso e Ocupação do Solo</i>	9
3.2.5. <i>Assoreamento</i>	10
3.3. <i>Estudos Geoquímicos Realizados na Bacia do Lago Paranoá</i>	12
4. REFERENCIAL TEÓRICO	14
4.1. <i>Formação dos Sedimentos</i>	14
4.2. <i>Dinâmica, Mobilidade e Dispersão de Elementos Químicos</i>	15
4.3. <i>Diagênese Precoce</i>	17
4.4. <i>Especiação química</i>	19
4.5. <i>Meios para Abordagem Metodológica</i>	20
5. MATERIAL E MÉTODOS	23
5.1. <i>Amostragem</i>	23
5.2. <i>Preparação das amostras</i>	26
5.2.1. <i>Solo e Material da Sarjeta</i>	26
5.2.2. <i>Sedimento e água intersticial</i>	26
5.2.3. <i>Água superficial</i>	28

5.3.	<i>Análises</i>	28
5.3.1.	<i>Determinação de material em suspensão (MES)</i>	28
5.3.2.	<i>Determinação mineralógica</i>	29
5.3.3.	<i>Determinação de carbono orgânico total (COT)</i>	29
5.3.4.	<i>Determinação de matéria orgânica e sólidos voláteis</i>	30
5.3.5.	<i>Decomposição de amostras de sedimento</i>	31
5.3.6.	<i>Extração sequencial de amostras de sedimento</i>	31
5.3.7.	<i>Determinação de alcalinidade e parâmetros físico-químicos</i>	32
5.3.8.	<i>Determinação de cátions</i>	32
5.3.9.	<i>Determinação de ânions</i>	33
5.3.10.	<i>Controle de qualidade dos procedimentos.</i>	33
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6.1.	<i>Fase sólida</i>	34
6.1.1.	<i>Material em Suspensão</i>	34
6.1.2.	<i>Mineralogia</i>	37
6.1.3.	<i>Composição Química</i>	42
6.1.4.	<i>Carbono de sedimentos</i>	48
6.1.5.	<i>Extrações Sequenciais</i>	51
6.2.	<i>Águas Superficiais</i>	54
6.2.1.	<i>Parâmetros Físico-Químicos e Carbono</i>	54
6.2.2.	<i>Composição Química</i>	58
6.3.	<i>Águas Intersticiais</i>	60
6.3.1.	<i>Composição Química</i>	60
6.3.2.	<i>Elementos Terras Raras</i>	68
7.	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
	APÊNDICES	80
	<i>Apêndice 1. Composição físico-química MES e COP das águas</i>	80
	<i>Apêndice 2. Coordenadas dos pontos de amostragem</i>	81
	<i>Apêndice 3. Composição química dos sedimentos</i>	82
	ANEXOS	88
	<i>Anexo 1. Chuva acumulada diária</i>	88

Lista de Figuras

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo – braço Riacho Fundo do Lago Paranoá – Brasília /Brasil	6
Figura 2 - Mapa Geológico da Bacia do Lago Paranoá.....	7
Figura 3 - Mapa de Solos da Bacia do Lago Paranoá.....	9
Figura 4 - Mapa uso e ocupação do solo 2009. Fonte: Menezes, 2010.....	10
Figura 5 - Evolução da perda de área superficial no braço Riacho Fundo. Fonte de dados: Menezes, 2010	11
Figura 6 - Mapa da evolução do limite de espelho d'água no braço Riacho Fundo entre 1966 e 2009. Fonte: Menezes, 2010	12
Figura 7 - Representação esquemática dos diferentes fluxos de metais traços entre ecossistemas aquáticos (A), com ênfase nos processos geoquímicos de ciclagem de metais na coluna d'água (B) e nos sedimentos (C) (Fonte: Tercier-Waeber and Taillefert, 2008).....	16
Figura 8 - Representação da entrada de contaminantes nas fases do sistema aquático e relação com a bioacumulação (HAP – hidrocarbonetos aromáticos policíclicos PCB – bifenilpoliclorado). Fonte: comunicação pessoal com J. Garnier	17
Figura 9 - Modelo representativo das reações de mineralização da matéria orgânica. Fonte: comunicação pessoal S. Rigaud	18
Figura 10 - Modelos conceituais de mecanismos representativos de sequestro em escala molecular para detecção de contaminantes e alterações de base mineral. Fonte: O'Day & Vlassopoulos (2010).....	20
Figura 11 - (A) piston core de testemunho preservando a interface sedimento-água, (B) sistema de dialise piper gel para coleta de perfil, (C) câmara bêntica com sonda para medição de fluxos, (D) dados de perfil adquirido com a técnica que utiliza microelétrodos	22
Figura 12 - Localização dos pontos de coleta de solo (a- agricultura e b-campo) e material da sarjeta (c- área urbana I – Park Way, d- área urbana II – Núcleo Bandeirante e e- área urbana III – Setor de Indústria e Abastecimento). Fonte: arquivo pessoal.	24
Figura 13 - Amostragem de sedimento no Lago Paranoá nos pontos BRF1 (a), BRF3 (b) e BRF6 (c). Fonte: arquivo pessoal	25
Figura 14 - Localização dos pontos principais de amostragem de água e sedimento no braço Riacho do Lago Paranoá.....	25
Figura 15 - Preparação de amostras para estudo de fluxo e mobilidade de elementos na interface sedimento-água.....	26
Figura 16 - Preparação para fatiamento das seções de sedimento (a), sistema de bombeamento hidráulico para retirada dos sedimentos do tubo (b), vista superior da mesa de apoio do tubo (c) e filtração da água intersticial após centrifugação (d). Fonte: arquivo pessoal	27
Figura 17 - Procedimento de coleta de água superficial.....	28
Figura 18 - Protocolo para determinação de material em suspensão	28

Figura 19 – Protocolo de preparação de amostras para determinação mineralógica por difratometria de raio-x	29
Figura 20 - Protocolo determinação de carbono orgânico particulado.....	30
Figura 21 - Protocolo determinação de matéria orgânica e sólidos voláteis	31
Figura 22 - Protocolo decomposição de amostras sólidas.....	31
Figura 23 - Protocolo extração sequencial de amostras sólidas.	32
Figura 24 - Variabilidade sazonal de MES no braço Riacho Fundo	35
Figura 25 - Variação sazonal de MES no ponto BRF1	36
Figura 26 - Valores de MES para pontos distribuídos no Lago Paranoá	37
Figura 27 – Localização dos pontos de coleta dos solos e material da sarjeta e difratogramas da composição mineralógica	40
Figura 28 – Localização dos pontos de coleta dos sedimentos e difratogramas da composição mineralógica	41
Figura 29 - Composição química dos solos (agricultura e campo), e material acumulado nas sarjetas (áreas urbanas) e sedimento encontrados no lago	43
Figura 30 - Concentração dos óxidos no perfil de sedimentos dos pontos BRF1, BRF3 e BRF5.....	45
Figura 31 - Diagrama de dispersão das amostras de sedimentos do lago com a correlação dos óxidos de MgO e CaO (a) e do SiO ₂ e CaO + MgO (b).....	46
Figura 32 - Diagrama de dispersão das amostras de sedimentos do lago com a correlação Si, Al, TOC, Fe e Mn nos sedimentos	47
Figura 33 - Diagrama de dispersão das amostras de sedimentos do lago com a correlação dos óxidos de Si e Al e TOC com os metais V, Cr, Cu, Zn e Mn	48
Figura 34 - Localização dos pontos amostrados com o gráfico apresentando a porcentagem de carbono orgânico e inorgânico nos sedimentos do braço Riacho Fundo, onde n - numero de amostras analisadas	50
Figura 35 - Quantidade de carbono orgânico (TOC), inorgânico (IC), carbono total (TC) e perda ao fogo (PF) nas amostras de sedimento em porcentagem	50
Figura 36 - Correlação PF x TOC nos sedimentos em porcentagem	51
Figura 37 - Distribuição relativa da concentração total nas frações trocável, reduzível, oxidável e residual da extração sequencial nos perfis de sedimentos dos pontos BRF1 e BRF4.....	52
Figura 38 - Parâmetros físico-químicos das amostras de água no ponto BRF1 no período da chuva e da seca	55
Figura 39 - Comparação de parâmetros físico-químicos da amostra de água do ponto BRF1 x efluente diluído despejado no lago no período da seca (jun/2016).....	55
Figura 40 - Parâmetros físico-químicos e carbono (COP e COD) nas amostras de água superficial no braço Riacho Fundo no período da seca (jun/2016) e da chuva (fev/2016). Obs: Não há dados de COD o ponto BRF3 e BRF4 no período da seca.....	57
Figura 41 - Localização dos pontos de coleta de amostras da coluna d'água e águas intersticial	58
Figura 42 - Comparação das concentrações médias da coluna d'água entre o grupo-A e grupo-B.....	59

Figura 43 - Comparação das concentrações médias de água intersticial (AI) entre o grupo-A, grupo-B e grupo-C	61
Figura 44 - Perfis verticais de concentração de Mn, Fe, Cu, Zn, Pb, Mg, Ca, Sr, Ba, NO ₃ ⁻ , P, SO ₄ ²⁻ na água intersticial (AI) e águas profundas (AF) dos pontos BRF1, BRF3, BRF5 e BRF6.....	63
Figura 45 - Correlação entre os elementos K, Mg, Ca, Sr e Ba na água intersticial nos pontos BRF1, BRF3, BRF5 e BRF6	64
Figura 46 - Concentração dos ETR em µg/L nas águas superficiais (AS) nos pontos BRF1, BRF3, BRF5 e BRF6	68
Figura 47 - Composição de elementos terras raras na água superficial (AS) e distribuição da composição das concentrações no perfil de água intersticial (AI) nos pontos BRF1, BRF3, BRF5 e BRF6	69
Figura 48 - Chuva acumulada diária para os meses de março, abril, junho, julho, agosto e setembro de 2015 (fonte: Instituto Nacional de Meteorologia - INMET).....	88
Figura 49 - Chuva acumulada diária para os meses de janeiro, fevereiro, maio e junho de 2016 (fonte: Instituto Nacional de Meteorologia - INMET)	88

Lista de Tabelas

Tabela 1 Comparação de sistemas de coleta de amostras para estudo de mobilidade e fluxo de elementos.....	22
Tabela 2 - Campanhas de campo entre abril de 2015 a junho de 2016	25
Tabela 3 - Constituintes minerais nas amostras de solo, material da sarjeta e sedimento	38
Tabela 4 - Data da coleta e profundidade das amostras de sedimentos para análises químicas.....	43
Tabela 5 - Composição físico-química águas superficiais	80
Tabela 6 - Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem	81
Tabela 7 - Composição amostras de sedimentos em porcentagem	82
Tabela 8 - Concentração química dos sedimentos nos pontos BRF1 e BRF4 coletados em abril de 2015	83
Tabela 9 - Concentração química nas frações trocável e reduzível dos sedimentos nos pontos BRF1 e BRF4 coletados em abril de 2015.....	84
Tabela 10 - Concentração química nas frações oxidável e residual dos sedimentos nos pontos BRF1 e BRF4 coletados em abril de 2015.....	85
Tabela 11 - Composição química água superficial e água intersticial	86
Tabela 12 - Composição química elementos terras raras água superficial e intersticial	87

Lista de Siglas e Abreviaturas

AAS	<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>
BCR	<i>Bureau Communautaire de Référence</i>
CAESB	Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal
CE	Condutividade Elétrica
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CODEPLAN	Companhia de Planejamento do Distrito Federal
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COP	Carbono Orgânico Particulado
COT	Carbono Orgânico Total
DF	Distrito Federal
DRX	Difratometria de Raio-X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETE-Sul	Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Sul
ETR	Elementos Terras Raras
GF/F	<i>Glass Fiber Filter</i>
IC	<i>Inorganic Carbon</i>
ICP – OES	<i>Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry</i>
ICP – MS	<i>Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry</i>
IG	Instituto de Geociências
LIMA	Laboratório de Química Inorgânica e Materiais
LAGEQ	Laboratório de Geoquímica
MES	Material Em Suspensão
MO	Matéria Orgânica
OD	Oxigênio Dissolvido
PF	Perda ao Fogo
TOC	<i>Total Organic Carbon</i>

Lista de Símbolos

AF	água de fundo
AI	água intersticial
AM	água da seção média
ANT	anatásio
AS	água superficial
AU	área urbana
BBA	braço Bananal
BGA	braço Gama
BRF	braço Riacho Fundo
BTO	braço Torto
CAL	calcita
CAUB	Conglomerados Agrourbanos de Brasília
CLP	central Lago Paranoá
EFL	efluente
GBS	gibbsita
GTH	goethita
HEM	hematita
ILT	ilita
KLN	caulinita
<LD	abaixo do limite de detecção
mg/L	miligrama por litro
µg/L	micrograma por litro
NB	RA Núcleo Bandeirante
PPB	parte por bilhão
PPM	parte por milhão
PW	RA Park Way
QZ	quartzo
RFII	RA Riacho Fundo II
RPM	rotações por minuto
RT	rutilo
SED	sedimento
SIA	RA Setor de Indústria e Abastecimento
UH	Unidade Hidrográfica

1. INTRODUÇÃO

A degradação de corpos hídricos é um problema que vem ocorrendo ao longo de séculos, com consequências desde a perda da qualidade ambiental até a impossibilidade da utilização destes recursos para as atividades como abastecimento humano, dessedentação de animais, pesca, etc. (Tucci, 2008; Tundisi, 2008). O entendimento geoquímico do comportamento de elementos e metais na dinâmica das águas e sedimentos nos corpos hídricos se torna importante na gestão dos recursos hídricos, uma vez que, concentrações excessivas podem ser tóxicas aos organismos (Sparks, 2005), podendo assim haver comprometimento da qualidade de um rio ou reservatório.

Os sedimentos desempenham diferentes funções de acordo com as condições bio-físico-químicas do ambiente (Sparks, 2005). Estes são depositados de forma gradual e horizontal no fundo do lago, fazendo com que a camada mais superficial seja mais recente e com isso esteja mais facilmente disponível para interagir com a coluna d'água (Pickering, 1986) podendo ser fonte ou receptor para os elementos. Ou seja, a mobilidade e fluxo de elementos na interface sedimento-água ocorre com maior intensidade nos primeiros centímetros. Nessa camada mais superficial de sedimentos, denominada zona crítica, ocorre alta interatividade de micro-organismos, presença de matéria orgânica e principalmente troca de íons, além de estar mais suscetível a processos de ressuspensão (Chorover et al., 2007; Sparks 2005; Brown Jr. & Calas, 2011).

Hoje em dia, as análises das concentrações e do comportamento dos elementos potencialmente tóxicos nos sistemas hídricos (águas, sedimentos, organismos) são fatores preponderantes na identificação das fontes (entradas antrópicas e naturais) e, portanto, auxiliam na gestão ambiental dos corpos hídricos. A qualidade das águas de um reservatório urbano está diretamente relacionada com as condições naturais e antrópicas da região, as quais incluem as características físicas, químicas e biológicas e também o uso e ocupação do solo da bacia hidrográfica a montante (Lyons & Harmon, 2012). Segundo Sperling (1996), os poluentes podem entrar nos sistemas aquáticos por meios difusos: escoamento superficial, água subterrânea contaminada, remobilização de sedimento, disposição de material dragado e deposição atmosférica; ou pontuais: descarga de efluentes domésticos e industriais. Os sedimentos, embora pouco estudados no quesito qualidade da água, são uma importante fonte de entrada de elementos

químicos e metais nos corpos hídricos e podem promover poluição destes pela liberação desses elementos, adsorvidos às partículas de sedimentos, para a coluna d'água (Tessier & Campbell, 1987; Brown Jr. & Calas, 2011; Rigaud et al., 2013).

Os metais e outros elementos potencialmente tóxicos podem estar naturalmente presentes nos sedimentos. O seu conteúdo em solos e sedimentos e sua transferência para águas e organismos vivos dependem de vários fatores: mineralógicos (natureza, granulometria, entre outros), condições biológicas (atividade) e edáficos (teor de água, pH, Eh, salinidade, temperatura, etc.). Estes parâmetros controlam o grau de disponibilidade dos elementos no ambiente e a interação com os organismos vivos, ou seja, o processo de especiação dos elementos (forma química) determina o risco ecológico associado à presença de um elemento potencialmente tóxico. Diferentes reações diagenéticas ocorrem em sedimentos lacustres depositados nas camadas superiores. As primeiras transformações (químicas, físicas, biológicas) que levam à consolidação do sedimento são agrupadas sob o termo “diagênese precoce” (Pickering, 1986).

O principal agente da diagênese precoce é a degradação da matéria orgânica, que contribui para os ciclos dos elementos (sequestro/disponibilização) nos corpos hídricos, bem como para as mudanças mineralógicas dos sedimentos e para as alterações na composição das matérias orgânicas das partículas (Lyle et al., 1984; Presley et al., 1972). Assim, o estudo da interface sedimento-água deve permitir melhor entendimento da dinâmica geoquímica dos corpos hídricos. A dinâmica dos elementos no *continuum* "sedimento-água-organismo" dentro dos ecossistemas continentais se torna importante para responder os desafios futuros como, por exemplo, a disponibilidade de água em termos de qualidade e quantidade. Diante do risco imposto pelas atividades humanas ao disponibilizar elementos tóxicos para o meio ambiente tornando-o inadequado à sobrevivência, torna-se imprescindível analisar a distribuição espacial e avaliação de risco ambiental de elementos tóxicos em sedimentos superficiais de cursos d'água, lagos e áreas úmidas em vários lugares do mundo. Hoje em dia, nesse contexto de forte urbanização, é importante realizar um estudo sobre as interações sedimento-água para o desenvolvimento sustentável do Distrito Federal, uma vez que, a preservação da qualidade da água e dos sedimentos do Lago Paranoá está no centro das preocupações científicas e dos órgãos públicos.

Neste contexto, o Lago Paranoá apresenta-se como um campo de estudo interessante devido a sua simbiose com a cidade de Brasília, onde tem um importante cenário paisagístico e de lazer. Por outro lado, há uma constante preocupação em relação à qualidade e quantidade de água desse reservatório, pois devido à intensa ocupação das margens e das suas bacias de contribuição, a plena utilização desse recurso pode ser prejudicada. Na região do Distrito Federal, quase três milhões de habitantes distribuem-se em uma área de 5.822 km², resultando, portanto em uma densidade demográfica de quase 500 hab./km², além de apresentar as maiores médias anuais de crescimento populacional a nível nacional, em torno de 2,6% (IBGE, 2016; CODEPLAN, 2016). A principal consequência desse aumento da demografia está na gestão das águas residuárias na Bacia e aos problemas associados à eutrofização das águas do lago. A eutrofização artificial encontra-se hoje em estágio bastante avançado, cíclico e exponencial.

Estudos recentes (UNESCO, 2002; Menezes et al., 2012) determinaram que, entre 1954 e 2009, aproximadamente 41% da cobertura vegetal da bacia de contribuição do lago foi suprimida. Deste modo, o lago está submetido a uma elevada e constante pressão antrópica, causando impacto direto sobre o volume útil devido ao forte processo de assoreamento, principalmente no braço do Riacho Fundo, unidade hidrográfica com maior urbanização. Nesta região, o assoreamento alcança mais de 3 km de extensão longitudinal (Menezes, 2010).

Estes fatos, associados à implantação de um sistema de captação de água para abastecimento humano pela CAESB em 2018 (CAESB, 2017a), demandam um olhar ainda mais atento das condições geoquímicas e biológicas das áreas assoreadas que ao longo do tempo serviram como reservatórios para grande parte dos poluentes despejados pelas redes de drenagem, onde o grau de contaminação é desconhecido. Isso porque muito se fala sobre o processo de desassoreamento do lago por vários setores governamentais e de certo modo pela pressão da sociedade em virtude do caráter cênico e de lazer do lago.

A Bacia do lago Paranoá tem sido objeto de diversos trabalhos geoquímicos (Padovesi-Fonseca e Philomeno, 2004; Angelini et al., 2008; Padovesi-Fonseca, et al. 2009; Moura et al., 2010; Merschel et al., 2015; Dias e Baptista, 2015; Mar da Costa et al., 2016), porém nenhum focou especificamente na relação entre a interface água-

sedimento, região importante para o processo de remobilização/absorção de elementos poluidores. A falta de conhecimento destes processos biogeoquímicos limita a compreensão das transferências de elementos a partir do sedimento e assim a gestão do ciclo dos nutrientes e metais, como também do ciclo do carbono. Essa situação limita ainda a modelagem e determinação dos fluxos totais dissolvidos e particulados de nutrientes (N e P) e, por exemplo, sua implicação no entendimento dos fenômenos de eutrofização do lago.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivo Geral*

Esta pesquisa tem como principal objetivo o estudo de perfis de águas intersticiais e sedimentos recentes no braço Riacho Fundo do Lago Paranoá com vistas a sua caracterização sedimentológica, geoquímica, mineralógica e sua relação com as principais fontes de poluição provenientes da dinâmica de uso e ocupação da unidade hidrográfica de drenagem.

2.2. *Objetivos Específicos*

Para alcançar o objetivo geral serão estudados especificamente:

- Os processos geoquímicos que promovem a dinâmica de constituintes do sedimento para a coluna d'água e vice versa;
- A natureza dos sedimentos;
- As principais fontes dos sedimentos (orgânica e inorgânica);
- A especiação e partição dos elementos nos sedimentos;
- A mobilidade de contaminantes no sedimento e sua transferência para a água intersticial e coluna d'água.

3. ÁREA DE ESTUDO

3.1. Localização

A área de estudo está inserida na bacia hidrográfica do Lago Paranoá, localizada na região central do Distrito Federal (Figura 1) entre as latitudes 15°35' e 15°59' ao sul e longitudes 47°47' e 48°05' a oeste. O represamento do rio Paranoá na década de sessenta deu origem ao Lago que tem como principais tributários o Riacho Fundo, o ribeirão do Gama e Córrego Cabeça de Veado, ao sul; e os ribeirões Bananal e Torto ao norte, além de outros pequenos tributários (CODEPLAN, 1994).

O foco do estudo é o braço que recebe as águas do Riacho Fundo, com vazão média de deságue de 4,5m³/s (ADASA, 2011). Esse ponto é considerado um dos mais poluído e assoreado do Lago, pois recebe considerável contribuição de materiais em suspensão e elementos adsorvidos aos sedimentos e dissolvidos provenientes do processo acelerado de urbanização, muitas vezes sem infraestrutura de saneamento básico adequada, além do lançamento de efluentes diretamente na rede de drenagem do braço do Riacho Fundo. Outra potencial fonte poluidora é o despejo de efluentes da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE – Sul) com vazão média de 1,3m³/s (CAESB, 2017b), que apesar da remoção biológica de nutrientes pelo tratamento terciário contribui no aporte elementos e nutrientes do lago.

O Riacho Fundo nasce na região sudoeste da bacia hidrográfica do Lago Paranoá e tem como afluentes os córregos Guará, Vicente Pires e Coqueiros e contribuem com significativa carga de sedimentos ricos em elementos e poluentes característicos de áreas urbanas (Franz et al., 2014b). A unidade hidrográfica do Riacho Fundo possui alta taxa de antropização, marcada pelo crescimento urbano desordenado com infraestrutura precária. Essa região apresenta a maior porcentagem de transformação da cobertura natural para áreas urbanas, se comparado com as outras unidades hidrográficas. Considerando sua evolução, desde o início da construção do Distrito Federal, o processo de urbanização atingiu cerca de 60% e o uso agrícola 20% da área total (Menezes et al., 2012). Essas mudanças no uso do solo desencadeiam uma série de alterações no regime hidrogeoquímico e sedimentológico da bacia, podendo modificar fatores de mobilidade dos elementos potencialmente tóxicos.

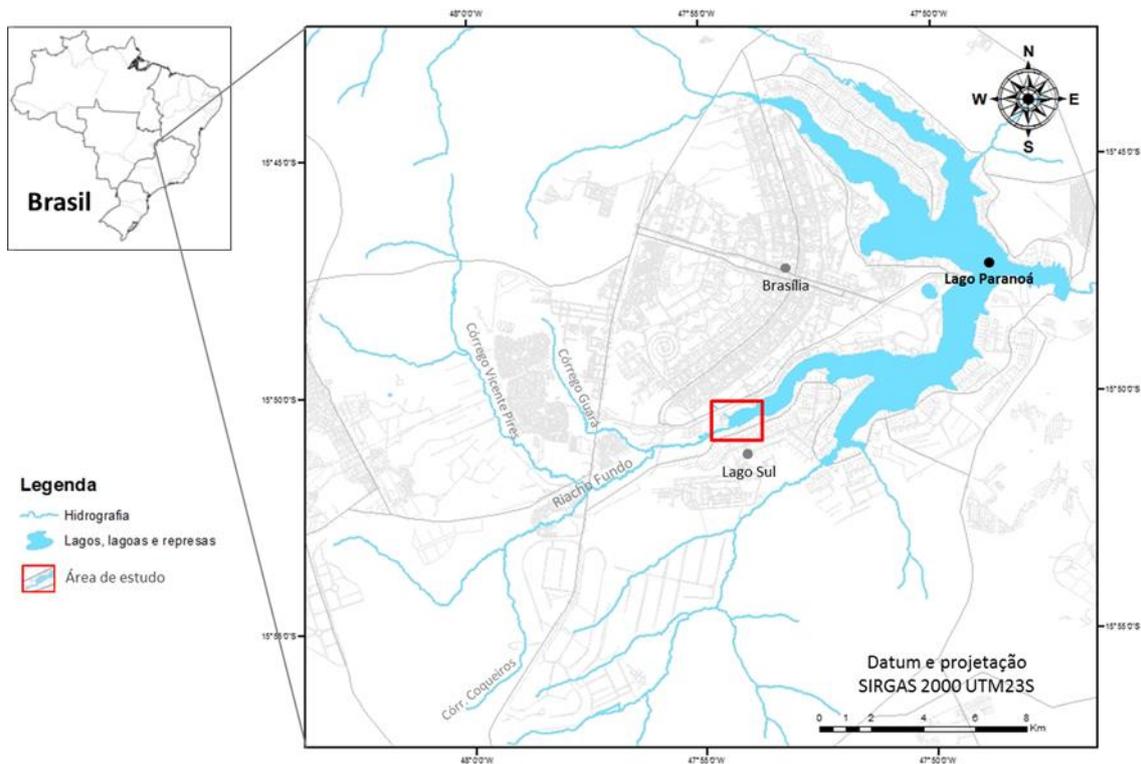


Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo – braço Riacho Fundo do Lago Paranoá – Brasília /Brasil

3.2. Caracterização da Área de Estudo

Considerando o tema abordado nesta dissertação a seguir são descritos sucintamente os temas relevantes para este trabalho que caracterizam a área de estudo, os quais são: geologia, pedologia, mineralogia, geoquímica, uso e ocupação da Bacia Hidrográfica do Lago Paranoá, e o seu assoreamento.

3.2.1. Geologia

A região em que se encontram a Bacia Hidrográfica do Lago Paranoá é constituída por rocha psamo-pelito-carbonatada do Grupo Paranoá de idade mesoproterozóica (1.542 a 1.042 Ma). Dentre as onze unidades individualizadas por Campos et al. (2013), seis são expostas na bacia do Lago Paranoá (Figura 2), denominadas da base para o topo, Formação Ribeirão Piçarrão (metassiltitos), Formação Ribeirão do Torto (ardósias), Formação Serra da Meia Noite (metarritmito arenoso), Formação Ribeirão Contagem (quartzito médio), Formação córrego do Sansão (metarritimito argiloso) e grupo Canastra.

A Formação Ribeirão Piçarrão é composta por metassiltitos argilosos de aspecto maciço de coloração cinza-esverdeado. A Formação Ribeirão do Torto é composta por ardósias roxas ou cinza-esverdeadas e compõe a maior parte da região central da bacia. Formação Serra da Meia Noite é composta por metarritmito arenoso caracterizado por intercalações centimétricas a métricas de metassiltitos, metalamitos e quartzitos finos de coloração cinza, amarelada, rosada ou avermelhada de acordo com o grau de intemperismo. A Formação Ribeirão Contagem é composta por quartzitos finos e médios, de coloração branco ou cinza claro, tem elevada resistência a processos de intemperismo e ocupa as áreas mais altas do DF. A formação córrego do Sansão tem exposto um conjunto de metarritmitos dobrados de coloração cinza, amarelada, rosada ou avermelhada a depender do grau de intemperismo (Campos et al., 2013). O Grupo Canastra é composto por filitos variados: clorita filitios, quartzo fengita e clorita-carbonato filitos (Campos, 2004).

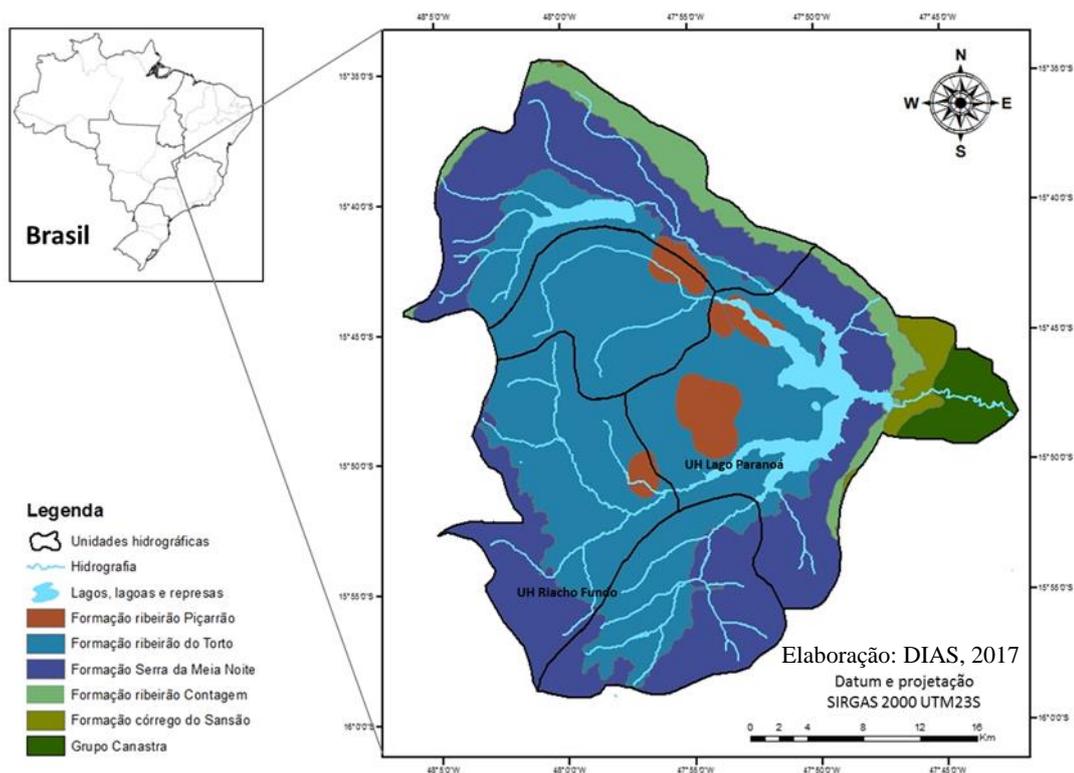


Figura 2 - Mapa Geológico da Bacia do Lago Paranoá

3.2.2. *Pedologia*

Por trata-se de uma bacia eminentemente urbanizada os dados sobre os solos são bastante escassos e não existe um levantamento sistemático dos solos da bacia. O trabalho executado por [Reatto et al. \(2004\)](#), que atualizou o mapa de solos do DF ([EMBRAPA, 1978](#)) é frequentemente utilizado nos vários estudos no DF embora não tenha nenhum ponto de perfil de solo na bacia do Lago Paranoá, assim grande parte desta região tenha sido mapeada como área urbana. Posteriormente, [Gonçalves \(2007\)](#), partindo do mapa disponibilizado pela CODEPLAN/SEMATEC em 1997, que fez a revisão do mapa da [EMBRAPA \(1978\)](#) editou, atualizou e complementou as áreas urbanas, tendo como base perfis realizados nas áreas urbanas.

O mapa atualizado indica que à bacia hidrográfica do Paranoá é constituída predominantemente por solos vermelhos ricos em ferro e alumínio, ácidos e pobres em macro e micro nutrientes. Segundo a classificação de solos do Sistema Brasileiro de Solos da Embrapa ([Santos et al., 2006](#)) a bacia é composta predominantemente por Latossolo Vermelho, seguido por consideráveis porções de Cambissolo Háplico, Latossolo Vermelho-amarelo, Gleissolo Háplico, e menores porções de Plintossolo Distrófico, Neossolo Quartzarênico, Argissolo Vermelho-amarelo, Espodossolo ([Gonçalves, 2007](#)) (Figura 3).

3.2.3. *Mineralogia*

No que tange o componente mineralógico dos solos encontrados na região, estes são constituídos em sua grande parte por minerais comuns dos solos tropicais, tais como caulinita, óxidos de ferro (hematita, goethita e maghemita), óxidos de alumínio (gibbsita), e vermiculita em menores proporções ([Costa et al., 2002](#); [Reatto et al., 2004](#)). No contexto da bacia estudada, a composição mineralógica dos sedimentos depositados no fundo do lago pode ser usada para rastrear as fontes dos materiais, como realizado por [Gioia et al. \(2004\)](#).

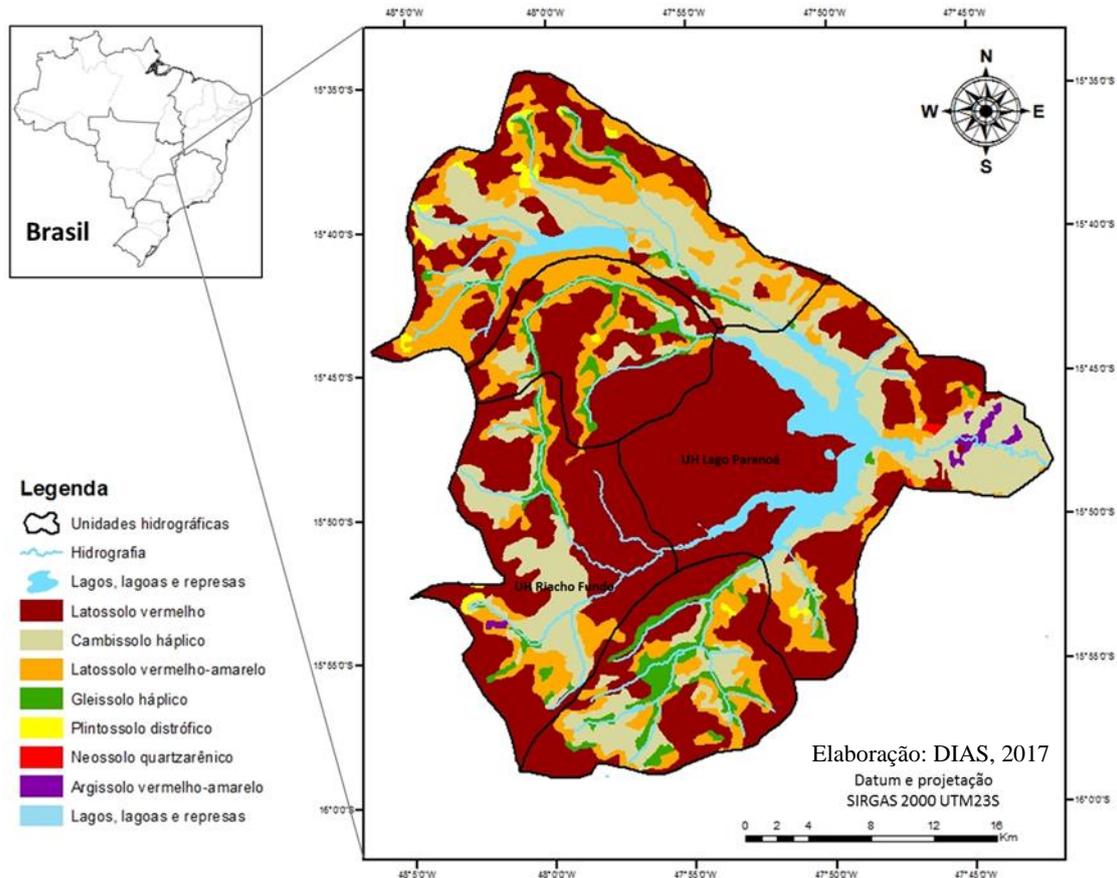


Figura 3 - Mapa de Solos da Bacia do Lago Paranoá

3.2.4. *Uso e Ocupação do Solo*

O Distrito Federal teve um crescimento acelerado contrário ao que previa o Plano Diretor de Ordenamento Territorial do Distrito Federal (PDOT) em função da grande demanda por habitação e pelo descaso do poder público com invasões de terras públicas. Este processo fez com que o território do DF inicialmente dividido em nove Regiões Administrativas (IBGE, 1971) passasse para 31 Regiões Administrativas nos dias atuais (IBGE, 2016).

Vários estudos foram realizados com o intuito de analisar a expansão urbana (Felizola et al, 2001, UNESCO, 2002), podendo-se destacar o trabalho de Menezes (2010), que buscou determinar a relação entre o crescimento urbano e o processo de assoreamento. Neste trabalho foi identificada a primeira subdivisão da área urbana em função da sua densidade. Este processo foi aprimorado e modificado por Castro & Roig

(Inédito) gerando um novo mapa para de uso e cobertura do solo para a Bacia do Lago Paranoá (Figura 4).

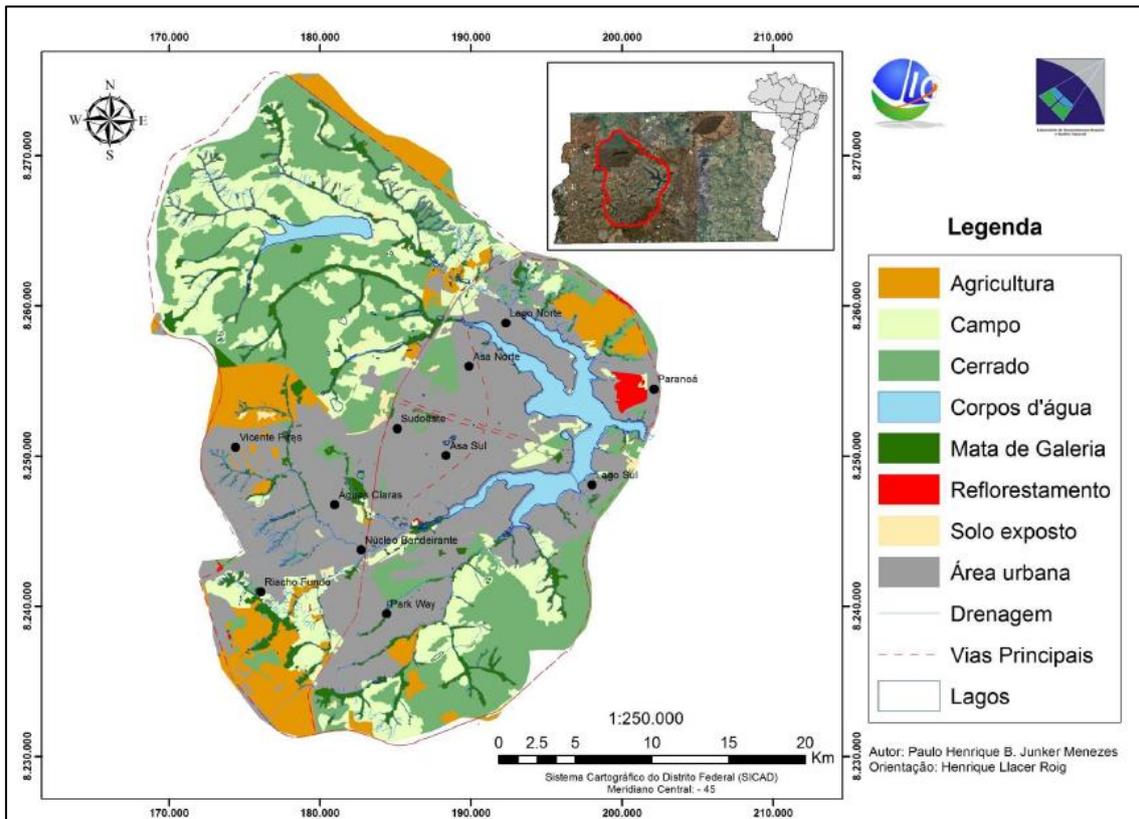


Figura 4 - Mapa uso e ocupação do solo 2009. Fonte: Menezes, 2010

3.2.5. Assoreamento

Como exposto anteriormente, o assoreamento é hoje um dos principais problemas ambientais do Lago Paranoá. Os materiais em suspensão transportados e depositados no Lago têm um efeito direto sobre a composição dos sedimentos e a superfície do lago, entretanto pouco se sabe sobre os efeitos indiretos destes materiais. Os sedimentos podem ser vetor de transporte ou de lançamento de elementos no lago por diversos mecanismos, como por exemplo, fenômenos biogeoquímicos que ocorrem durante o transporte, bem como na deposição e na diagênese precoce dos sedimentos. As alterações do padrão de sedimentação no lago podem assim ter amplo efeito sobre os fenômenos de eutrofização artificial, o qual se encontra em estágio bastante avançado, e ao mesmo tempo cíclico e exponencial, especialmente no braço Riacho Fundo.

Entretanto, apesar do assoreamento ser um grande problema, poucos estudos foram realizados buscando determinar o verdadeiro estágio de perda do volume do lago e efeitos desse processo no ambiente do braço do Riacho Fundo. Segundo [Menezes \(2010\)](#) e [Franz et al. \(2014b\)](#) o assoreamento está fortemente relacionado aos estágios iniciais de urbanização, expansão urbana e construções, pois além de haver remoção da cobertura natural, o solo desagregado é mais susceptível ao processo erosivo. Nos períodos de chuva, o escoamento superficial promove a erosão do solo antropizado e aumenta a produção de sedimentos. De acordo com [Menezes \(2010\)](#) o braço Riacho Fundo do Lago Paranoá perdeu 75% de área superficial para o assoreamento considerando uma projeção entre 1966 a 2009 (Figura 5 e Figura 6). Esse cenário evidencia a pressão antrópica sobre essa região. Segundo [Echeveria \(2007\)](#), o Riacho Fundo contribui com o dobro de material sólido (cerca de 40% do total) enviado ao Lago comparado com os outros tributários.

Além da diminuição do volume de água dos corpos hídricos, os sedimentos depositados podem servir como meio de transporte ou como fonte liberadora de poluentes ([Chorover et al., 2007](#)). Estudos mostram a degradação das águas superficiais na região do DF por elementos dissolvidos ([Gioia et al., 2006](#); [Padovesi-Fonseca et al., 2009](#); [Araújo, 2012](#); [Mar da Costa et al., 2016](#)). Nenhum trabalho recente apresenta dados sobre composição mineralógica ou química dos materiais em suspensão ou sedimentos recentes de fundo e suas fontes potenciais de elementos para o lago. Esse trabalho vem assim buscando conhecimento sobre a natureza e a reatividade dos sedimentos recente no braço Riacho Fundo.

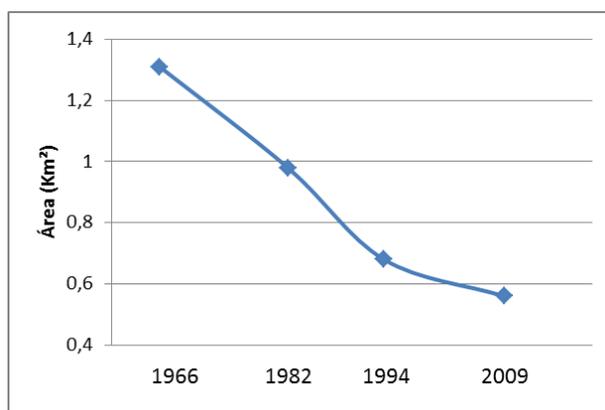


Figura 5 - Evolução da perda de área superficial no braço Riacho Fundo. Fonte de dados: Menezes, 2010

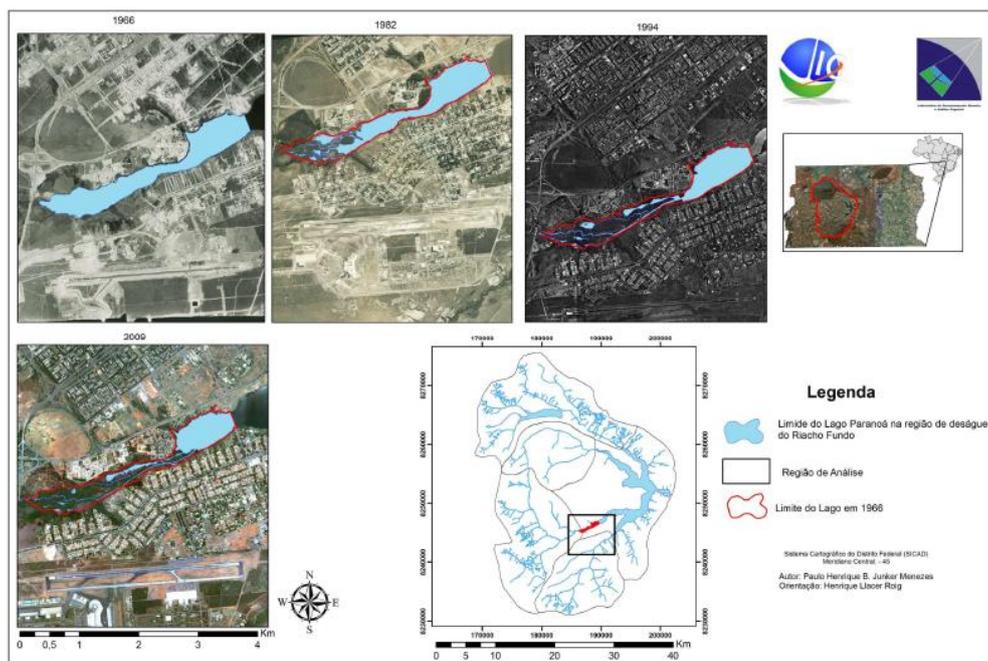


Figura 6 - Mapa da evolução do limite de espelho d'água no braço Riacho Fundo entre 1966 e 2009.

Fonte: Menezes, 2010

3.3. *Estudos Geoquímicos Realizados na Bacia do Lago Paranoá*

Os trabalhos realizados com a qualidade dos sedimentos do Lago Paranoá em geral objetivam identificar a proveniência dos sedimentos, teor total de metais. Echeverria (2007) estudou os impactos das águas e sedimentos dos tributários do Lago Paranoá. Moreira & Boaventura (2003) e Maia et al. (2005 e 2006) realizaram estudos geoquímicos na bacia do lago Paranoá e utilizaram a decomposição total com abertura ácida para análise dos sedimentos coletados e para determinação da concentração total de elementos. Gioia et al. (2006), fez o estudo dos sedimentos com uma abordagem mais específica para determinação da concentração de Pb, utilizando digestão ácida, e composição isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$). A assinatura geoquímica dos elementos (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V, e Zn) nos sedimentos bem como a identificação das fontes com relação às propriedades do uso e ocupação do solo da bacia hidrográfica foram estudadas para determinação das fontes antrópicas e naturais dos sedimentos no Lago Paranoá por Franz et al. (2013, 2014a e 2014b), as concentrações foram mensuradas por dissolução e digestão de micro-ondas e leitura em espectrometria de absorção atômica. Araújo (2012) utilizando isótopos (^{63}Cu , ^{65}Cu e ^{68}Zn , ^{67}Zn , ^{66}Zn) como traçadores de processos biogeoquímicos na bacia do Lago Paranoá constatou que o Cu é um bom traçador sendo possível rastrear fontes naturais e antrópicas.

Estes estudos realizados no Lago Paranoá demonstraram algumas particularidades em relação à influência antrópica. Gioia et al. (2006) sugeriram que o Pb tem fontes antrópicas, pois foram encontradas altas concentrações próximo à ETE-Sul, ETE-Norte e Iate Club, associadas a efluentes domésticos e combustíveis de embarcações. Destacou ainda que o braço do Torto pode servir de referência para monitoramento da poluição do lago, já que foi encontrada a concentração de Pb próximo à composição isotópica natural. Araújo (2012) por meio de análises isotópicas e índice de geoacumulação demonstrou que os sedimentos do lago no braço Riacho Fundo são moderadamente poluídos por Cu. Franz, et al. (2014b) verificaram que existe uma relação do enriquecimento de metais nas áreas urbanas principalmente em áreas de grande adensamento populacional; os sedimentos da unidade hidrográfica Riacho Fundo e Paranoá Central quando comparados com os valores de *background* são enriquecidos em Pb, Sr, Mn, Cr, Ni e Zn, devido ao impacto humano. Eles também verificaram que não há evidências de poluição por metais nas águas superficiais do Lago Paranoá, entretanto os metais contidos nos sedimentos aluviais podem ser um risco de poluição da água devido à remobilização de metais, e assim os autores sugerem um plano de manejo de sedimentos. Mar da Costa et al., (2016) estudaram os principais processos geoquímicos ligados às atividades antrópicas na bacia do Lago Paranoá. Eles demonstraram que as atividades humanas afetam a qualidade de água principalmente pela dissolução de carbonatos decorrentes de resíduos de materiais de construção e a entrada de efluentes domésticos não tratados. Este estudo permitiu ainda classificar o estado trófico do lago entre oligo e mesotrófico.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

Os corpos hídricos estão sujeitos às interferências naturais e antrópicas que acontecem na sua bacia de contribuição. Devido à alta energia, os ambientes lóticos transportam sólidos e sedimentos com características típicas do material geológico e pedológico da área. Já os ambientes lênticos têm como característica intrínseca a deposição gradual dos sedimentos. Portanto, os sedimentos de fundo de um lago armazenam informações sobre o uso e ocupação do solo a jusante como também, as interferências provenientes das entradas difusas de elementos químicos, poluentes e nutrientes.

Lagos urbanos sofrem maior pressão antrópica devido à intensa modificação da paisagem da bacia como, por exemplo, a mudança da topografia, a retirada de vegetação natural para as construções e consequente modificação no sistema de infiltração e escoamento superficial, além de alterações geomorfológicas e pedológicas dos solos. Entradas excessivas de poluição e/ou nutrientes podem comprometer a qualidade da água dos lagos causando sérios problemas de eutrofização, alterações físico-químicas podendo desequilibrar o sistema. Outra entrada significativa está associada a contaminantes adsorvidos aos sedimentos; os quais, dependendo da forma química do elemento podem ser tóxicos para o meio.

4.1. *Formação dos Sedimentos*

As características geológicas, hidrológicas, topográficas e climáticas são fatores importantes na transferência de elementos químicos no contexto de uma bacia hidrográfica. A intensidade do processo intempérico depende do tipo de substrato rochoso, do seu tempo de atuação, das características climáticas, do relevo e da presença de atividade biológica. Este processo leva a geração dos solos com diferentes características físico-químicas e mineralógicas. O transporte dos elementos ocorre por processos físicos e químicos, sendo adsorvidos às partículas em suspensão ou disponibilizados em solução na forma de espécies químicas. Os elementos químicos que estão adsorvidos nas partículas poderão ser depositados no processo de sedimentação ou poderão precipitar, se dissolvidos em solução (Batista et al., 2012). Em ambientes aquáticos de menor energia os sedimentos após a deposição irão passar por mudanças em suas características bio-físico-químicas. As alterações de pressão, temperatura, Eh e pH irão determinar o processo de diagênese, podendo em alguns casos ocorrer a geração

de novos minerais (Presley et al. 1972; Berner, 1980, Brown Jr. & Calas, 2011; Rigaud et al. 2013; Tapia & Audry et al., 2013).

4.2. *Dinâmica, Mobilidade e Dispersão de Elementos Químicos*

Os sedimentos, situados na interface entre a litosfera e atmosfera, hidrosfera ou biosfera, constituem um dos principais compartimentos dos ecossistemas continentais. Eles são, por sua vez, fonte e/ou sistema de acumulação de contaminantes de origem geoquímica ou de atividades antrópicas. Como consequência, os sedimentos têm um papel fundamental no funcionamento dos ciclos biogeoquímicos, sobre a qualidade da água superficial e subterrânea e dos ecossistemas de maneira geral. Dada a limitada capacidade de acumulação, retenção e depuração de poluentes, os sedimentos constituem um ambiente muito sensível a mudanças antrópicas e a poluição, exigindo melhor conhecimento dessas “zonas críticas”. De maneira geral, a concentração dos metais aumenta à medida que a granulometria diminui, pois a superfície específica do material aumenta proporcionando mais área para que os fenômenos biogeoquímicos de superfície aconteçam (Pickering, 1986; Brown Jr. & Calas, 2011).

Nos sistemas aquáticos, os principais repositórios dos elementos químicos estão na matéria orgânica (Pickering, 1986) e alguns tipos de minerais, tais como, argilo-minerais e óxido-hidróxidos de Fe, Al e Mn (Young et al., 1992). A Figura 7 representa esquematicamente um ciclo biogeoquímico genérico com a indicação dos principais materiais envolvidos e fluxos existentes para um elemento-traço qualquer em um sistema natural inter-relacionado com atividades humanas (solubilização, precipitação, lixiviação, difusão, adsorção, complexação, oxirredução, absorção). A partir desse modelo, podemos notar que a dinâmica dos elementos químicos em suas mais variadas formas (especialização) nas zonas críticas é naturalmente complexa, e tornam-se ainda mais dinâmicas com os novos aportes promovidos pela entrada de elementos e poluentes de origem antropogênica (Kabata-Pendias, 2004; Brown Jr. & Calas, 2011).

Assim, nos corpos hídricos urbanos os elementos podem entrar nos sistemas aquáticos por meio de: (1) tratamento de águas residuárias; (2) tributários; (3) escoamento superficial das estradas e rede de drenagem pluvial; (4) erosão de solos tratados por sistemas agrícolas; (5) trocas estabelecidas com lençol freático, (6) deposição atmosférica; (7) disponibilizados pelos sedimentos de fundo; (8) descarga de efluentes; (9) evaporação. Nesse contexto, existem também processos biogeoquímicos

que permite a depuração do sistema tais: (10) absorção por organismos e vegetação circundante; (11) infiltração para águas subterrâneas; (12) reações com a camada mais recente de sedimentos; (13) adsorção pelo material suspenso, e (14) sedimentação (Figura 7).

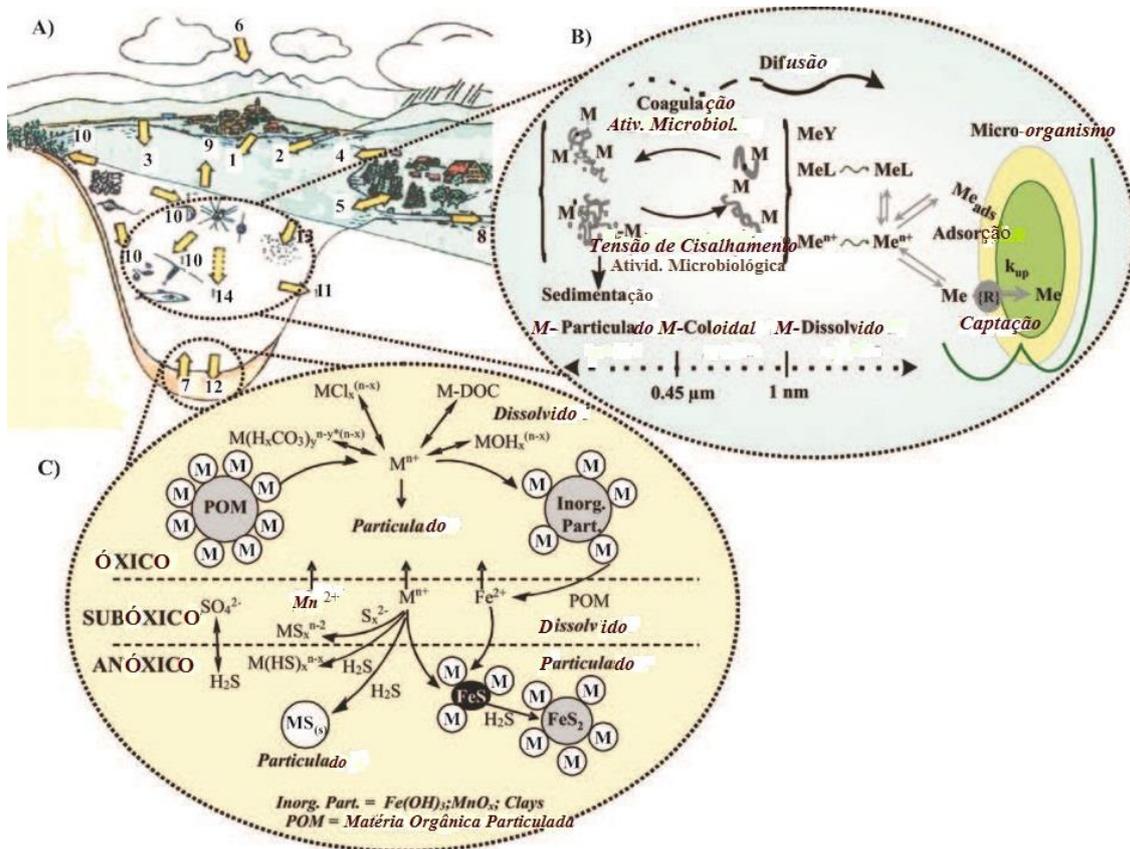


Figura 7 - Representação esquemática dos diferentes fluxos de metais traços entre ecossistemas aquáticos (A), com ênfase nos processos geoquímicos de ciclagem de metais na coluna d'água (B) e nos sedimentos (C) (Fonte: Tercier-Waeber and Taillefert, 2008)

O processo de especiação controla a mobilidade, disponibilidade, biodisponibilidade e, conseqüentemente, contribui para determinar a toxicidade do elemento. Na zona crítica, as reações biogeoquímicas podem alterar de maneira rápida e significativa a forma dos elementos. Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de oligoelemento, como Cu, Ni, Mn, Mo, V, Zn, para seu metabolismo. Entretanto, níveis excessivos desses elementos podem ser extremamente tóxicos para os organismos. Outros metais, como o Hg, Pb, Cd não possuem nenhuma função para os organismos, deste modo, constituem-se contaminantes (podendo apresentar risco),

mesmo a baixas concentrações (Raous et al., 2010). Assim, nos sedimentos, a toxicidade de metais não está relacionada apenas à concentração total, mas sim, relacionado a partição do elemento no *continuum* "sedimento-água-organismo" e principalmente na forma como o elemento está disponível (Figura 8).

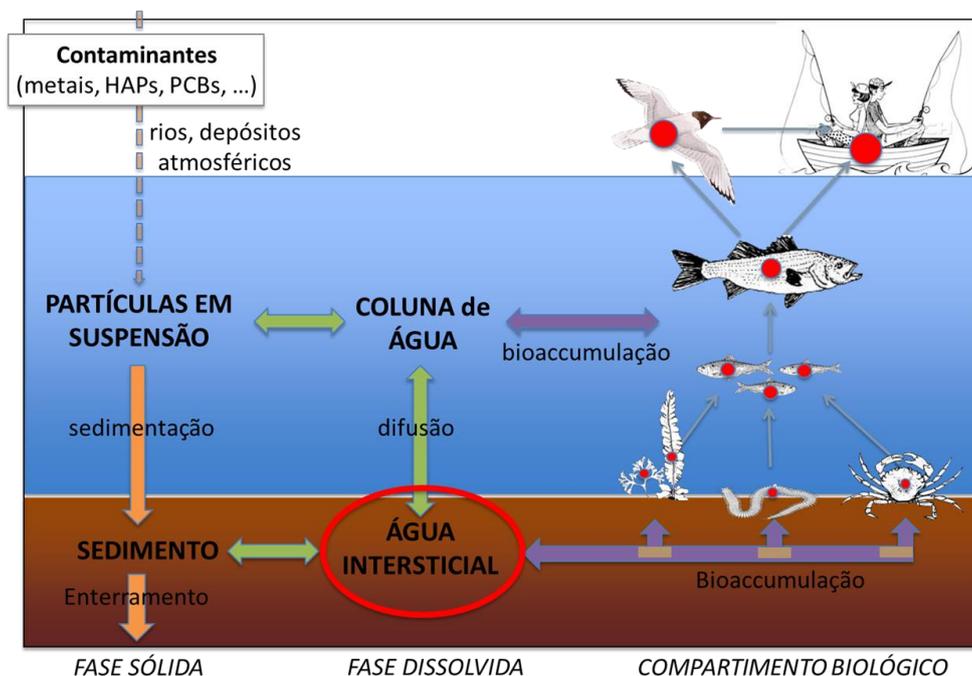


Figura 8 - Representação da entrada de contaminantes nas fases do sistema aquático e relação com a bioacumulação (HAP – hidrocarbonetos aromáticos policíclicos PCB – bifenilpoliclorado). Fonte: comunicação pessoal com J. Garnier

4.3. *Diagênese Precoce*

As reações diagenéticas são induzidas pelas transformações químicas, físicas e biológicas que promovem a consolidação do sedimento (Rigaud et al. 2013). O principal motor é a degradação da matéria orgânica (MO), catalisada por microrganismos nos primeiros centímetros abaixo da interface água-sedimento. Esse processo pode contribuir para o ciclo dos elementos (sequestro/liberação), bem como para as mudanças mineralógicas nos sedimentos e para as alterações na composição da MO.

Nas interfaces sólido-solução e solução-biota dos sedimentos, as inúmeras reações e condições geoquímicas do meio controlam a especiação dos elementos, e

assim, sua reatividade, mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade. No caso de metais, seus ciclos são fortemente influenciados pela diagênese precoce promovida pela atividade microbiana e a degradação da matéria orgânica, que induz diversos processos, como por exemplo: a) significativos gradientes redox e de pH na coluna sedimentar e na água circundante; b) formação de novas fases minerais, por exemplo, sulfetos autigênicos; c) dissolução de minerais, como carbonatos e óxidos (Figura 9).

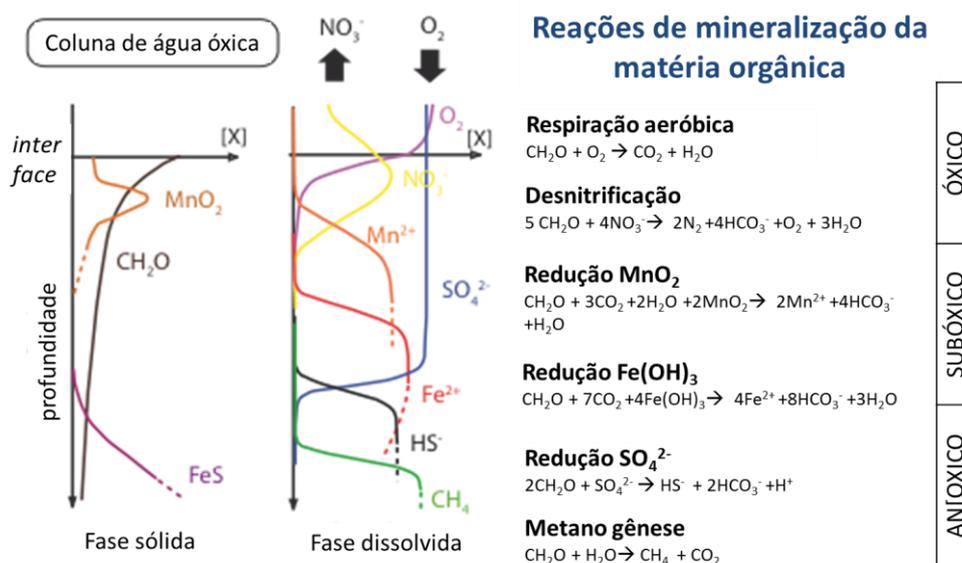


Figura 9 - Modelo representativo das reações de mineralização da matéria orgânica. Fonte: comunicação pessoal S. Rigaud

Nesse contexto, os micro-organismos atuam como mediadores e catalizadores dessas reações, uma vez que promovem e/ou aceleram o processo de degradação da matéria orgânica com ou sem a presença de oxigênio, provocando assim alterações nos estados de oxirredução dos metais, forma molecular dos compostos inorgânicos e precipitação de uma fase sólida associada a um contaminante (Brown Jr. & Calas 2011). Isso influencia as concentrações e a forma dos elementos constituintes, podendo, por exemplo, alterar o estado dos elementos para formas mais ou menos estáveis, móveis, tóxicas ou biodisponíveis (Lu et al., 2014). Devido à concentração de elementos dissolvidos nos primeiros centímetros do sedimento há um fluxo desse material na interface sedimento-água, onde existe maior atividade biológica (Sparks, 2005). O sentido do fluxo, alterações na especiação e mobilidade de elementos podem ser determinados pela aplicação de modelos de advecção de água e de difusão ou pela estimativa de fluxos dos gradientes acima da interface (Chorover et al., 2007).

A mobilização dos elementos químicos está associada a fenômenos naturais de intemperismo ou erosão, mas também às alterações de caráter antrópico tais como urbanização, atividades agrícolas, etc. (Sparks, 2005). As alterações das condições biofísico-químicas, tais como fontes de matéria orgânica, estado de oxidação (Eh), pH, condutividade podem intensificar o processo de remobilização dos elementos retidos nos sedimentos. O oxigênio dissolvido, por exemplo, é um fator que influencia diretamente a mobilidade dos elementos e as características bioquímicas de sedimentos. O nível de oxigenação da coluna d'água também poderá definir o fluxo de espécies importantes para a qualidade ambiental. Em condições anóxicas ou hipóxicas poderá ocorrer aumento do fluxo de nutrientes e metais (exemplo no lago de Berre, França: ΣPO_4^{3-} , NO_3^- , NH_4^+ , H_2S , Fe, Mn, As, Co, Hg e MeHg) (Rigaud et al., 2013) das águas intersticiais para a coluna d'água (Santschi et al., 1990). Em locais com baixo teor de oxigênio, os processos metabólicos anaeróbios podem induzir a dissolução de fases de oxi-hidróxidos de Fe e Mn ocasionando a liberação de metais traços para água intersticial, podendo torna-los disponíveis para o transporte, a incorporação por organismos ou a redistribuição para os sedimentos (Mason, 2013).

4.4. Especiação química

A especiação química determina as espécies e formas de elementos químicos e pode ser fundamental no entendimento da dinâmica dos ambientes aquáticos, uma vez que, a concentração total de um elemento químico não é suficiente para avaliar a mobilidade, disponibilidade e toxicidade deste para o meio (McLaughlin et al., 2000; Millero, F., 2001; Vallejuelo et al., 2014). Na especiação química podem ser definidas as propriedades químicas e a reatividade de uma determinada substância ou metal, como por exemplo, a forma de interação com compostos no ambiente aquático (Pickering, 1986), ou a capacidade destes elementos serem transferidos para um organismo em função da biodisponibilidade, que está associada aos limites de absorção, tolerância e acumulação (Brown Jr. & Calas, 2011).

Nas superfícies dos compostos orgânicos e inorgânicos pode haver reações de adsorção/dessorção e/ou mecanismos de dissolução/incorporação estrutural (Figura 10). Sendo que nas superfícies de adsorção poderão ocorrer: (a) associação de íons com superfície do mineral por fenômenos de adsorção físico-químicos, (b) troca de íons (principalmente cátions) nas interfaces dos argilo-minerais das espécies em solução e

(c) processos de redução/oxidação envolvendo micro-biodegradação dos componentes orgânicos que compõe a redução mineral ou oxidação da absorção inorgânica dos contaminantes. A incorporação estrutural dos contaminantes estará associada à precipitação de novas fases envolvendo: (d) formação de estruturas amorfas pela coprecipitação, (e) formação de sólidos cristalinos e substituição de contaminantes ou ainda (f) o encapsulamento de precipitações em escala micro ou nano contendo contaminantes para novas fases (O'Day & Vlassopoulos, 2010).

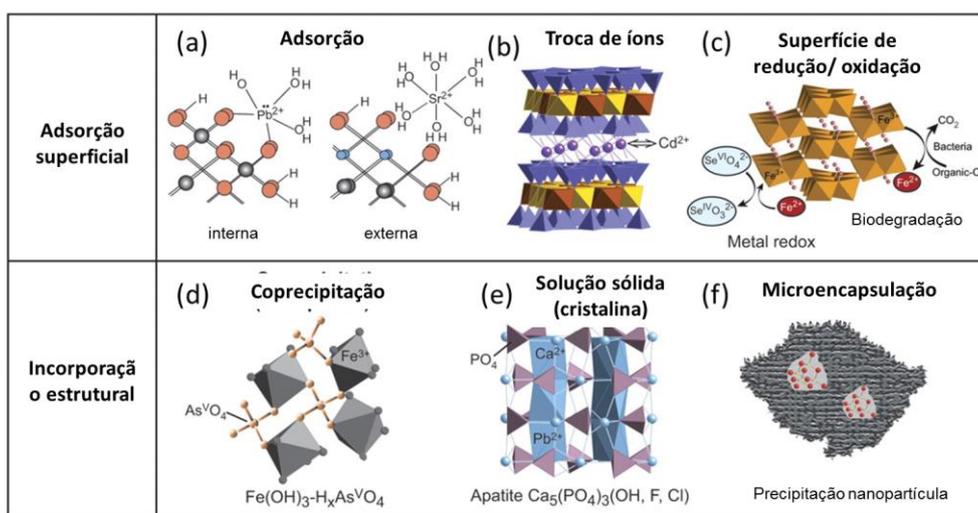


Figura 10 - Modelos conceituais de mecanismos representativos de sequestro em escala molecular para detecção de contaminantes e alterações de base mineral. Fonte: O'Day & Vlassopoulos (2010)

4.5. Meios para Abordagem Metodológica

O entendimento global destas interfaces é fundamental para a compreensão dos ciclos dos metais, principalmente no que se refere às contaminações por elementos metálicos. No entanto, a complexidade dos processos que ocorrem simultaneamente nesses sistemas, geram grandes dificuldades tanto no entendimento conceitual como para os processos analíticos, requerendo o desenvolvimento de novas ferramentas de investigação.

No contexto do estudo das interações entre sólido e solução, a composição mineralógica do sedimento vai constituir um dos principais parâmetros de controle da dinâmica do sistema e dos diferentes processos bio-físico-químicos envolvidos. O estudo mineralógico é fundamental na caracterização do material detrítico depositado nos lagos. Este contém informações sobre a geologia da região e auxilia na

caracterização das fontes antrópicas do sedimento tal como estudado nos sedimentos de fundo do Lago Paranoá por [Moreira & Boaventura \(2003\)](#) e [Maia et al. \(2005\)](#). A mineralogia das amostras pode ser determinada pela Difractometria de Raio X (DRX) e observações/análises microscópicas (microscópio eletrônico de varredura - MEV, microsonda), para identificação de fases mineralógicas presente em solos ou sedimentos na fração total e argila de cada amostra, sendo esta última amplamente utilizada na caracterização de argilominerais ([Sallun et al., 2012](#)). A análise semi-quantitativa permite a comparação da quantidade relativa de um mineral maior em relação aos menores e traços e pode ser feita a partir da análise das intensidades dos espectros das distâncias interplanares nos difratogramas ([Maia et al., 2005](#); [Garnier et al., 2009](#)).

Uma forma de avaliação da especiação química é por meio da extração sequencial dos elementos nos solos e sedimentos. A partir da dissolução parcial da amostra e do tratamento com reagentes seletivos é feita a extração dos componentes ligados a forma de ligação e/ou tipo de fases portadas inorgânicas e orgânicas ([Pandey et al., 2015](#)). Nessa análise é possível avaliar a biodisponibilidade e ecotoxicidade dos elementos-traço e as transformações entre as diferentes formas químicas em solos e sedimentos poluídos ([Gardolinski et al., 2002](#)). A instituição europeia *Bureau Communautaire de Référence (BCR)* padronizou um procedimento para extração sequencial o qual tem sido utilizado em diversos trabalhos ([Gardolinski et al., 2002](#); [Kartal et al., 2006](#)). O protocolo BCR utiliza agentes oxidantes em quatro etapas para análise de elementos-traço nas frações: trocável para determinação de espécies solúveis e carbonatos; reduzível para determinação das espécies ligadas aos óxidos de ferro e manganês; oxidável para determinação das espécies associadas à matéria orgânica e sulfetos; e residual para dissolver metais-traço retidos na estrutura cristalina do mineral ([Mossop & Davidson, 2003](#)).

Estratégias adequadas de amostragem em campo são importantes para garantir a qualidade dos resultados da pesquisa. No caso de estudo de sistemas complexos, com compartimento apresentando diferentes estados de oxido-redução, é importante que a amostragem ocorra de forma a preservar as características edáficas do sedimento e da água. Alguns dos métodos clássicos como *piston corer*, sistemas de diálise (piper gel), técnica DGT (gradiente difuso em filmes finos), câmaras bênticas e microelétrodos

podem preservar características fundamentais no estudo de mobilidade e fluxo de elementos químicos (Figura 11).

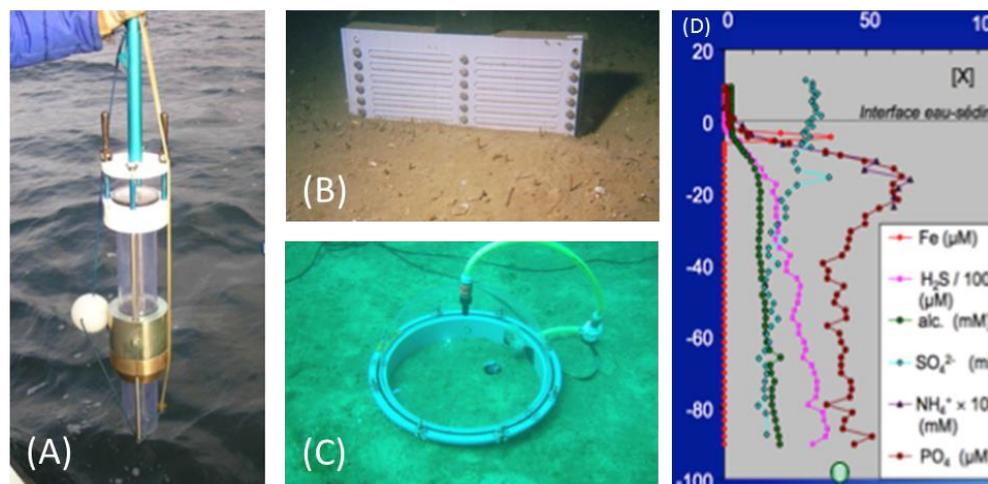


Figura 11 - (A) pistão core de testemunho preservando a interface sedimento-água, (B) sistema de dialise piper gel para coleta de perfil, (C) câmara bêntica com sonda para medição de fluxos, (D) dados de perfil adquirido com a técnica que utiliza microelétrodos

Essas técnicas para estudo da concentração e especiação dos elementos na coluna d'água e nas águas intersticiais apresentam vantagens e desvantagens. Podendo, por exemplo, haver maior nível de detalhe na coleta de um perfil vertical, obtenção de maior ou menor volume de solução a cada nível estudado, tempo de aquisição das amostras ou praticidade de instalação e operacionalização de acordo com o contexto (profundidade da coluna d'água, acessibilidade, tipo de água, correntes). A Tabela 1 apresenta uma comparação entre as vantagens oferecidas para os principais métodos de coleta disponíveis.

Tabela 1 Comparação de sistemas de coleta de amostras para estudo de mobilidade e fluxo de elementos

Sistema de coleta	Piston corer	Piper	Câmara bêntica	Microelétrodos
Coleta de testemunho	✓	✓	x	x
Coleta de fatia de sedimento	manual	✓	x	x
Determinações in situ	x	✓	✓	✓
Conservação da interface sedimento-água	✓	✓	x	✓
Determinação de fluxo	indireto	direto	direto	direto
Praticidade de instalação	não necessita instalar	difícil	difícil	difícil
Aplicabilidade operacional	fácil	média	necessário mergulhar	alto custo
Coleta de solução intersticial	Em função da espessura das fatias	1cm	x	precisão em mm

5. MATERIAL E MÉTODOS

Para este estudo foram realizadas amostragens de: (1) solos na UH Riacho Fundo; (2) sedimentos, água intersticial e água dos primeiros centímetros da zona crítica; e (3) água superficial nos mesmos pontos de coleta de sedimento no braço Riacho Fundo do lago Paranoá. A seguir serão descritas as metodologias empregadas para realização desse trabalho, desde a fase de amostragem e preparação das amostras, bem como os protocolos utilizados para realização das análises.

5.1. *Amostragem*

5.1.1. *Solo e Material da Sarjeta*

A amostragem foi realizada no mês de agosto de 2015, na Unidade Hidrográfica Riacho Fundo em cinco diferentes usos e ocupação do solo. Foram coletados solos em área agrícola e em área sem influência antrópica, no caso o campo cerrado. Nos locais que representam as áreas urbanas foi coletado o material depositado na sarjeta. Para representação das áreas urbanas, foram selecionados locais com diferentes adensamentos populacionais (Figura 12). Foi coletado aproximadamente 100g de cada material com auxílio de uma pá e sacos plásticos estéreis.

O Setor de Indústria e Abastecimento (Figura 12a) é um local prioritariamente comercial com galpões, lojas e oficinas de grande porte, com muitas áreas impermeabilizadas; as áreas verdes se limitam a pequenos espaços nos canteiros centrais, há ocorrência de terrenos abandonados geralmente com entulho e/ou vegetação espontânea. A outra área urbana é localizada no Núcleo Bandeirante (Figura 12b), onde o padrão é basicamente residências geminadas, com calçadas e ruas impermeabilizadas, as áreas verdes são restritas aos canteiros centrais. A área urbana com menor adensamento populacional foi representada pelo Park Way (Figura 12c), onde há pavimentação asfáltica nas ruas e as casas são dispostas longes umas das outras, há ocorrência de bastantes áreas verdes entre as casas, condomínios e ruas. A área de campo natural fica localizada próximo ao conglomerado agroubano – CAUB (Figura 12d), com vegetação predominantemente rasteira e pequenos arbustos. Por fim, a área de uso agrícola fica localizada próximo à RA Riacho Fundo II (Figura 12e), o solo foi coletado em um período que possivelmente estava havendo pousio de cultura, uma vez que foi possível observar uma vegetação seca pós-colheita.

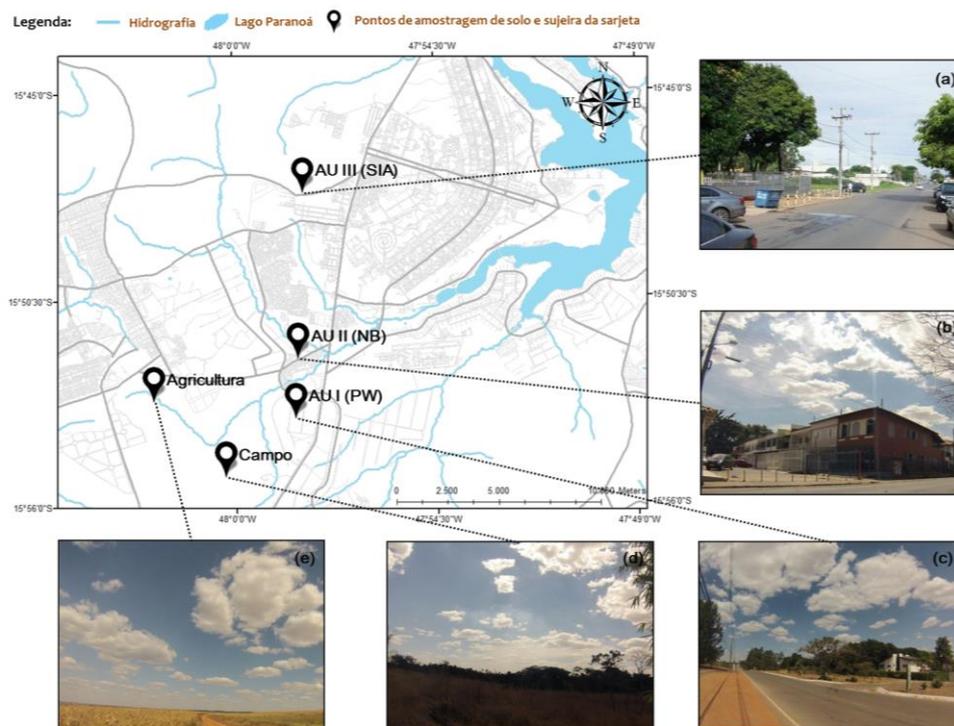


Figura 12 - Localização dos pontos de coleta de solo (a- agricultura e b-campo) e material da sarjeta (c- área urbana I – Park Way, d- área urbana II – Núcleo Bandeirante e e- área urbana III – Setor de Indústria e Abastecimento). Fonte: arquivo pessoal.

5.1.2. Sedimento, Água Intersticial e Água Superficial

O método de amostragem para obtenção do perfil de sedimentos foi escolhido levando em consideração a necessidade de estudo dos fluxos na interação sedimento-água e a praticidade de coleta em campo. O Piston-Corer da *Uwitec Sampling Equipment* coleta perfil de sedimentos em tubos de polietileno (50 cm de comprimento por 10 cm de diâmetro) sem a necessidade de instalação em campo.

As amostras de água e sedimento foram coletadas no braço Riacho Fundo do Lago Paranoá, em 2015 e 2016 totalizando cinco campanhas sendo duas no período chuvoso (outubro a março) e três no período da estiagem (abril – setembro) (Tabela 2). Os pontos de amostragem foram escolhidos em decorrência das potenciais fontes poluidoras: um próximo ao lançamento de efluente tratado pela estação de tratamento de esgoto ETE-Sul (BRF1) (Figura 13a), outros dois próximos à saída do Riacho Fundo (BRF3 e BRF4), próximo ao exutório (Figura 13b). Os demais pontos foram coletados para avaliar a dinâmica e mobilidade dos elementos após as duas principais entradas (Riacho Fundo e ETE-Sul), sendo estes antes e depois da ponte Costa e Silva (BRF5 e

BRF6) e o mais afastado próximo ao final do braço Riacho Fundo (BRF7). Estes foram os principais pontos estudados e estão ilustrados na Figura 14. O acesso aos pontos foi feito por barco do Instituto de Geociências - UnB.

Tabela 2 - Campanhas de campo entre abril de 2015 a junho de 2016

Data da campanha	Estação	Pontos coletados	Condições Climáticas	Dias sem chuva (anexo 1)
07/04/2015	Chuvosa	BRF1, BRF4	Parcialmente nublado	0
29/07/2015	Seca	BRF1, BRF4	Sol forte, baixa umidade	20
09/09/2015	Seca	BRF1, BRF3 E BRF5	Nublado	0*
17/02/2016	Chuvosa	BRF1, BRF3, BRF5 E BRF6	Parcialmente nublado	2
28/06/2016	Seca	BRF1, BRF3, BRF5 e BRF7	Ensolarado	40

*Ocorreu um evento de chuva no dia anterior da campanha de campo após estiagem de 60 dias



Figura 13 - Amostragem de sedimento no Lago Paranoá nos pontos BRF1 (a), BRF3 (b) e BRF6 (c).
Fonte: arquivo pessoal

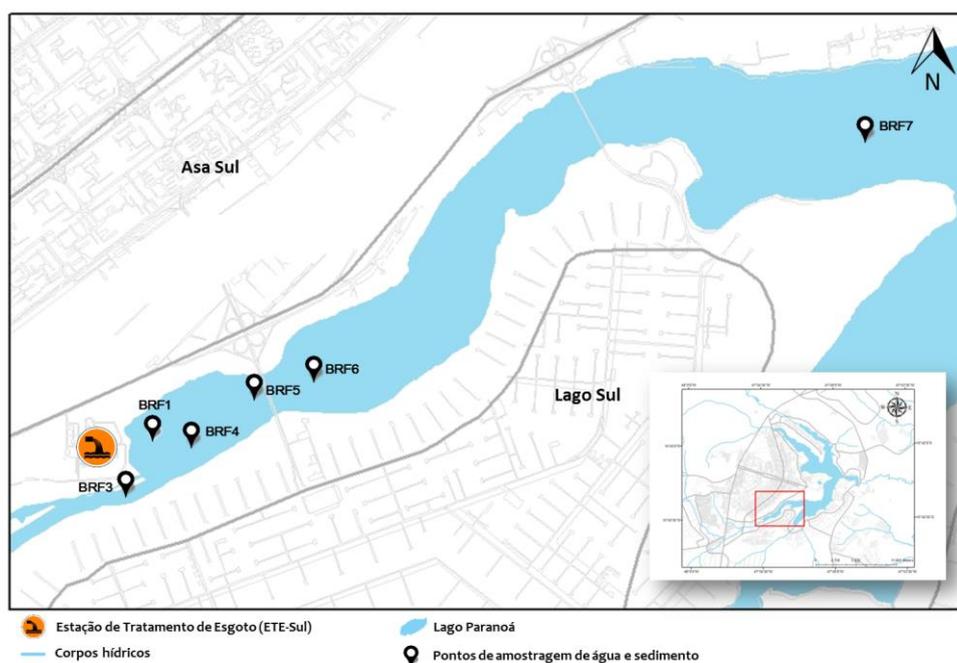


Figura 14 - Localização dos pontos principais de amostragem de água e sedimento no braço Riacho do Lago Paranoá

5.2. Preparação das amostras

5.2.1. Solo e Material da Sarjeta

O material coletado na unidade hidrográfica, solos e material da sarjeta passaram por processo de separação das partes grosseiras em que foram retirados raízes, pedaços de folhas, seixos e outros. Posteriormente o material foi desagregado em gral de ágata e homogeneizado. Foi separado cerca de 10 g para as análises.

5.2.2. Sedimento e água intersticial

O sedimento e água intersticial foram extraídos após a retirada da água de fundo do tubo de coleta. Posteriormente foi utilizado um sistema de bombeamento hidráulico para retirada das fatias de sedimento pela parte superior do tubo (Figura 16b-c). As profundidades dos perfis de sedimentos variaram de 15 a 50 cm, dependendo das condições dos pontos coletados. Os tubos foram transportados para o laboratório, onde o sedimento foi retirado em fatias com sessões horizontais (1 a 2 cm) para representação das características ao longo da profundidade e armazenados em tubos para centrifuga de 50 ml. A Figura 15 apresenta o modelo esquemático do procedimento após a coleta do perfil de sedimento.

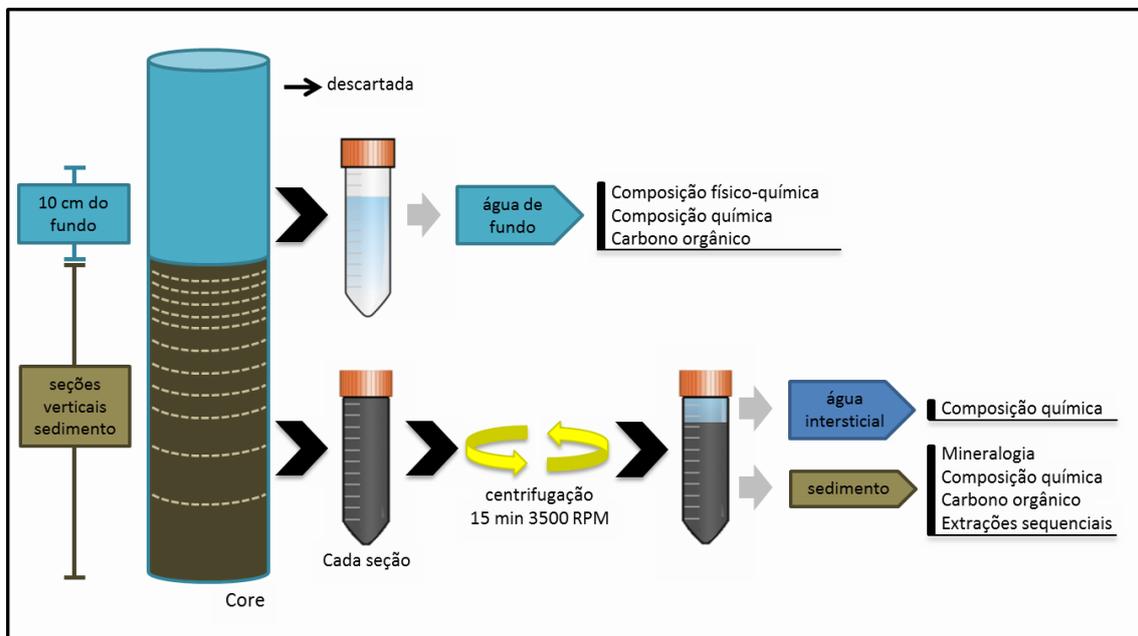


Figura 15 - Preparação de amostras para estudo de fluxo e mobilidade de elementos na interface sedimento-água

Os tubos com sedimento foram levados à centrífuga por 15 min a 3000 RPM para separação da fase sólida e líquida. A água intersticial foi extraída com seringas

estéreis, filtradas com membranas de 0,22 μm de porosidade e armazenadas em tubos estéreis. Uma alíquota da amostra foi separada para análise dos ânions por cromatografia e a outra foi separada para análise dos cátions por espectrometria de emissão atômica e ICP-MS, estas foram acidificadas com HNO_3 ultrapuro para preservar as características e evitar que ocorressem reações durante o período em que ficariam armazenadas.

Todos os procedimentos desde a coleta do sedimento até a preparação das amostras foram realizados de forma rápida para prevenir a oxigenação das amostras dos perfis. O tubo contendo as amostras foi imediatamente fatiado, os sedimentos isolados da atmosfera e centrifugado. Não foi observado alteração de cor no sedimento e material retido no filtro pelo qual as amostras de água intersticial foram filtradas (figura 16-d) até o final do procedimento. Após a extração da água intersticial, os tubos com sedimento foram levados à estufa a 50°C para secar. Os torrões de sedimento secos foram desagregados e homogeneizados em gral de ágata.

Os frascos e materiais que passaram por processo de lavagem e purificação foram lavados com ácido ($\text{HCl} - 10\%$ ou $\text{HNO}_3 - 10\%$) com repouso na solução por cerca de 8h e depois foram enxaguados com água do sistema de purificação Milli-Q abundantemente.

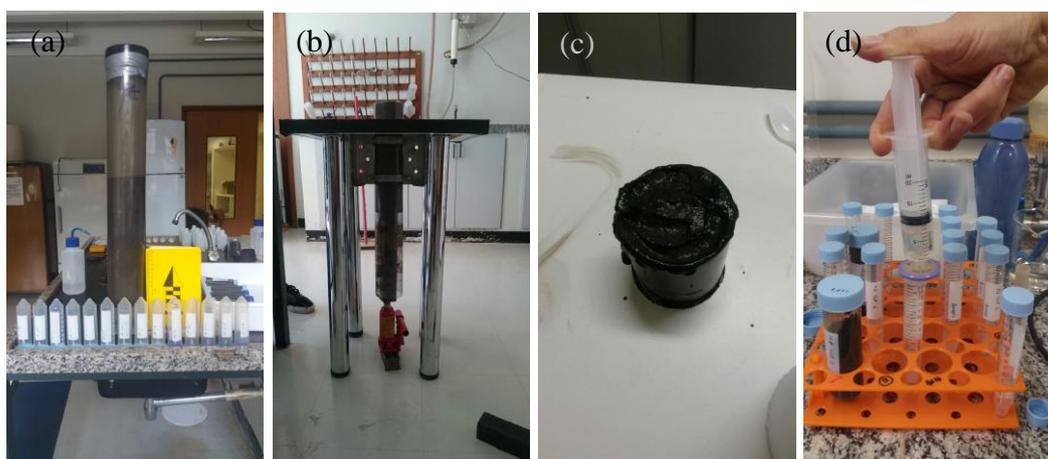


Figura 16 - Preparação para fatiamento das seções de sedimento (a), sistema de bombeamento hidráulico para retirada dos sedimentos do tubo (b), vista superior da mesa de apoio do tubo (c) e filtração da água intersticial após centrifugação (d). Fonte: arquivo pessoal

5.2.3. Água superficial

A água superficial foi coletada em frascos de polietileno de 2 litros previamente limpos em solução ácida (HCl – 10%) os quais ficaram em repouso na solução por pelo menos 8h, enxaguados com água do sistema de purificação Milli-Q e ambientados em campo com a água do ponto de amostragem (Figura 17). A profundidade de coleta foi aproximadamente 10 cm da superfície.

A água de fundo foi extraída em laboratório da parte superior do tubo de coleta de sedimentos (Piston-Corer) (Figura 15). Foram armazenados para análise os 10 cm de água mais próximos ao sedimento, a água que estava acima dos 10 cm mais profundo foi descartada.

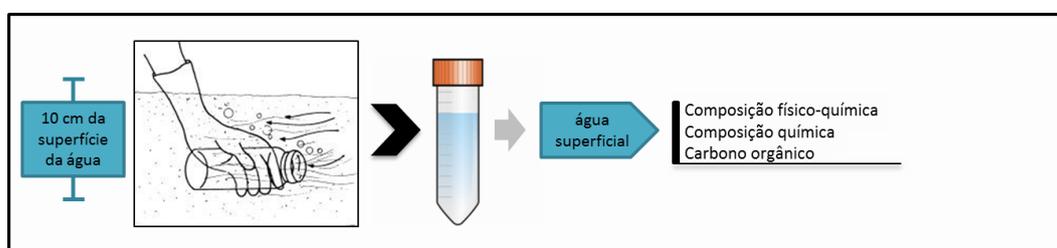


Figura 17 - Procedimento de coleta de água superficial

5.3. Análises

5.3.1. Determinação de material em suspensão (MES)

O MES foi determinado pelo método gravimétrico. As águas de superfície foram filtradas em membrana de celulose com porosidade de 0,22 μm para determinação do material em suspensão pela diferença de peso conforme protocolo (Figura 18).

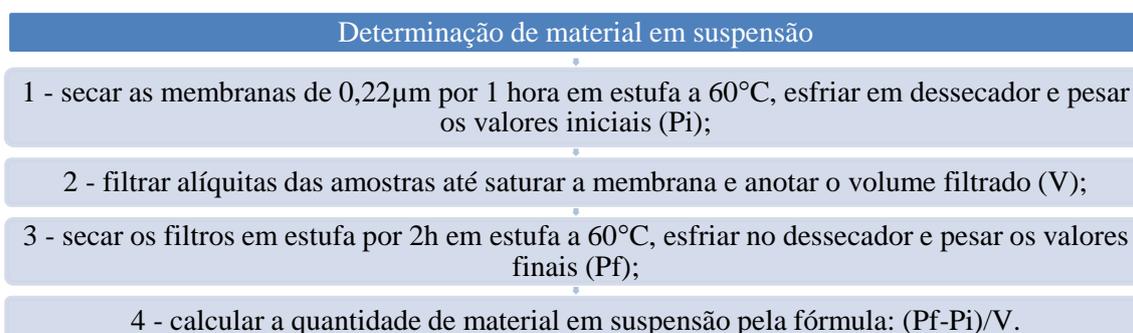


Figura 18 - Protocolo para determinação de material em suspensão

5.3.2. Determinação mineralógica

A composição mineralógica foi determinada por Difractometria de Raio-X no aparelho Rigaku D-MAXB com radiação em tubo de CuK α e velocidade de varredura de 2°/min e intervalo de medida de 0,05° e intervalo de varredura de 2 a 65°. O procedimento seguiu as técnicas de rotina do Laboratório de Difractometria de Raio-X do Instituto de Geociências da UnB (Figura 19).

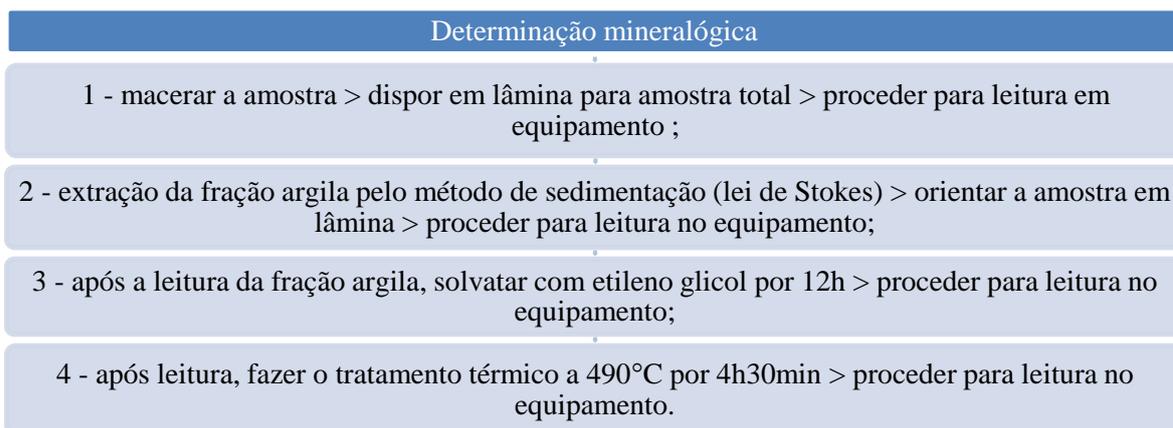


Figura 19 – Protocolo de preparação de amostras para determinação mineralógica por difratometria de raio-x

A identificação dos minerais se deu pela interpretação dos difratogramas e identificação dos minerais com base nas intensidades dos picos das distâncias interplanares (d), considerando suas constâncias e alterações nas quatro varreduras de leitura (total, argila, glicolada e aquecida) e posteriormente confirmadas no software JADE 3.0 para Windows, *XRD Pattern Processing for the PC, 1991-1995 Materials Data*. Após a identificação foi feita uma análise semi-quantitativa dos minerais presentes.

5.3.3. Determinação de carbono orgânico total (COT)

A quantidade de carbono orgânico total (COT) foi calculada pela soma do carbono orgânico particulado mais o dissolvido. Para cada um destes foi utilizado as metodologias descritas a seguir.

As amostras de água superficial e de fundo passaram por procedimento de filtração em membranas 0,7 GF/F para determinação de carbono orgânico particulado (COP) conforme protocolo (Figura 20). As duas primeiras alíquotas que passaram pela

filtração serviram para ambientação do recipiente coletor. Após, uma alíquota das amostras de água resultantes do procedimento de filtragem foi transferida para frascos âmbar e foram acidificadas (H_3PO_4). Os frascos foram envoltos em papel alumínio para preservar as características das amostras e armazenados.

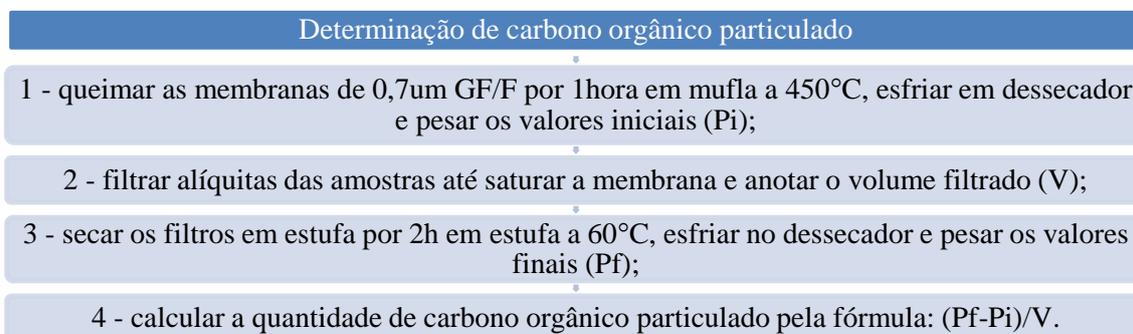


Figura 20 - Protocolo determinação de carbono orgânico particulado

Os sedimentos foram peneirados em fração menor $0,63 \mu m$ para processamento no analisador de carbono total na unidade de combustão para amostras sólidas – SSM-5000A da marca Shimadzu pelo método de oxidação por combustão catalítica com temperatura forno de TC $900^\circ C$ através de reconhecimento das ligações $C=O$ do CO_2 e detecção do COT contido na amostra. Para medição do IC, a amostra é acidificada com ácido fosfórico e pulverizada; o carbono inorgânico irá reagir com o ácido e será liberado na forma de CO_2 que é detectado por espectroscopia de infravermelho.

A análise de carbono orgânico dissolvido (COD) foi realizada pelo método de oxidação catalítica por combustão a $680^\circ C$ no analisador de carbono orgânico total - TOC-L da marca Shimadzu, no Laboratório de Química Inorgânica e Materiais (LIMA) no Instituto de Química da Universidade de Brasília.

5.3.4. Determinação de matéria orgânica e sólidos voláteis

A matéria orgânica foi quantificada pelo método gravimétrico de obtenção dos sólidos voláteis por perda ao fogo (Figura 21).

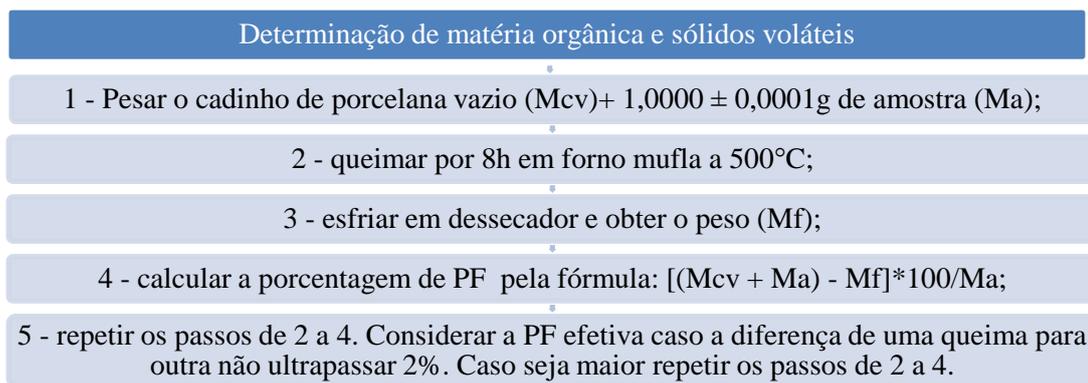


Figura 21 - Protocolo determinação de matéria orgânica e sólidos voláteis

5.3.5. Decomposição de amostras de sedimento

A extração total dos elementos contidos nos sedimentos e solos foi realizada por fusão com metaborato de lítio à temperatura de 900°C em cadinhos de platina e posterior digestão em ácido clorídrico (HCl) (Figura 22). Os valores das concentrações dos elementos nas soluções de extração total (mg/L) foram convertidas para mg/Kg e posteriormente obteve-se a porcentagem dos óxidos Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MgO, K₂O, TiO₂ e SiO₂. O cálculo da porcentagem foi obtido considerando-se a soma dos principais óxidos e a porcentagem de perda ao fogo (PF), obtida pela perda de matéria orgânica e sólidos voláteis em mufla a 500°C.

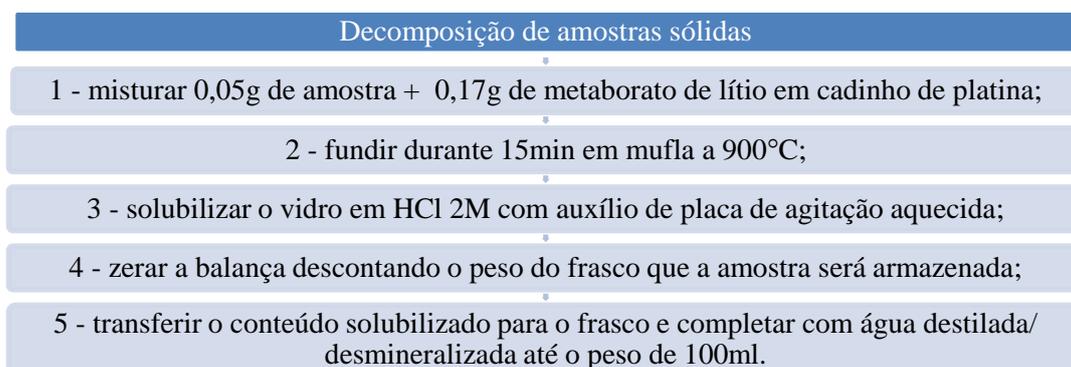


Figura 22 - Protocolo decomposição de amostras sólidas

5.3.6. Extração sequencial de amostras de sedimento

A extração sequencial no perfil de sedimentos foi realizada com base no procedimento da instituição europeia *Bureau Communautaire de Référence (BCR)*. Seguindo o protocolo *BCR* modificado (Mossop e Davidson, 2003), foram utilizados

agentes oxidantes de referência em quatro etapas para análise dos elementos nas frações: trocável - para determinação de espécies solúveis, carbonatos e cátions trocáveis; reduzível - para determinação das espécies associadas a oxi-hidróxidos de ferro e manganês; oxidável - para determinação das espécies associadas à matéria orgânica e sulfetos; e residual - para dissolver metais retidos na estrutura cristalina do mineral (Figura 23).

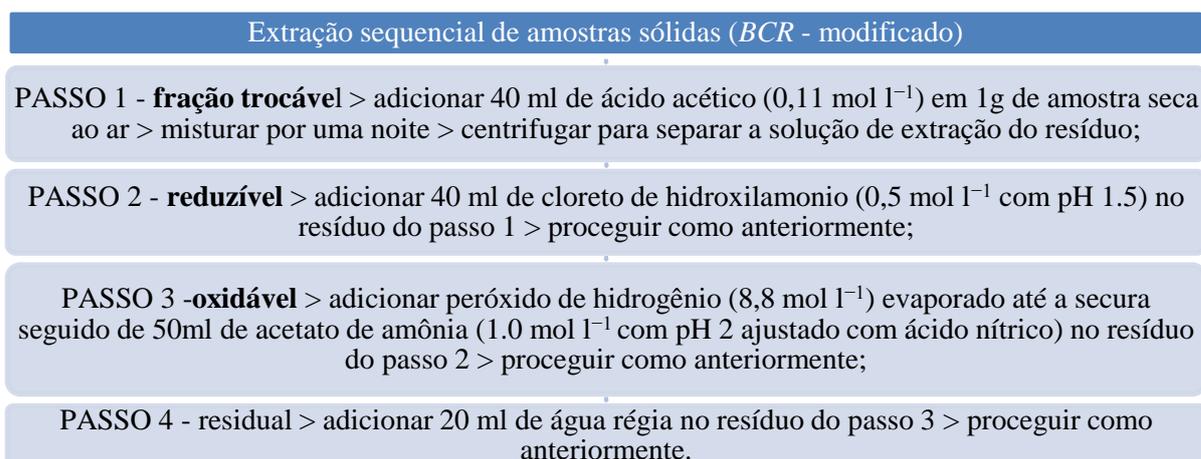


Figura 23 - Protocolo extração sequencial de amostras sólidas.

5.3.7. Determinação de alcalinidade e parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos de temperatura, pH e condutividade elétrica da água superficial foram medidos diretamente em campo com equipamento multiparâmetro portátil da marca WTW, modelo multi350I.

A alcalinidade das amostras de água superficial e de fundo foram analisadas pelo método de titulação automática com H₂SO₄, 0,02M no equipamento *Tritoline Easy* da marca Scott e calculada a concentração de bicarbonato de sódio (HCO₃) pela equação (1):

$$C[HCO_3](mg/L) = \frac{[H_2SO_4](mol/L) \times MM(HCO_3) \times 1000 (mg/g) \times V(H_2SO_4)(ml)}{V_{amostra}} \quad (1)$$

5.3.8. Determinação de cátions

As amostras de água superficial e intersticial passaram pelo procedimento de filtração com membrana de celulose com porosidade de 0,22 µm e foram acidificadas

(HNO₃). A determinação dos elementos maiores, menores e traço das amostras filtradas e as soluções de extração total dos sedimentos foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado *ICP – OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry)* da marca e modelo *ICP Spectro Ciros Vision, Spectro*, do Laboratório Campo - Tecnologia Agrícola e Ambiental em Paracatu – MG, na qual foram obtidos os elementos Al, Fe, Ti, Si, Mn, P, Pb, Sr, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd. Foi utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica - *AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer)*, da marca *Perkin Elmer*, modelo *AAAnalyst 200* com chama de acetileno, do Laboratório de Geoquímica da UnB, para determinação de Na, Ca, K e Mg. As amostras de água superficial e água intersticial da última campanha (junho de 2016) foram analisadas no *ICP – MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry)*, no laboratório de *HydroSciences Montpellier* da *Faculté des Sciences* em Montpellier – França, na qual foram obtidos os elementos maiores, traço e elementos terras raras.

Uma seleção de 20 amostras de solo e sedimento foi analisada por fluorescência de Raio-X (XRF). Os resultados obtidos por XRF e por procedimento de abertura e análise por ICP foram semelhantes.

5.3.9. Determinação de ânions

Uma alíquota das amostras de água superficial e intersticial depois de filtradas nas mesmas condições das amostras para análise de cátions - não acidificadas - foi separada para análise dos ânions F⁻, Cl⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ por cromatografia iônica com condutividade suprimida no equipamento Dionex, modelo ICS90, do Laboratório de Geoquímica da UnB.

5.3.10. Controle de qualidade dos procedimentos

A fim de verificar a qualidade dos resultados, foram realizados controles por meio de utilização de amostras de referências (padrão de rocha, de solo, de água) nos diferentes procedimentos (abertura por fusão, leituras nos diferentes equipamentos, físico-química, AA, ICP, cromatógrafo, TOC).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a compreensão dos processos geoquímicos da interface sedimento-água serão apresentados e discutidos neste capítulo os resultados divididos para a fase sólida, águas superficiais e águas intersticiais, conforme seções a seguir.

6.1. Fase sólida

Os resultados da fase sólida foram divididos em: (1) concentração dos materiais em suspensão (MES) no lago; (2) mineralogia, (3) composição química e (4) carbono dos solos/material da sarjeta da unidade hidrográfica e sedimentos de fundo do lago; e (5) extrações sequenciais para os sedimentos de fundo do lago.

6.1.1. Material em Suspensão

Para melhor visualização e interpretação dos resultados, foram selecionados os dados das campanhas de fevereiro (chuva) e junho (seca) de 2016 dos pontos BRF1, BRF3, BRF4, BRF5 e BRF7. Para os pontos BGA, BTO, BBA e CLP foram utilizados os dados do mês de junho (seca) de 2016. Devido à pequena quantidade de dados obtidos, não foi possível formular uma análise estatística adequada da concentração de MES, entretanto, foi possível observar uma tendência na evolução espaço-temporal no lago.

Na estação chuvosa, a maior concentração do MES é encontrada no ponto BRF3, localizado no exultório da bacia de contribuição do Riacho Fundo (Figura 24). Nessa mesma época constata-se uma diminuição gradual e significativa dos MES do ponto BRF3 para o BRF7 (BRF3 = 37,00 mg/L; BRF4 = 19,05 mg/L; BRF5 = 7,37 mg/L; e BRF7 = 6,25 mg/L). Diferentemente, na estação seca, a concentração se manteve praticamente constante para todos os pontos analisados no braço Riacho Fundo.

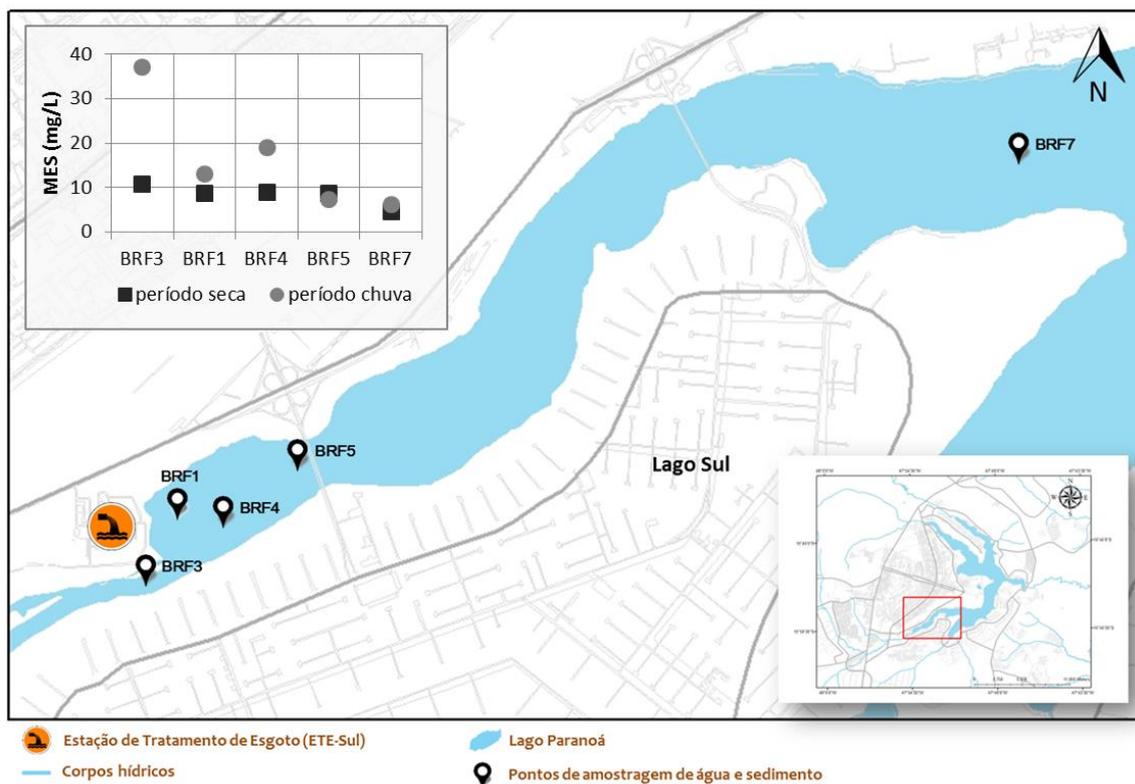


Figura 24 - Variabilidade sazonal de MES no braço Riacho Fundo

Destoando deste alinhamento decrescente de concentração do MES (Figura 25), o ponto BRF1 apresenta uma quantidade de MES menor que os pontos BRF3 e BRF4, confirmando que a ETE não tem uma contribuição significativa, em concentração, para o aporte do processo de assoreamento deste segmento do lago. Outro ponto importante, a respeito deste local, é que a profundidade na seca é de aproximadamente 2 m. Por observação em campo foi constatado que o sedimento mais superficial tem uma consistência de “lama fluida” com grande quantidade de gás e cor preta escura. A alta perda ao fogo deste material (média de PF = 13,48 %) sugere que o sedimento do BRF1, proveniente da ETE, é particularmente rico em matéria orgânica.

Estes resultados demonstram, como esperado, que a principal fonte do MES neste braço é a bacia de contribuição do Riacho Fundo, em decorrência do escoamento superficial durante a estação chuvosa. Outro ponto destacado nesta análise, é a diminuição da concentração do MES à medida que se afasta do exutório do Riacho Fundo, devido ao aumento gradativo da profundidade, e principalmente, pela forte diminuição da capacidade de transporte em função da perda de velocidade do fluxo de água ao atingindo o lago. Deste modo, as alterações físicas deste braço, e mais

especificamente o assoreamento, atinge com maior intensidade as áreas mais próximas do exutório da unidade hidrográfica, neste caso o ponto BRF3. Em contraste, durante a época seca a concentração de MES do braço (BRF1 a BRF7 – Figura 24) é relativamente constante e muito baixa. Esta pequena concentração deve estar associada ao retrabalhamento do material do leito da rede de drenagem da bacia de contribuição, removendo principalmente a fração argila, uma vez que não há aporte significativo proveniente da bacia de contribuição durante a estação seca e ausência de escoamento superficial nas encostas.

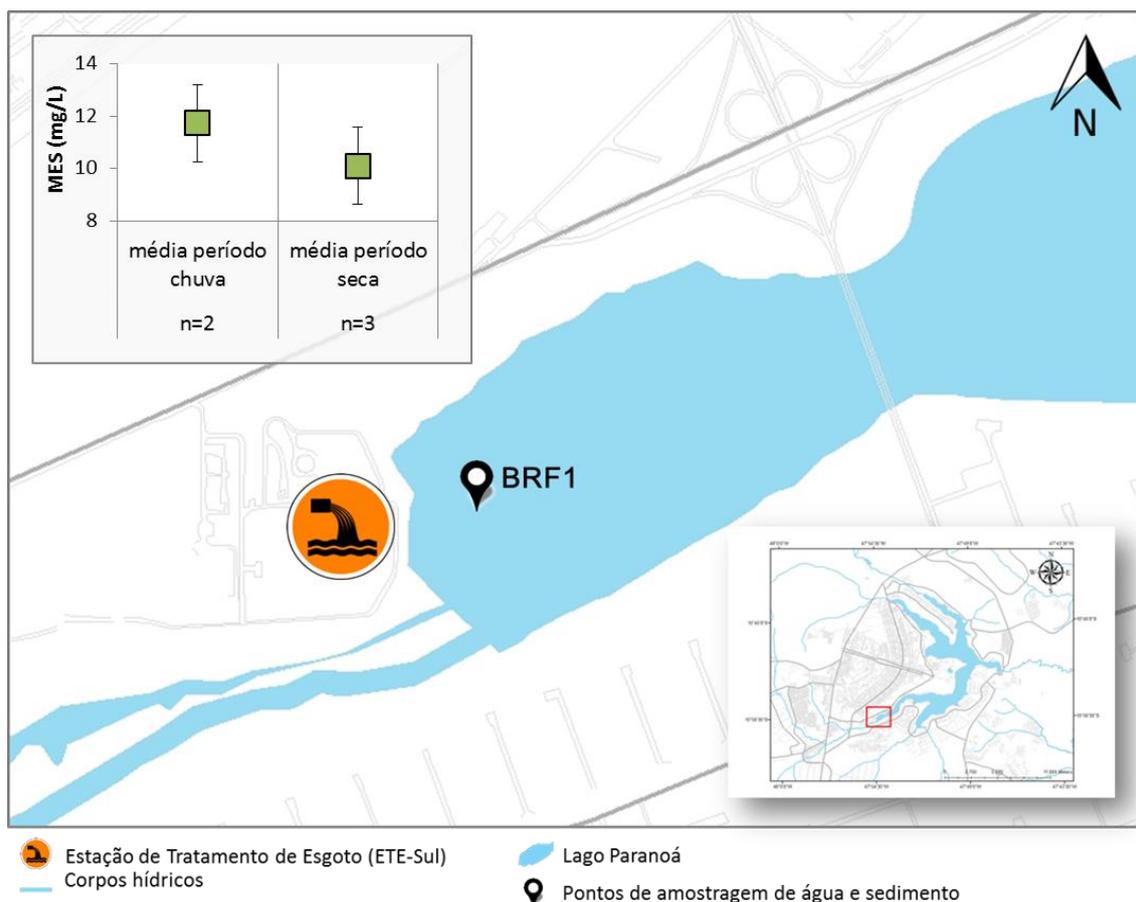


Figura 25 - Variação sazonal de MES no ponto BRF1

Fazendo uma comparação do ponto BRF7 - que tem a menor concentração de MES do braço Riacho Fundo - com os outros pontos do Lago (BGA, CLP, BBA e BTO), pode-se observar que para um mesmo período de campanha (junho de 2016) o braço Riacho Fundo chega a ter o dobro da concentração de MES dos outros braços (Figura 26). Como desmostrado por [Menezes, \(2010\)](#), o crescimento urbano foi mais intenso na unidade hidrográfica do Riacho Fundo e estes resultados parecem ser uma consequência direta do estágio de ocupação da bacia do Riacho Fundo, corroborando

assim com o modelo de degradação da bacia e do lago. As alterações mais importantes e profundas no uso e ocupação do solo desta área de contribuição geram um maior processo erosivo e conseqüentemente maior produção específica de sedimentos.

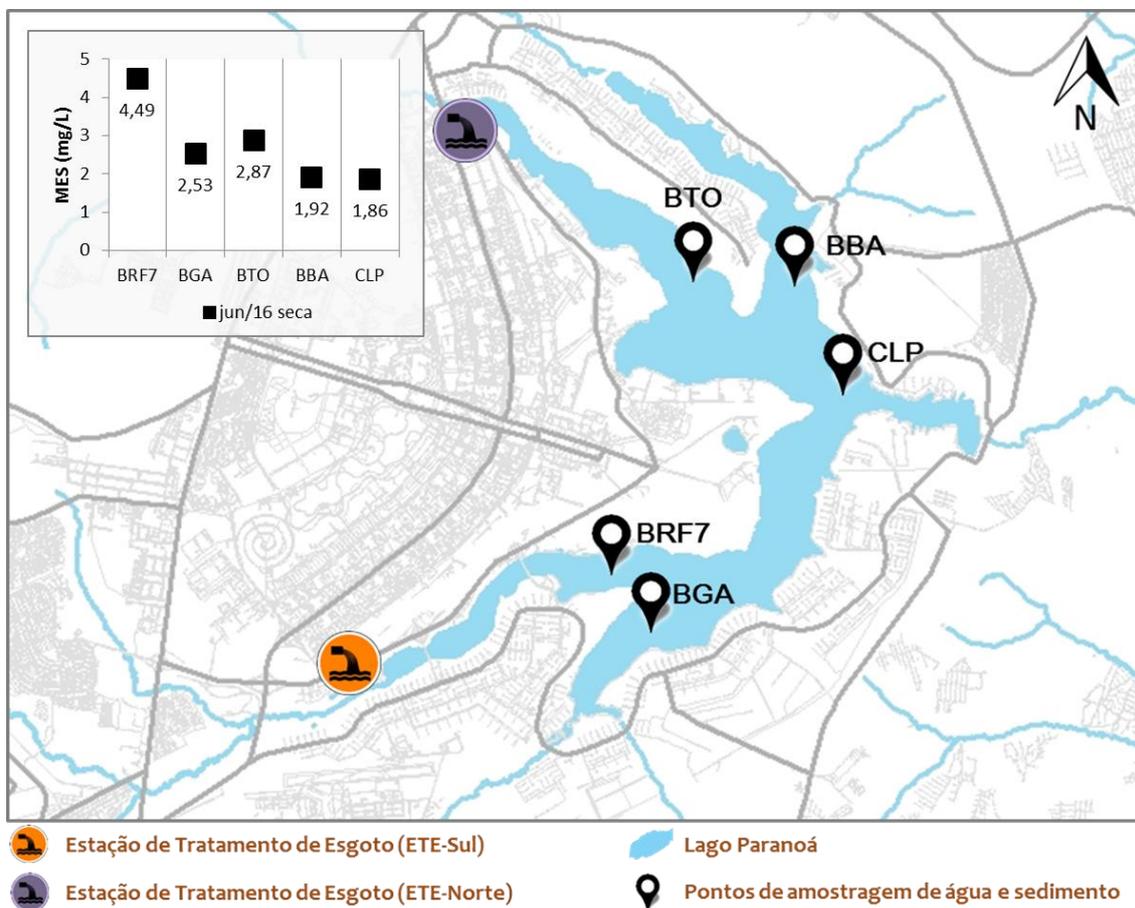


Figura 26 - Valores de MES para pontos distribuídos no Lago Paranoá

6.1.2. Mineralogia

As análises de composição mineralógica foram feitas em duas amostras de solos provenientes da área agrícola e campo cerrado (próximo à RA Riacho Fundo II), e duas amostras do material acumulado na sarjeta das ruas das áreas urbanas (RA Park Way e RA Núcleo Bandeirante). Todas localizadas na unidade hidrográfica Riacho Fundo e coletadas em agosto de 2015. Também foram coletadas quatro amostras de sedimento de dois pontos a diferentes profundidades, BRF1 (1 e 23 cm) e BRF4 (2 e 17 cm), no braço Riacho Fundo. Nestas amostras de sedimento foram escolhidos um ponto na camada mais superior e outro na parte mais profunda do perfil coletadas em julho de 2015.

Todas as amostras, de solo e do material acumulado na sarjeta, tiveram difratogramas parecidos. Os quais também são similares às amostras dos sedimentos dos pontos BRF1 e BRF4 (Tabela 3, Figura 27 e Figura 28). O constituinte principal destas amostras na fração total é o quartzo e caulinita, seguido por gibbsita e ilita. Já na fração argila, o mineral predominante é a caulinita, seguido de gibbsita e ilita; o quartzo também foi encontrado nesta fração, porém como constituinte menor e traço. Este resultado está em acordo com os dados apresentados por [Moreira e Boaventura \(2003\)](#) que sugerem que o quartzo esteja presente na fração silte dos sedimentos do braço Riacho Fundo no Lago Paranoá. Como constituintes traços nas duas frações foram encontrados goethita, hematita, rutilo e anatásio.

Tabela 3 - Constituintes minerais nas amostras de solo, material da sarjeta e sedimento

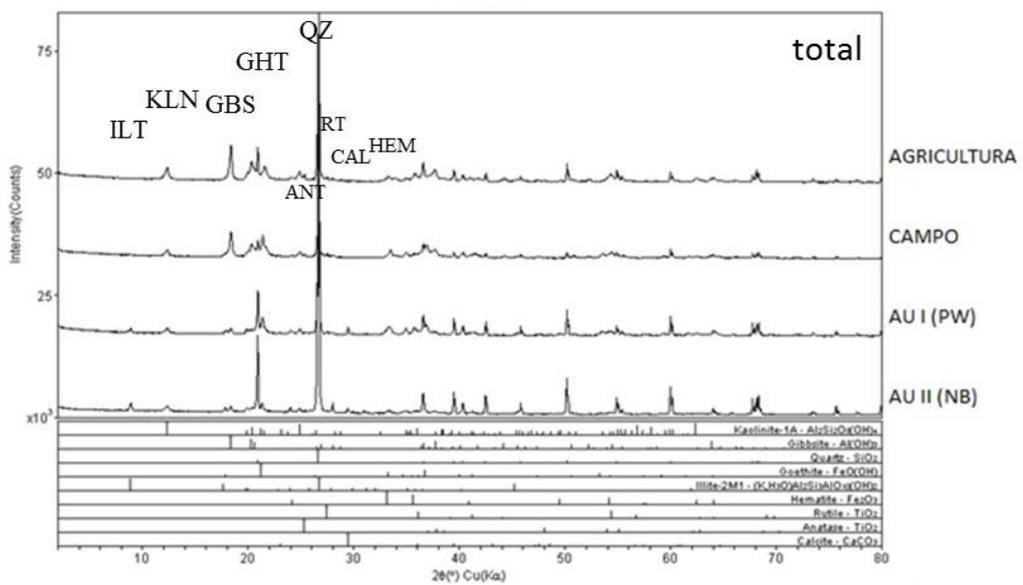
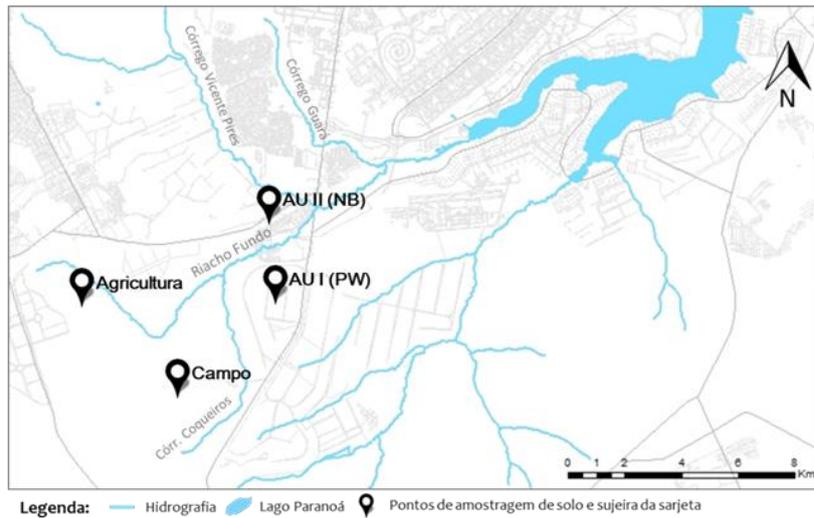
Mineral		KLN		GBS		ILT		QZ		GTH		HEM		RT		ANT		CAL	
		T	A	T	A	T	A	T	A	T	A	T	A	T	A	T	A	T	A
Solos e material da sarjeta	Área agrícola	M	M	M+	M+	-	-	M	-	t	-	t	-	t	t	t	t	-	-
	Campo Cerrado	M	M	M+	M+	t	t	M	t	t	t	t	-	t	t	t	t	-	t
	AU I (PW)	M	M+	m	M	m	M	M+	t	t	-	t	-	t	t	t	t	t	t
	AU II (NB)	M	M+	m	M	m	m	M+	m	t	m	t	t	t	t	t	m	t	t
Sedimentos do Lago	BRF1-1cm	M	M+	m	m	m	M	M+	t	t	t	t	t	t	t	t	-	-	-
	BRF1-23cm	M	M+	m	M	m	M	M+	t	t	t	t	t	t	t	t	-	-	-
	BRF4-2cm	M	M+	m	m	m	M	M+	m	t	t	t	t	t	t	-	-	-	-
	BRF4-17cm	M	M+	m	M	m	M	M+	m	t	t	t	t	t	t	-	-	-	-

Legenda: (ILT) = ilita, (KLN) = caulinita, (GBS) = gibbsita, (QZ) = quartzo, (GTH) = goethita, (HEM) = hematita, (RT) = rutilo, (ANT) = anatásio, (CAL) = calcita, (T) = fração total, (A) = fração argila, (M+) = constituinte maior predominante, (M) = maior, (m) = menor, (t) = traço, (-) = ausente.

Apesar desta similaridade, existem pequenas diferenças entre os solos naturais e os das áreas urbanas. A gibbsita é um constituinte maior nas áreas de solo natural que apresentam um intenso processo de lixiviação (devido ao intemperismo), como é caso do campo cerrado e área agrícola. Já nas áreas urbanas, a gibbsita passa a ser um constituinte menor. Em algumas amostras da fração total a ilita, caulinita e gibbsita tiveram seus picos de difração com intensidade bem próxima.

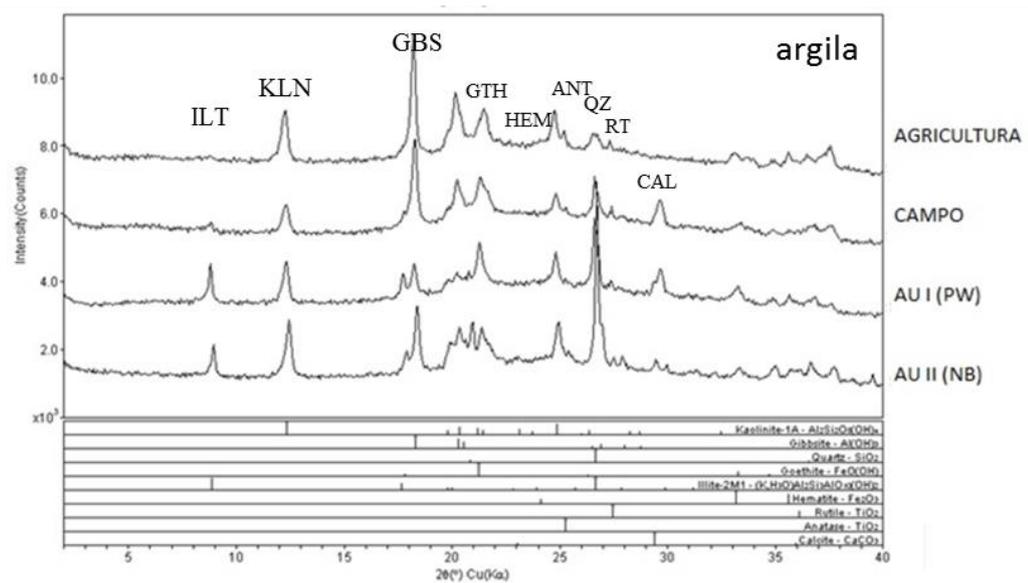
A mineralogia dos solos interpretada pelos difratogramas foi comparada com as rochas que constituem a bacia hidrográfica composta principalmente por ardósia na porção mais baixa e metarritmito arenoso nas bordas da bacia. A predominância de quartzo, caulinita, gibbsita e illita deve-se à formação geológica. Na área agrícola não foi identificado o mineral illita, essa região é o único ponto que ocorre sobre a unidade de metarritmito arenoso, as outras amostras de solo foram coletadas em que o substrato rochoso é ardósias. O rutilo e anatásio nos solos e sedimentos podem ser justificados pela alta resistência desses minerais e a sua frequente presença como traços nos solos altamente lixiviados das regiões intertropicais.

Assim como nos solos, a mineralogia dos sedimentos está em acordo com a geologia e pedologia da região estudada - ardósia, metarritmito arenoso e solos bem desenvolvidos, ou seja, bastante intemperizados (Costa et al., 2002; Reatto et al., 2004). Assim, podemos inferir a chegada desses minerais pela sequência dos seguintes processos: intemperismo, erosão devido ao escoamento superficial até a rede de drenagem da bacia do Riacho Fundo e deposição ao chegar ao exutório da bacia, no Lago.



Campus Univ Darby Ribeiro

[RNO-XI0] Friday, November 13, 2015 05:03p (MOUJADER)



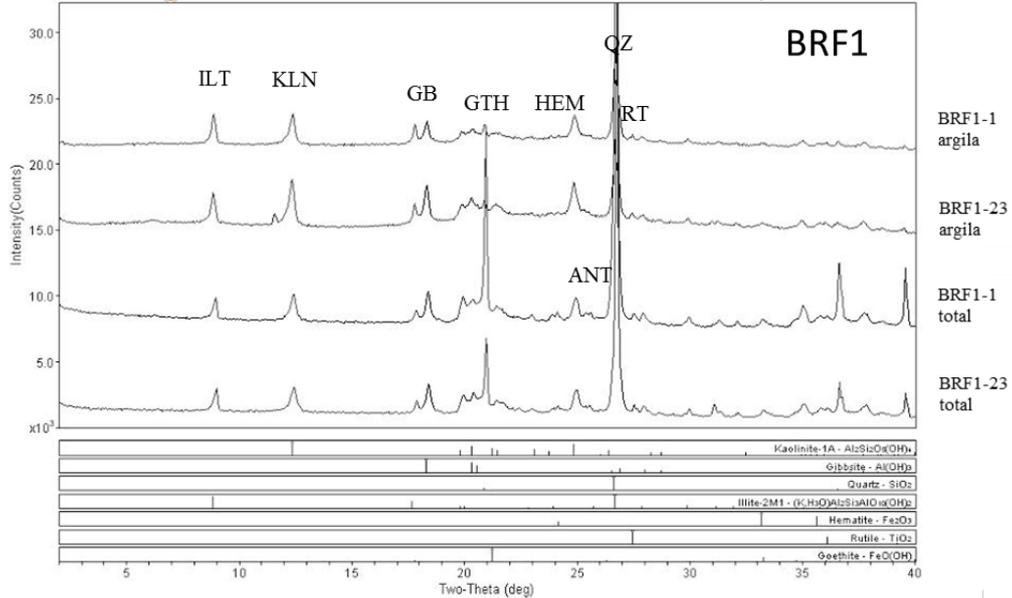
Campus Univ Darby Ribeiro

[RNO-XI0] Friday, November 13, 2015 04:59p (MOUJADER)

Figura 27 – Localização dos pontos de coleta dos solos e material da sarjeta e difratogramas da composição mineralógica

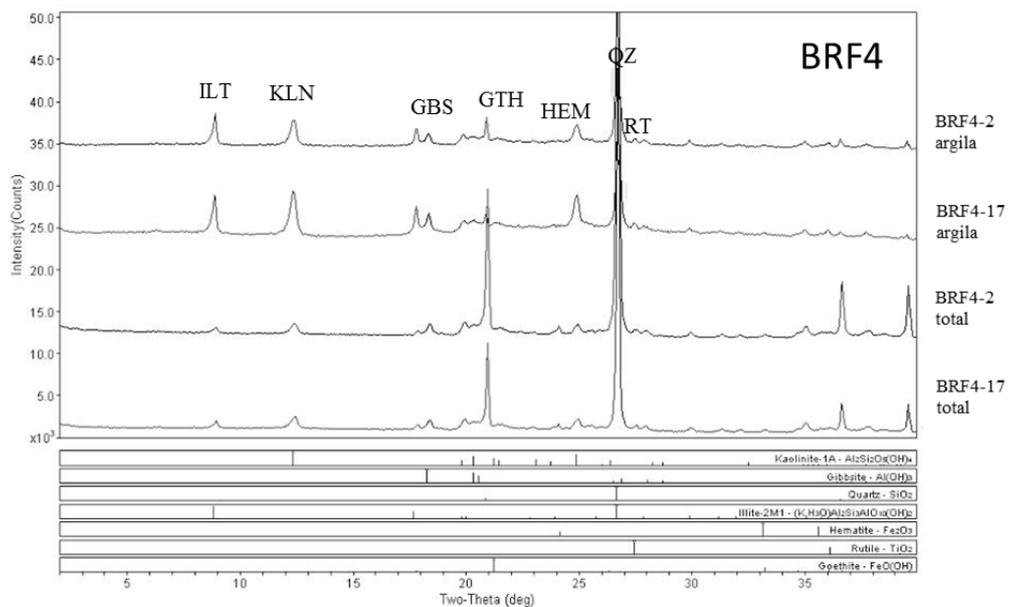


Legenda: Estação de Tratamento de Esgoto (ETE-Sul) Riacho Fundo Lago Paranoá Pontos de sedimentação



Campus Univ Darby Ribeiro

[RAIO-XI(G) Tuesday, January 24, 2017 03:46p (MDI/JADB)]



Campus Univ Darby Ribeiro

[RAIO-XI(G) Tuesday, January 24, 2017 03:50p (MDI/JADB)]

Figura 28 – Localização dos pontos de coleta dos sedimentos e difratogramas da composição mineralógica

6.1.3. Composição Química

A composição química da fase sólida será apresentada em duas partes, primeiramente a dos solos e posteriormente dos sedimentos.

Na unidade hidrográfica Riacho Fundo foram analisadas, as mostras coletadas nos mesmos pontos das análises mineralógicas, ou seja: duas amostras de solos na área agrícola e campo cerrado (próximas à RA Riacho Fundo II); três amostras do material acumulado na sarjeta de áreas urbanas (RA SIA, RA Park Way e RA Núcleo Bandeirante), todas coletadas em agosto de 2015.

Nas amostras de solo apresentadas na Figura 29, o Al_2O_3 e perda ao fogo estão em maior quantidade na área agrícola (32,69% e 25,53%, respectivamente) e de campo natural (28,16% e 16,30%, respectivamente) e confere com o estudo mineralógico semi-quantitativo no qual a gibbsita¹ e caulinita² são maiores e predominante nessas áreas, além de serem solos ricos em matéria orgânica. Já os óxidos de CaO, MgO, K_2O e SiO_2 são maiores nas amostras do material das sarjetas: AU I – PW (2,20%, 0,33%, 1,31% e 49,29%, respectivamente), AU II – NB (4,77%, 1,48%, 0,94% e 62,82%, respectivamente) e AU III – SIA (2,41%, 0,33%, 0,40% e 44,14%, respectivamente) quando comparados com as amostras de campo cerrado e agricultura. Os maiores teores de CaO, MgO e SiO_2 nas sarjetas podem caracterizar as atividades de urbanização, pois são elementos encontrados em materiais de construção civil.

¹ Composição da gibbsita - $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow 65,4\% \text{ Al}_2\text{O}_3, 34,6\% \text{ H}_2\text{O}$

² Composição caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow 39,5\% \text{ Al}_2\text{O}_3, 46,5\% \text{ SiO}_2, 14\% \text{ H}_2\text{O}$

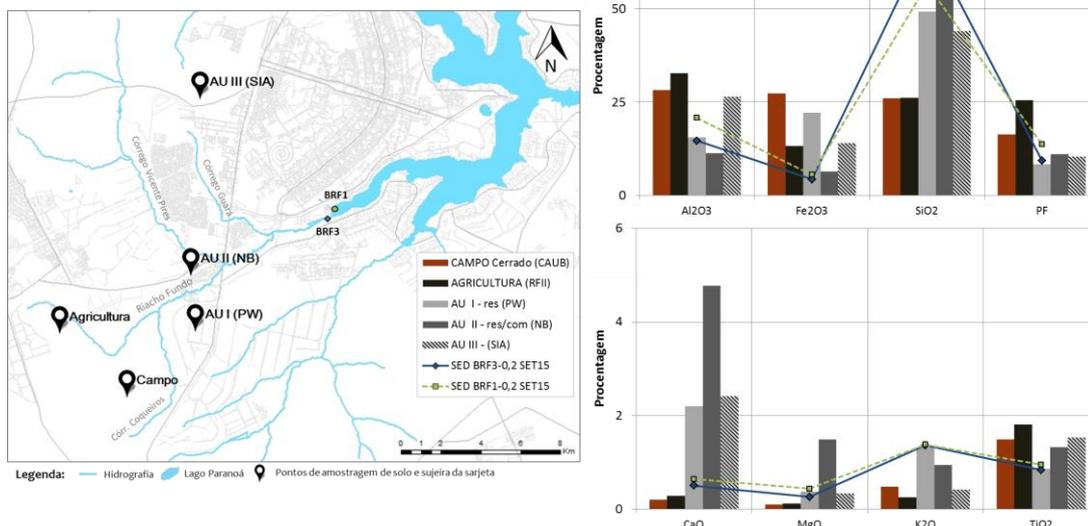


Figura 29 - Composição química dos solos (agricultura e campo), e material acumulado nas sarjetas (áreas urbanas) e sedimento encontrados no lago

A composição química dos sedimentos foi analisada nas amostras dos pontos BRF1 a BRF5 em diferentes profundidades, conforme Tabela 4. Todas as amostras foram coletadas em julho e setembro de 2015. As profundidades das fatias nos perfis de sedimento foram selecionadas levando em consideração características macroscópicas (cor, granulometria) e a melhor representatividade, sendo uma amostra da parte mais superficial e outra da parte mais profunda do sedimento, para alguns pontos foi coletada também uma fatia da seção média.

Tabela 4 - Data da coleta e profundidade das amostras de sedimentos para análises químicas

Data	Amostra	Profundidade (cm)	Data	Amostra	Profundidade (cm)	
Julho de 2015	SED BRF1-2	2	Setembro de 2015	SED BRF1-0,2	0,2	
	SED BRF1-7	7		SED BRF1-7	7	
	SED BRF2-3	3		SED BRF1-23	23	
	SED BRF4-2	2		SED BRF3-0,2	0,2	
	SED BRF4-17	17		SED BRF3-4	4	
				SED BRF3-10	10	
				SED BRF5-2	2	Perfil A
				SED BRF5-15	15	
				SED BRF5-0,2	0,2	Perfil B
				SED BRF5-5	5	
				SED BRF5-23	23	

De maneira geral, as concentrações dos principais óxidos - Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , TiO_2 , SiO_2 e PF obtidas em porcentagem foram semelhantes em todos os pontos (Tabela 7 no anexo 3). O ponto BRF5 apresentou a maior uniformidade de concentrações com a profundidade (Figura 30).

A sílica é o elemento que tem maior porcentagem de concentração em todos os pontos (BRF1 = $54,44\% \pm 7,34$; BRF2 = $62,37\%$; BRF3 = $74,83\% \pm 7,93$; BRF4 = $67,15\% \pm 2,26$; BRF5 = $62,96\% \pm 3,83$). No ponto BRF3, o SiO_2 aumenta a concentração com a profundidade enquanto no BRF1 diminui. O Al_2O_3 é o segundo óxido mais abundante (BRF1 = $22,87\% \pm 3,05$; BRF2 = $17,96\%$; BRF3 = $11,44\% \pm 3,73$; BRF4 = $15,87\% \pm 1,81$; BRF5 = $17,38\% \pm 2,30$), seguido do Fe_2O_3 (BRF1 = $6,13\% \pm 1,05$; BRF2 = $5,83\%$; BRF3 = $3,38\% \pm 0,94$; BRF4 = $4,04\% \pm 0,23$; BRF5 = $5,26\% \pm 0,67$), estes apresentaram comportamento inverso à sílica, aumentando levemente com a profundidade no BRF1 e diminuindo no BRF3. O CaO (BRF1 = $0,63\% \pm 0,27$; BRF2 = $0,64\%$; BRF3 = $0,37\% \pm 0,14$; BRF4 = $0,47\% \pm 0,05$; BRF5 = $0,43\% \pm 0,06$), MgO (BRF1 = $0,39\% \pm 0,16$; BRF2 = $0,31\%$; BRF3 = $0,20\% \pm 0,08$; BRF4 = $0,28\% \pm 0,03$; BRF5 = $0,36\% \pm 0,04$) também seguem este mesmo padrão. Já o K_2O (BRF1 = $1,57\% \pm 0,14$; BRF2 = $1,66\%$; BRF3 = $1,16\% \pm 0,24$; BRF4 = $1,42\% \pm 0,08$; BRF5 = $1,69\% \pm 0,26$), o TiO_2 (BRF1 = $1,32\% \pm 0,96$; BRF2 = $0,99\%$; BRF3 = $0,67\% \pm 0,20$; BRF4 = $0,92\% \pm 0,09$; BRF5 = $0,96\% \pm 0,12$), e a PF (BRF1 = $13,49\% \pm 3,66$; BRF2 = $9,95\%$; BRF3 = $7,74\% \pm 2,65$; BRF4 = $9,62\% \pm 0,02$; BRF5 = $10,63\% \pm 1,29$) têm uma diminuição mais acentuada no ponto BRF3 (Figura 30).

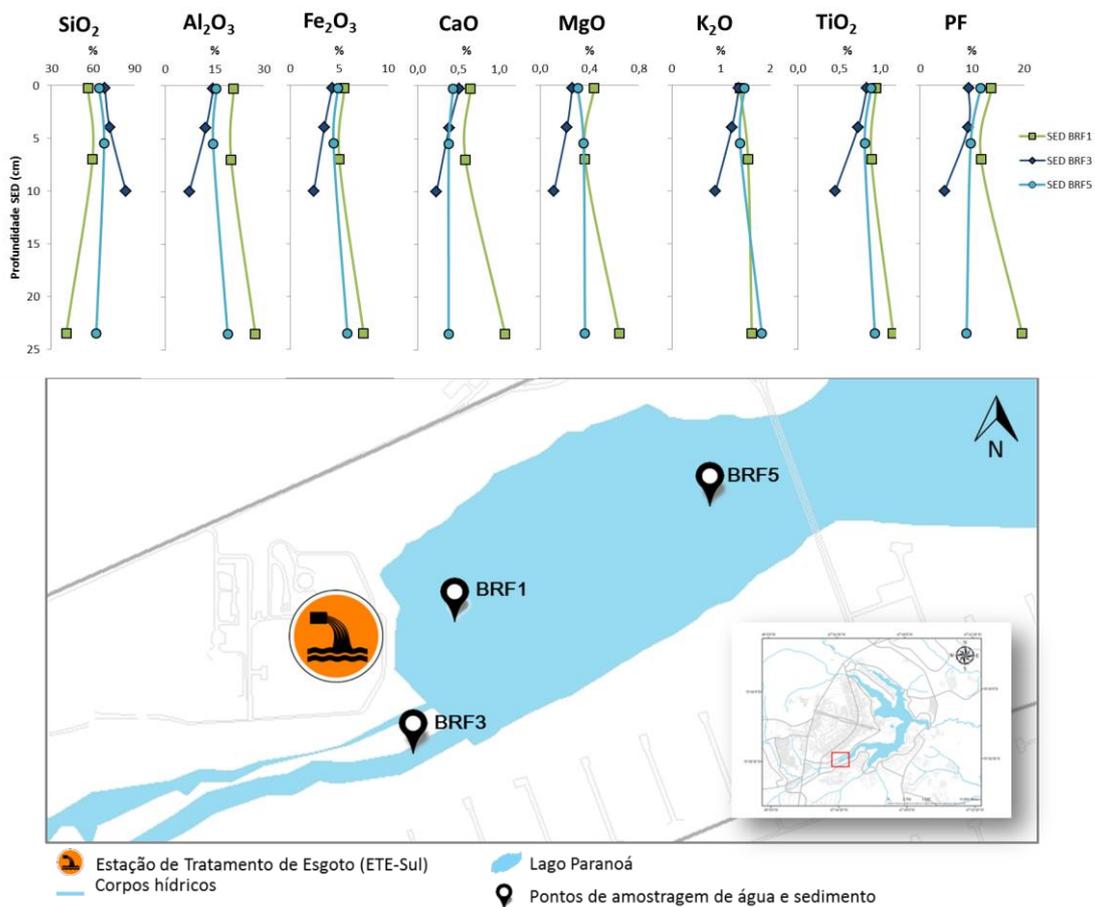


Figura 30 - Concentração dos óxidos no perfil de sedimentos dos pontos BRF1, BRF3 e BRF5

O Al e Fe têm associação com as características pedológicas e geológicas da região, constatadas pela mineralogia: caulinita, ilita³, gibbsita e hematita⁴, existentes nos solos e rochas da bacia hidrográfica.

Para analisar a afinidade entre os elementos, foram feitos gráficos de dispersão no sentido de obter o coeficiente de determinação (R^2). Nos sedimentos do Lago os elementos Mg^{2+} e Ca^{2+} apresentam uma boa correlação (Figura 31). Esses elementos, em geral, apresentam este comportamento devido à proveniência de material carbonático ($Ca, MgCO_3$). Deste modo, quando considerando que a geologia da unidade

³ Fórmula química ilita - $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,H_2O]$

⁴ Composição hematita - $Fe_2O_3 \rightarrow 70,0\%$ de Fe, $30,0\%$ de O

hidrográfica em estudo, que é basicamente constituída de argila-minerais e óxido-hidróxido de ferro provenientes dos metarritmito arenoso, ardósia e metassilito, os quais são pobres nestes elementos, podemos associar a alta correlação destes elementos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) às atividades antrópicas como agricultura (calagem) e construção civil (concreto, gesso). As concentrações mais altas desses elementos encontradas nos solos de área urbana e nos materiais coletados nas sarjetas das estradas corroboram com estas fontes antrópicas.

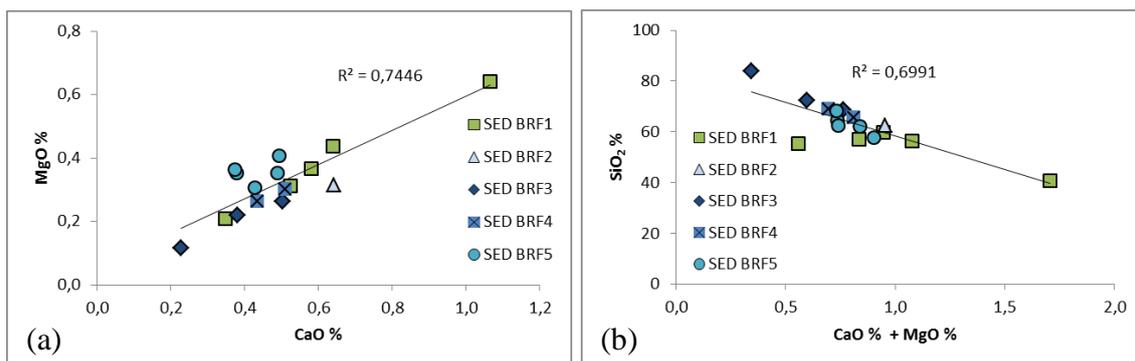


Figura 31 - Diagrama de dispersão das amostras de sedimentos do lago com a correlação dos óxidos de MgO e CaO (a) e do SiO₂ e CaO + MgO (b)

O Si e Al (Figura 32a) apresentam correlação muito boa ($R^2 = 0,9511$) e possuem razão média Si/Al de 3,5. Nos sedimentos, o Si correlaciona-se inversamente com Ca + Mg (Figura 31b), ou seja, quanto mais tem Si (mais tem material arenoso) e provavelmente menos tem outros componentes tais como carbonatos de Ca, Mg de origem mais antrópica nessa bacia. Da mesma forma, o SiO₂ e o TOC apresentam correlação inversa ($R^2 = 0,7699$), quando aumenta a concentração de Si, e assim provavelmente de areia e filossilicatos, diminui a de carbono (Figura 32b). Além disso, pode-se observar no gráfico que o TOC é maior para o ponto BRF1, podendo ser associado à matéria orgânica proveniente do descarte da ETE-Sul e o Si é maior para o ponto BRF3, o qual tem influência da bacia de contribuição do Riacho Fundo e possui sedimento mais arenoso. Diferentemente, o Al₂O₃ e o TOC apresentam uma correlação positiva (Figura 32c). Além de constituinte geológico (gibbsita e filossilicatos), o Al também pode ter origem antrópica, uma vez que é utilizado sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃) em uma das etapas do tratamento de esgoto, e pode ser incorporado no lago como alumínio residual (Omoike and Vanloon, 1999; Silva, 2007).

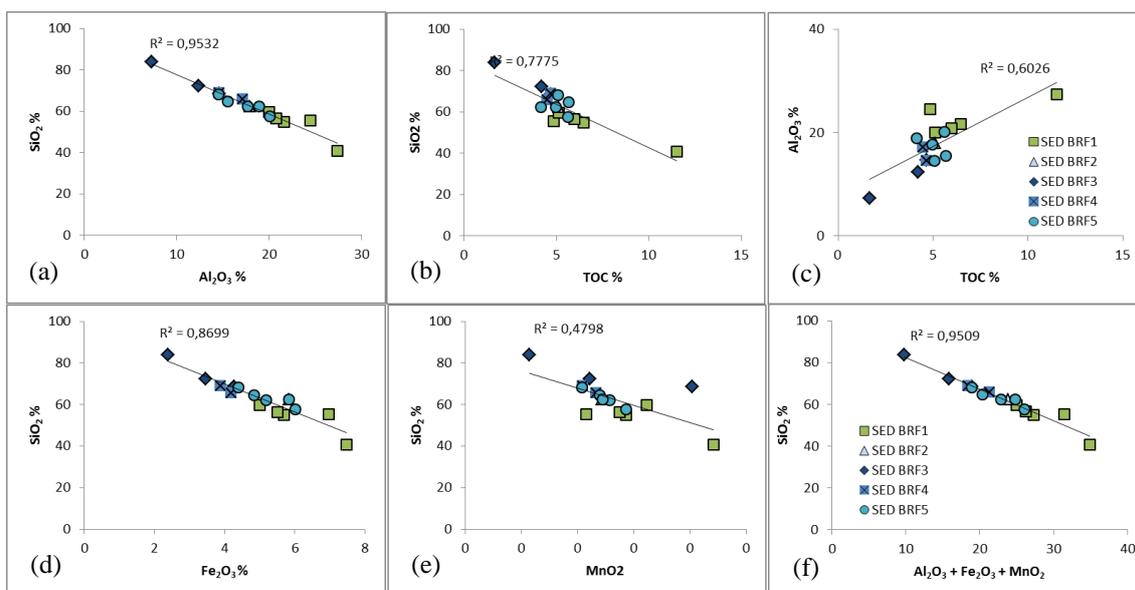


Figura 32 - Diagrama de dispersão das amostras de sedimentos do lago com a correlação Si, Al, TOC, Fe e Mn nos sedimentos

Da mesma forma, os elementos V, Cr, Cu e Mn e Zn correlacionam-se negativamente com Si e positivamente com Al e o TOC (Figura 33). Estes resultados mostram certa afinidade desses metais com a matéria orgânica e Al. Podemos notar que os sedimentos do ponto BRF3 são mais pobres e inversamente os do ponto BRF1 são mais ricos em Al, V, Cr, Cu e Mn, Zn e TOC de todos os sedimentos analisados. Esses primeiros resultados sugerem que direta ou indiretamente o processo de tratamento de esgoto da ETE–Sul tem influência sobre a dinâmica de metais tais como Al, Mn, Cr, Cu, V e Zn, nos sedimentos do lago. Esta tendência pode ser completada pela boa relação do Cu com o TOC nos sedimentos da ETE, de fato se considerado apenas o ponto BRF1 a correlação sobe até 0,998 e inversamente podemos observar ausência de correlação para o ponto BRF4 e BRF5, sugerindo processo de complexação desse metal pela matéria orgânica associado ao lançamento de efluente da ETE.

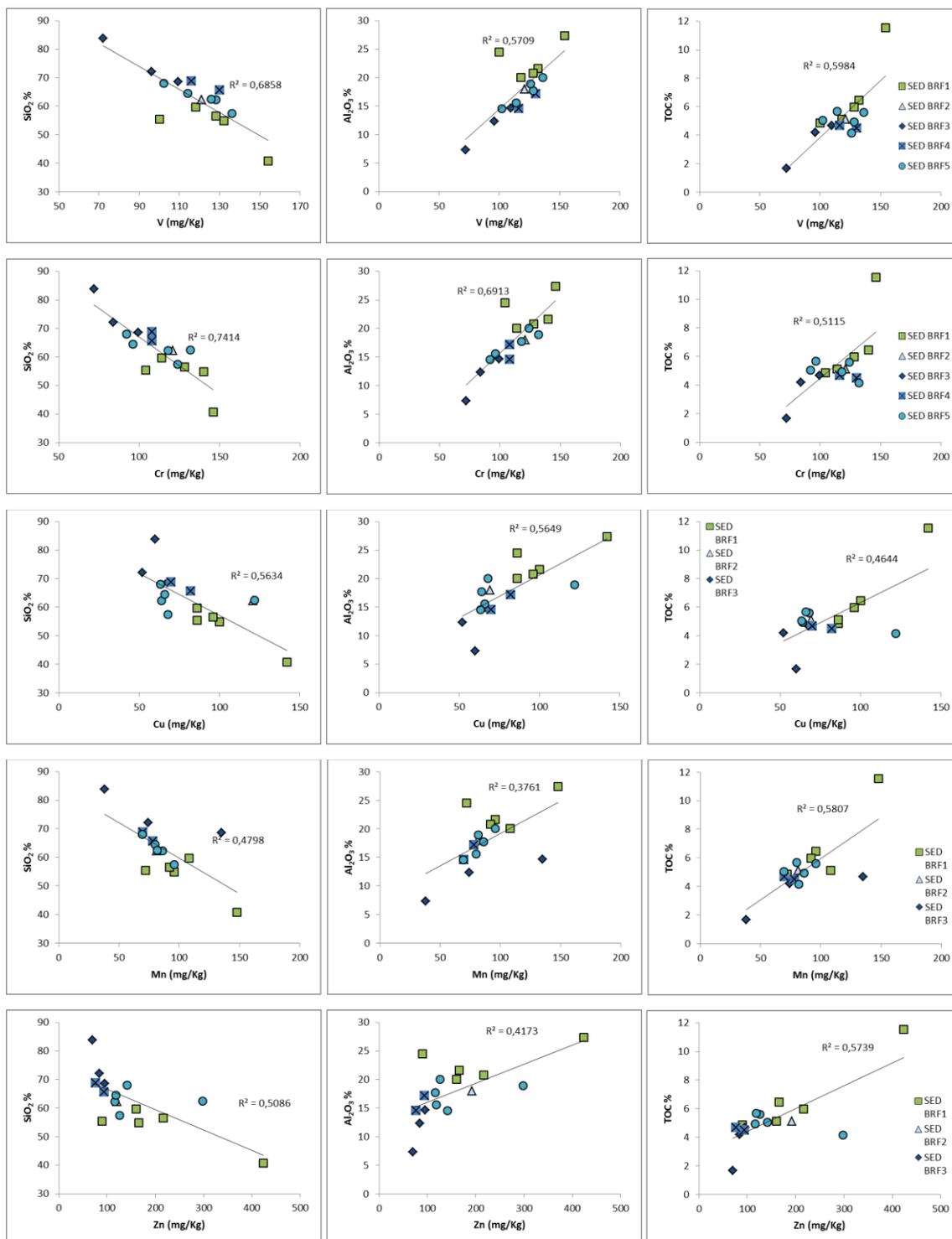


Figura 33 - Diagrama de dispersão das amostras de sedimentos do lago com a correlação dos óxidos de Si e Al e TOC com os metais V, Cr, Cu, Zn e Mn

6.1.4. Carbono de sedimentos

O carbono total foi obtido a partir da porcentagem de carbono orgânico total (TOC) mais carbono inorgânico (IC). As amostras de sedimento foram as mesmas

analisadas na composição química da seção anterior. Os resultados das análises bem como profundidades das amostras podem ser conferidos na Tabela 7 (apêndice 3).

Nestas amostras, o TOC corresponde a uma média de $5,28\% \pm 1,97$, e o carbono inorgânico tem média de $0,017\% \pm 0,006$ do carbono total. Nos sedimentos do ponto BRF1, o TOC pode atingir mais de 11%, e apresenta um valor médio (6,79%); Comparado com os demais pontos a concentração de carbono nos sedimentos desse ponto são mais altas (Figura 34 e Figura 35). Os sedimentos do BRF3, que corresponde à entrada de sedimento do Riacho Fundo, apresentam um valor médio de apenas 3,52%. Os demais pontos apresentam valor médio de 4,49% (BRF4) e 5,09% (BRF5). Podemos observar que os sedimentos carregados pelo Riacho Fundo são relativamente ricos em TOC. Além da contribuição pela bacia, a quantidade de TOC nos sedimentos do BRF1 demonstra que a ETE contribui de maneira significativa na entrada de carbono no lago. Assim, os sedimentos de BRF4 e BRF5 tendo um valor médio de carbono intermediário (comparando a BRF3 e BRF1) pode-se concluir que a entrada de carbono pela ETE tem influência no resto do braço Riacho Fundo.

A baixa concentração de IC está dentro do esperado, em virtude das características geológicas da bacia, ou seja, ausência de carbonatos. A origem dessa pequena contribuição de carbono inorgânico foi interpretada como associado às atividades antrópicas, e mais especificamente pelos resíduos da construção civil ou calagem na agricultura.

Foi feita a correlação entre os dados obtidos de PF e TOC, com $R^2 = 0,94$ (Figura 35 e Figura 36) e média da razão $PF/TOC = 2,12$. Essa correlação evidencia a possibilidade de determinação da quantidade de matéria orgânica por ambas as técnicas. Devendo ser levado em consideração que na técnica de perda ao fogo há perda de outros sólidos voláteis. E que dependendo da temperatura utilizada na técnica de perda ao fogo (acima de 500°C) pode haver perda de água da estrutura cristalina dos minerais. Assim, para os cálculos da composição química da porcentagem das amostras sólidas foram utilizados os dados de perda ao fogo.

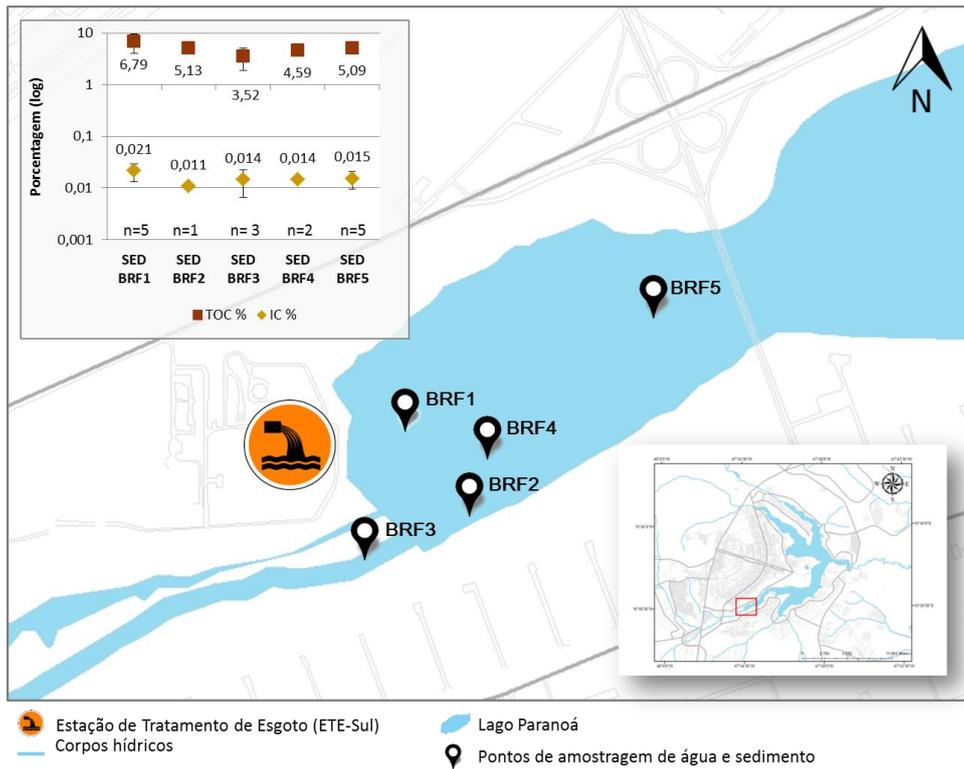


Figura 34 - Localização dos pontos amostrados com o gráfico apresentando a porcentagem de carbono orgânico e inorgânico nos sedimentos do braço Riacho Fundo, onde n - numero de amostras analisadas

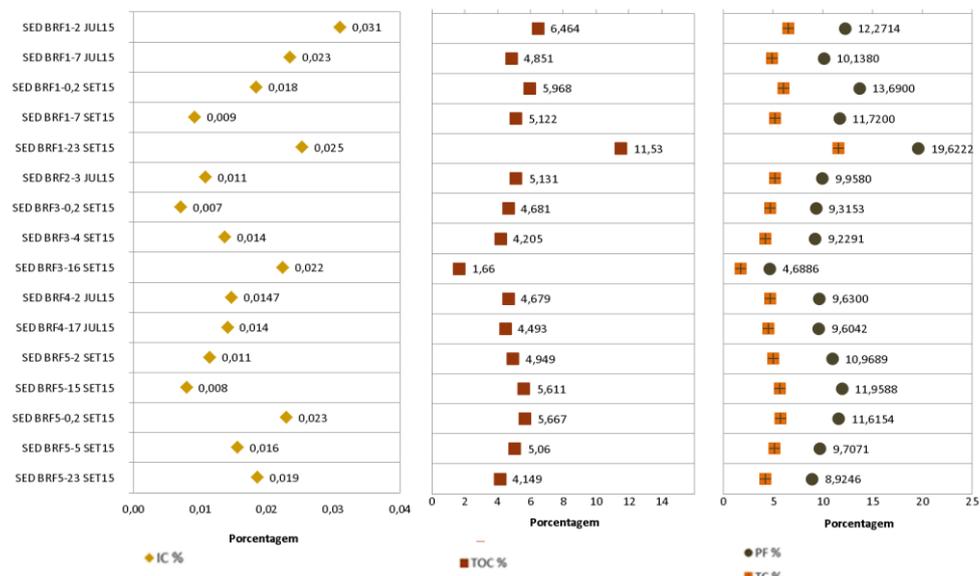


Figura 35 - Quantidade de carbono orgânico (TOC), inorgânico (IC), carbono total (TC) e perda ao fogo (PF) nas amostras de sedimento em porcentagem

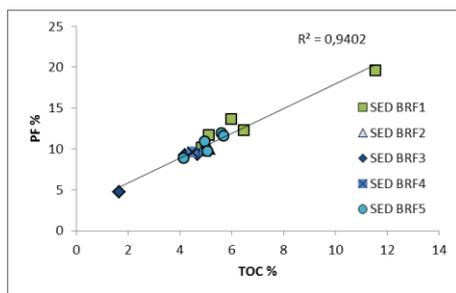


Figura 36 - Correlação PF x TOC nos sedimentos em porcentagem

6.1.5. Extrações Sequenciais

Para a extração sequencial foram selecionados os perfis de sedimentos dos pontos BRF1 e BRF4 de abril de 2015. Os perfis coletados tiveram profundidades de 54 e 20 cm, respectivamente. Os sedimentos foram extraídos dos tubos e dispostos sobre uma bandeja, os quais, a partir de uma análise visual, foram fatiados com o objetivo de melhor representar a variabilidade de cor e textura do material que refletem a variação do processo de deposição/decantação e diagênese pós-deposição. O ponto BRF1 apresentou uma maior homogeneidade com a profundidade e foi fatiado em quatro seções, com médias de intervalos de 5, 23, 40 e 52 cm; já o BRF4, embora tenha tido perfil menor apresentou maior variação visual e, portanto foi fatiado em seis seções, com médias de intervalo de 1, 3, 5, 8, 12 e 17 cm. Para as dez amostras obtidas foram feitas a extração total e extração sequencial para as fases trocável, reduzível, oxidável e residual (protocolo BCR). Para fins de comparação entre os pontos, serão considerados como “primeiros centímetros” a primeira amostra do ponto BRF1 e as quatro primeiras amostras do ponto BRF4 (Figura 37).

A concentração total de Mn apresenta um aumento com a profundidade para o ponto BRF1 e diminuição para o ponto BRF4. O Mn (Figura 37a) tem quase 60% associado com a fração trocável nos primeiros centímetros. Além, a fração oxidável representa uma média de 4% no BRF4 e 10% no BRF1 e sendo maior na parte mais profunda do BRF1. Há também em torno de 6% na fração reduzível associada ao óxido-hidróxido de Mn em ambos os pontos. Diferentemente, nos dois pontos a maior parte do Fe, quase 80%, esta associado a da fração residual (Figura 37b). Contudo, cerca de 4% do Fe é verificado na fração reduzível. Os resultados mostram que uma grande parte de Mn se encontra trocável e que apenas uma pequena fração associada aos oxi-hidróxidos

de Mn e Fe, entretanto é potencialmente importante na dinâmica de outros elementos que esta na forma de oxido-hidróxidos.

A concentração total de Zn aumenta com a profundidade para o ponto BRF1 e diminui para o ponto BRF4. Nos primeiros centímetros, uma fração do Zn se encontra trocável (Figura 37c) com cerca de 20% no BRF1 e 15% no BRF4. Ademais, na parte mais profunda do BRF1 o Zn chega a ter 45% nessa fração. Na fração reduzível, o Zn está em torno de 17% para os dois pontos. Em torno de 18% no ponto BRF1 e 21% no ponto BRF4 de Zn é associado à fração oxidável, mostrando mais uma vez forte afinidade de Zn com a matéria orgânica.

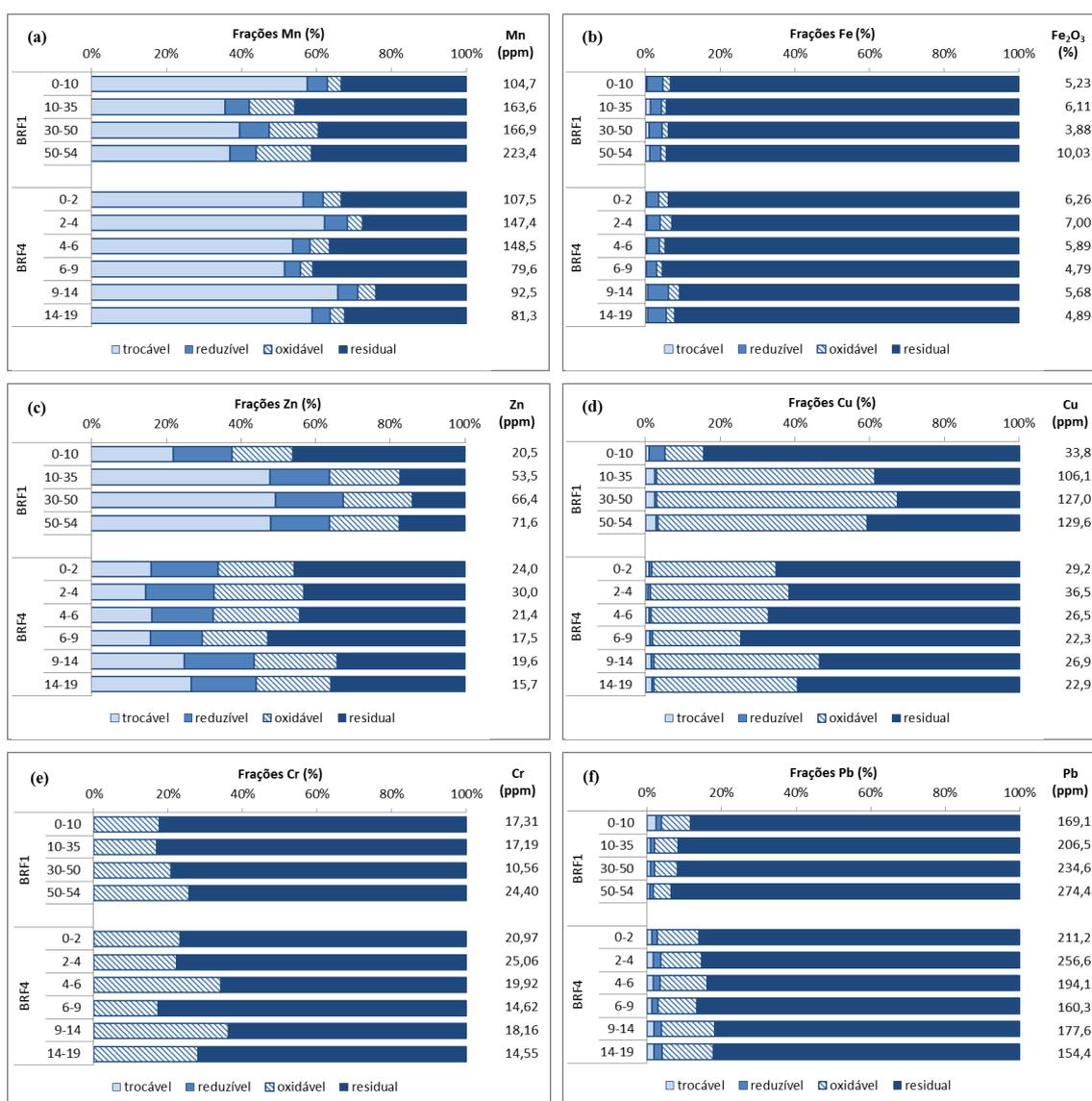


Figura 37 - Distribuição relativa da concentração total nas frações trocável, reduzível, oxidável e residual da extração sequencial nos perfis de sedimentos dos pontos BRF1 e BRF4

O Cu apresentou média de concentração mais elevada para o ponto BRF1 e menor para o ponto BRF4. O Cu (Figura 37d) apresenta também forte afinidade com compostos orgânicos com cerca de 60% na fração oxidável principalmente na parte mais profunda do ponto BRF1 e em torno de 35% no BRF4. Há uma pequena fração (cerca de 4%) na fração reduzível nos primeiros centímetros do ponto BRF1. O Cr foi apenas encontrado associado às frações oxidável e residual. Deve-se notar que cerca de 20% do Cr está associado à fração oxidável, mostrando mais uma vez que nos sedimento do Riacho Fundo essa forte afinidade de metais potencialmente tóxicos com o compartimento orgânico.

As concentrações de Pb nos sedimentos são maiores que dos outros metais analisados. A concentração total aumenta com a profundidade no ponto BRF1 e diminui relativamente no BRF4. O Pb tem cerca de 6% no ponto BRF1 e 12% no ponto BRF4 na fração oxidável e porcentagens bem menores nas frações trocável e reduzível.

Dessa forma, o Mn e Zn são os elementos com maior porcentagem na fração trocável e, portanto estão potencialmente móveis e disponíveis (Koumrouyan & Santana, 2008). O Mn pode ter como fonte o lançamento do esgoto tratado, já que a concentração foi maior para o ponto BRF1. Há uma quantidade de Mn e Fe na fração reduzível que corresponde aos oxi-hidróxidos de Fe e Mn. Uma fração significativa de metais tais como Zn, Cu e Pb está associada a esses oxi-hidróxidos. Além disso, uma parte importante de Cu, Cr, Zn, Pb e Mn está associado à fração oxidável. As quantidades da concentração total desses metais são maiores no ponto BRF1, especialmente Cu e Pb sugerindo mais uma vez um controle direto ou indireto pelos compostos orgânicos liberados pela ETE da dinâmica dos metais. O Pb pode ter proveniência antrópica em resíduos de gasolina, baterias, etc. Gioia et al. (2006) com traçagem isotópica mostrou que uma maior concentração de Pb nas frações lixiviável e residual no lago próximo às estações de tratamento de esgoto e Iate Club, também verificou proveniência de deposição atmosférica. Araújo (2012) cita em seu trabalho que o Zn também pode ter fonte de deposição atmosférica, entretanto ainda não há dados publicados sobre este assunto. Análises mais detalhadas dos efluentes permitiriam verificar se os efluentes da ETE representam um lançamento importante de metais no Riacho Fundo. Por fim, os resultados das extrações mostram que grande parte dos metais e elementos estão contidos na fração residual e assim dentro da matriz mineral de origem natural e com baixa mobilidade (Tessier & Campbell, 1987; Audry et al., 2006).

6.2. *Águas Superficiais*

Nesta seção serão descritos os resultados das análises feitas nas águas superficiais (AS) coletadas a 10 cm da superfície, bem como as águas de fundo (AF) obtidas no tubo de coleta de perfis 10 cm acima do sedimento entre abril de 2015 e junho de 2016. Os resultados serão apresentados e discutidos sobre os pontos BRF1, BRF3, BRF4, BRF5 e BRF7. Primeiramente serão apresentados os parâmetros físico-químicos: pH, alcalinidade (HCO_3^-), condutividade elétrica (CE), temperatura (T); como também os resultados de carbono orgânico particulado (COP), carbono orgânico dissolvido (COD), apenas para água superficial; e, posteriormente a composição química, água da coluna d'água (superficial e fundo).

6.2.1. *Parâmetros Físico-Químicos e Carbono*

No ponto BRF1, foram realizadas ao total cinco coletas de água superficial, sendo duas na estação chuvosa e três na estação seca. Considerando a variabilidade do sistema, o volume de dados não é suficiente para uma análise estatística adequada. Todavia, a partir da média e desvio padrão dos resultados de cada estação, foi possível demonstrar tendências entre as estações. A alcalinidade, CE e COD têm médias maiores no período da seca ($40,02 \text{ mg/L} \pm 8,03$; $321,33 \text{ } \mu\text{S/cm} \pm 19,09$ e $6,16 \text{ mg/L} \pm 1,56$, respectivamente). No período da chuva observou-se diminuição das médias da alcalinidade e CE ($18,79 \text{ mg/L} \pm 5,18$, $219,80 \text{ } \mu\text{S/cm} \pm 54,02$, respectivamente), sendo a diferença do COD ($5,52 \text{ mg/L} \pm 1,34$) quase inexpressivas. O COP apresentou comportamento inverso com menor concentração na estação seca ($10,56 \text{ mg/L} \pm 1,70$) e levemente maior no período chuvoso ($12,67 \text{ mg/L} \pm 1,65$). A temperatura aumentou quase 2° da estação seca para a chuvosa ($24,5$ e $26,3^\circ\text{C}$). O pH foi o parâmetro que menos apresentou variação ficando na faixa de 6,75 a 6,84 (Figura 38).

Na campanha realizada em junho de 2016, foi possível coletar uma amostra de água na frente da ETE-Sul no momento do lançamento do efluente (aproximadamente 200 metros do ponto BRF1). A tubulação de despejo fica abaixo do nível de água do lago e mesmo com o efluente diluído, foi possível observar nesta amostra maior concentração de COP, COD, CE e também de MES comparado com o ponto BRF1 (Figura 39).

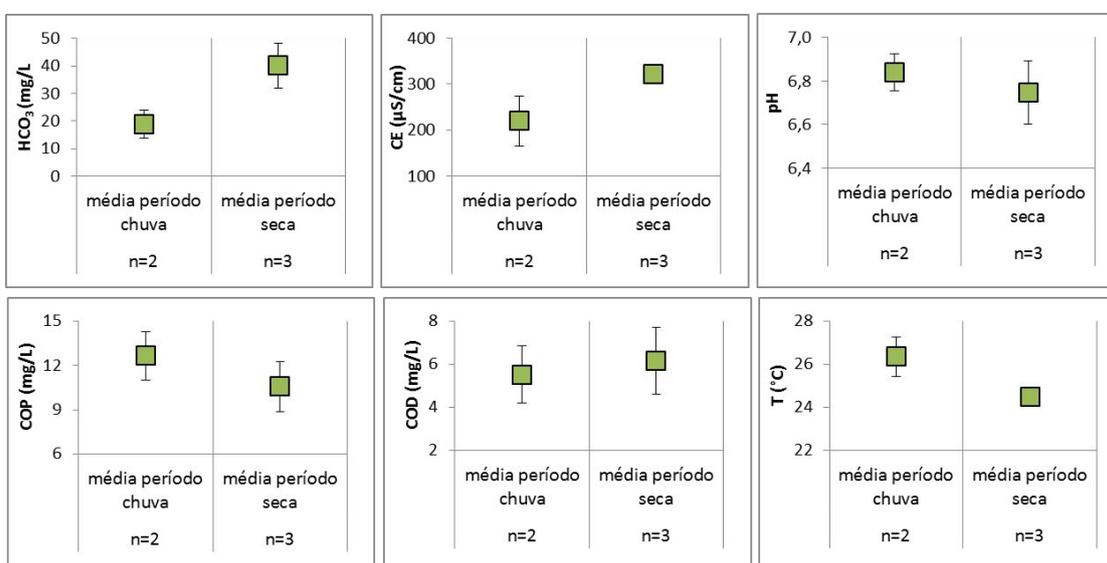
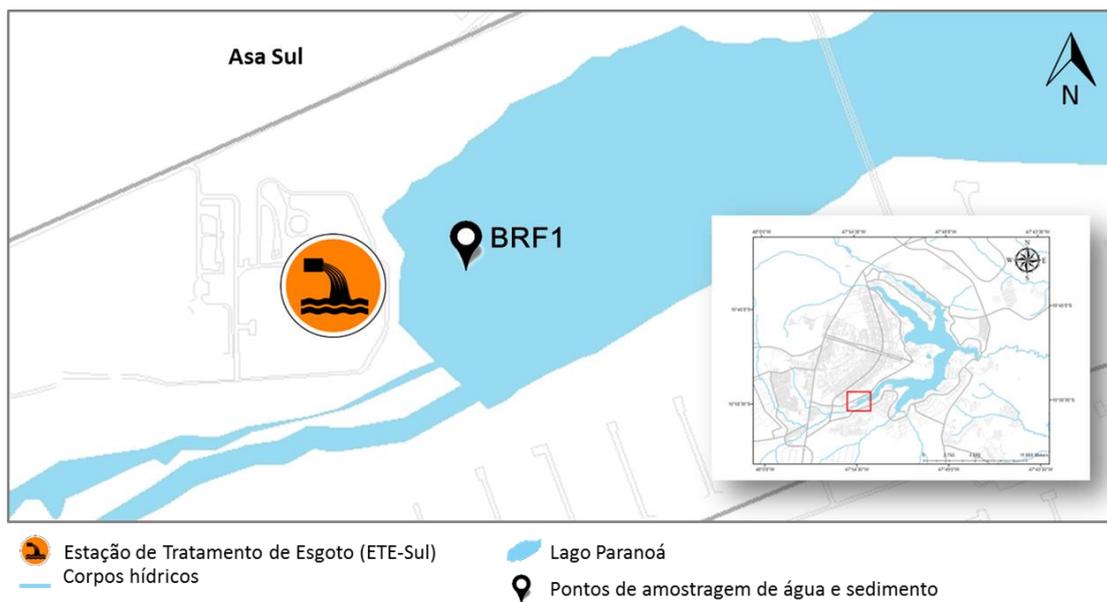


Figura 38 - Parâmetros físico-químicos das amostras de água no ponto BRF1 no período da chuva e da seca

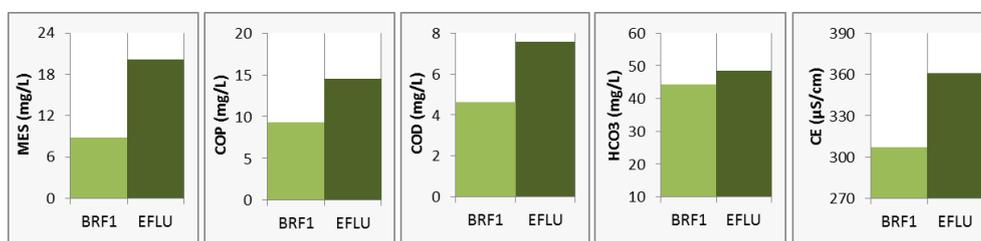


Figura 39 - Comparação de parâmetros físico-químicos da amostra de água do ponto BRF1 x efluente diluído despejado no lago no período da seca (jun/2016)

Com relação à comparação das amostras coletadas em fevereiro de 2016 (chuva) e em junho de 2016 (seca) nos pontos BRF1, BRF3, BRF4, BRF5 e BRF7 (Figura 40) foi possível observar a variação dos parâmetros de alcalinidade, condutividade elétrica, pH e carbono orgânico particulado em relação às fontes pontuais de influência antrópica. O ponto BRF1 nitidamente contribui para o aumento da alcalinidade e CE principalmente na estação seca (44,41 mg/L e 307,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Na estação chuvosa a CE deste ponto ainda mantém um valor mais elevado (181,60 $\mu\text{S}/\text{cm}$) comparado com os demais pontos (BRF3 = 90,90 $\mu\text{S}/\text{cm}$, BRF4 = 100,70 $\mu\text{S}/\text{cm}$, BRF5 = 114,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e BRF7 = 115,20 $\mu\text{S}/\text{cm}$), inclusive para os valores de CE da seca (BRF3 = 142,70 $\mu\text{S}/\text{cm}$, BRF4 = 117,40 $\mu\text{S}/\text{cm}$, BRF5 = 175,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e BRF7 = 151,60 $\mu\text{S}/\text{cm}$). O pH tem variação bem sutil e possui comportamento inverso à CE sendo levemente mais ácido no ponto BRF1.

O ponto BRF3 tem a maior concentração de COP que aumenta cerca de 20mg/L da estação seca para a chuvosa (14,40 mg/L para 35,00 mg/L). Nos pontos seguintes a variação é bem menor; aumenta levemente entre as estações seca e chuvosa nos pontos BRF1 (9,33 mg/L para 13,83 mg/L), BRF4 (15,12 mg/L para 18,05 mg/L) e BRF7 (4,00 mg/L para 7,00 mg/L) e diminui no ponto BRF5 (8,20 mg/L para 5,63 mg/L).

Nos dados da estação chuvosa é possível verificar que a concentração é maior nos pontos BRF5 e BRF7 (9,74 mg/L e 6,17mg/L) se comparados com os pontos BRF1, BRF3 e BRF4 (4,57 mg/L, 3,58 mg/L e 2,46 mg/L, respectivamente).

Devido aos altos valores de CE do ponto BRF1 comparados com os pontos BRF3, BRF4, BRF5 e BRF7, pode-se considerar que a ETE-Sul contribui para uma leve acidificação da água e lançamento dos elementos em solução. Esse efeito é intensificado na época da seca e fica mais concentrado próximo a área de descarte do efluente tratado, visto as concentrações dos demais pontos. No período da chuva ocorre diluição das águas do lago e o valor de alcalinidade diminui de maneira geral. A CE tem certa homogeneidade entre os pontos BRF3, BRF4, BRF5 e BRF7, inclusive na estação chuvosa.

O COP, na estação chuvosa, tem a principal contribuição proveniente do Riacho Fundo; o que sugere que como o MES seja devido ao aumento do escoamento superficial na unidade hidrográfica e conseqüente aumento da vazão do córrego, havendo assim maior entrada de carbono particulado no lago. A concentração diminui

gradativamente à medida que os pontos se afastam do exutório do Riacho Fundo, uma vez que com a distância da área fonte vai ocorrendo sedimentação no ambiente do lago.

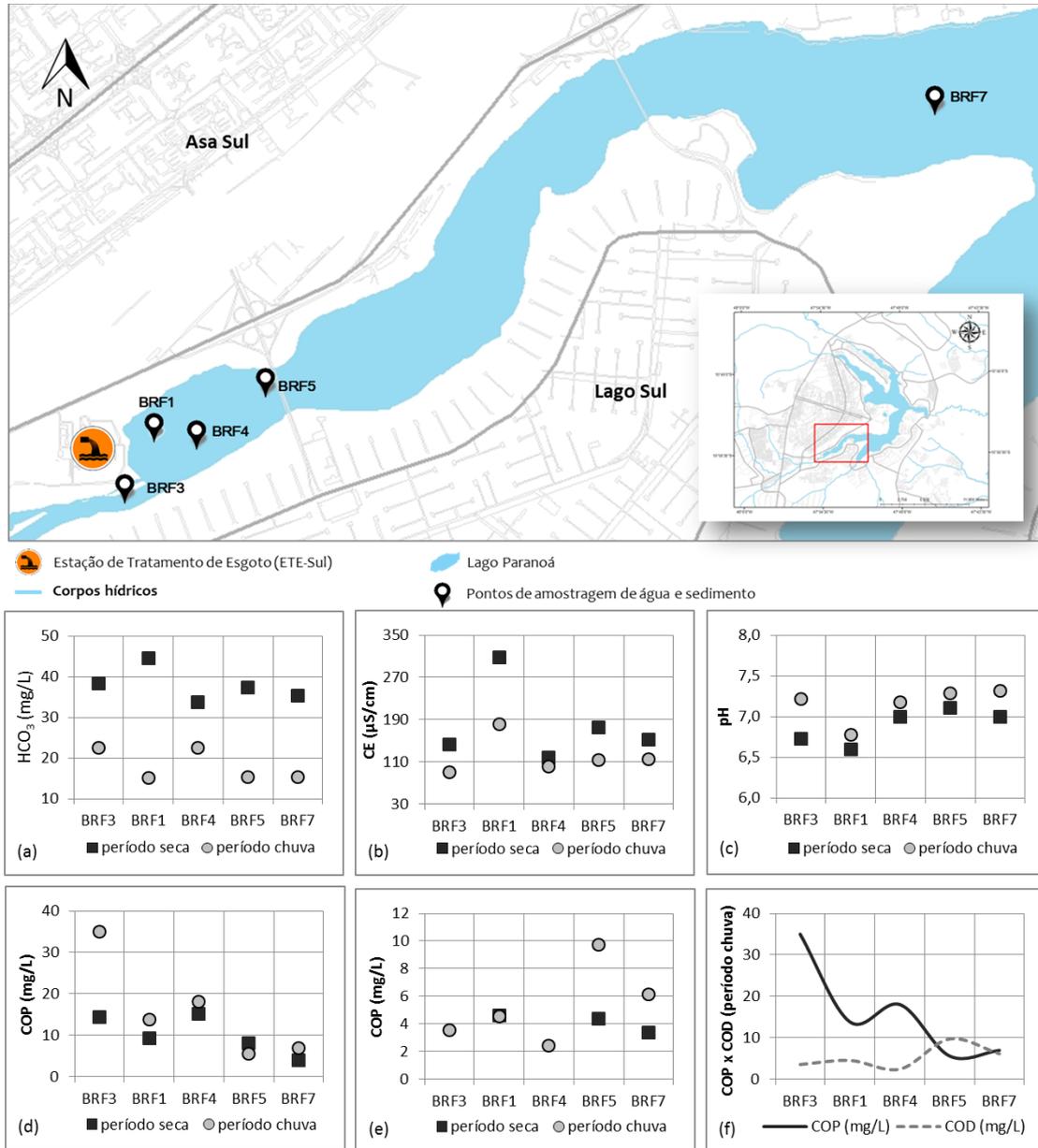


Figura 40 - Parâmetros físico-químicos e carbono (COP e COD) nas amostras de água superficial no braço Riacho Fundo no período da seca (jun/2016) e da chuva (fev/2016). Obs: Não há dados de COD o ponto BRF3 e BRF4 no período da seca

6.2.2. Composição Química

A composição química foi analisada para as amostras coletadas em fevereiro de 2016⁵ dos pontos BRF1, BRF3, BRF5 e BRF6 (Figura 41). Foi possível verificar que a concentração das águas superficiais (AS) e mais profundas (AF) de cada ponto é bem semelhantes, demonstrando que não há estratificação significativa na coluna d'água (Figura 42). Dessa forma, para as interpretações das concentrações foram utilizados os dados médios da coluna d'água (média da AS e AF). Os valores da concentração dos elementos químicos das águas superficiais e água de fundo são apresentados em detalhes na Tabela 11 (Apêndice 4).

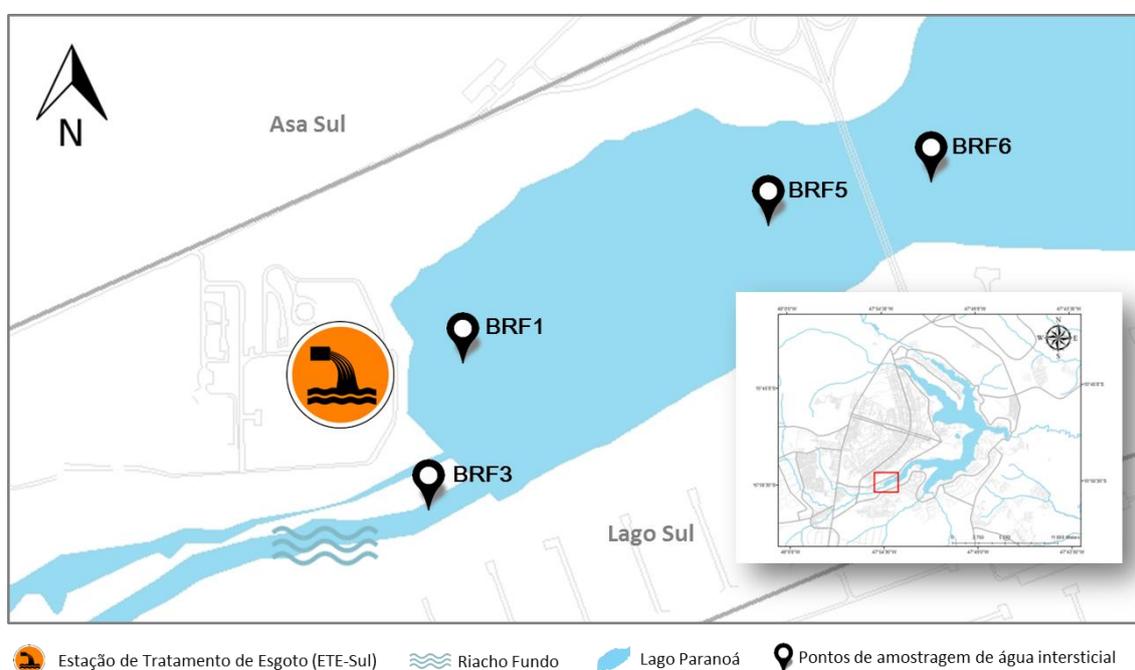


Figura 41 - Localização dos pontos de coleta de amostras da coluna d'água e águas intersticial

As concentrações dos elementos da coluna d'água nos pontos BRF3, BRF5 e BRF6 apresentam um comportamento muito parecido gerando uma assinatura particular

⁵ Após a análise do conjunto de dados obtidos das águas superficiais e águas intersticiais, optou-se por utilizar apenas os dados da última campanha visto que não foi observada variação temporal considerando as outras coletas e por esses últimos dados terem sido analisados dentro de um limite de detecção com maior confiabilidade (Tabela 11 e 12, apêndice 4).

e, portanto, foram comparados com as concentrações do ponto BRF1. Nesta comparação entre os pontos foi possível dividir os resultados nos grupo-A e grupo-B (Figura 42). No grupo-A, é possível observar que a concentração dos elementos nos pontos BRF1, BRF3, BRF5 e BRF6 (Ca = 13,48 mg/L \pm 3,03; Mg = 1,40 mg/L \pm 0,33; Sr = 51,5 μ g/L \pm 8,5; Ba = 10,8 μ g/L \pm 1,1; Fe = 0,24 mg/L \pm 0,39; Mn = 28,0 μ g/L \pm 16,7; Zn = 10,2 μ g/L \pm 3,5; Ni = 3,2 μ g/L \pm 1,2; Cu = 3,2 μ g/L 1,0; NO₃ = 5,5 μ g/L \pm 3,2) segue um comportamento parecido, com algumas exceções, como por exemplo, o Fe no ponto BRF6. No grupo-B é possível observar que as concentrações dos elementos (Na = 23,4 mg/L; K = 5,63 mg/L; Si = 2,89 mg/L; S = 9,60 mg/L; SO₄ = 34,0 μ g/L; P = 36,0 μ g/L; Cl = 18,0 μ g/L; F = 0,25 μ g/L; B = 12,8 μ g/L; Gd = 0,12 μ g/L; Li = 1,8 μ g/L; Al = 52,8 μ g/L; Pb = 7,9 μ g/L; Cr = 0,23 μ g/L; V 1,0 μ g/L e Mo = 0,25 μ g/L) na linha verde do ponto BRF1 estão acima dos demais pontos (Figura 42).

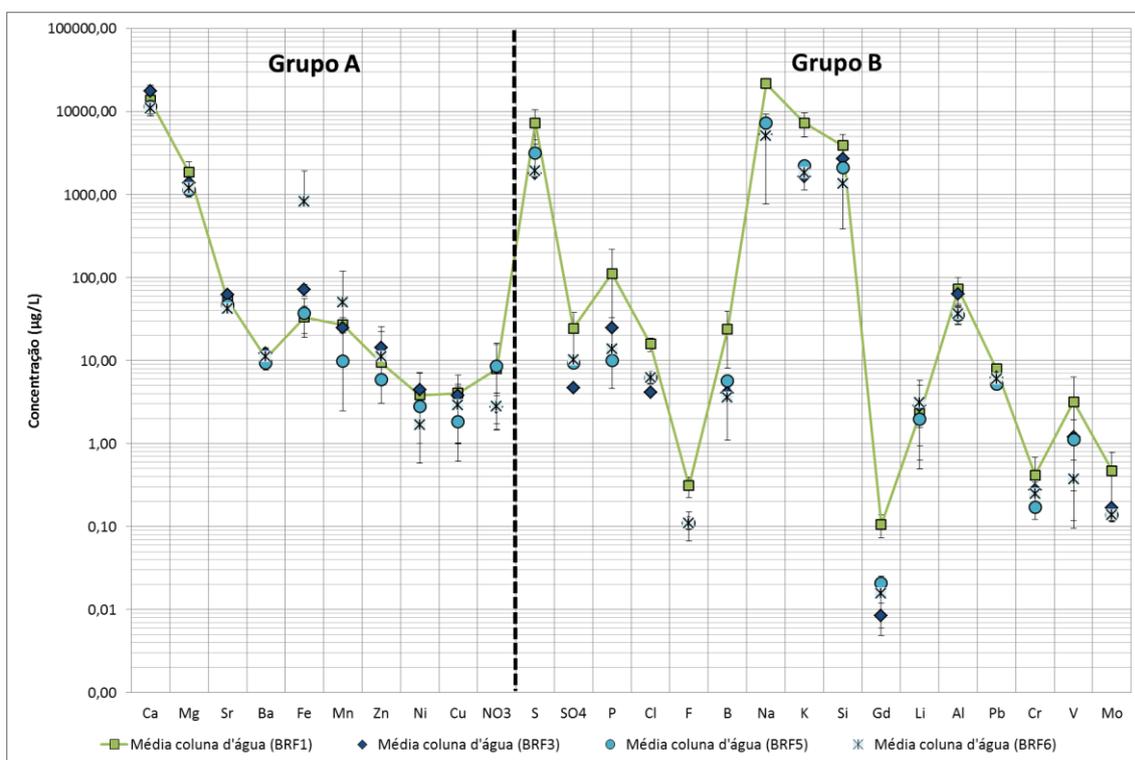


Figura 42 - Comparação das concentrações médias da coluna d'água entre o grupo-A e grupo-B

Os agrupamentos permitiram observar que alguns elementos apresentam maior concentração, como os que caracterizam a contribuição da ETE-Sul no ponto BRF1: nutrientes característicos de áreas de despejo de efluentes domésticos S, SO₄, P, Cl, F (Singh et al. 2005; Vallejuelo et al. 2014); o Na e K também são encontrados em efluentes domésticos e industriais (Singh, 2005); já o Gd é encontrado em efluentes

onde há o tratamento de águas residuárias provenientes de hospitais e fármacos (Kulaksiz & Bau, 2011; Tepe et al., 2014; Bau et al. 2016).

6.3. Águas Intersticiais

Nesta seção serão descritos os resultados obtidos para as águas intersticiais extraídas dos sedimentos superficiais (0-17 cm) para os pontos BRF1, BRF3, BRF5 e BRF6 na campanha de campo de fevereiro de 2016 - estação chuvosa. Serão apresentados e discutidos: os resultados da composição química - distribuição dos dados ao longo dos perfis, comparação entre os pontos e fluxos de elementos e nutrientes.

6.3.1. Composição Química

Da mesma forma que nas águas superficiais, foi possível observar uma tendência nas concentrações das águas intersticiais nos pontos BRF3, BRF5 e BRF6. Neste caso foram observados três agrupamentos que descrevem as principais características das águas intersticiais. O grupo-A contém os elementos Ca ($64,55 \text{ mg/L} \pm 16,77$), Mg ($7,62 \text{ mg/L} \pm 2,62$), Sr ($0,27 \text{ mg/L} \pm 0,06$), Ba ($77,89 \text{ } \mu\text{g/L} \pm 21,95$), Fe ($13,51 \text{ mg/L} \pm 6,08$), Mn ($0,68 \text{ mg/L} \pm 0,11$), Zn ($33,1 \text{ } \mu\text{g/L} \pm 6,8$), Ni ($9,4 \text{ } \mu\text{g/L} \pm 5,1$), Cu ($9,5 \text{ } \mu\text{g/L} \pm 2,6$) e NO_3 ($9,9 \text{ } \mu\text{g/L} \pm 9,4$) com as maiores concentrações médias dos pontos BRF3, BRF5 e BRF6, onde a linha azul indica a média destes três pontos. O grupo-B⁶ contém os elementos Na ($25,40 \text{ mg/L}$), K ($18,84 \text{ mg/L}$), Si ($7,37 \text{ mg/L}$), S ($5,59 \text{ mg/L}$), SO_4 ($3,56 \text{ } \mu\text{g/L}$), P ($2,24 \text{ mg/L}$), Cl ($19,0 \text{ } \mu\text{g/L}$), F ($0,3 \text{ } \mu\text{g/L}$), B ($52,7 \text{ } \mu\text{g/L}$) e Gd ($0,08 \text{ } \mu\text{g/L}$) que apresentam maiores concentrações no ponto BRF1 representado pela linha verde. E o grupo-C contém os elementos Li ($9,85 \text{ } \mu\text{g/L} \pm 2,78$), Al ($0,13 \text{ mg/L} \pm 0,01$), Pb ($41,6 \text{ } \mu\text{g/L} \pm 6,2$), Cr ($0,8 \text{ } \mu\text{g/L} \pm 0,1$), Mo ($0,9 \text{ } \mu\text{g/L} \pm 0,3$), V ($0,5 \text{ } \mu\text{g/L} \pm 0,1$) que têm concentrações semelhantes para todos os pontos (Figura 43).

⁶ Sem desvio padrão pois correspondem apenas as águas intersticiais do ponto BRF1

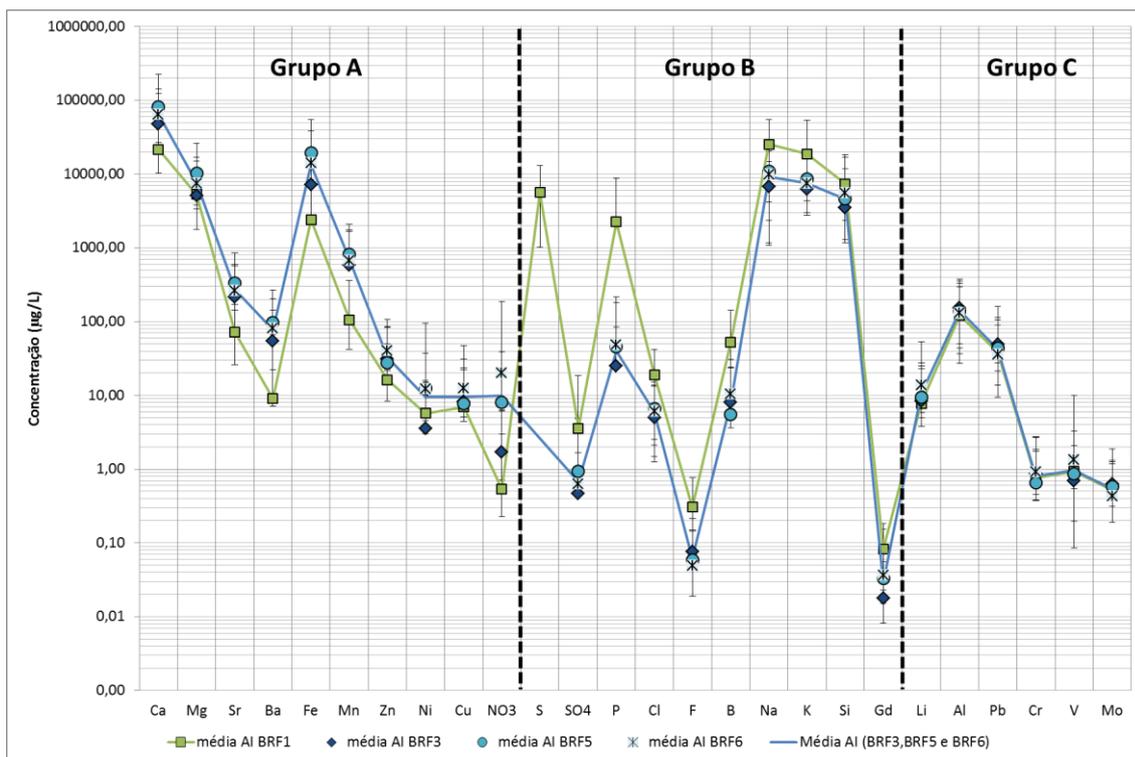


Figura 43 - Comparação das concentrações médias de água intersticial (AI) entre o grupo-A, grupo-B e grupo-C

A partir da análise dos agrupamentos das concentrações dos de elementos nos perfis (Figura 43) é possível distinguir prováveis processos e fontes dos principais elementos. Os elementos do grupo-A possuem água intersticial enriquecidas com metais Fe, Mn, Cu e Zn. Além de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , que apresentaram alta correlação ($R^2 > 0,91$), para os pontos BRF3, BRF5 e BRF6 (Figura 45). Isto indica que esses elementos estão fortemente associados e podem ser liberados conjuntamente pela dissolução de carbonato $[(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{CO}_3]$ seguindo a acidificação das águas durante a diagênese precoce (Wang & Cappellen, 1996). Na bacia hidrográfica, os carbonatos estão associados aos materiais de uso urbano e industrial (seção 6.1) e sugerem as diferentes fontes e distintos processos biogeoquímicos. Há uma concentração maior de Mg^{2+} se comparado com Ca^{2+} no BRF1 (Figura 45a). A ausência de correlação entre o Ca^{2+} , Mg^{2+} no ponto BRF1 indica que o Mg^{2+} ou parte dele não vem da dissolução de carbonatos, e devido ao fato de haver correlação entre o Mg^{2+} e K^+ no BRF1 pode-se sugerir que eles são liberados juntos possivelmente com matéria orgânica.

O grupo-B é enriquecido principalmente pelos elementos Na^+ , K^+ e Cl^- , que segundo Singh (2005) são encontrados em efluentes domésticos, sendo que o Mg^{2+} e K^+ tiveram boa correlação ($R^2 = 0,98$) para este grupamento (Figura 45g). Também tiveram destaque os elementos P, S (total), SO_4^{2-} e NO_3^- , nutrientes que provavelmente não foram removidos pelos processos de tratamento do esgoto. O Gd também aparece em maior quantidade nesse grupamento e será discutido na seção 6.3.2. Estes elementos não tem uma correspondência com o material geológico natural da Bacia (solos e rochas) reforçando a sua relação com outra fonte, ou seja, associado ao tratamento dos efluentes.

Portanto, a partir da análise dos grupos, foi possível observar que as concentrações das águas intersticiais têm influências relacionadas a diferentes processos da diagênese precoce e existe diferença de comportamento entre os dois grupos analisados. A natureza do sedimento com proporção maior de compostos orgânicos no grupo-B podem explicar as diferenças observadas. Os gradientes de concentração e assim os fluxos de elementos são, por consequência, diferentes entre os sedimentos na frente da ETE-Sul do restante do braço Riacho Fundo.

A análise mais detalhada de fluxo de elementos da água intersticial para coluna d'água foi feita a partir da análise dos gráficos dos perfis da profundidade (eixo y) *versus* concentração (eixo x), para os quatro pontos estudados. O formato dos gráficos fornece informações sobre variação de concentrações ao longo do perfil. Dessa forma, nos perfis com concentração menor na água superficial e maior nas águas intersticiais aumentando com a profundidade é considerado que há fluxo ascendente do elemento da água intersticial para a coluna d'água e inversamente quando a concentração é maior na coluna d'água e menor na água intersticial há fluxo descendente. Para alguns elementos houve muita variação da concentração ao longo do perfil de profundidade dificultando a interpretação. Portanto para estes elementos foi considerado que não há fluxo significativo ou não foi possível confirmar devido a alguma perturbação do sistema (Figura 44).

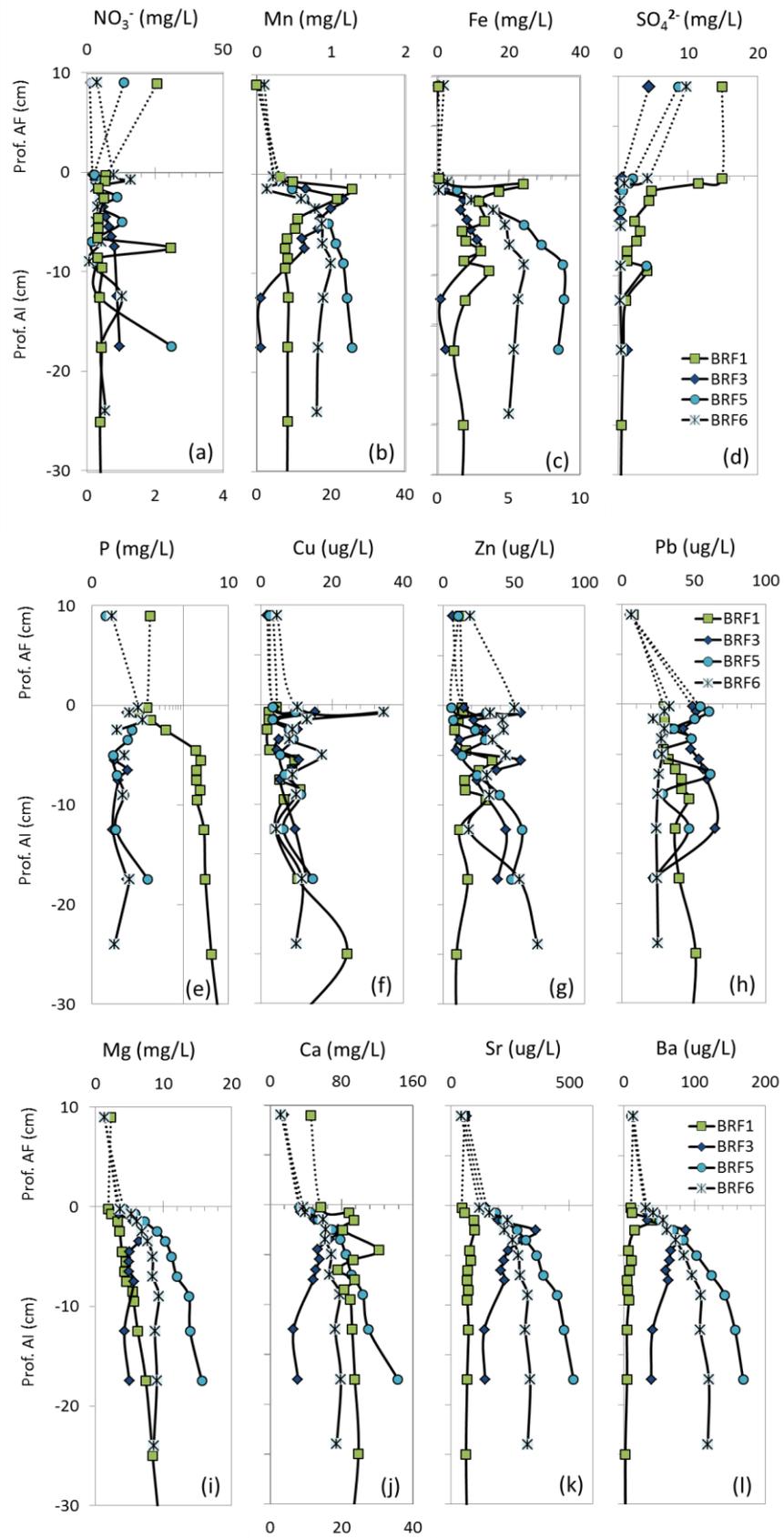


Figura 44 - Perfis verticais de concentração de Mn, Fe, Cu, Zn, Pb, Mg, Ca, Sr, Ba, NO_3^- , P, SO_4^{2-} na água intersticial (AI) e águas profundas (AF) dos pontos BRF1, BRF3, BRF5 e BRF6

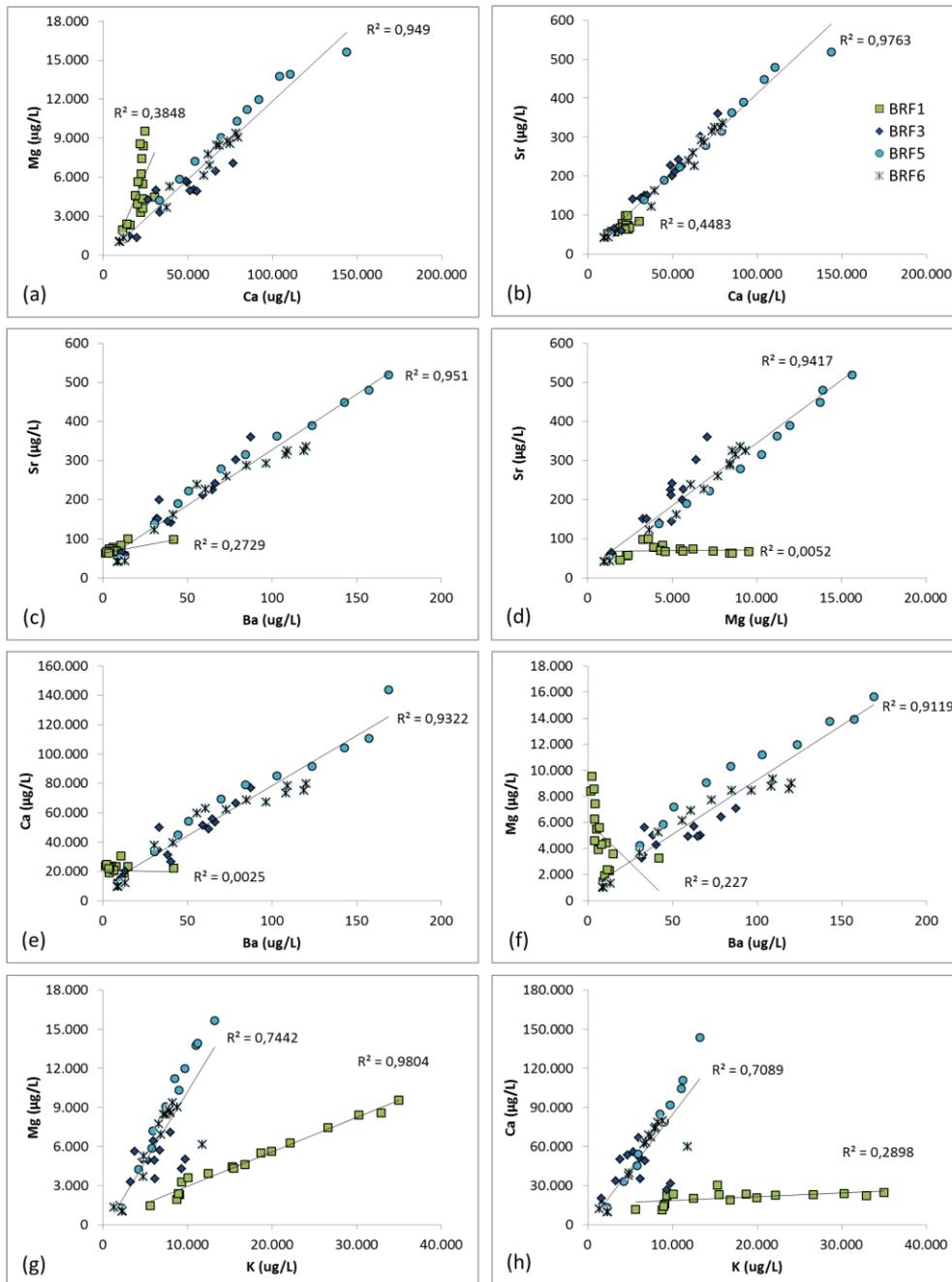


Figura 45 - Correlação entre os elementos K, Mg, Ca, Sr e Ba na água intersticial nos pontos BRF1, BRF3, BRF5 e BRF6

De uma maneira geral, as reações que ocorrem durante a diagênese precoce normalmente estão relacionadas a processos aeróbicos e anaeróbicos e seguem o modelo teórico proposto por [Froelich et al. \(1979\)](#).

Os nutrientes (S, SO_4 , P, Cl, F) e Na, K estão provavelmente mais relacionados à contribuição da ETE-Sul, uma vez que esses elementos podem ser relacionados ao despejo de efluente doméstico.

Nos perfis, especificamente dos pontos BRF5 e BRF6, é possível notar que as concentrações de NO_3 (e também de SO_4) das águas intersticiais estão menores que das águas superficiais. Assim, existe um gradiente de concentração entre a água superficial e intersticial demonstrando fluxo descendente desse nutriente, conforme esperado nesta etapa. A reação de desnitrificação (Figura 44a) promove o consumo de nitrato, onde a concentração na água de fundo é mais alta que na água intersticial, impondo um fluxo descendente desse nutriente para as águas intersticiais.

O aumento das concentrações de Mn e Fe próximo à superfície demonstra condição anóxica (Libes, 2009). Os gráficos de Mn e Fe (Figura 44b-c) apresentaram um excelente padrão para dissolução redutiva dos óxidos de Fe e Mn por microrganismos em condições anaeróbicas. Os perfis dos pontos BRF3, BRF5 e BRF6 descrevem nitidamente este processo, caracterizando a condição redutora do ambiente. A dissolução redutiva dos óxidos de Fe e Mn por microrganismos é realizada em condições anaeróbicas (após a desnitrificação), primeiramente ocorre redução de óxidos-hidróxidos de Mn, seguida pela redução de óxidos-hidróxidos de Fe.

Os perfis de Cu, Zn e Pb (Figura 44f-g-h) sugerem fluxo ascendente destes elementos, especialmente considerando os primeiros 5 cm, onde tem maior gradiente de concentração de Mn^{2+} e Fe^{2+} . Estes resultados sugerem que ocorreu co-liberação desses elementos durante a redução MnO_2 e de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A especiação dos Zn e Cu e mais especificamente a associação de uma parte desses elementos aos óxido-hidróxidos Fe e Mn e à fração orgânica, sugere que esses elementos são liberados durante a diagênese precoce que associa degradação da matéria orgânica e dissolução redutiva de óxidos.

O SO_4^{2-} (Figura 44d) apresenta fluxo descendente, com maior destaque para o perfil BRF1; a sua diminuição ao longo do perfil sugere o consumo desse nutriente pelas reações de diagênese precoce. Este processo está associado à redução dos sulfatos pelos microrganismos durante degradação da matéria orgânica como observado por Rigaud et al. (2013)

O Ca, Mg, Sr e Ba estão altamente correlacionados (Figura 45a-b-c-d-e-f), podemos assim associá-los à dissolução de carbonatos (provavelmente de origem antrópica). Entretanto, as correlações de Ca ou Mg com K sugerem que uma parte desses elementos, especialmente no ponto BRF1, estão associados à degradação da matéria orgânica. As concentrações de Ca, Mg, Sr e Ba sendo maiores nos pontos

BRF3, BRF5 e BRF6 mostram que nesses casos a maior parte desses elementos é associado à dissolução de carbonatos e uma parte menor à degradação da matéria orgânica. Inversamente no BRF1, a dissolução de carbonatos parece menos importante. Todavia, os perfis de Mg, Ca, Sr e Ba (Figura 44i-j-k-l) demonstraram fluxo ascendente desses elementos da água intersticial para a coluna d'água principalmente para os pontos BRF3, BRF5 e BRF6 e um fluxo um pouco menos definido no BRF1.

De maneira geral, os resultados obtidos a partir das águas intersticiais do ponto BRF1, mostram um perfil diferente com variações abruptas. Desta maneira, está mais difícil de relacionar os resultados obtidos com o modelo teórico de mineralização da matéria orgânica durante a diagênese precoce. Esta situação pode ser decorrente de perturbações durante a sedimentação desse ponto (variações nos aportes sedimentares ao longo do tempo devido ao lançamento da ETE) e/ou a menor e irregular compactação dos sedimentos nesse ponto. Além disso, de acordo com a especiação do sedimento do ponto BRF1, nesse ponto há quantidade maior de compostos orgânicos e menor de óxido-hidróxidos de Mn e Fe e variações significativas de especiação de elemento ao longo dos 50 primeiros centímetros.

Dessa forma, diferentes processos da diagênese precoce foram claramente evidenciados ao longo do perfil com consumo de O_2 , redução de NO_3^- , MnO_2 , $Fe(OH)_3$ e de SO_4^{2-} . Analisando o processo de diagênese precoce que acontece nos sedimentos recentes, podemos organizar o entendimento dessas concentrações da seguinte forma:

- (1) **oxidação da matéria orgânica** com consumo de O_2 (reação aeróbica). Esta reação conduz a consumo do oxigênio e assim a condições anóxicas. O início da degradação da matéria deve conduzir a liberação de uma parte dos elementos associados, nutrientes mas também metais como demonstrado pelas extrações sequenciais. Esta reação não é ilustrada neste trabalho, entretanto não haveria as reações seguintes se não houvesse essa primeira reação;
- (2) **desnitrificação**. O gradiente de concentração entre a água superficial e intersticial demonstra fluxo descendente desse nutriente, conforme esperado nesta etapa e consumo dos nitratos nos sedimentos;

(3) dissolução **redutiva dos oxido-hidróxidos de Mn e depois de Fe**, no qual alguns metais associados são liberados junto gerando gradiente de concentração e fluxos ascendentes;

(4) **redução de SO_4** onde é possível observar um gradiente de concentração da água intersticial e coluna d'água num fluxo ascendente associado ao consumo de sulfato.

(5) a **dissolução de carbonatos** não está destacada dentre as reações do modelo de diagênese precoce, entretanto pode ser aqui associada à acidificação das águas intersticiais devido à degradação da matéria orgânica. Esta é uma etapa importante nas análises de fluxos onde é possível observar um gradiente de concentração ascendente da água intersticial para a coluna d'água.

6.3.2. Elementos Terras Raras

Os valores de concentração obtidos para os elementos terras raras (ETR) nas águas superficiais estão na mesma faixa de concentrações que observadas por [Merschel et al., \(2015\)](#). Na análise dos ETR podemos notar uma anomalia positiva de Gd nas águas superficiais, especialmente no ponto BRF1 e em importância menor em BRF5 e BRF6 (Figura 46). De acordo com estes resultados pode-se considerar que a anomalia do Gd no ponto BRF1 ocorre devido à entrada do efluente despejado pela ETE-Sul, uma vez que, esse elemento é encontrado em resíduos derivados de esgoto e lixo hospitalar e que a ETE-Sul processa o esgoto hospitalar da parte Sul de Brasília. A concentração e a anomalia sendo maior no ponto BRF1 confirma a fonte antrópica desse elemento.

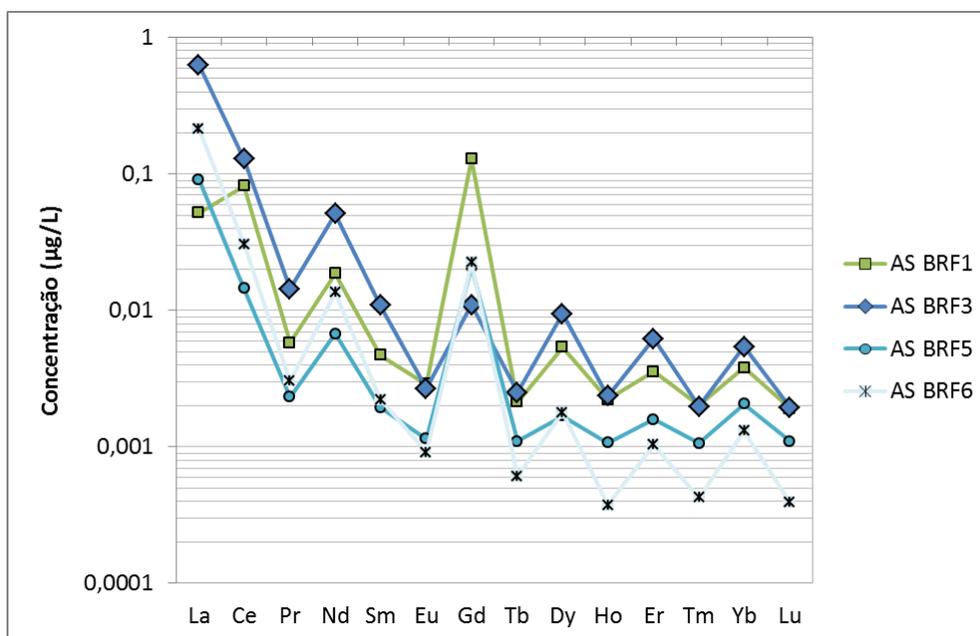


Figura 46 - Concentração dos ETR em µg/L nas águas superficiais (AS) nos pontos BRF1, BRF3, BRF5 e BRF6

A mais, neste trabalho foram analisadas as concentrações nas águas intersticiais onde foi possível verificar que a concentração na água superficial é superior à das águas intersticiais no ponto BRF1. Nos pontos BRF5 e BRF6 as concentrações de Gd são consideravelmente menores que no ponto BRF1, todavia ainda é possível observar uma pequena anomalia. Além disso, pode-se notar que a concentração nas águas intersticiais são maiores que nas águas superficiais nesses dois pontos e inversamente no ponto BRF1. De fato, no ponto BRF1, a concentração de Gd (e dos outras ETR) na água superficial é mais alta que nas águas intersticiais (AS = 0,130 µg/L e média AI = 0,082 µg/L). Inversamente, nos demais pontos a concentração da água superficial de Gd (e dos

outras ETR) é mais baixa que nas águas intersticiais BRF3 (AS = 0,011 µg/L e média AI = 0,019 µg/L), BRF5 (AS = 0,020 µg/L e média AI = 0,032 µg/L) e BRF6 (AS = 0,022 µg/L e média AI = 0,036 µg/L). Estes resultados mostram que a principal fonte de Gd nessa área é a ETE-Sul. Além disso, eles sugerem que a dinâmica do Gd é diferente na frente da ETE-Sul e nos pontos a jusante. De fato, abaixo da ETE-Sul, um pouco de Gd parece ser liberado pelos processos de diagênese precoce dos sedimentos (Figura 47).

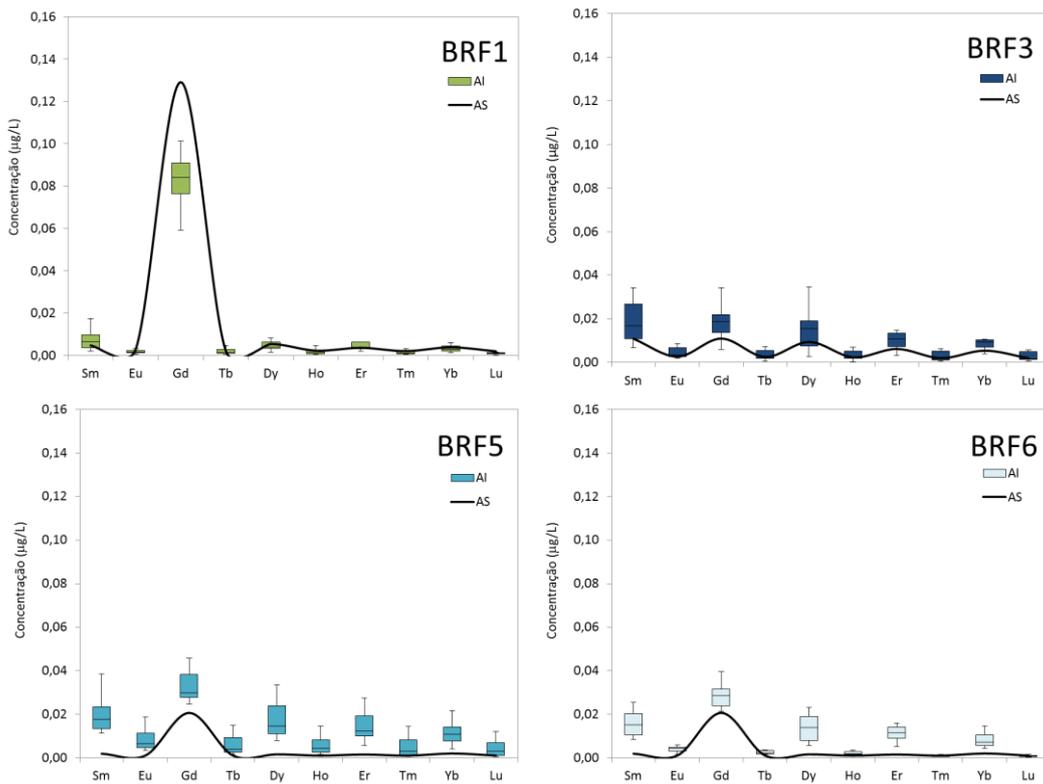


Figura 47 - Composição de elementos terras raras na água superficial (AS) e distribuição da composição das concentrações no perfil de água intersticial (AI) nos pontos BRF1, BRF3, BRF5 e BRF6

7. CONCLUSÃO

Este estudo dos processos na interface sedimento-água no braço Riacho Fundo do Lago Paranoá demonstrou e confirmou por meio de dados geoquímicos e mineralógicos as fontes dos elementos que compõem os sedimentos, bem como origem dos fluxos e mobilidade dos principais poluentes no *continuum* sedimento-coluna d'água.

Nesse sentido foi possível distinguir alterações provenientes da unidade hidrográfica Riacho Fundo, da ETE e dos sedimentos com contribuições de elementos e poluentes distintos:

- O **Riacho Fundo** atua como principal contribuinte de MES e COP, principalmente durante a estação chuvosa. Foi observado que a quantidade de MES e COP diminuem gradativamente quando se distancia do exutório, contudo ainda mantém a maior carga de MES quando comparado com outros braços do lago. Os sedimentos são ricos principalmente em SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . A boa correlação entre Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} demonstra que grande parte desses elementos estão associados a carbonatos de origem antrópica (calagem, materiais de construção). O Riacho Fundo também é fonte de elementos dissolvidos nas águas superficiais, com concentrações maiores de Fe e Zn, comparados com os provenientes da ETE-Sul. Nas águas intersticiais, os elementos mais representativos com relação à mobilização e fluxos dos sedimentos para a coluna d'água são P, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} . As reações de diagênese precoce e principalmente (1) desnitrificação (2) dissolução redutiva dos óxidos de Mn e Fe e liberação dos metais associados, (3) redução de SO_4^{2-} e (4) acidificação das águas e por consequência dissolução de carbonato aparecem como responsáveis pelos fluxos de elementos dos sedimentos no braço Riacho Fundo. Como a unidade hidrográfica que circunda esse corpo hídrico é bastante urbanizada e com muitas áreas agrícolas, pode-se considerar que a proveniência desses elementos esteja associada às atividades humanas, aos materiais de uso urbano e aos fertilizantes utilizados nas áreas agrícolas.
- A **ETE-Sul** atua como principal contribuinte de nutrientes e matéria orgânica dissolvida (COD) nos sedimentos e água superficial. Nos sedimentos foi verificada associação de metais (Cr, Mn, Cu, Zn, Pb) com o carbono orgânico total (TOC), que pode contribuir para a mobilidade desses durante a degradação da matéria orgânica.

Comparando com as águas provenientes do braço Riacho Fundo, as águas superficiais na frente da ETE são enriquecidas em Na, K, NO_3^- , Cl^- , P, S, SO_4^{2-} , Mn, Pb, Cu, V e Gd. E especificamente para o Gd, há um claro enriquecimento quando comparado aos outros ETRs mostrando-se como um bom traçador de produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal e aditivos alimentares (Kulaksız & Bau, 2011; Merschel et al., 2015;). O efluente da ETE-Sul influencia consideravelmente as águas do lago principalmente na estação seca que a diluição da água é menor. Nas águas intersticiais, destacaram-se os fluxos dos elementos Mn, Fe, P e SO_4^{2-} .

De maneira geral, nas águas intersticiais foram encontradas concentrações maiores de elementos comparando com a coluna d'água. Durante a diagênese precoce, reações tais como oxidação da matéria orgânica, desnitrificação, dissolução reductiva dos óxido-hidróxidos de Mn e Fe, dissolução de carbonatos contribuíram para liberação significativas de alguns nutrientes e metais (P, Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Cr, Gd) para a coluna d'água. Os gradientes de concentrações entre águas intersticiais e coluna d'água devem provocar fluxos por difusão destes elementos dos sedimentos para água do lago. Estes resultados sugerem um papel significativo dos sedimentos nos ciclos dos elementos da bacia.

Os estudos mineralógicos dos sedimentos corroboraram com os resultados obtidos por Maia et al. (2006) com o quartzo, caulinita, illita e gibbsita como constituintes principais. As médias da composição química dos sedimentos obtidas no braço Riacho Fundo neste trabalho estão acima do *background* determinado por Moreira & Boaventura (2003) para os elementos Zn, Ni, Cr, Cu e Sr na mesma região, o Cu e Zn também foram mais altos que os encontrados por Araújo (2012) e Maia et al., (2005). As extrações sequenciais mostram que uma parte importante dos metais está associado à fração residual e assim pouco disponível ao meio aquoso. Porém, elas demonstram também uma fração significativa de metais associados tanto à fração trocável, oxidável ou reduzível. Assim, estes resultados das concentrações de nutrientes N, P, S e metais como Fe e Mn das águas intersticiais podem apresentar um risco de mobilidade dos metais associados a estas frações. De fato, devido à diagênese precoce com degradação da matéria orgânica e das condições anóxicas encontradas nos sedimentos no braço Riacho Fundo, uma parte desses metais parece ser lentamente liberado para as águas e devem contribuir no balanço biogeoquímico geral do lago.

Na região da ponte Costa e Silva (BRF5) no lago, espacialmente considerado como zona de mistura das contribuições, a carga poluidora das águas superficiais é consideravelmente baixa, provavelmente diluída desses elementos. A análise dos pontos ainda mais distantes do exutório do Riacho Fundo e da ETE-Sul (BRF6 e BRF7) apresentaram valores ainda mais baixos, ratificando que os efeitos da poluição na água superficial ficam principalmente nas regiões próximas à fonte geradora de elementos e nutrientes. Isso sugere um processo de diluição e/ou um processo de complexação e decantação na região devido à perda de velocidade do material nas águas do lago.

Do ponto de vista científico, este estudo permitiu rastrear as fontes de elementos de maneira mais precisa, caracterizando e quantificando-os de modo mais adequado por meio da extração sequencial, estudo das águas superficiais e intersticiais de sedimento permitindo identificar os processos biogeoquímicos envolvidos no *continuum* sedimento-água do braço Riacho Fundo e obter resultados inéditos sobre o papel dos sedimentos no ciclo dos elementos do lago. Os resultados obtidos são importantes no entendimento da dinâmica biogeoquímica de elementos potencialmente poluidores e suas fontes, e devem contribuir na gestão da bacia hidrográfica e mais particularmente na gestão do problema de eutrofização das águas, nas discussões sobre possível desassoreamento e a suas consequências sobre a dinâmica biogeoquímica do lago.

Em síntese, faz-se necessário um olhar mais detalhado do processo de especiação dos metais no sedimento, alterações do ciclo do carbono e outros, fluxos de nutrientes e metais do sedimento para coluna d'água para uma melhor compreensão da dinâmica do lago, em especial nos braços do lago. Deste modo, recomenda-se que este tipo de estudo seja ampliado para as outras regiões do Lago Paranoá.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADASA - Agência Reguladora de Águas, Energia e Saneamento do Distrito Federal. (2011). Plano de Gerenciamento Integrado de Recursos Hídricos do Distrito Federal (PGIRH/DF) Revisado e Atualizado.
- ANGELINI, R., BINI, L.M., STARLING, F. L. R. M. (2008). “Efeitos de diferentes intervenções no processo de eutrofização do lago Paranoá (Brasília-DF)” - *Oecologia Brasiliensis*, 2008 12(3):564-571.
- ARAÚJO, F. D. (2012). “Isótopos de Cu e Zn: Metodologia e Aplicação como Traçadores de Fontes e Processos Biogeoquímicos na Bacia do Lago Paranoá-DF”. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.
- AUDRY, S., BLANC, G., SCHAFFER, J. (2006). “Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage”. *Science of the Total Environment* 363 216– 236.
- BATISTA, M. J., ABREU, M. M., LOCUTURA, J., DE OLIVEIRA, D., MATOS, J. X., SILVA, C., BEL-LAN, A., MARTINS, L. (2012). “Evaluation of trace elements mobility from soils to sediments between the Iberian Pyrite Belt and the Atlantic Ocean”. *Journal of Geochemical Exploration* 123 (2012) 61–68.
- BAU, M., KNAPPE, A., DULSKI, P. (2006). “Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States”. *Chemie der Erde* 66 (2006) 143–152
- BERNER, R. A. (1980). “*Early diagenesis: A theoretical approach*. Princeton University Press”. 241p. ISSN 1931-0935.
- BROWN, G. E., and CALAS, G. (2011). “*Environmental Mineralogy – Understanding Element Behavior in Ecosystems*”. *Comptes Rendus Geoscience* 343 (2-3). *Academie des sciences*: 90–112. doi:10.1016/j.crte.2010.12.005.
- CAESB – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal. (2017a). Projeto do Sistema de Abastecimento de Água com captação no Lago Paranoá. Disponível em: <https://www.caesb.df.gov.br/component/content/article/11-portal/caesb-ambiental/296-projeto-do-sistema-de-abastecimento-de-agua-com-captacao-no-lago-paranoa.html>. Acesso em 12 de jan. de 2017.
- CAESB – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal. (2017b). Estações de Tratamento de Esgoto. Disponível em: <http://atlascaesb.maps.arcgis.com/apps/MapJournal/index.html?appid=9babae05a8a1444180cdf3df83f67fb7>. Acesso em: 21 de jan. de 2017.
- CAMPOS, J. E. G. (2004) “Hidrogeologia do Distrito Federal: Bases para a Gestão dos Recursos Hídricos Subterrâneos”. *Revista Brasileira de Geociências*. 34(1):41-48.
- CAMPOS, J. E. G, DARDENNE, M. A., FREITAS-SILVA, F. H., MARTINS-FERREIRA, M. A. C. (2013). “Geologia do Grupo Paranoá na porção externa da Faixa Brasília”. *Braz. J. Geol., São Paulo*, 43(3): 461-476, parte I, p. 86.

- CHOROVER, J., KRETZSCHMAR, R., GARICA-PICHEL, F., and SPARKS, D. L. (2007). “*Soil Biogeochemical Processes within the Critical Zone*”. *Elements* 3 (5): 321–26. doi:10.2113/gselements.3.5.321.
- CODEPLAN. (1994). “*Mapa do Distrito Federal e Mapa das Unidades Hidrográficas do DF*”. Companhia de Desenvolvimento e Planejamento, Brasília, DF.
- CODEPLAN - Companhia de Desenvolvimento e Planejamento do Distrito Federal. Anuário Estatístico do Distrito Federal. Disponível em: <http://www.codeplan.df.gov.br/areas-tematicas/anuario-estatistico-do-df.html>. Acesso em: 12 de jan. de 2016.
- COSTA, A. C. S., ALMEIDA, V. DE C., LENZI, E., NOZAKI, J. (2002). “*Determinação de Cobre, Alumínio e Ferro em Solos Derivados do Basalto Através de Extrações Sequenciais*”. *Química Nova*, Vol. 25, No. 4, 548-552.
- DIAS, R. Z. E BAPTISTA, G. M. M. (2015). “*Wetland nutrient retention and multitemporal growth – Case study of Riacho Fundo’s Wetland*”. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 2015, 27(3), 254-264.
- ECHEVERRIA, R.M. (2007). “*Avaliação de impactos ambientais nos tributários do Lago Paranoá, Brasília-DF*”. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – (1978). “*Levantamento e Reconhecimento de Solos do Distrito Federal*”. Rio de Janeiro, EMBRAPA/Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Boletim Técnico, 53).
- FELIZOLA, E. R., LAGO, F. P. L. S., GALVÃO, W. S. (2001). “*Avaliação da Dinâmica da Paisagem no Distrito Federal. Projeto da Reserva da Biosfera Cerrado – Fase I*”. *Anais do X Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, Foz do Iguaçu: INPE, 2001. P. 1593 – 1600.
- FRANZ, C., F. MAKESCHIN, H. WEIß, and C. LORZ. (2013). “*Geochemical Signature and Properties of Sediment Sources and Alluvial Sediments within the Lago Paranoá Catchment, Brasilia DF: A Study on Anthropogenic Intro- Duced Chemical Elements in an Urban River Basin*”. *Science of The Total Environment* 452-453 (January). Elsevier B.V.: 411–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.056>.
- FRANZ, C., ABBT-BRAUN, G., LORZ, C., ROIG, H. L., MAKESCHIN, F. (2014a). “*Assessment and evaluation of metal contents in sediment and water samples within an urban watershed: an analysis of anthropogenic impacts on sediment and water quality in Central Brazil*”. *Environ Earth Sci* (2014) 72:4873–4890 DOI 10.1007/s12665-014-3454-8
- FRANZ, C., F. MAKESCHIN, H. WEIß, and C. LORZ.. (2014b). “*Sediments in Urban River Basins: Identification of Sediment Sources within the Lago Paranoá Catchment, Brasilia DF, Brazil – Using the Fingerprint Approach*”. *Science of The Total Environment* 466-467. Elsevier B.V.: 513–23. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.056.

- FROELICH, P.N., KLINKHAMMER, G.P., BENDER, M.L., LUEDTKE, N.A., HEATH, G.R., CULLEN, D., DAUPHIN, P., HAMMOND, D., HARTMAN, B., MAYNARD, V. (1979). “*Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis*”. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1075–1090.
- GARDOLINSKI, P. C. F. C., PACKER, A. P., ALMEIDA, C. R., GINÉ, M. F. (2002). “*Determination of Cd, Pb, Zn and Cu in Sediment Compartments by Sequential Extraction and Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ID-ICP-MS)*”. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 13, No. 3, 375–381.
- GARNIER, J., QUANTIN, C., GUIMARÃES, E. M., GARG, V. K., E. S. MARTINS, AND BECQUER, T. (2009). “*Understanding the Genesis of Ultramafic Soils and Catena Dynamics in Niquelândia, Brazil.*” *Geoderma* 151 (3-4). Elsevier B.V.: 204–14. doi:10.1016/j.geoderma.2009.04.020.
- GIOIA, S.M.C.L. et al. (2006). “*Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília–central Brazil*”. *Science of the Total Environment* 356 125–142.
- GONÇALVES, T.D. (2007). “*Geoprocessamento como ferramenta para a gestão dos recursos hídricos subterrâneos na região do Distrito Federal*”. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília/Instituto de Geociências. Brasília, Brasil. 225 p.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (1971). Sinopse Preliminar do Censo Demográfico – VIII Recenseamento Geral 1970. Disponível em: http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/311/cd_1970_sinopse_preliminar_df.pdf. Acesso em 12 de jan. de 2016
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2016). Estimativas populacionais para os municípios e para as Unidades da Federação brasileiros em 01.07.2016. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2016/estimativa_do_u.shtm. Acesso em 12 de jan. de 2017.
- KABATA-PENDIAS, A. (2004). “*Soil-plant transfer of trace elements - An environmental issue*”. *Geoderma* 122, 143–149.
- KARTAL, S., AYDIN, Z., TOKALIOGLU, S. (2006). “*Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data*”. *Journal of Hazardous Materials* 132 (2006) 80–89.
- KOUMROUYAN, A., SANTANA, G. P. (2008) “*Química de elementos-traço nos sedimentos do Lago do Parú (Manacapuru - Amazonas), sob influência do pulso de inundação do baixo Rio Solimões*”. *Acta Amazonica*, vol. 38(3): 491 – 502.
- KULAKSIZ, S. & Bau, M. (2011). “*Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities*”. *Applied Geochemistry* 26 (2011) 1877–1885 Contents

- LIBES, S. M. 2009. *Introduction to Marine Biogeochemistry*. 2nd edition, Academic Press, Oxford, 909p.
- LU, X., ZHANG, Y., LIU, H., XING, M., SHAO, X., ZHAO, F., LI, X., LIU, Q., YU, D., YUAN, X., YUAN, M. (2014). “*Influence of Early Diagenesis on the Vertical Distribution of Metal Forms in Sediments of Bohai Bay, China*”. *Marine Pollution Bulletin* 88 (1-2). Elsevier Ltd: 155–61. doi:10.1016/j.marpolbul.2014.09.011.
- LYLE, M., HEATH, G. R. and ROBBINS, J. M. (1984). “*Transport and release of transition elements during early diagenesis: Sequential leaching of sediments from MANOP Sites M and H. Part I. pH 5 acetic acid leach.*” *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 45. pp. 1705-1715.
- LYONS, W. B. & HARMON, R. S. (2012). “*Why urban geochemistry?*”. *Elements*, vol.. 8, PP. 417–422.
- MAIA, P. D., GUIMARÃES, E. M., MOREIRA, R. C. A., BOAVENTURA, G. R. (2005). “*Estudo mineralógico dos sedimentos do fundo do lago Paranoá-DF-Brasil*”. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 35, n. 4, p. 535-541.
- MAIA, P. D, BOAVENTURA, G. R, PIRES, A. C. B. (2006). “*Distribuição Espacial de elementos traços em sedimentos do Lago Paranoá-DF, Brasil*”. *Geochimica*, 20(2), 158-174.
- MAR DA COSTA, N. Y. et al. (2016). “*Biogeochemical mechanisms controlling trophic state and micropollutant concentrations in a tropical artificial lake*”. *Environ Earth Sci* 75:854 DOI 10.1007/s12665-016-5629-y.
- MASON, R. P. (2013). “*Trace metals in aquatic systems*”. Willey-Blackwell, Oxford. ISBN 978-1-4051-6048-3.
- MCLAUGHLIN, M. J. (2001). “*Bioavailability of metals to terrestrial plants. In: Allen, H.E. (Ed.), Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems. Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes and Plants*”. SETACPress, Pensacola, FL, pp. 39-68.
- MENEZES, P. H. B. J. (2010). “*Avaliação do Efeito das Ações Antrópicas no Processo de Escoamento Superficial e Assoreamento na Bacia do Lago Paranoá*”. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências. 133p.
- MENEZES, P. H. B. J., ROIG, H. L., ALMEIDA, T., SOARES NETO, G. B., BAKKER, F. (2012) . “*Análise da Evolução do Padrão de Uso e Ocupação do Solo na Bacia de Contribuição do Lago Paranoá – DF*”. *Estudos Geográficos (UNESP)*, v. 8, p. 87-105, 2012.
- MERSCHER, G., BAU, M., BALDEWEIN, L., DANTAS, E. L., WALDE, D., BÜHN, B. (2015). “*Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasilia*”. *Comptes Rendus Geoscience*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crte.2015.01.004>.
- MILLERO, F. (2001). “*Speciation of metals in natural waters*”. *Geochem. Trans.* 2, 56.

- MOREIRA, R. C. A. & BOAVENTURA, G. R. (2003). “Referência Geoquímica Regional para a para a Interpretação das Concentrações de Elementos Químicos nos Sedimentos da Bacia do Lago Paranoá – DF”. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 812-820.
- MOSSOP, K. F., and DAVIDSON, C. M. (2003). “Comparison of Original and Modified BCR Sequential Extraction Procedures for the Fractionation of Copper, Iron, Lead, Manganese and Zinc in Soils and Sediments”. *Analytica Chimica Acta* 478 (1): 111–18. doi:10.1016/S0003-2670(02)01485-X.
- MOURA, L. H. A.; BOAVENTURA, G. R.; PINELLI, M. P. (2010). “A qualidade de água como indicador de uso e ocupação do solo: Bacia do Gama, Distrito Federal”. *Química Nova*, v.33, n.1, p.97-103.
- O'DAY, P. A. and VLASSOPOULOS, D. (2010). “Mineral-based amendments for remediation”. *ELEMENTS*, VOL. 6, PP. 375–381. DOI: 10.2113/gselements.6.6.375.
- OMOIKE, A. I. and VANLOON, G. W. (1999). “Removal of Phosphorus and Matter Removal by Alum During Wastewater Treatment”. *Wat. Res.* Vol. 33, No. 17, pp. 3617±3627.
- PADOVESI-FONSECA & C. PHILOMENO, M. G. (2004). “Effects of algicide (copper sulfate) application on short-term fluctuations of phytoplankton in Lake Paranoá, central Brazil.” *Brazilian journal of biology*, 64(4): 819-826.
- PADOVESI-FONSECA, C., PHILOMENO, M. G., ANDREONI-BATISTA, C. (2009). “Limnological features after a flushing event in Paranoá Reservoir, central Brazil.” *Acta Limnol. Bras.*, 2009, vol. 21, no. 3, p. 277-285.
- PANDEY, M., KUMAR, A., MISHRA, A. and TRIPATHI, B. D. (2015). “Chemosphere Assessment of Metal Species in River Ganga Sediment at Varanasi , India Using Sequential Extraction Procedure and SEM – EDS.” *Chemosphere* 134. Elsevier Ltd: 466–74. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.04.047.
- PICKERING, W.F. (1986). “Metal Ion Speciation — Soils and Sediments (a Review)”. *Ore Geology Reviews* 1 (1): 83–146. doi:10.1016/0169-1368(86)90006-5
- PRESLEY, B.J., KOLODNY, Y., NISSENBAUM, A., KAPLAN, I.R. (1972). “Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia—II. Trace element distribution in interstitial water and sediment.” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1972, vol. 36, pp. 1073 to 1090. DOI: 10.1016/0016-7037(72)90092-0.
- RAOUS, S., BECQUER, T., GARNIER, J., MARTINS, E. S., ECHEVARRIA, G. AND STERCKEMAN, T. (2010). “Mobility of Metals in Nickel Mine Spoil Materials.” *Applied Geochemistry* 25 (11). Elsevier Ltd: 1746–55. doi: 10.1016/j.apgeochem.2010.09.001.
- REATTO, A., MARTINS, E. S., FARIAS, M. F. R., SILVA, A. V., CARVALHO JUNIOR, O. A. (2004). “Mapa pedológico digital: SIG atualizado do Distrito Federal escala 1:100.000 e uma síntese de texto explicativo”. Planaltina-DF: Embrapa-CPAC 31p. (documentos/Embrapa Cerrados, ISSN 1517-5111; n. 120), 2004.

- RIGAUD, S., RADAKOVITCH, O., COUTURE, R. M., DEFLANDRE, B., COSSA, D., GARNIER, C., AND GARNIER, J. M. (2013). “*Mobility and Fluxes of Trace Elements and Nutrients at the Sediment-Water Interface of a Lagoon under Contrasting Water Column Oxygenation Conditions*”. *Applied Geochemistry* 31: 35–51. doi:10.1016/j.apgeochem.2012.12.003.
- SALLUN, A. E. M., SALLUN FILHO, W., SUGUIO, K., BABINSKI, M., GIOIA, S. M. C. L., HARLOW, B. A., DULEBA, W., DE OLIVEIRA, P. E., GARCIA, M. J., et al. (2012). “*Geochemical evidence of the 8.2ka event and other Holocene environmental changes recorded in paleolagoon sediments, southeastern Brazil*”. *Quaternary Research* 77, 31–43.
- SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS. L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; OLIVEIRA, J. B.; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F. (2006). “*Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SBCS*”. 2ª edição Rio de Janeiro: Embrapa solos. 306p.
- SANTSCHI, P, P HÖHENER, AND E A WAG. (1990). “*Chemical Processes at the Sediment-Water Interface*”. *Marine Chemistry* 30: 269–315. doi:10.1016/0304-4203(90)90076-O.
- SILVA, M. E. R, AQUINO, M. D, SANTOS, A. B. (2007). “*Pós-tratamento de efluentes provenientes de reatores anaeróbios tratando esgotos sanitários por coagulantes naturais e não naturais*”. 178 Rev. Tecnol. Fortaleza, v. 28, n. 2, p. 178-190.
- SINGH, A. K., MONDAL, G. C., SINGH, P. K., SINGH, S., SINGH, T. B. & TEWARY, B. K. (2005). “*Hydro-chemistry of reservoirs of Damodar River Basin, India: weathering processes and water quality assessment*”. *Environmental Geology*, 48, 1014–1028.
- SPARKS, D. L. (2005). “*Toxic Metals in the Environment: The Role of Surfaces*”. *Elements* 1 (4): 193–97. doi:10.2113/gselements.1.4.193.
- SPERLING, M. “*Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.*” 2ª ed. Belo Horizonte. UFMG. 1996.
- TAPIA, J., AUDRY, S. (2013). “*Control of early diagenesis processes on trace metal (Cu, Zn, Cd, Pb and U) and metalloid (As, Sb) behaviors in mining- and smelting-impacted lacustrine environments of the Bolivian Altiplano*”. *Applied Geochemistry* 31 (2013) 60–78
- TEPE, N., ROMERO, M., BAU, M. (2014). “*High-technology metals as emerging contaminants: Strong increase of anthropogenic gadolinium levels in tap water of Berlin, Germany, from 2009 to 2012*”. *Applied Geochemistry* 45 (2014) 191–197 Contents.
- TERCIER-WAEBER, M. and TAILLEFERT, M. (2008). “*Remote in situ voltammetric techniques to characterize the biogeochemical cycling of trace metals in aquatic systems.*” *J. Environ. Monit.* 10, 30-54.
- TESSIER, A. & CAMPBELL, P. G. C. (1987). “*Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability*”. *Hydrobiologia* 149:43-52.

- TUCCI, C. E. M. (2008). Águas urbanas. Estudos avançados, v.22, n.63, p.1-16.
- TUNDISI, J. G. et al. Conservação e uso sustentável de recursos hídricos. In: BARBOSA, F. A. (Org.) *Ângulos da água: desafios da integração*. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2008. p.157-83
- UNESCO. (2002). *Vegetação do Distrito Federal. Tempo e Espaço. Uma Avaliação Multitemporal da Perda de Cobertura Vegetal no DF e da Diversidade Florística*. 2ª ed. Brasília – DF 80p.
- VALLEJUELO, S. F., GREDILLA, A., DIEGO, A., ARANA, G. AND MADARIAGA, J. M. (2014). “*Methodology to Assess the Mobility of Trace Elements between Water and Contaminated Estuarine Sediments as a Function of the Site Physico-Chemical Characteristics.*” *Science of The Total Environment* 473-474. Elsevier B.V.: 359–71. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.025.
- YOUNG, L.B, DUTTON, M. AND PICK, F.R. (1992). “*Contrasting two methods for determining trace metal partitioning in oxidized lake sediments*”. *Biogeochem.* 17, 205-219.
- WANG, Y., VAN CAPPELLEN, P. (1996). “*A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: application to redox cycling in coastal marine sediments*”. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2993–3014.

APÊNDICES

Apêndice 1. Composição físico-química MES e COP das águas

Tabela 5 - Composição físico-química águas superficiais

Amostra	pH	T (°C)	CE (µS/cm)	HCO ₃ (mg/L)	MES (mg/L)	COP (mg/L)
AS BRF1 ABR15	6,90	25,70	258,00	22,45	10,48	11,50
AS BRF1 JUL15	6,89	24,00	343,00	30,74	-	12,50
AS BRF1 SET15	6,75	24,70	314,00	44,90	9,83	9,86
AS BRF1 FEV16	6,78	27,00	181,60	15,13	13,00	13,83
AS BRF1 JUN16	6,60	24,80	307,00	44,41	8,78	9,33
AS EFL JUN16	6,77	23,30	361,00	38,55	20,12	14,55
AS BRF2 ABR15	7,09	25,00	120,40	15,13	9,50	-
AS BRF2 JUL15	7,41	23,00	330,00	30,26	-	9,00
AS BRF3 SET15	7,05	20,70	125,30	31,72	-	10,88
AS BRF3 FEV16	7,22	23,70	90,90	22,45	37,00	35,00
AS BRF3 JUN16	6,73	18,20	142,70	38,31	10,78	14,40
AS BRF4 ABR15	7,02	22,60	100,70	22,45	19,05	-
AS BRF4 JUL15	7,00	23,00	117,40	33,67	-	22,60
AS BRF5 SET15	7,18	24,50	117,60	32,70	6,67	7,62
AM BRF5 SET15	7,20	22,50	-	33,18	4,00	9,50
AS BRF5 MAR16	7,29	26,80	114,00	15,37	7,37	5,63
AM BRF5 MAR16	7,30	24,00	-	15,37	7,67	7,00
AS BRF5 JUN16	7,11	22,20	175,20	37,33	8,60	8,20
AS BRF6 MAR16	7,32	27,10	115,20	15,37	6,25	7,00
AM BRF6 MAR16	7,30	24,00	-	15,62	8,14	6,50
AS BRF7 JUN16	7,00	22,30	151,60	35,38	4,49	4,00
AS BBA JUN16	6,70	21,50	135,10	59,29	1,92	1,10
AS BTO JUN16	7,08	22,10	132,60	35,14	2,87	1,90
AS BGA JUN16	7,43	21,50	144,10	7,81	2,53	0,93
AS CLP JUN16	7,26	21,00	139,30	15,13	1,86	1,50

(-) = dados indisponíveis

Apêndice 2. Coordenadas dos pontos de amostragem

Tabela 6 - Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem

Ponto	Localização	Tipo de amostra	Latitude	Longitude
BRF1	braço Riacho Fundo Lago Paranoá - ETE-Sul	AS, AI, SED	15°50'33.06"S	47°54'21.54"O
BRF2	braço Riacho Fundo Lago Paranoá	AS, AI, SED	15°50'38.69"S	47°54'11.27"O
BRF3	Riacho Fundo (<i>wetland</i>)	AS, AI, SED	15°50'42.06"S	47°54'19.15"O
BRF4	exutório do Riacho Fundo (lago)	AS, AI, SED	15°50'34.23"S	47°54'10.63"O
BRF5	braço Riacho Fundo Lago Paranoá	AS, AI, SED	15°50'25.90"S	47°54'0.92"O
BRF6	braço Riacho Fundo Lago Paranoá	AS, AI, SED	15°50'19.12"S	47°53'45.34"O
BRF7	braço Riacho Fundo Lago Paranoá	AS, AI, SED	15°49'26.90"S	47°51'43.04"O
CLP	Central Lago Paranoá	AS	15°47'26.18"S	47°48'42.66"O
BTO	braço Ribeirão Torto	AS	15°44'52.94"S	47°49'35.30"O
BGA	braço Ribeirão Gama	AS	15°50'11.38"S	47°51'20.34"O
BBA	braço Ribeirão Bananal	AS	15°45'45.56"S	47°50'46.93"O
AU III (SIA)	RA Setor de Indústria e Abastecimento	material da sarjeta	15°47'59.37"S	47°58'7.69"O
AU II (NB)	RA Núcleo Bandeirante	material da sarjeta	15°52'19.09"S	47°58'19.96"O
AU I (PW)	RA Park Way	material da sarjeta	15°53'38.37"S	47°58'29.88"O
AGRICULTURA	RA Riacho Fundo II	solo	15°54'4.15"S	48° 1'41.26"O
CAMPO	CAUB (RA Riacho Fundo II)	solo	15°55'31.44"S	47°59'51.05"O

Apêndice 3. Composição química dos sedimentos

Tabela 7 - Composição amostras de sedimentos em porcentagem

Amostra	Prof. (cm)	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO ₂	SiO ₂ ⁷	P ₂ O ₅	PF %	TOC %	IC %	TC %
SED BRF1-2,5 JUL15	2,5	21,61	0,524	5,683	0,312	0,044	1,520	0,893	0,014	57,013	0,111	12,271	6,464	0,031	6,495
SED BRF1-7,5 JUL15	7,5	24,52	0,348	6,974	0,208	0,043	1,763	0,577	0,011	55,334	0,078	10,138	4,851	0,023	4,874
SED BRF1-0,3 SET15	0,3	20,76	0,641	5,507	0,437	0,045	1,382	0,950	0,014	56,477	0,093	13,690	5,968	0,018	5,986
SED BRF1-7 SET15	7,0	20,04	0,582	4,997	0,365	0,044	1,548	0,894	0,016	59,720	0,072	11,720	5,122	0,009	5,131
SED BRF1-23,5 SET15	23,5	27,39	1,066	7,486	0,642	0,046	1,624	1,156	0,022	40,745	0,195	19,622	11,530	0,025	11,555
SED BRF2-3 JUL15	3,0	17,96	0,641	5,832	0,313	0,041	1,663	0,993	0,012	62,371	0,209	9,958	5,131	0,011	5,142
SED BRF3-0,3 SET15	0,3	14,62	0,504	4,275	0,261	0,040	1,366	0,840	0,020	68,568	0,184	9,315	4,681	0,007	4,688
SED BRF3-4 SET15	4,0	12,36	0,381	3,465	0,218	0,041	1,221	0,730	0,011	72,167	0,169	9,229	4,205	0,014	4,219
SED BRF3-10 SET15	10,0	7,34	0,228	2,392	0,114	0,039	0,889	0,454	0,006	83,746	0,104	4,689	1,660	0,022	1,682
SED BRF4-2,5 JUL15	2,5	14,59	0,436	3,878	0,262	0,039	1,360	0,861	0,010	68,752	0,175	9,630	5,000	0,016	5,016
SED BRF4-17,5 JUL15	17,5	17,15	0,510	4,200	0,300	0,040	1,472	0,985	0,012	65,554	0,173	9,604	4,493	0,014	4,507
SED BRF5-2,3 SET15	2,3	17,71	0,489	5,181	0,352	0,041	1,762	1,014	0,013	62,211	0,251	10,969	4,949	0,011	4,960
SED BRF5-16 SET15	16,0	20,07	0,494	6,019	0,407	0,042	2,023	1,137	0,014	57,549	0,282	11,959	5,611	0,008	5,619
SED BRF5-0,3 SET15	0,3	15,561	0,429	4,851	0,306	0,040	1,475	0,889	0,012	64,532	0,291	11,615	5,667	0,023	5,690
SED BRF5-5,5 SET15	5,5	14,565	0,378	4,400	0,352	0,042	1,387	0,811	0,010	68,077	0,270	9,707	5,060	0,016	5,076
SED BRF5-23,5 SET15	23,5	18,964	0,375	5,825	0,364	0,043	1,828	0,934	0,012	62,441	0,289	8,925	4,149	0,019	4,168

⁷ A porcentagem de SiO₂ foi calculada pela diferença percentual considerando o somatório total de todos os óxidos mais a PF.

Tabela 8 - Concentração química dos sedimentos nos pontos BRF1 e BRF4 coletados em abril de 2015

TOTAL (ppm)	Profundidade (cm)	Al	Fe	Ti	P	Cr	Mn	Cu	Zn	Pb
SED BRF1 ABR15	5	91613	36595	5836	2467,1	68,60	104,69	33,81	20,48	169,07
	23	90981	42734	4510	10879	89,78	163,60	106,07	53,53	206,49
	40	55907	27110	2584	10081	91,48	166,89	127,02	66,45	234,57
	52	129153	70164	6826	12766	92,87	223,38	129,60	71,63	274,37
SED BRF4 ABR15	1	110976	43800	6233	517,00	76,94	107,49	29,19	24,01	211,16
	3	132632	48928	6901	698,50	94,24	147,40	36,52	30,00	256,64
	5	105412	41212	5852	480,39	75,23	148,55	26,46	21,36	194,13
	8	77352	33482	4637	407,37	58,31	79,62	22,35	17,47	160,28
	12	96104	39731	5519	479,94	66,35	92,45	26,92	19,58	177,56
	17	76988	34201	4436	433,43	57,30	81,34	22,86	15,73	154,37

Tabela 9 - Concentração química nas frações trocável e reduzível dos sedimentos nos pontos BRF1 e BRF4 coletados em abril de 2015

Trocável (ppm)	Profundidade (cm)	Al	Fe	Ti	P	Cr	Mn	Cu	Zn	Pb
SED BRF1 ABR15	5	523,54	134,52	0	7,64	0,00	47,24	0,72	12,84	2,32
	23	575,47	961,28	0	82,88	0,00	52,20	3,16	231,44	1,64
	40	384,43	540,24	0	70,12	0,00	56,72	3,12	231,96	1,48
	52	621,22	955,52	0	77,20	0,00	66,00	4,24	270,20	1,76
SED BRF4 ABR15	1	522,77	114,16	0	19,80	0,00	55,52	0,36	10,84	1,44
	3	579,65	152,04	0	10,76	0,00	71,60	0,24	9,12	1,60
	5	536,16	113,40	0	9,44	0,00	47,60	0,24	8,32	1,36
	8	514,46	99,64	0	9,04	0,00	42,24	0,28	7,92	1,28
	12	515,18	131,16	0	9,08	0,00	53,84	0,32	12,04	1,36
	17	509,81	133,60	0	8,80	0,00	42,92	0,32	11,84	1,32
Reduzível (ppm)	Profundidade (cm)	Al	Fe	Ti	P	Cr	Mn	Cu	Zn	Pb
SED BRF1 ABR15	5	5948	1493	0	8,16	0	4,48	3,20	9,20	1,56
	23	4112	2155	0	181,52	0	9,52	0,64	76,96	1,72
	40	5108	2197	0	210,00	0	11,40	0,72	84,84	1,60
	52	2340	2667	0	166,04	0	12,48	0,80	87,52	1,88
SED BRF4 ABR15	1	1472	1356	0	12,88	0	5,40	0,24	12,00	1,76
	3	2072	1690	0	5,60	0	7,04	0,24	11,48	1,80
	5	2872	1309	0	4,88	0	4,04	0,16	8,36	1,64
	8	1468	1136	0	5,04	0	3,48	0,20	6,96	1,52
	12	2672	1571	0	5,28	0	4,36	0,16	8,96	1,64
	17	2912	1416	0	5,64	0	3,48	0,12	7,72	1,60

Tabela 10 - Concentração química nas frações oxidável e residual dos sedimentos nos pontos BRF1 e BRF4 coletados em abril de 2015

Oxidável (ppm)	Profundidade (cm)	Al	Fe	Ti	P	Cr	Mn	Cu	Zn	Pb
SED BRF1 ABR15	5	1854	731,22	10,40	176,88	12,55	2,90	7,70	9,60	7,65
	23	3105	990,72	16,65	4429,74	20,95	17,55	77,35	91,55	10,50
	40	2886	995,64	12,80	3573,06	21,50	18,90	84,85	86,85	9,65
	52	3178	1193	6,60	3793,86	41,00	26,35	86,65	105,65	10,30
SED BRF4 ABR15	1	2439	1030	12,90	579,30	21,15	4,55	11,80	13,70	12,50
	3	2579	1540	15,75	248,76	25,50	4,75	13,95	15,05	9,90
	5	1913	591,96	11,35	295,80	31,05	4,55	8,50	11,75	10,55
	8	1752	620,10	8,85	247,62	14,60	2,70	6,30	8,80	9,65
	12	2010	798,78	11,70	290,22	22,30	3,90	9,55	10,75	10,75
	17	1800	632,58	10,45	267,06	13,90	2,80	7,45	8,80	9,70
Residual (ppm)	Profundidade (cm)	Al	Fe	Ti	P	Cr	Mn	Cu	Zn	Pb
SED BRF1 ABR15	5	26924	33548	5125	995,03	58,79	27,47	63,19	26,92	87,36
	23	39301	70480	9671	13887	103,29	67,03	51,10	84,06	153,29
	40	34398	58413	7781	8904	82,42	56,59	42,86	65,93	143,40
	52	39679	83197	10934	17651	119,23	73,62	63,19	98,35	200,54
SED BRF4 ABR15	1	30914	38739	6968	1445	70,33	32,97	23,08	30,77	97,25
	3	26180	44476	9552	770,86	89,56	31,87	23,08	26,92	78,02
	5	28052	36267	6030	641,19	59,89	32,42	18,13	22,53	70,33
	8	30919	39421	7304	658,78	69,78	33,52	19,78	26,37	81,32
	12	21358	25230	4020	437,90	39,56	19,78	11,54	16,48	62,09
	17	22262	25816	3736	339,00	35,71	23,63	11,54	15,93	58,79

Apêndice 4. Composição química dos sedimentos

Tabela 11 - Composição química água superficial e água intersticial

Cátions (ICP-MS ppb) Ânions (AAS ppm) Amostras de fev/2016	Ca	Na	K	Si	Mg	Fe	Al	Mn	P	S	Sr	Pb	Cr	Cu	Zn	F	Cl	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Limite de detecção (ppb)	0,97	0,15	0,48	30,08	0,04	0,07	0,22	0,008	-	-	0,003	0,001	0,0006	0,002	0,004	-	-	-	-
AS BRF1 FEV16	11654	23394	5635	2898	1448	24,76	52,83	23,13	36,05	9608	52,65	7,93	0,23	4,62	7,31	0,25	17,98	13,84	33,98
AF BRF1 FEV16	15789	20292	9050	4899	2292	41,73	92,87	31,05	187,91	5037	56,46	8,03	0,61	3,53	11,75	0,37	13,78	2,06	14,89
Média AI BRF1 FEV16	21551	25401	18848	7378	5320	2401	121,78	106,04	2242	5596	71,87	38,09	1,36	6,96	16,28	0,30	18,99	0,54	3,56
<i>Desvpad AI BRF1 FEV16</i>	<i>4436</i>	<i>3076</i>	<i>8858</i>	<i>2077</i>	<i>2312</i>	<i>1559</i>	<i>23,21</i>	<i>55,17</i>	<i>1719</i>	<i>1126</i>	<i>13,90</i>	<i>7,95</i>	<i>2,47</i>	<i>5,67</i>	<i>7,71</i>	<i>0,10</i>	<i>1,54</i>	<i>0,54</i>	<i>4,23</i>
AS BRF3 FEV16	19972	5411	1628	2724	1327	63,33	74,66	9,04	25,03	1896	59,42	6,69	0,34	5,83	22,27	0,14	4,10	2,05	4,91
AF BRF3 FEV16	15427	5143	1672	2727	1437	79,83	52,69	40,77	<LD	1694	64,44	5,84	0,22	1,82	6,37	0,08	4,18	3,49	4,41
Média AI BRF3 FEV16	48079	6775	6304	3508	5068	7168	152,89	584,11	25,07	<LD	213,58	49,64	0,86	8,27	30,94	0,08	4,94	1,69	0,47
<i>Desvpad AI BRF3 FEV16</i>	<i>15479</i>	<i>774</i>	<i>2079</i>	<i>923</i>	<i>1133</i>	<i>4571</i>	<i>28,97</i>	<i>370,75</i>	<i>26,27</i>	<i><LD</i>	<i>69,55</i>	<i>11,03</i>	<i>0,85</i>	<i>3,92</i>	<i>16,41</i>	<i>0,06</i>	<i>1,68</i>	<i>1,21</i>	<i>0,34</i>
AS BRF5 FEV16	9619	7801	2250	1966	999	50,66	29,62	0,72	0,00	3443	41,44	4,67	0,14	1,26	1,26	0,11	6,83	3,55	10,28
AM BRF5 FEV16	10146	7842	2309	2118	1031	22,55	46,35	0,79	9,29	3353	42,38	5,24	0,26	1,73	7,65	0,12	6,69	<LD	10,17
AF BRF5 FEV16	13396	6903	2198	2250	1289	24,35	41,12	19,05	20,01	2924	52,68	5,75	0,20	2,43	10,48	0,11	5,56	13,66	8,58
Média AI BRF5 FEV16	81619	10890	8612	4649	10310	19307	139,11	813,85	45,41	<LD	334,57	43,34	0,66	7,80	27,59	0,06	6,61	7,99	0,93
<i>Desvpad AI BRF5 FEV16</i>	<i>33181</i>	<i>1351</i>	<i>2803</i>	<i>1235</i>	<i>3721</i>	<i>13792</i>	<i>27,39</i>	<i>374,86</i>	<i>50,87</i>	<i><LD</i>	<i>127,83</i>	<i>14,50</i>	<i>0,28</i>	<i>3,53</i>	<i>16,75</i>	<i>0,02</i>	<i>1,20</i>	<i>8,89</i>	<i>1,31</i>
AS BRF6 FEV16	9795	8123	2329	2045	1033	33,84	43,08	0,52	0,00	3842	41,69	5,53	0,18	1,29	3,26	0,10	6,95	1,87	10,76
AM BRF6 FEV16	9713	7764	2281	2081	1000	28,62	44,51	0,67	0,00	3391	41,21	5,01	0,68	1,33	3,24	0,10	6,74	3,39	10,48
AF BRF6 FEV16	12178	2032	1335	670	1344	1621	30,32	100,09	27,50	<LD	43,31	6,61	0,32	4,54	19,13	0,12	5,53	3,71	9,82
Média AI BRF5 FEV16	63980	9874	7507	5539	7483	14075	130,26	669,36	48,58	<LD	262,46	35,52	0,93	12,51	40,80	0,05	6,07	20,21	0,63
<i>Desvpad AI BRF6 FEV16</i>	<i>14201</i>	<i>757</i>	<i>1920</i>	<i>2318</i>	<i>1798</i>	<i>9228</i>	<i>48,68</i>	<i>297,81</i>	<i>42,63</i>	<i><LD</i>	<i>69,99</i>	<i>29,15</i>	<i>0,43</i>	<i>8,00</i>	<i>13,17</i>	<i>0,03</i>	<i>0,69</i>	<i>48,47</i>	<i>1,21</i>

Tabela 12 - Composição química elementos terras raras água superficial e intersticial

Amostras (ICP-MS ppb)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Sm	Eu	Tb	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Limite de detecção (ppb)	0,0001	0,0001	0,00002	0,0002	0,00006	0,00006	0,0000	0,00001	0,00014	0,00003	0,00001	0,00007	0,00001	0,00005	0,00001
AS BRF1 FEV16	0,052	0,082	0,006	0,019	0,005	0,006	0,003	0,002	0,129	0,005	0,002	0,004	0,002	0,004	0,002
AF BRF1 FEV16	0,369	0,122	0,014	0,045	0,011	0,010	0,003	0,003	0,083	0,009	0,003	0,007	0,002	0,006	0,002
média AI BRF1 FEV16	16,412	0,148	0,009	0,036	0,008	0,006	0,002	0,002	0,082	0,006	0,001	0,006	0,001	0,003	0,001
<i>desvpad AI BRF1 FEV16</i>	<i>18,922</i>	<i>0,141</i>	<i>0,007</i>	<i>0,028</i>	<i>0,006</i>	<i>0,005</i>	<i>0,001</i>	<i>0,001</i>	<i>0,012</i>	<i>0,005</i>	<i>0,001</i>	<i>0,004</i>	<i>0,001</i>	<i>0,002</i>	<i>0,001</i>
AS BRF3 FEV16	0,629	0,128	0,014	0,051	0,011	0,009	0,003	0,003	0,011	0,009	0,002	0,006	0,002	0,005	0,002
AF BRF3 FEV16	0,287	0,092	0,008	0,028	0,006	0,005	0,002	0,002	0,006	0,004	0,001	0,003	0,001	0,003	0,001
média AI BRF3 FEV16	19,692	0,237	0,026	0,087	0,019	0,016	0,007	0,006	0,019	0,016	0,006	0,012	0,005	0,011	0,005
<i>desvpad AI BRF3 FEV16</i>	<i>21,910</i>	<i>0,105</i>	<i>0,015</i>	<i>0,042</i>	<i>0,010</i>	<i>0,010</i>	<i>0,007</i>	<i>0,007</i>	<i>0,010</i>	<i>0,011</i>	<i>0,007</i>	<i>0,008</i>	<i>0,007</i>	<i>0,008</i>	<i>0,006</i>
AS BRF5 FEV16	0,091	0,014	0,002	0,007	0,002	0,003	0,001	0,001	0,021	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001
AM BRF5 FEV16	0,122	0,055	0,017	0,026	0,017	0,015	0,013	0,014	0,033	0,016	0,013	0,014	0,013	0,013	0,013
AF BRF5 FEV16	0,236	0,103	0,010	0,035	0,007	0,009	0,002	0,002	0,021	0,005	0,002	0,004	0,001	0,004	0,002
média AI BRF5 FEV16	13,910	0,343	0,032	0,110	0,020	0,024	0,009	0,006	0,033	0,018	0,007	0,015	0,005	0,011	0,005
<i>desvpad AI BRF5 FEV16</i>	<i>27,248</i>	<i>0,130</i>	<i>0,013</i>	<i>0,041</i>	<i>0,009</i>	<i>0,010</i>	<i>0,006</i>	<i>0,005</i>	<i>0,008</i>	<i>0,009</i>	<i>0,005</i>	<i>0,007</i>	<i>0,005</i>	<i>0,005</i>	<i>0,005</i>
AS BRF6 FEV16	0,214	0,031	0,003	0,014	0,002	0,001	0,001	0,001	0,022	0,002	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000
AM BRF6 FEV16	0,080	0,031	0,003	0,011	0,002	0,003	0,000	0,000	0,020	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000
AF BRF6 FEV16	3,416	0,107	0,010	0,041	0,008	0,006	0,001	0,001	0,009	0,006	0,001	0,003	0,000	0,002	0,000
média AI BRF6 FEV16	35,992	0,307	0,026	0,095	0,016	0,017	0,004	0,003	0,036	0,013	0,002	0,012	0,001	0,008	0,001
<i>desvpad AI BRF6 FEV16</i>	<i>34,793</i>	<i>0,086</i>	<i>0,008</i>	<i>0,032</i>	<i>0,006</i>	<i>0,007</i>	<i>0,001</i>	<i>0,001</i>	<i>0,027</i>	<i>0,006</i>	<i>0,001</i>	<i>0,005</i>	<i>0,001</i>	<i>0,003</i>	<i>0,001</i>

ANEXOS

Anexo 1. Chuva acumulada diária

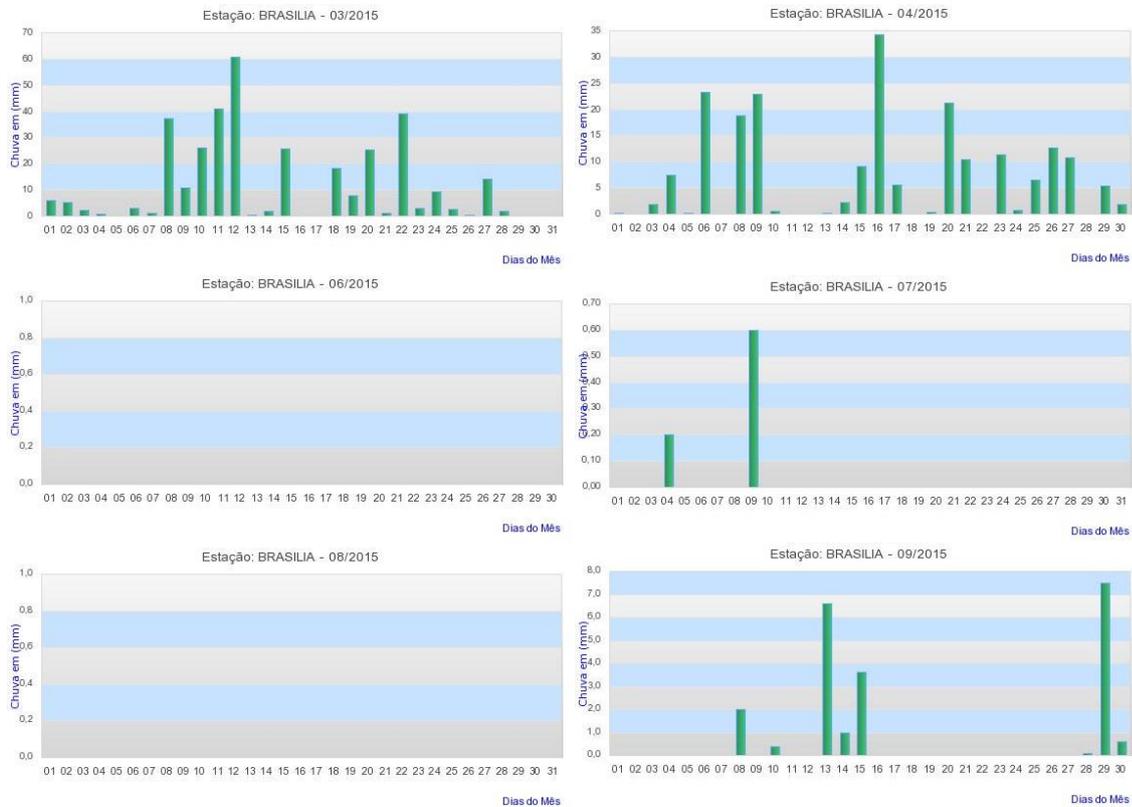


Figura 48 - Chuva acumulada diária para os meses de março, abril, junho, julho, agosto e setembro de 2015 (fonte: Instituto Nacional de Meteorologia - INMET)

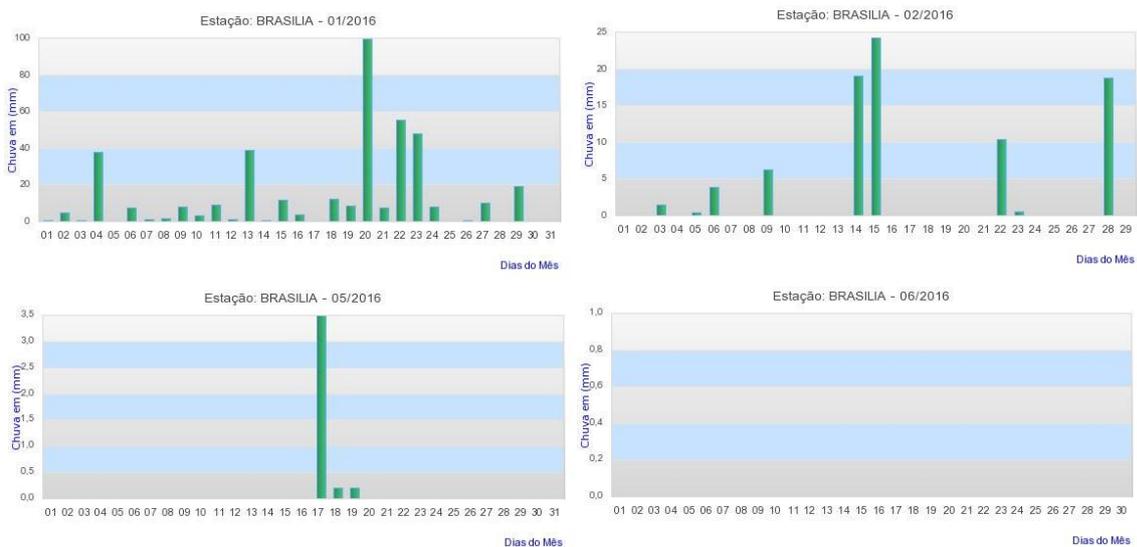


Figura 49 - Chuva acumulada diária para os meses de janeiro, fevereiro, maio e junho de 2016 (fonte: Instituto Nacional de Meteorologia - INMET)