



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química



Tese de Doutorado

Explorando a Quantificação de Elementos Terras Raras em
Rochas Carbonáticas e Águas Naturais: Traçadores de
Processos Geoquímicos, Ambientais e Antrópicos

Artur Moraes de Amorim

Orientador: Dr. Fernando Fabriz Sodré
Coorientadora: Dra. Poliana Dutra Maia

Brasília/DF
Agosto de 2025



Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química



Tese de Doutorado

Explorando a Quantificação de Elementos Terras Raras em Rochas Carbonáticas e Águas Naturais: Traçadores de Processos Geoquímicos, Ambientais e Antrópicos

Artur Moraes de Amorim

Tese de doutorado apresentada como
parte dos requisitos parciais para a
obtenção do título de Doutor em
Química

Orientador: Dr. Fernando Fabriz Sodré
Coorientadora: Dra. Poliana Dutra Maia

Brasília, agosto de 2025

Dedico este trabalho à minha mãe, Lis, e ao meu pai, Newton, meu irmão,
Pedro, minha irmã, Clara, e aos meus sobrinhos – com amor.

Agradecimentos

À minha família, que foi meu alicerce desde o início dessa jornada, sempre me ajudando a valorizar a importância dos momentos simples.

Aos meus amigos, que me acompanharam nas risadas, nas festas, nas dificuldades, nos jogos, e nos momentos que só nós sabemos.

Aos meus orientadores, professor Fernando e professora Poliana, que me confiaram esse trabalho que praticamente caiu do “céu” e que, além de me guiarem na formação de meu espírito científico, me deram forças em momentos desafiadores dessa trajetória.

A todos do Grupo AQQUA, com quem tive o privilégio de iniciar minha caminhada no universo da química analítica e ambiental, e com quem compartilho da amizade e companheirismo profissional.

Ao Laboratório de Geocronologia da UnB, onde fui calorosamente acolhido, e que pude desenvolver minhas atividades práticas e que hoje tenho orgulho de integrar essa equipe.

Por fim, eu gostaria de agradecer aos órgãos de fomento que tornaram essa pesquisa possível: Capes, CNPQ, Finatec e FUNPEC. Agradeço também ao Instituto de Criminalística da Polícia Federal, por cederem o uso do ICP-MS para realização das análises.

*“From a drop of water [said the writer],
a logician could infer the possibility of
an Atlantic or a Niagara without having
seen or heard of one or the other. So,
all life is a great chain, the nature of
which is known whenever we are
shown a single link of it.”*

Sir Arthur Conan Doyle

Resumo

Este trabalho teve como objetivo a quantificação de elementos terras raras (ETR) em rochas carbonáticas e águas naturais como forma de explorar seus usos como potenciais traçadores de processos geoquímicos, ambientais e antrópicos. A primeira parte consistiu no desenvolvimento e investigação de métodos analíticos para determinação de ETR em carbonatos empregando-se material de referência JDo-1 e amostras de rochas da Grota da Ferveadeira (Bodó/RN). Dois métodos que exploraram a digestão total do carbonato, um com ácido acético e o outro com HF e HClO₄, apresentaram as recuperações, variando entre 86% e 111%. A adição de uma etapa de cromatografia em coluna para remoção de Ca e Mg da matriz representou um aprimoramento dos limites de detecção, com valores entre 0,0002 (Lu) e 0,11 (Ce) mg/kg, sem prejudicar a acurácia e a precisão. Análises de carbonatos naturais revelaram que a presença de formas alótropas e fases minerais diferentes influenciam a capacidade de recuperação/quantificação dos ETR, a depender do método de digestão, porém sem alterar significativamente a distribuição normalizada destes elementos. Na segunda parte do trabalho, um método analítico previamente validado foi aplicado para quantificar ETR em águas naturais do Distrito Federal. Em amostras superficiais do Lago Paranoá, coletadas durante a estiagem, foram identificadas concentrações elevadas de gadolínio antropogênico (Gd_{ant}), variando entre 37,1±0,6 e 48,3±0,3 ng/L na região do Deck Norte. Durante o período chuvoso, concentrações entre 12,1±0,4 e 15,6±0,5 ng/L foram observadas em amostras superficiais próximas à barragem, além de concentrações relativamente mais elevadas (maiores que 27,7±0,5 ng/L) na coluna de água. Nesse período, condições redutoras observadas no hipolímnio coincidiram com anomalias positivas de Ce e com um declínio de ETR pesados. Durante o período de estiagem, observaram-se menores variações de Gd_{ant} ao longo da coluna de água (entre 20 e 30 ng/L), além de anomalias negativas de Ce. Análises realizadas nos drenos da barragem e em águas subterrâneas próximas forneceram informações sobre a influência de ETR provenientes do Lago Paranoá nos drenos e sobre os ETR da litologia local nas águas subterrâneas.

Palavras-Chave: Elementos Terras Raras (ETR), Gadolínio Antropogênico, Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), Rochas Carbonáticas, Águas Naturais, Métodos de Digestão

Exploring the Quantification of Rare Earth Elements in Carbonate Rocks and Natural Waters: Tracers of Geochemical, Environmental, and Anthropogenic Processes

Abstract

This study aimed to quantify rare earth elements (REE) in carbonate rocks and natural waters in order to explore their potential use as tracers of geochemical, environmental, and anthropogenic processes. The first part involved the development and evaluation of analytical methods for REE determination in carbonates using the JDo-1 reference material and rock samples from Grotta da Fervedeira (Bodó/RN, Brazil). Two methods involving complete digestion of the carbonate, one using acetic acid and the other using HF and HClO₄, yielded recoveries ranging from 86% to 111%. The addition of a column chromatography step for the removal of Ca and Mg from the matrix improved detection limits, which ranged from 0.0002 (Lu) to 0.11 (Ce) mg/kg, without compromising accuracy and precision. Analyses of natural carbonate samples revealed that the presence of allotropic forms and distinct mineral phases influenced the recovery and quantification of REEs depending on the digestion method employed, though without significantly altering the normalized distribution patterns of these elements. In the second part of the study, a previously validated analytical method was applied to quantify REE in natural waters from the Federal District of Brazil. In surface water samples from Lake Paranoá collected during the dry season, elevated concentrations of anthropogenic gadolinium (Gd_{ant}) were observed, ranging from 37.1±0.6 to 48.3±0.3 ng/L in the Deck Norte area. During the rainy season, concentrations between 12.1±0.4 and 15.6±0.5 ng/L were detected in surface samples near the dam, along with relatively higher concentrations (exceeding 27.7±0.5 ng/L) in the water column. In this period, reducing conditions observed in the hypolimnion coincided with positive Ce anomalies and a decrease in heavy REE. During the dry season, smaller variations in Gd_{ant} concentrations were observed throughout the water column (ranging from 20 to 30 ng/L), along with negative Ce anomalies. Analyses performed on dam drainage waters and nearby groundwater provided insights into the influence of REE from Lake Paranoá on the drainage system, as well as the contribution of REE from the local lithology to groundwater.

Keywords: Rare Earth Elements (REE), Anthropogenic Gadolinium, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Carbonate Rocks, Natural Waters, Digestion Methods

Sumário

Capítulo 1.	Introdução e Objetivos gerais.....	20
Capítulo 2.	Revisão Bibliográfica	24
2.1	Propriedades físico-químicas dos ETR	24
2.2	Os ETR como traçadores de processos geológicos e ambientais	27
2.3	ETR como traçadores de eventos geológicos em rochas carbonáticas	31
2.4	ETR em águas naturais	34
2.5	ETR e a contaminação no ambiente	36
2.6	Métodos de determinação de ETR em carbonatos e águas naturais	39
Capítulo 3.	Elementos terras raras em rochas carbonáticas	42
3.1	Introdução	42
3.2	Objetivos específicos	43
3.3	Parte experimental	44
3.3.1	Materiais, reagentes e equipamentos utilizados	44
3.3.2	Limpeza dos materiais	45
3.3.3	Parâmetros instrumentais dos equipamentos para análise de difração de raios-x, determinação de elementos majoritários da matriz e determinação de Ca e Mg em solução	46
3.3.4	Parâmetros instrumentais e de quantificação de ETR por ICP-MS	47
3.3.5	Métodos de digestão por via úmida	48
3.3.6	Remoção de Ca e Mg em coluna cromatográfica	51
3.3.7	Remoção de Ba por coluna cromatográfica	53
3.4	Avaliação de métodos analíticos	54
3.4.1	Material de Referência Certificado	54
3.4.2	Curva analítica e Linearidade.	57
3.4.3	Equações de correção	58
3.4.4	Mensuração de anomalias em perfis de ETR	59
3.4.5	Limite de Detecção e Limite de Quantificação	61
3.4.6	Seletividade	61
3.4.7	Ensaio de Recuperação	62
3.4.8	Precisão	62

3.4.9	Testes de significância	62
3.4.10	Teste de Grubbs e Teste de Dixon	63
3.5	Resultados e Discussão	64
3.5.1	Avaliação de interferências moleculares	64
3.5.2	Curva analítica e linearidade.	65
3.5.3	Definição dos valores de referência para o JDo-1	67
3.5.4	Avaliação do método analítico para determinação de ETR pelas amostras diluídas.....	68
3.5.5	Avaliação do método analítico para a determinação de ETR utilizando separação em coluna cromatográfica com resina de troca iônica AG50w-x8	78
3.5.6	Avaliação de método analítico para a determinação de ETR utilizando separação em coluna cromatográfica e pré-concentração com resina de troca iônica Ln Spec.....	85
3.6	Aplicação do método analítico em amostras de carbonato da região da Grotta da Fervedeira, Bodó (RN)	88
3.6.1	Caracterização mineralógica das amostras selecionadas	89
3.6.2	Determinação de ETR nas amostras de carbonato	90
3.7	Conclusões	96
Capítulo 4.	Elementos Terras Raras em ÁGUAS Superficiais e subterrâneas	98
4.1	Introdução	98
4.2	Objetivos específicos	102
4.3	Parte Experimental	103
4.3.1	Materiais, reagentes e padrões	103
4.3.2	Limpeza dos materiais	105
4.3.3	Amostragem	107
4.3.4	Determinação de ETR em águas naturais.....	111
4.3.5	Figuras de mérito analítico	113
4.3.6	Determinação de parâmetros aquáticos acessórios	114
4.3.7	Interpretação de dados e estatística.....	118
4.4	Resultados e discussão	118
4.4.1	Figuras de mérito analítico	118

4.4.2	Variação diária de ETR na região de lazer Deck Norte, Brasília DF	121
4.4.3	Perfil de ETR associado a processos biogeoquímicos em coluna de água do Lago Paranoá, Brasília, DF.....	127
4.4.4	ETR como traçadores hidrogeológicos de fontes superficiais e subterrâneas na bacia hidrográfica do Distrito Federal, Brasil.....	158
4.5	Conclusões	172
Capítulo 5.	Considerações Finais	175
5.1	Conclusões Gerais	175
5.2	Perspectivas	176
5.3	Pontos Fortes e Limitações	176
	Referências Bibliográficas	178
	ANEXOS	202

Lista de Figuras

Figura 1. Raio atômico em função do número atômico dos ETR (Henderson, 1984).	26
Figura 2. Concentração de ETR no material de referência PAAS, em azul, e os valores de concentração normalizados com o CI, em laranja. Valores de concentração no PAAS e CI oferecidos por Taylor e McClennan (1985).	28
Figura 3. Distribuição de ETR em minerais do tipo zircão de diferentes rochas ígneas, com valores normalizados pelo CI (adaptado de Belousova et al., 2006).	30
Figura 4. Diferentes padrões de normalização de ETR normalizados com o PAAS encontrados no ambiente (Adaptado de Zhao et al., 2021).	32
Figura 5. Perfis de ETR normalizados pelo PAAS: A) rios Negro e Solimões da Bacia da Amazônia (Merschel et al., 2017b), e B) rios do noroeste da Rússia (Pokrovsky e Schott, 2002).	35
Figura 6. Complexos de Gd comercializados para análise clínica por RMN (Telgmann et al., 2013).	37
Figura 7. Perfis de ETR normalizado em matrizes de água natural contendo Gd _{ant} . A) evolução temporal do Gd _{ant} na Bahia de São Francisco, EUA (Hatje et al., 2016), B) anomalia positiva de Gd _{ant} relativo à foz do despejo de esgoto nas águas costeiras de Fortaleza, Brasil (Rute et al., 2021), C) anomalia de Gd _{ant} em regiões próximas e distantes das estações de tratamento de esgoto no Lago Paranoá, localizado no Distrito Federal, Brasil, D) anomalias positivas de Gd _{ant} em águas subterrâneas, em comparação com áreas não-contaminadas (Knappe et al., 2005).	38
Figura 8. Sequência analítica dos métodos de digestão por via úmida para determinação de ETR em carbonatos.	50
Figura 9. Fluxograma para a separação de Ca utilizando cromatografia em resina de troca iônica AG50w-x8, com diferentes concentrações do eluente.	52
Figura 10. Esquema para separação de Ba utilizando cromatografia iônica em coluna de resina de troca iônica Ln Spec.	53
Figura 11. a) Sinal analítico e produção de óxido em função da concentração de Ba em solução; b) Correlação entre óxidos formados e sinais analíticos de Ba.	64

Figura 12. Sinal analítico de ^{54}Fe e $^{54}\text{Fe}^{35}\text{Cl}$ (^{89}Y) em função da concentração de Fe nas condições de solução com HCl e sem HCl.....	65
Figura 13. Curva de calibração para os isótopos alvo individuais para os ETR analitos, em que x é a concentração do analito, em $\mu\text{g/L}$, I_a a intensidade do analito e I_{PI} a intensidade do padrão interno.	66
Figura 14. Perfil de ETR normalizados com o PAAS para os métodos de digestão e extração testados no MR JDo-1, em comparação com os valores de referência.	77
Figura 15. Cromatogramas obtidos para a variação do efeito da concentração de HCl como eluente na separação de Ca e ETR em coluna preenchida com a resina AG50w-x8: a) HCl 2,5 mol/L; b) HCl 1,25 mol/L; c) HCl 0,5 mol/L.....	79
Figura 16. Perfis normalizados de ETR do MR JDo-1 para 1) o método de pré-concentração em coluna, e normalização dos ETR em soluções com 1 mg/L de Ba para o JDo-1 diluído em b) 10x, c) 50x e d) 100x.	84
Figura 17. Cromatograma da separação de Ba e dos ETR utilizando a resina Ln Spec.	86
Figura 18. Valores normalizados de ETR no MR JDo-1 após a etapa de separação do Ba utilizando a resina Ln spec.	88
Figura 19. Perfis de normalização de ETR para as amostras CARB-1, CARB-2 e CARB-3 analisadas.	93
Figura 20. Localização dos pontos de de coleta de amostra: a) Região do Deck Norte e b) Região da Barragem e dos drenos e do poço artesiano (piezômetro) selecionados.	108
Figura 21. Drenos (1 a 5) amostrados na galeria de passagem. Piezômetro (Pz) e dreno do poço (6) amostrados.	110
Figura 22. Sistema de extração de ETR em águas naturais com os seus componentes indicados.....	111
Figura 23. Frascos de PFA e cartuchos de extração na etapa de recuperação dos ETR com HCl 6 mol/L.....	112
Figura 24. ETR normalizados ao PAAS nas amostras de água coletadas na região Deck Norte durante oito dias consecutivos em agosto de 2019, no Lago Paranoá.....	125

Figura 25. Variação vertical dos parâmetros físico-químicos de pH, CE, SDT, alcalinidade (Alc.), SST, temperatura (T), OD e POR, nas colunas A (cor azul) e B (cor vermelha), para o período chuvoso.	132
Figura 26. Variação vertical dos parâmetros físico-químicos na coluna A (cor azul) e B (cor vermelha), para o período de estiagem.	134
Figura 27. Variação vertical dos cátions, ânions, COT, CID, NT e metais dissolvidos e Si na coluna A (em azul) e coluna B (em vermelho), para o período chuvoso.	135
Figura 28. Variação vertical dos cátions, ânions, COT, CID, NT, metais dissolvidos e Si na coluna A (em azul) e coluna B (em vermelho), período de estiagem.	139
Figura 29. Perfis de ETR normalizados com o <i>PAAS</i> na coluna água A (em azul) e B (em vermelho), na barragem do Lago Paranoá, no período chuvoso.	144
Figura 30. Variação vertical das estimativas de ETR totais, anomalias de La, Ce, Gd, Y/Ho, e enriquecimento de Yb/Pr, na coluna A (em azul) e na (coluna B), durante o período chuvoso. ¹ Kulaksiz e Bau, 2013, ² Bolhar et al., 2004, ³ Lawrence et al., 2006, ⁴ Lawrence e Kamber, 2006	146
Figura 31. Perfis de ETR normalizados com o <i>PAAS</i> nas colunas de água A (em azul) e B (em vermelho), na barragem do Lago Paranoá, no período de estiagem.	152
Figura 32. Variação vertical das estimativas de ETR totais, anomalias de La, Ce, Gd, Y/Ho, e enriquecimento de Yb/Pr nas colunas A (em azul) e B (em vermelho) durante o período de estiagem. ¹ Kulaksiz e Bau, 2013, ² Bolharet al., 2004, ³ Lawrence et al., 2006, ⁴ Lawrence e Kamber, 2006.	154
Figura 33. Diagrama de Eh x pH para as diferentes profundidades da coluna de água entre os períodos de chuva e de seca. A linha de delimitação entre os estados de oxidação do Ce foi traçada a partir do gráfico fornecido por Migaszewski e Gałuszka, (2015).	157
Figura 34. Diagrama de Piper construído com parâmetros aquáticos obtidos nas amostras de águas subterrânea, dos drenos e superficial (Lago Paranoá) analisadas nos períodos chuvoso (em preto) e de estiagem (em vermelho) para o ano de 2022.	163
Figura 35. Perfis de ETR normalizados pelo <i>PAAS</i> das águas dos drenos e do piezômetro analisados nos períodos de A) chuva e B) estiagem.	168

Figura 36. Gráfico de <i>factor loadings</i> das componentes principais.	170
Figura 37. Gráfico de <i>scores</i> para as duas componentes principais analisadas. <i>Loadings</i> estão indicados pelos acrônimos nas caixas.	171
Figura 38. Cromatogramas e curva de calibração para a determinação de Ca por cromatografia iônica.	202
Figura 39. Cromatogramas para a análise de cada alíquota coletada para o ensaio de separação de Ca e ETR, nas condições de 2,5 mol/L.	203
Figura 40. Cromatogramas para a análise de cada alíquota coletada para o ensaio de separação de Ca e ETR, nas condições de 1,25 mol/L.	203
Figura 41. Cromatogramas para a análise de cada alíquota coletada para o ensaio de separação de Ca e ETR, nas condições de 0,5 mol/L.	204
Figura 42. Curvas de calibração para o Ca e Mg, por (ICP-OES).	204
Figura 43. Difratoograma da amostra CARB-1.	205
Figura 44. Difratoograma da amostra CARB-2.	205
Figura 45. Difratoograma da amostra CARB-3.	206

Lista de Tabelas

Tabela 1. Configuração eletrônica entre os estados de oxidação mais comuns dos ETR.	25
Tabela 2. Parâmetros instrumentais do ICP-MS 7500ce para determinação de ETR em solução.	47
Tabela 3. Componentes majoritários no material de referência JDo-1.	54
Tabela 4. Métodos de abertura de amostra e equipamentos utilizados para determinação de ETR encontrados na literatura.	54
Tabela 5. Concentrações (mg/kg) dos ETR no material de referência JDo-1 publicados por diferentes autores e métodos.	56
Tabela 6. Isótopos alvo referentes ao seu tipo e função, para análise no ICP-MS.	58
Tabela 7. Valores de referência para o MR JDo-1, utilizados nesse trabalho. ..	67
Tabela 8. Valores de LDM e LQM (mg/kg) calculados para os ETR em cada método de digestão utilizado.	68
Tabela 9. Valores de concentração (mg/kg) dos ETR obtidos pelos métodos experimentais testados para o material de referência JDo-1 e o DPR para cada ensaio experimental.	70
Tabela 10. Valores de concordância (em %) para os ETR determinados no JDo-1.	73
Tabela 11. Valores obtidos pelo teste T para o método de digestão utilizando HNO ₃ seguido de filtração onde, GL = Graus de Liberdade, t_{calc} = valores calculados para cada ETR, t_{crit} = valor crítico de t para 95% de significância dos resultados.	75
Tabela 12. LDM, LQM, concentração de ETR, DPR, valores de recuperação e teste T para o método DTC-HAc com separação de Ca.	81
Tabela 13. Concentração de Eu determinadas para os extratos diluídos do JDo-1, na presença de 1 mg/L de Ba.	83
Tabela 14 LDM, LQM, concentração de ETR, DPR, valores de recuperação e teste T para o método DTC-HAc com separação em coluna cromatográfica de separação de Ca e Mg (separação primária) e Ba (separação secundária). ...	87
Tabela 15. Concentração (mg/kg) de ETR nas amostras de carbonato por análise direta após diluição do extrato.	90

Tabela 16 Concentração (mg/kg) de ETR por análise após pré-concentração em coluna cromatográfica.	91
Tabela 17. Anomalias estimadas das amostras de carbonato.	94
Tabela 18. Parâmetros instrumentais do analisador Multi N/C 3000 para a determinação de carbono e nitrogênio em solução.	116
Tabela 19. Parâmetros instrumentais do analisador ICP-OES Agilent 5100 para análise de metais dissolvidos.	117
Tabela 20. LDM e LQM dos ETR utilizando brancos ($n=5$) referentes ao método de extração utilizado para determinação no ICP-MS.	118
Tabela 21. Figuras de mérito dos parâmetros geoquímicos analisados.	120
Tabela 22. Parâmetros físico-químicos avaliados diariamente nas águas superficiais coletados na região Deck Norte do Lago Paranoá, DF no ano de 2019.	122
Tabela 23. Concentração de ETR (ng/L) em água da região Deck Norte, do Lago Paranoá, coletadas no ano de 2019.	124
Tabela 24. Valores de parâmetros aquáticos (pH, CE, SST, DO, Alc., SDT e temperatura), cátions, ânions e metais dissolvidos, avaliados nas colunas de água A e B na região da barragem do Lago Paranoá, nos períodos chuvoso e de estiagem.	128
Tabela 25. Concentração de ETR (ng/L) na barragem do Lago Paranoá, em diferentes profundidades da coluna de água, no período chuvoso.	142
Tabela 26. Concentração (ng/L) de ETR na barragem do Lago Paranoá, em diferentes profundidades da coluna de água, no período de estiagem.	150
Tabela 27. Parâmetros aquáticos determinados em amostras coletadas nos drenos e no piezômetro (Pz) durante os períodos chuvoso e de estiagem.	159
Tabela 28. Concentração (ng/L) de ETR nos drenos e no piezômetro (Pz) amostrados no período de chuva e estiagem.	165
Tabela 29. Composição das fases minerais majoritária das amostras de carbonato analisadas por XRF, em %.	206
Tabela 30. Anomalias e enriquecimentos estimados dos ETR na região Deck Norte.	206
Tabela 31. Anomalias e enriquecimentos estimados dos ETR na coluna de água da região da barragem no Lago Paranoá, no período chuvoso.	208

Tabela 32. Anomalias e enriquecimentos estimados dos ETR na coluna de água da região da barragem no Lago Paranoá, no período de estiagem.	209
Tabela 33. Anomalias e enriquecimentos estimados dos ETR nos drenos e piezômetro (Pz) avaliados, nos períodos de chuva e estiagem.	210

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

Alc. – Alcalinidade

BSI – Bell Shaped Index

CI - Condrito

CI – Cromatógrafo Iônico

CE – Condutividade elétrica

CID – Carbono inorgânico dissolvido

CT – Carbono total

COT – Carbono orgânico total

CV – Coeficiente de Variação

DPR - Desvio Padrão Relativo

ETC – Elementos Tecnicamente Críticos

ETR – Elementos Terras Raras

Gd_{ant} – Gadolínio Antropogênico

GF AAS – Absorção Atômica com Forno de Grafite

GSJ – *Geological Survey of Japan*

HAc – Ácido Acético

ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.

IG – UNB – Instituto de Geologia da Universidade de Brasília

KBif – Biftalato de Potássio

LA-ICP-MS – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado e Ablação à Laser

LDI – Limite de Detecção instrumental

LQI – Limite de Quantificação Instrumental

LEGGA – Laboratório de Estudos Geodinâmicos e Ambientais

LQM -Limite de Quantificação do Método

LDM – Limite de Detecção do Método

MR – Material de Referência

NAA – Análise de Ativação de Nêutrons

NASC – North America Shale Composition

NT -Nitrogênio total

OD – Oxigênio dissolvido

PAAS – Post-Australen Archean Shale

PC – Componente Principal

PCA – Análise de Componentes Principais

PE – Polietileno

PFA – Fluoropolímero

POR – Potencial de oxido-redução

Q-ICP-MS – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado e Quadrupolo.

RMN – Ressonância magnética nuclear

SDT – Sólidos dissolvidos totais

SST – Sólidos suspensos totais

SF-ICP-MS – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado e Setor de Campo.

T – Temperatura

SN – Shale Normalized

SPE – Extração em fase sólida

XRF – Fluorescência de Raios-X

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS GERAIS

Os traçadores geoquímicos são elementos químicos, isótopos enriquecidos ou moléculas presentes no ambiente que podem ser utilizados para elucidar processos naturais que ocorrem nos sistemas terrestres. Esses traçadores, de origem natural ou antrópica, oferecem informações valiosas para a compreensão de ciclos biogeoquímicos em ecossistemas, prognósticos sobre alterações climáticas, avaliação de cenários de poluição ambiental e da evolução de processos geológicos. Nas últimas décadas, os elementos terras raras (ETR) têm sido utilizados como traçadores em estudos sobre a composição e a dinâmica de sistemas oceânicos (De Baar et al., 1985; Elderfield et al., 1990; Zhang e Nozaki, 1996), processos hidrotermais (Bau, 1996; Nardi et al., 2012), a dinâmica do transporte de materiais terrestres, a interação entre espécies particuladas e dissolvidas em corpos aquáticos (Elderfield et al., 1990; Merschel et al., 2017a; Sholkovitz, 1995) e a identificação de fontes de contaminação ambiental de origem antrópica (Bozlaker et al., 2013; Hatje et al., 2018; Kulaksiz e Bau, 2013; Ma et al., 2019; Rogowska et al., 2018). Além disso, por serem

essenciais para desenvolvimento de tecnologias para a sociedade moderna, com aplicações em supercondutores, ligas metálicas, catalisadores, componentes eletrônicos e produtos farmacêuticos, os ETR também são reconhecidos como elementos tecnologicamente críticos (ETC).

Com exceção de minerais naturalmente enriquecidos, os ETR geralmente se apresentam em concentrações traço na crosta terrestre, sendo menores que 100 mg/kg (Sastri et al., 2003). Por exemplo, durante a formação de rochas carbonáticas sedimentares contendo minerais como calcita/aragonita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e siderita (FeCO_3), os ETR são incorporados ao carbonato conservando suas assinaturas geoquímicas no período em que foi depositado. Além disso, variações de temperatura e pressão após a deposição do carbonato sedimentar (diagênese), bem como a percolação de fluidos e alterações na estrutura cristalina da rocha, podem levar à eliminação de alguns elementos. Esses eventos ficam registrados no perfil de distribuição dos ETR, indicando processos de alteração diagenética e, portanto, fornecendo informações geoquímicas importantes sobre a formação do carbonato (Gong et al., 2021; Peyrotty et al., 2020).

Em águas naturais, a distribuição dos ETR pode ser influenciada por diferentes ligantes presentes em solução, como íons dissolvidos, matéria orgânica e sítios ativos no material particulado. A atuação de microrganismos e da litologia regional também pode alterar a distribuição dos ETR, permitindo identificar processos naturais em ambientes aquáticos. Além disso, anomalias positivas de gadolínio (Gd) são registradas devido ao seu amplo uso como agente de contraste em exames clínicos de ressonância magnética nuclear. Apesar de não apresentarem concentrações potencialmente tóxicas, a quantificação de ETR em águas naturais vem ganhando importância em estudos ambientais, não apenas como fonte de informação geoquímica, mas também como forma de monitorar a circulação de água em sistemas superficiais e subterrâneos, além da qualidade da água em áreas urbanas impactadas pelo descarte de esgotos (Möller et al., 2000).

Apesar de particularmente útil, a determinação de ETR constitui um desafio analítico tanto pela presença de interferentes, quanto pelos níveis baixos de concentração. Enquanto carbonatos relativamente puros servem como amostras representativas para o registro de eventos marinhos, carbonatos impuros, com

quantidades relativamente altas de material detrítico, apresentam perfis indistinguíveis da composição média da crosta terrestre (Xuefeng et al., 2010). Minerais incorporados às rochas carbonáticas interferem na distribuição de ETR levando a perfis mascarados pela influência continental. Além disso, rochas carbonáticas são conhecidas por possuírem concentrações menores de ETR em comparação a outros tipos de rocha de origem magmática ou clástica. Assim, torna-se necessária a investigação da influência de materiais detríticos na quantificação de ETR em carbonatos, incluindo o estudo de diferentes métodos de preparo de amostras, bem como da interferência de componentes presentes na matriz, como cálcio e bário, complicadores em análises empregando espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

A determinação de ETR em matrizes rochosas, em especial os carbonatos, envolve métodos de preparo de amostras que utilizam digestão por via úmida, os quais são reconhecidos por extrair ou solubilizar esses elementos de forma quantitativa, dependendo das condições analíticas empregadas. As análises em solução são preferenciais para a determinação precisa e exata dos níveis de ETR em concentrações traço e ultra-traço (menores que 1 mg/kg), satisfazendo às exigências necessárias para garantir a confiabilidade e correta interpretação dos resultados obtidos (Garcia Pinto et al., 2012).

No caso de águas naturais, são necessário métodos que ofereçam uma etapa de pré-concentração para os extratos obtidos. Esse é o caso das águas do Lago Paranoá, localizado na capital federal do Brasil, que possui importância tanto para a aclimatização da cidade, quanto para o abastecimento público e atividades de lazer. Ao longo de sua história, o Lago Paranoá é alvo de diversos estudos sobre contaminantes e de processos geoquímicos que auxiliam no monitoramento e na remediação de suas águas.

Diante da importância dos ETR em estudos geoquímicos e ambientais, este trabalho se propõe a investigar a variação dos ETR em amostras naturais de carbonatos, bem como quantificar sua variação na coluna de água do Lago Paranoá, além de avaliar o potencial do Gd de origem antropogênica (Gd_{ant}) como traçador de fluxo de águas na barragem do Lago Paranoá. Para isso, serão abordados os seguintes tópicos:

- 1) Revisitar e selecionar métodos de preparo de amostras de rochas carbonáticas para determinação de ETR com base na precisão e

exatidão dos resultados, bem como na presença de interferentes da matriz;

- 2) Investigar e avaliar a influência de diferentes métodos analíticos na quantificação de ETR em rochas carbonáticas utilizando um material de referência (MR) e empregando espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS);
- 3) Avaliar o perfil de distribuição dos ETR em rochas carbonáticas coletadas em campo e interpretar as variações observadas a partir dos métodos aplicados, com base em suas figuras de mérito;
- 4) Aplicar métodos previamente desenvolvidos para a quantificação de ETR em amostras e água natural, dando continuidade a projetos anteriores e com o objetivo de contemplar diferentes regiões, como áreas de lazer e a coluna de água da região da barragem Lago Paranoá, em distintos períodos do ano;
- 5) Acessar a assinatura dos ETR em águas subterrâneas localizadas próximas ao Lago Paranoá e correlacionar os resultados com os obtidos para amostras do lago;
- 6) Avaliar a aplicabilidade dos ETR como traçadores do fluxo de água na barragem do Lago Paranoá;

Este trabalho está dividido em capítulos. O Capítulo 2 abordará aspectos gerais sobre os ETR como traçadores de processos geoquímicos, ambientais e antrópicos. No Capítulo 3, serão exploradas diferentes estratégias de preparo de amostras para extração de ETR em rochas carbonáticas, bem como a sua influência em amostras reais de carbonatos com fases minerais distintas. Finalmente, o Capítulo 4 será dedicado à investigação de ETR em amostras da coluna de água coletadas no Lago Paranoá e de águas subterrâneas coletadas próximas à barragem, como forma de identificar processos biogeoquímicos e a aplicação de ETR como traçadores de fontes de água natural.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ETR

Constituem o grupo dos ETR o escândio (Sc), ítrio (Y) e o grupo dos lantanídeos, no qual se incluem: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu) (Atkins et al., 2010). Apesar do termo, alguns ETR não são exatamente raros na natureza, como La, Ce e Nd, que são mais abundantes na crosta terrestre do que elementos como cobre, níquel, ouro e prata (McLennan, 2001). A origem do nome está associada às suas propriedades físico-químicas semelhantes e à dificuldade da separação de suas espécies pelos métodos convencionais da época em que foram descobertos (Moeller, 1963). Dentre esses, o Pm é o único que possui núcleo radiogênico instável, e sua abundância natural é observada apenas em reservas minerais de urânio (Balaram, 2019).

Os lantanídeos representam, majoritariamente, o grupo dos ETR, compreendendo os números atômicos de 57 até 71. Esse grupo se destaca dos demais elementos da tabela periódica pela presença de elétrons no orbital 4f em sua camada de valência, com exceção do La, que inicia a série dos lantanídeos

(Moeller, 1963; Sinha, 1966). O preenchimento do subnível 4f, no estado fundamental, ocorre de maneira irregular devido a uma similaridade energética que pode favorecer o preenchimento prévio do subnível 5d. Casos assim são observados para La, Ce, Gd e Lu. A Tabela 1 apresenta a configuração eletrônica dos ETR, Sc e Y em seu estado fundamental e nas espécies iônicas mais comuns (Housecroft e Sharpe, 2005).

Tabela 1. Configuração eletrônica entre os estados de oxidação mais comuns dos ETR.

Elemento	Número atômico	Configuração Eletrônica			
		0	+2	+3	+4
Sc	21	[Ar] 3d ¹ 4s ²			
Y	39	[Kr] 4d ¹ 5s ²			
La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ⁰	
Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ¹	[Xe] 4f ⁰
Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²		[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹
Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²
Pm	61	[Xe] 4f ⁶ 6s ²		[Xe] 4f ⁴	
Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	
Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	
Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ⁷	
Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²		[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷
Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²		[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸
Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²		[Xe] 4f ¹⁰	
Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²		[Xe] 4f ¹¹	
Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²	
Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³	
Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		[Xe] 4f ¹⁴	

A estabilidade do estado de oxidação +3 é unânime para todos os ETR, fato decorrente da combinação das energias de hidratação e ionização das espécies, que se encontra em um nível intermediário (Sastri et al., 2003). Nesse estado, o preenchimento do orbital 4f ocorre regularmente. Os estados de oxidação +2 e +4 ocorrem em situações na qual a estabilidade da energia de hidratação compensa a energia de ionização requerida. Os ETR que apresentam o estado +2 são Nd, Sm, Eu, Tm e Yb, sendo o Eu com maior potencial de redução (-0,43 V). Já o estado de oxidação +4 está presente para Ce, Pr, Nd, Tb e Dy, com o Ce possuindo o menor potencial de redução (-1,74 V) (Greenwood e Earnshaw, 1968; Moeller, 1963).

O tamanho do raio iônico da série lantanídea desempenha um papel fundamental na interação das espécies de ETR. A Figura 1 mostra os valores de raio atômico em função do número atômico dos ETR, destacando o efeito conhecido como “contração lantanídea”. Esse efeito ocorre devido à blindagem

dos elétrons no orbital f provocado pelo aumento da carga nuclear efetiva e diminuição da repulsão nos orbitais s e p (Jensen e Mackintosh, 1991). Algumas observações importantes sobre esse efeito são: 1) a magnitude do caráter iônico, que reduz conforme a diminuição do raio, e ao mesmo tempo controla a estabilidade de complexos formados; e 2) pequenas variações no raio cristalino, que tende a diminuir a capacidade de perder elétrons sob condições oxidantes, do La^{3+} ao Lu^{3+} (Moeller e Kremers, 1945).

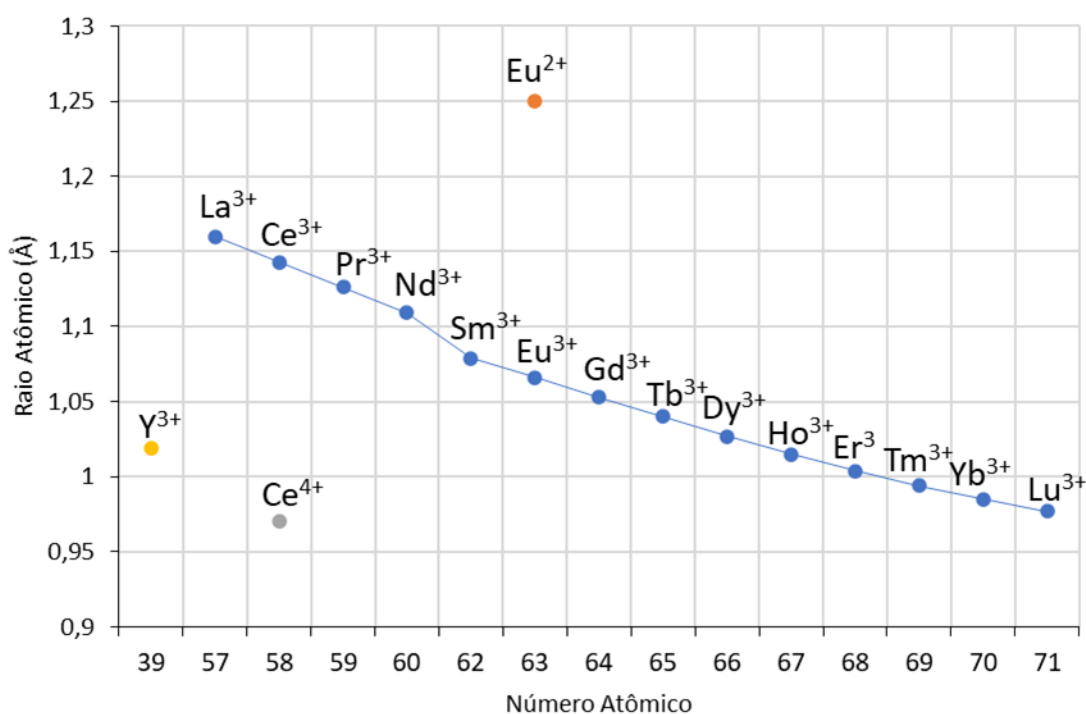


Figura 1. Raio atômico em função do número atômico dos ETR (Henderson, 1984).

A diminuição do raio atômico demonstrada na Figura 1 é responsável pelas pequenas diferenças de reatividade, devido ao efeito estérico e densidade de carga dos cátions $3+$, alterando o número de coordenação das espécies químicas formadas. Na maioria dos casos, complexos formados com ETR de maior raio atômico tendem a ser mais estáveis do que aqueles que apresentam menor raio atômico (Peters et al., 2020). A mudança de estados de oxidação, como no caso do Ce^{4+} e Eu^{2+} também impacta na estabilidade de complexos formados em relação ao seu estado originário $+3$. Como exemplo, os ETR podem formar complexos estáveis em soluções aquosas com ânions de carbonato (CO_3^{2-} e HCO_3^-), fosfatos (PO_4^{2-}), sulfatos (SO_4^{2-}), haletos (F^- , Cl^- , Br^-

, I⁻) e hidróxidos (OH⁻) (Turner et al., 1981). Além da formação de complexos inorgânicos, ligantes orgânicos multidentados possuem uma grande afinidade por ETR, a depender das condições físico-químicas do meio (Janicki et al., 2017; Sonke e Salters, 2006). Diferentes espécies de ETR formadas por ligantes orgânicos e inorgânicos impactam na sua distribuição e transporte no ambiente, permitindo o enriquecimento de lantanídeos específicos (Byrne, 2002; De Baar et al., 1991).

2.2 OS ETR COMO TRAÇADORES DE PROCESSOS GEOLÓGICOS E AMBIENTAIS

A abundância dos elementos químicos na crosta terrestre obedece a regra de Oddo-Harkins (Harkins, 1917) segundo a qual: elementos de número atômico superior ao do ferro (Fe) são menos abundantes na natureza e, elementos de número atômico ímpar são menos abundantes do que seus vizinhos de número atômico par (Fegley e Ireland, 1991; Harkins, 1917; Nikanorov, 2009). Como resultado, ao avaliar a distribuição de ETR no ambiente, La, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho, Tm e Lu possuem concentrações relativas menores do que Ce, Nd, Gd, Dy, Er e Yb. Para fins interpretativos em estudos geoquímicos, os valores de concentração de ETR são normalizados em relação à concentração média dos elementos em materiais representativos da crosta terrestre (McLennan, 2001; Barrat e Bayon, 2024).

A normalização consiste na razão entre a concentração de ETR na matriz estudada e a concentração em um material representativo da crosta terrestre. Diversos materiais estão disponíveis na literatura para a normalização. Os mais comuns dentre os estudos realizados são o *Post Archean Australian Shale* (PAAS), o *North American Shale Composite* (NASC) e o *European Shale* (ES) (Piper e Bau, 2013). A escolha de qual material utilizar para a normalização dos ETR pode ser arbitrária, mas devem ser mantido os mesmos valores escolhidos para um determinado estudo realizado. A Figura 2 apresenta a concentração de ETR no PAAS (valores à esquerda), onde é possível observar o efeito Oddo-Harkins na sua distribuição. Para normalização, o condrito (do inglês, *Chondrite* – CI) é indicado para avaliar os processos de formação que envolvem o manto

e a crosta continental, devido à similaridade de sua composição com a Terra primitiva (Fegley e Ireland, 1991).

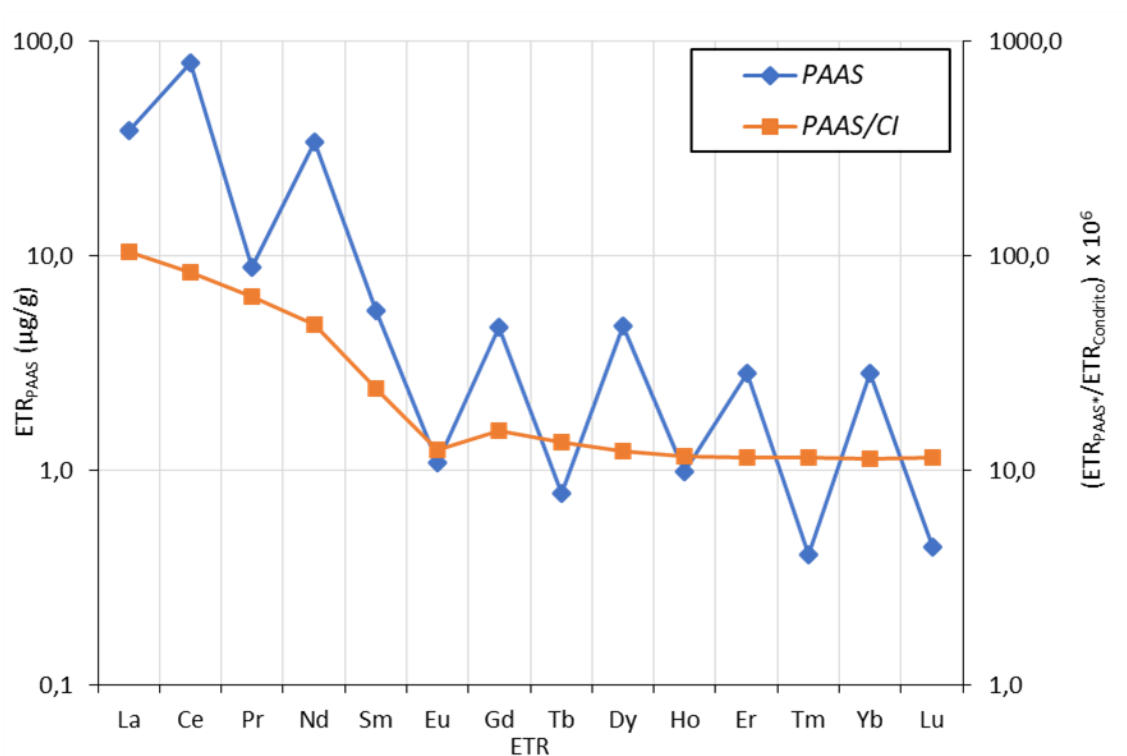


Figura 2. Concentração de ETR no material de referência *PAAS*, em azul, e os valores de concentração normalizados com o *CI*, em laranja. Valores de concentração no *PAAS* e *CI* oferecidos por Taylor e McLennan (1985).

Ao normalizar os valores de concentração de ETR no *PAAS* com a concentração de ETR do *CI* o gráfico apresentado na Figura 2 configura uma curva sem a influência do efeito Oddo-Harkins, na qual é possível observar uma anomalia negativa de Eu. Essa anomalia é explicada pela formação da crosta continental onde condições redutoras do manto terrestre promovem a formação da espécie de Eu^{2+} e o favorecimento do acúmulo de Eu em relação no manto (McLennan e Taylor, 1991). Por meio da normalização é possível observar diferenças pontuais em relação aos compartimentos estudados, facilitando a interpretação de dados de ETR.

Considerando que diferentes processos ambientais que afetam a distribuição de ETR em concentrações traço no ambiente ocorrem de forma sistemática, esses elementos são muitas vezes referidos como traçadores

ambientais (Elliot, 2014). Os “traçadores” (do inglês, *tracers*) são substâncias que servem para identificar a origem e os diferentes tipos de processos de transporte de massa que ocorrem no ambiente. Existem vários tipos de traçadores com funções específicas de identificar processos naturais ou contaminações antrópicas. Estudos envolvendo ETR no ambiente podem revelar ambas as funções.

O uso dos ETR como traçadores geoquímicos se justifica pelos seus tempos elevados de residência na crosta terrestre e baixa mobilidade de suas espécies devido a processos de intemperismo (McLennan, 1989). Logo, alterações estruturais em rochas por processos geológicos ou naturais são capazes de afetar a distribuição de ETR no ambiente. Essas alterações podem ser observadas em perfis normalizados, refletindo processos que geralmente são de mudanças nas condições redox, variações de pH, adsorção em particulados em suspensão, precipitação e mobilização de fluidos. (Bau e Möller, 1993; Inguaggiato et al., 2016; Li et al., 2019; Nothdurft et al., 2004). A identificação de anomalias e do comportamento dos perfis de normalização são os principais indicadores para interpretação de fenômenos naturais (Bau et al., 2014; Goldstein e Jacobsen, 1988; Kraemer et al., 2019; Liu et al., 1988; Sholkovitz, 1993).

A contração lantanídea afeta a acomodação de ETR na estrutura de minerais formados o que implica em diferentes coeficientes de partição fluido-rocha. Essa diferença decorre de elementos com menores raios atômicos, ocupando vacâncias na estrutura cristalina de minerais de forma menos impeditiva do que aqueles com um maior raio atômico. Dessa forma, as variações na distribuição dos ETR são caracterizadas pelo enriquecimento relativo de elementos mais pesados (Ho, Er, Tm, Yb, Lu), médios (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) e leves (La, Ce, Pr, Nd), bem como pela presença de anomalias positivas ou negativas. Esse fenômeno é observado tradicionalmente em estudos de petrologia ígnea e metamórfica (Bau, 1996; Henderson, 1996). A Figura 3 apresenta os perfis de normalização de ETR em minerais de zircão presentes em diferentes rochas ígneas (Belousova et al., 2006).

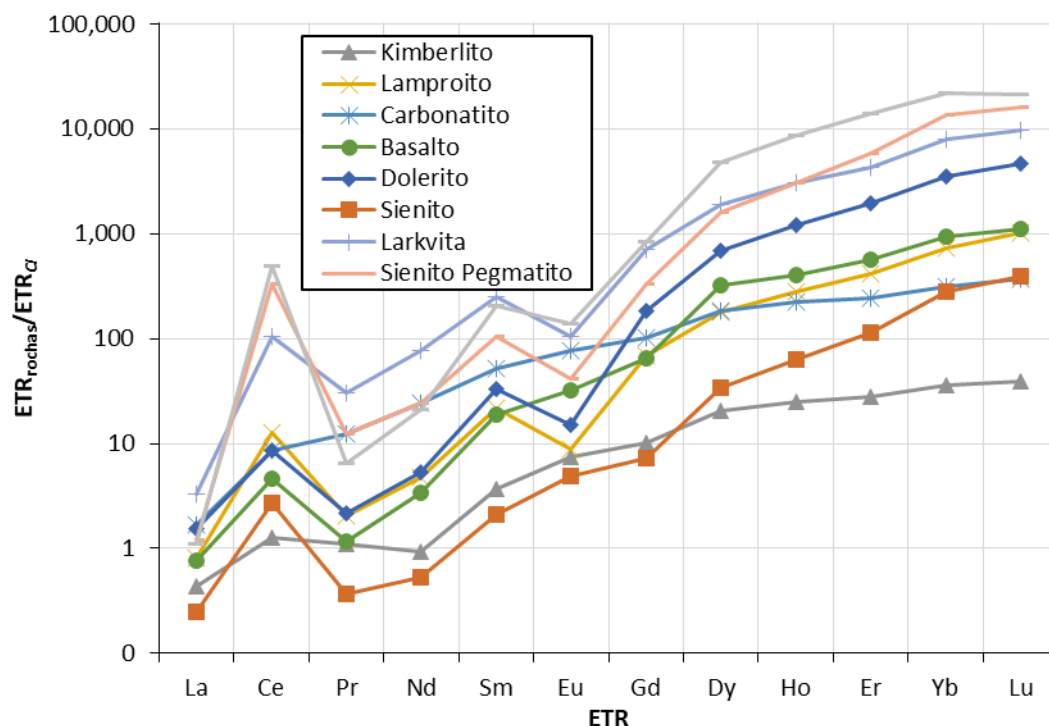


Figura 3. Distribuição de ETR em minerais do tipo zircão de diferentes rochas ígneas, com valores normalizados pelo CI (adaptado de Belousova et al., 2006).

Na Figura 3, onde a normalização é relativa ao CI , observa-se um enriquecimento de ETR pesados frente aos ETR leves e ETR médios. Esse perfil de normalização ocorre devido ao acomodamento dos ETR pesados no interior da estrutura do zircão como efeito da contração lantanídea (Belousova et al., 2006). O tipo de perfil, entretanto, também é dependente da composição de ETR do fluido magmático. Além disso, a ocorrência de anomalias positivas de Ce e negativas de Eu refletem um ambiente redutor, onde o Eu^{2+} (maior raio atômico que seu par Eu^{3+}) possui dificuldade de se alojar na estrutura cristalina do zircão, originando as anomalias negativas.

Os perfis de normalização apresentam variações de abundância relativa em função do raio atômico no estado de oxidação mais comum (+3). A tendência decrescente do raio atômico em função da contração lantanídea, entre as espécies de ETR, promove uma diferença de afinidade por sítios complexantes de moléculas orgânicas e inorgânicas, controlando seu fracionamento em ambientes aquáticos (Merschel et al., 2017a; Sonke e Salters, 2006). Isso é particularmente útil quando estudos visam comparar diferentes sistemas, nos quais o raio atômico se torna um fator de controle para a abundância da espécie.

2.3 ETR COMO TRAÇADORES DE EVENTOS GEOLÓGICOS EM ROCHAS CARBONÁTICAS

Rochas carbonáticas sedimentares são formadas a partir da presença de HCO_3^- e CO_3^{2-} dissolvidos em ambientes aquáticos. Essas rochas podem ser de origem biogênica, formadas por esqueletos, carapaças e conchas de organismos vivos; ou abiogênica, originadas pela precipitação química (Morse et al., 2007). Para a formação de minerais que compõe as rochas carbonáticas, os ambientes frequentemente requerem condições de pH básico e altas concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} e CO_3^{2-} . Os minerais mais comuns que compõe as rochas carbonáticas são calcita (CaCO_3), aragonita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Outras formas como siderita (FeCO_3), rodocrosita (MnCO_3) e kutnohorita ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$) também podem se formar (Swanner et al., 2020).

Durante a formação do mineral, os ETR dissolvidos podem co-precipitar através da substituição do Ca^{2+} na estrutura cristalina do carbonato devido a defeitos ou incorporação pela adsorção de cargas iônicas remanescentes. Essa substituição é isomórfica para os ETR pesados que possuem seis átomos de oxigênio do carbonato coordenados ao cátion central. Porém, ETR leves possuem um átomo de oxigênio a mais em sua coordenação (hepta coordenado) (Elzinga et al., 2002; Smrzka et al., 2019). Essa incorporação ocorre principalmente nas interações sedimento-água intersticial. O mineral formado dessa forma é enriquecido em ETR, quando comparado ao seu fluido de origem. Além disso, os ETR possuem um baixo fracionamento durante o processo de cristalização do fluido, indicando que o perfil de normalização se mantém inalterado até formação do mineral (Liu e Byrne, 1998). Assim, é possível identificar as possíveis fontes dos elementos que compõem a rocha e as características da água do mar na época em que o carbonato foi formado. A Figura 4 apresenta o gráfico de ETR normalizados com o PAAS em diferentes ambientes.

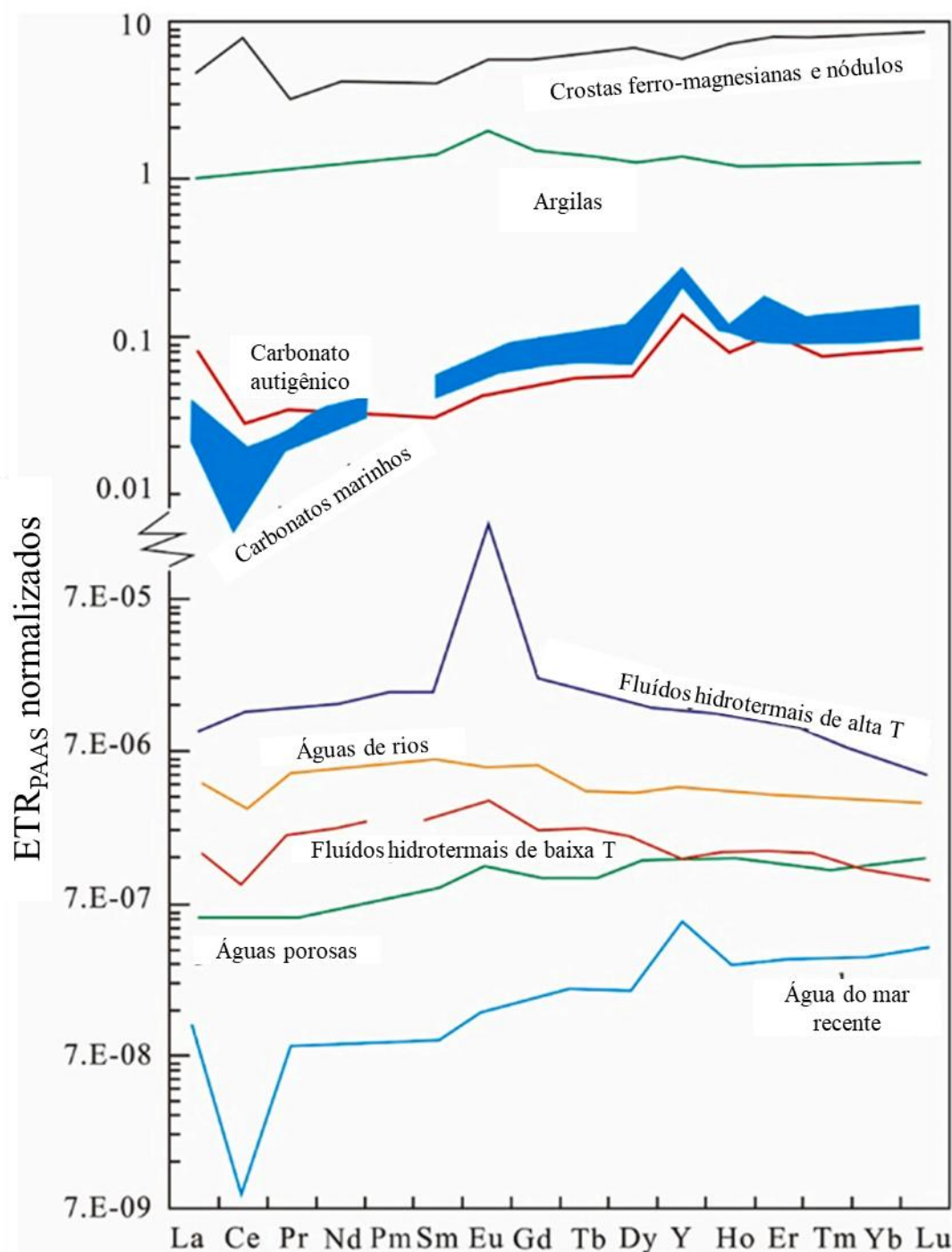


Figura 4. Diferentes padrões de normalização de ETR normalizados com o PAAS encontrados no ambiente (Adaptado de Zhao et al., 2021).

Os perfis de ETR dos carbonatos marinhos e da água do mar recente apresentam semelhanças que reforçam o registro de eventos passados. A depleção de ETR leves frente ao enriquecimento de ETR médios e ETR pesados, uma anomalia positiva de La, uma anomalia negativa de Ce, o pequeno enriquecimento de Gd e uma anomalia positiva de Y marcam as principais

características de carbonatos marinhos e autigênicos. Este último é formado *in situ*, em regiões de alta atividade microbiana devido à emissão de gases acumulados em reservatórios de matéria orgânica soterrada (principalmente metano) (Zwicker et al., 2018).

As anomalias negativas de Ce decorrem do processo de oxigenação dos oceanos por ação de algas em regiões de produtividade primária (Schijf et al., 1991). A oxidação, com subsequente remoção do Ce da fração dissolvida, também é registrada em carbonatos como uma característica do ambiente de formação (Tostevin et al., 2016). Entretanto, anomalias de Ce não estão presentes em rochas carbonáticas com datações anteriores a períodos de oxigenação dos oceanos. Esse é o caso de carbonatos formados no período do neoproterozóico (Schier et al., 2018). Para esses carbonatos, anomalias negativas estão ausentes, muito embora ainda se conserve o enriquecimento de ETR pesados em relação aos ETR leves, bem como altas razões Y/Ho.

Anomalias de Y estão presentes em carbonatos marinhos, autigênicos e na água do mar. Essas anomalias ocorrem devido à incorporação preferencial do Y em relação ao Ho no material particulado, principalmente óxidos de Fe e manganês (Mn) (Möller et al., 2021). A adsorção de ETR é um dos principais mecanismos para a sua incorporação em minerais e possui um papel fundamental na incorporação do Ce (Schier et al., 2018).

O perfil de ETR de ambientes marinhos pode ser alterado pela ação de fluídos hidrotermais presentes na plataforma oceânica (Dubinin, 2004). Esses fluidos são compostos por uma solução rica em metais, principalmente Fe e Mn que ao precipitarem em óxidos, podem adsorver elementos traço e formar crostas ferro-manganesianas enriquecidas de ETR (Bau et al., 2014). Fontes hidrotermais de alta temperatura são ambientes redutores que geram anomalias positivas de Eu, provenientes da facilidade com que o Eu^{3+} tende a reduzir para Eu^{2+} frente os outros ETR (Koeshidayatullah et al., 2020; Viehmann et al., 2020). Essas fontes podem percolar plataformas sedimentares compostas de carbonatos e alterar o perfil de normalização de ETR com anomalias de Eu (Rieger et al., 2021).

A sedimentação do material precipitado e as transformações que ocorrem pela variação de temperatura, pressão e composição química é chamada diagênese, ou seja, a combinação de todos os processos físico-químicos e

biológicos que ocorrem em sedimentos até a sua forma e composição nos dias atuais, podendo ocorrer litificação ou não (Chilingar et al., 1967). Os processos diagenéticos podem alterar perfis de normalização de ETR uma vez que o carbonato pode se associar a diferentes fases orgânicas e minerais (Phan et al., 2019).

Os perfis de ETR, embora sejam um bom viés de interpretação para estudos de formação de rochas, podem ser mascarados devido a presença de materiais de origem continental como xistos e argilas (Callen e Herrmann, 2019; Xuefeng et al., 2010). A interferência desses materiais é identificada por altas concentrações de silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), manganês (Mn), tório (Th) e zircônio (Zr) em rochas carbonáticas. Quando ocorre a presença desses materiais, os perfis de normalização de ETR geralmente se assemelham ao das argilas identificado na Figura 4 (Schier et al., 2018). Assim, o uso de ETR como traçadores de processos geológicos só é possível para carbonatos ditos “puros”, com baixa concentração de minerais interferentes.

2.4 ETR EM ÁGUAS NATURAIS

Os ETR são elementos litofílicos na classificação de Goldschmidt (Migaszewski e Gałuszka, 2015), formando preferencialmente óxidos, sendo mais abundantes na crosta terrestre e apresentando incorporação preferencial em minerais silicatados. Como resultado, a concentração de ETR dissolvidos em ambientes aquáticos é menor do que a concentração relativa encontrada em rochas e solos (Gaillardet et al., 2013). Os ETR presentes em águas naturais são provenientes do intemperismo de rochas (Chapela Lara et al., 2018; Hill et al., 2000; Vázquez-Ortega et al., 2015). Em águas marinhas, a distribuição de ETR é característica dos processos físico-químicos de mistura dos estuários, além de um maior impacto da fotossíntese por algas marinhas. Em águas continentais, entretanto, é de se esperar que o perfil de ETR normalizados tenha uma correlação significativa com a geologia local das bacias de drenagem na qual esses corpos de água estão inseridos (Gaillardet et al., 2013).

Embora a principal fonte de ETR seja proveniente de rochas que compõem a geologia local, uma vez disponíveis em solução, esses elementos podem sofrer diversos processos que alteram a sua distribuição em um corpo de água. As

condições do ambiente aquático que provocam alterações nos perfis dos ETR estão relacionadas à presença de ligantes orgânicos e inorgânicos, coloides, pH e condições óxido-redutivas do meio (Elderfield et al., 1990). Essas condições são muitas vezes mediadas por processos metabólicos de microrganismos. Como resultado, os perfis de ETR normalizados em águas continentais apresentam uma grande complexidade. A Figura 5 apresenta o perfil de ETR normalizados em diferentes bacias hidrográficas, refletindo o seu grau de variabilidade em relação ao ambiente.

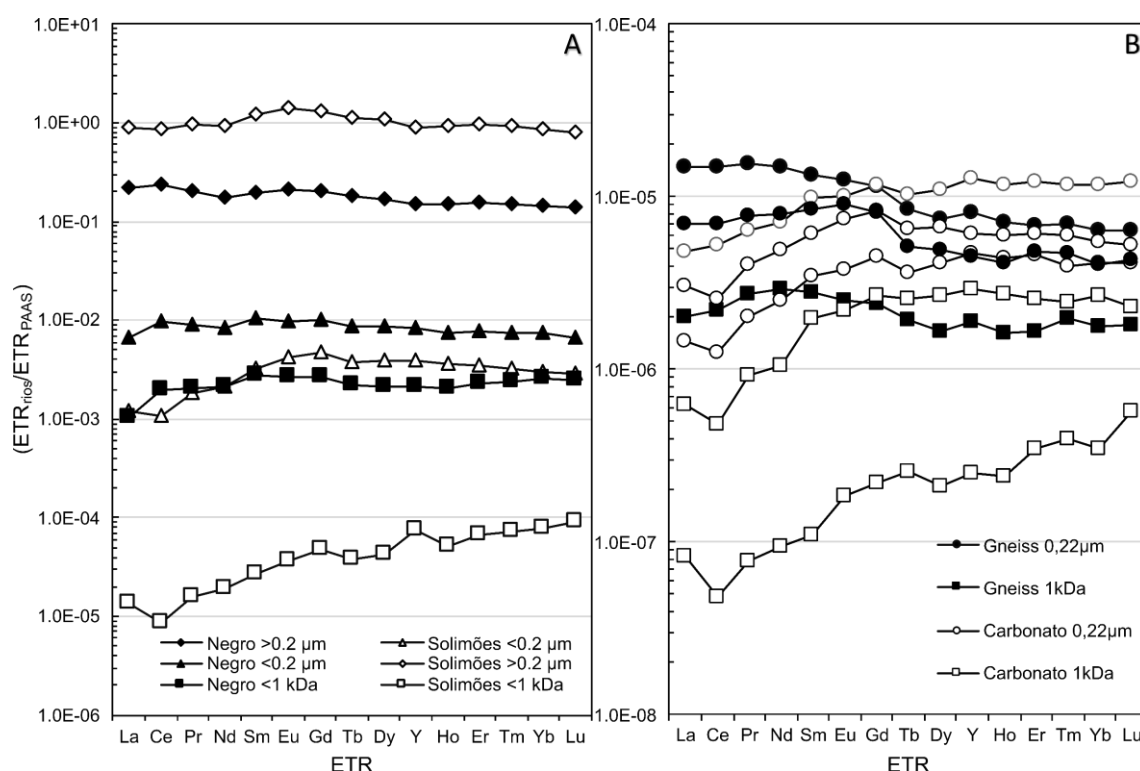


Figura 5. Perfis de ETR normalizados pelo PAAS: A) rios Negro e Solimões da Bacia da Amazônia (Merschel et al., 2017b), e B) rios do noroeste da Rússia (Pokrovsky e Schott, 2002).

Na Figura 5A, é apresentado o perfil de ETR normalizados para o Rio Negro e Solimões. A diferença no perfil de ETR para esses dois rios está relacionada à presença de matéria orgânica do rio Negro, onde a ação de ligantes orgânico tende a refletir uma distribuição sem enriquecimentos relativos de ETR leves ou pesados, mesmo em frações menores de tamanho de coloides. Em comparação, o Rio Solimões apresenta um perfil em que ETR pesados vão sendo enriquecidos com a diminuição do tamanho da fração analisada, tendo a influência dos íons de CO_3^{2-} dissolvidos em água. Além disso, é observado

também a presença da anomalia negativa de Ce, indicando um ambiente mais oxidante (Merschel et al., 2017b).

Na Figura 5B, a diferença dos perfis de normalização está relacionada à bacia de drenagem das águas, que são compostas de rochas magmáticas (gneiss) e sedimentares (carbonatos). Nos rios que drenam rochas magmáticas, é notável a maior concentração de ETR dissolvidos, o enriquecimento de ETR leves do que os ETR pesados em conjunto com um pH mais ácido. Esse comportamento também é associado a presença de ligantes orgânicos. Em comparação ao rio de drenagem de rochas sedimentares, o pH mais básico, característico pela menor concentração de ETR e enriquecimento de ETR pesados, associado à estabilização dos complexos a base de CO_3^{2-} , que se estende do La ao Lu. Associado ao comportamento de ligantes orgânicos e inorgânicos, está o controle da distribuição de ETR por partículas menores que $0,22 \mu\text{m}$. Em partículas menores, a distribuição de ETR revela uma maior diferenciação de suas frações maiores devido ao grau de influência do intemperismo (Merschel et al., 2017b; Pokrovsky et al., 2012; Pokrovsky e Schott, 2002).

2.5 ETR E A CONTAMINAÇÃO NO AMBIENTE

A importância econômica dos ETR na indústria contemporânea motivou a sua classificação como ETC (Cobelo-García et al., 2024; Nuss e Blengini, 2018). Isso significa que seus minérios são fundamentais para confecção de produtos tecnológicos, tendo aplicações em diversos setores da produção de energia e em aparelhos eletrônicos. Na medicina, o uso de complexos de Gd como agente de contraste em análises clínicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é comum em cidades com grande aporte sistemas de saúde avançados (Iyad et al., 2023). A Figura 6 apresenta os diferentes complexos de Gd fornecidos pelas indústrias farmacêuticas.

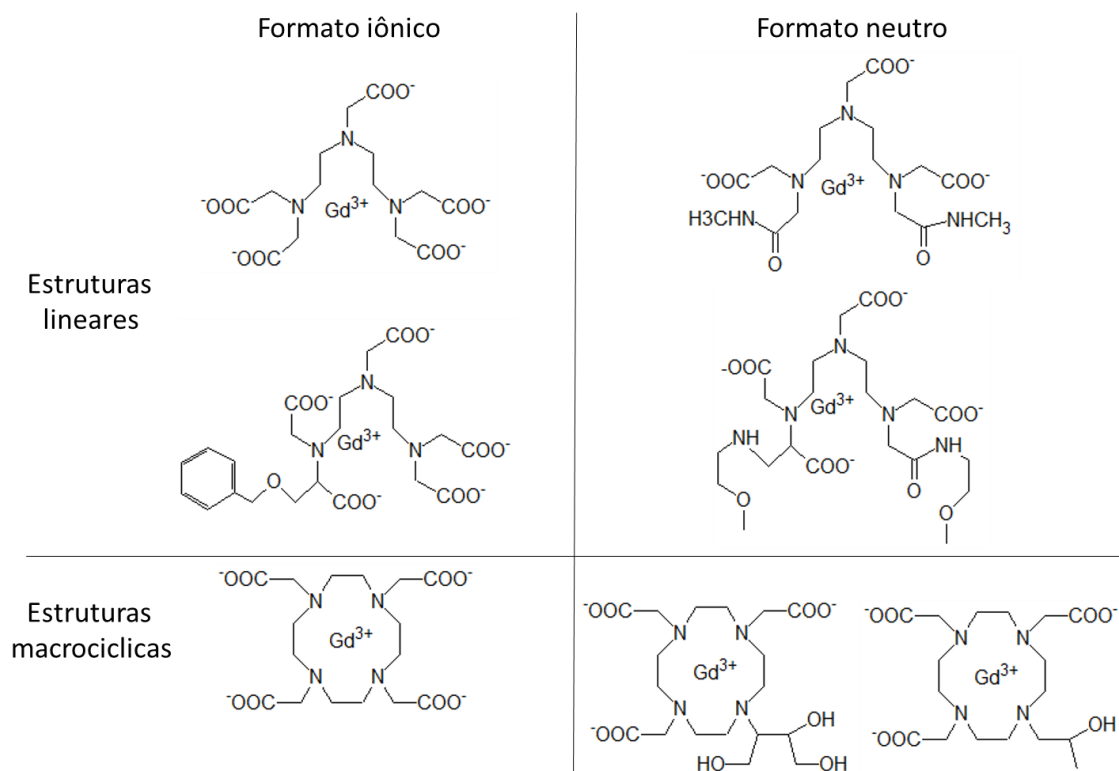


Figura 6. Complexos de Gd comercializados para análise clínica por RMN (Telgmann et al., 2013).

As estruturas dos complexos de Gd observados na Figura 6 apresentam distinção quanto a sua forma iônica, onde o complexo apresenta carga residual, e ao tipo de complexo na forma linear ou macrocíclica. Essas diferenças impactam na estabilidade da molécula, onde o Gd fica menos suscetível a troca iônica com outros metais (Do et al., 2020). Basicamente, complexos macrocíclicos e sem carga residual tendem a ser mais estáveis do que as outras formas (Hao et al., 2012).

A estabilidade e o baixo tempo de residência no corpo humano, sendo excretado quase completamente num período de 24 horas, justificam o uso de agentes de contraste à base de Gd em exames clínicos comuns na medicina. Porém, como efeito adverso, esse complexo não metabolizado encontra o caminho para as estações de tratamento de esgoto (ETE) através do sistema sanitário de grandes cidades. Os sistemas de tratamento dessas estações, em geral, não são capazes de remover microcontaminantes de suas águas o que leva ao Gd encontrar o seu destino em reservatórios que servem também como aporte de esgoto. Por naturalmente possuir uma baixa concentração em águas,

o Gd_{ant} apresenta-se como um “pico” de anomalia positiva em águas contaminadas quando a concentração de ETR é normalizada.

O primeiro registro do Gd_{ant} em amostras de água natural foi realizado por Bau e Dulski (1996) e desde então concentrações anômalas de Gd vem sendo registradas em diversas matrizes de água no mundo. A Figura 7 apresenta o perfil de ETR normalizado em diversas regiões contendo o Gd_{ant} .

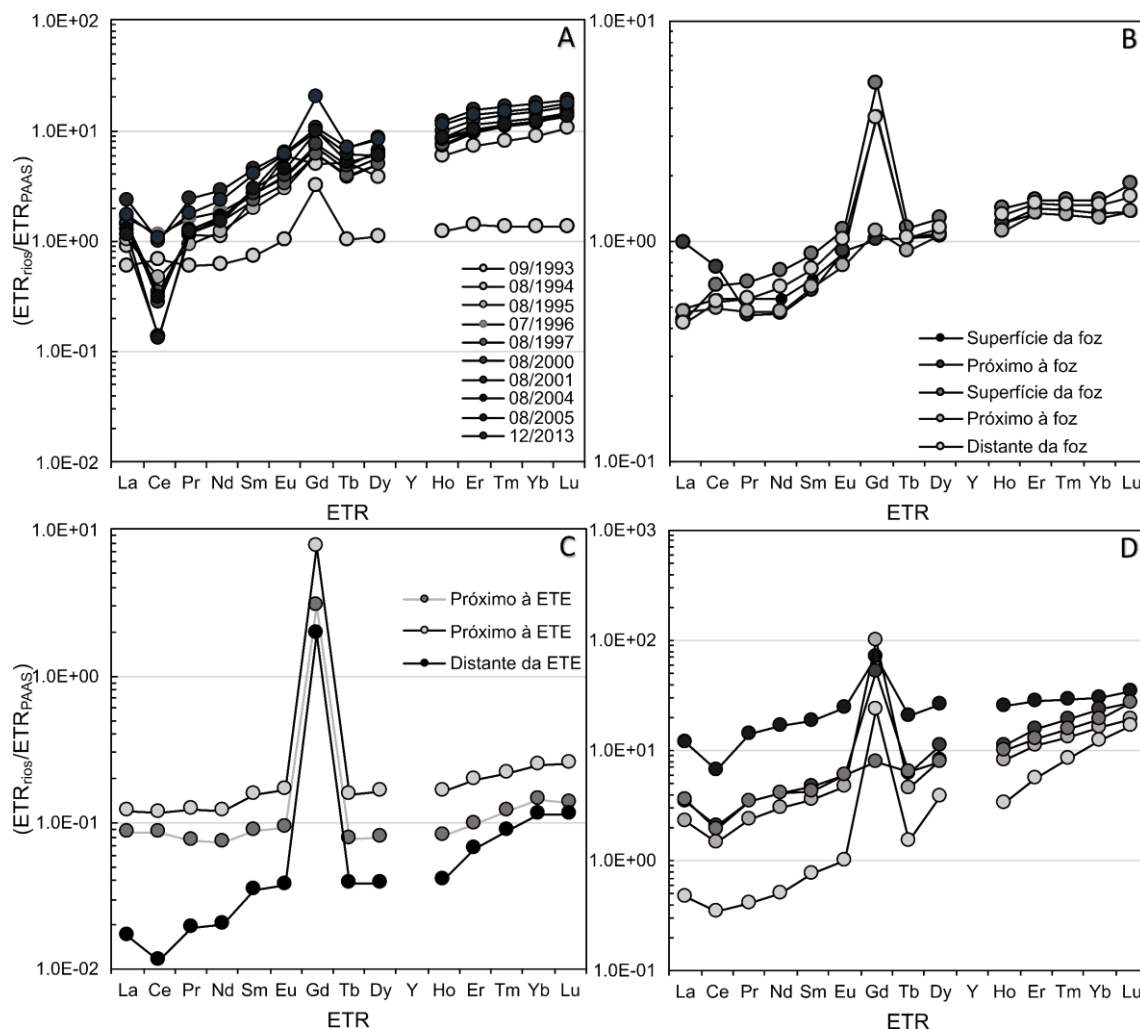


Figura 7. Perfis de ETR normalizado em matrizes de água natural contendo Gd_{ant} . A) evolução temporal do Gd_{ant} na Bahia de São Francisco, EUA (Hatje et al., 2016), B) anomalia positiva de Gd_{ant} relativo à foz do despejo de esgoto nas águas costeiras de Fortaleza, Brasil (Rute et al., 2021), C) anomalia de Gd_{ant} em regiões próximas e distantes das estações de tratamento de esgoto no Lago Paranoá, localizado no Distrito Federal, Brasil, D) anomalias positivas de Gd_{ant} em águas subterrâneas, em comparação com áreas não-contaminadas (Knappe et al., 2005).

2.6 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE ETR EM CARBONATOS E ÁGUAS NATURAIS

A determinação de ETR é realizada principalmente por técnicas de espectrometria atômica. São as principais: espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *inductive coupled plasma – mass spectrometry*, ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *inductive coupled plasma optical emission spectrometry* ICP OES), a absorção atômica por forno de grafite (do inglês, *graphite furnace atomic spectrometry – GF AAS*), espectrometria de fluorescência de raios-x (do inglês, *x-ray fluorescence*, XRF) e a análise de ativação de nêutrons (do inglês, *neutron activation analysis – NAA*). (Gorbatenko e Revina, 2015).

A maioria das técnicas consiste na interação do analito com fontes de luz ou emissão de radiação induzida. a técnica de ICP-MS promove a ionização dos analitos por fonte termal ou por plasma acoplado. Essa técnica se destaca por fornecer limites de detecção mais baixos, possibilitando tanto a determinação quantitativa de elementos químicos quanto análise de razão isotópica (Sindern, 2017).

Os espectrômetros de massa mais comuns são aqueles que utilizam o setor de quadrupolo (Q-ICP-MS) para separação e determinação de massas de isótopos de elementos específicos (Thomas, 2001). Entretanto, a técnica não é completamente livre de interferentes. Isóbaros do analito podem atuar como interferentes, assim como íons moleculares formados no interior do plasma durante a ionização das espécies. Como forma de suprimir os interferentes, equações de correção de sinal podem ser utilizadas como forma de melhorar a exatidão das análises (Balaram, 2021; Zhu et al., 2021). Outras formas de correção de íon moleculares envolve o uso de câmaras de reação e colisão para aprimorar a seletividade (Trommetter et al., 2020; Zhu et al., 2021). As câmaras podem ser instaladas após o quadrupolo seletor de massas, removendo os interferentes pela diferença da energia potencial cinética entre os analitos e os interferentes (no caso das câmaras de colisão), ou na reação do analito com um gás (O₂ ou H₂, por exemplo) gerando espécies diatômicas com massas distintas dos interferentes (câmara de reação). Equipamentos modernos atualmente

contam com um terceiro quadrupolo que garante a seletividade de espécies produzidas na câmara de reação (Balaram, 2021). Alternativamente, para maior resolução do sinal analítico, equipamentos com dupla-focalização de setor de campo (do inglês, *Sector Field* - SF) são utilizados (Chuan-Chou et al., 2011).

O desenvolvimento de técnicas instrumentais para atenuação de interferentes constituem em avanços significativos para os equipamentos modernos (Balaram, 2023). Entretanto, essas técnicas por vezes acarretam na redução da sensibilidade em determinação de espécies específicas. Além disso, matrizes complexas ou muito concentradas em sais dissolvidos podem prejudicar a análise, danificando os componentes de introdução da amostra. Nesses casos, a adoção de etapas complementares de pré-concentração e remoção de constituintes da matriz se tornam necessárias (Garcia Pinto et al., 2012). Tais procedimentos podem aumentar consideravelmente o tempo e custo das análises (Zawisza et al., 2011).

Em águas naturais, os ETR são encontrados em concentrações extremamente baixas. Além disso, essas matrizes podem apresentar altas concentrações de sais dissolvidos, como o caso de águas marinhas e águas subterrâneas de carstes (Hatje et al., 2014; Jumi Kim et al., 2025; Lecomte et al., 2016). Em águas superficiais, a matéria orgânica coloidal é capaz de danificar os componentes do ICP-MS, além de prejudicar a precisão das análises. Considerando esses fatores, a determinação de ETR em ambientes aquáticos demandam procedimentos analíticos que permitam a pré-concentração de analitos através de etapas de extração, pré-concentração e remoção da matriz. (Fisher e Kara, 2016; Neira et al., 2022).

A extração em fase sólida (do inglês, *solid phase extraction*, SPE) é uma técnica que se baseia na utilização de um material sólido capaz de adsorver ou complexar os analitos de interesse baseados em sua afinidade com o material adsorvente (He et al., 2017; Maraschi et al., 2018; Watanabe et al., 2018). Os analitos imobilizados na fase sólida são removidos da matriz líquida e recuperados utilizando um eluente de maior afinidade que a fase sólida. Nessa técnica, são removidos também os interferentes e componentes de baixa afinidade (*clean-up*). Exemplos comuns incluem a interferência de BaO e BaOH (provenientes do Ba dissolvido na matriz) na determinação de Nd, Sm e Eu (Aries et al., 2000).

Uma limitação importante da SPE reside na disponibilidade comercial de materiais adsorventes ou quelantes específicos para determinados analitos. Além disso, muitos desses materiais exigem etapas adicionais de limpeza e condicionamento, incluindo o uso de soluções tampão e reagentes específicos (Shabani et al., 1992). Uma alternativa consiste em imobilizar agentes complexantes altamente hidrofóbicos em suportes de sílica comuns e comercialmente acessíveis. Nesse caso, a extração ocorre pela interação do analito em forma de cátion livre com o agente complexante imobilizado. O complexo hidrofóbico formado é retido na coluna até a aplicação de uma solução de ácido forte, que promove a eluição do analito (Aggarwal et al., 1996).

Amostras de rochas carbonáticas apresentam desafios analíticos semelhantes a amostras de águas naturais. Os carbonatos são matrizes sólidas que apresentam concentrações de ETR na faixa de mg/kg a µg/kg permitindo que, em alguns casos análises e sejam realizadas com poucas etapas de preparo (Trudgill et al., 2024). Os métodos mais comuns para análise de carbonatos são a leitura da amostra *in situ* pelo uso de ablação à laser acoplado ao ICP-MS (do inglês, *laser ablation* -LA-ICP-MS), ou pela digestão da amostra por via úmida utilizando diferentes combinações de ácidos, ou ainda pela fusão em meio alcalino (Balaram, 2019). Em todos os casos, a injeção de altas concentrações de Ca e Mg ocasionam no entupimento dos cones amostrador e skimmer do ICP-MS (Garcia Pinto et al., 2012). Os métodos de digestão por via úmida nesses casos podem constituir uma opção vantajosa pois permitem a aplicação de técnicas de separação do analito com métodos de cromatografia iônica, extração em fase sólida ou co-precipitação quando necessário (Barrat et al., 2020; Bayon et al., 2008, 2009; Freslon et al., 2011).

CAPÍTULO 3.ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ROCHAS CARBONÁTICAS

3.1 INTRODUÇÃO

A determinação de elementos traço em matrizes geológicas constitui um importante parte do estudo de rochas pois tais elementos carregam consigo um registro histórico desde a formação da rocha até os dias atuais (Dubinin, 2004; Hoskin e Ireland, 2000; Plank e Langmuir, 1998). Dentre os elementos traço, destacam-se os lantanídeos, o Y e o Sc, pois apresentam um comportamento coerente frente aos diversos processos em relação à matriz em que estão presentes (M. McLennan, 1994). O perfil de ETR obtido após a normalização de suas concentrações individuais, em função de materiais representativos da crosta terrestre, fornece informações acerca do ambiente em que a rocha começou a ser formada, até os diferentes processos físico-químicos que afetaram a sua estrutura e composição (Frimmel, 2009; McLennan, 2001). Nesse sentido, o emprego de técnicas analíticas para quantificação ETR em rochas tem sido utilizado em larga escala a fim de obter informações relevantes sobre os processos no qual essas rochas foram submetidas ao longo do tempo (Balaram, 2020)

Em rochas carbonáticas sedimentares, estudo de elementos traço, em especial os ETR, vem sendo largamente utilizado para elucidação das condições ambientais no tempo que o material primário da composição dessa rocha foi depositado (Liu et al., 1988; Nothdurft et al., 2004). Devido ao baixo fracionamento dos ETR, em relação ao ambiente de deposição de carbonatos marinhos, os perfis normalizados refletem as condições físico-químicas do

ambiente, podendo indicar se nesses ambientes já ocorriam processos oxidativos decorrentes da respiração de seres vivos (Schier et al., 2018). As anomalias negativas de Ce nos perfis normalizados servem como evidências de grandes eventos de oxidação ao longo da história do planeta Terra. Outra característica importante são os diversos processos na qual a rocha é submetida, tal como a diagênese e a inclusão de fluídos hidrotermais evidenciado pela anomalia positiva de Eu, indicando que o material sofreu a influência de processos de alta temperatura (Smrzka et al., 2019; Van Kranendonk et al., 2003; Viehmann et al., 2020). Entretanto, minerais acessórios que se acumulam em conjunto com o carbonato depositado podem mascarar os perfis de ETR, suprimindo anomalias, enriquecimentos de grupos específicos de ETR e a concentração total de ETR da amostra (Schier et al., 2018).

Os depósitos carbonáticos da região do pré-sal são caracterizados por forte influência hidrotermal e composição heterogênea revelando uma evolução diagenética complexa (Alvarenga et al., 2016; Lima et al., 2020). Embora muitos, estudos acerca da descrição das fases minerais e alterações hidrotermais dos carbonatos do pré-sal já venham sendo conduzidos, pouco se sabe sobre a composição química dos fluidos e das rochas depositadas. Logo, o contexto do pré-sal se torna um perfeito candidato para descrição geoquímica utilizando ETR. Essa parte do trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de método analítico para determinação de ETR em amostras de rochas carbonáticas nas dependências do Laboratório de Estudos Geodinâmicos e Ambientais bem como a sua validação e aplicação em amostras tanto de interesse econômico para prospecção mineral e para o desenvolvimento de trabalhos acadêmicos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente trabalho busca desenvolver, validar e aplicar um método para análise de amostras de rochas carbonáticas para determinação de ETR nas dependências do Laboratório de Estudos Geodinâmicos e Ambientais (LEGGA) da Universidade de Brasília (UnB). Foram realizados ensaios experimentais com material de referência de carbonato (JDo-1), padrões analíticos e amostras reais com a finalidade de concluir qual o método de abertura de amostra que forneça

resultados exatos sobre a concentração de ETR nos carbonatos. Sendo assim, as etapas do trabalho foram definidas como:

- a) Revisar diversos métodos de abertura encontrados na literatura e o uso dos principais reagentes utilizados para análise de rochas carbonáticas;
- b) Aplicar alguns dos principais métodos para análise do material de referência e avaliar os parâmetros de mérito alcançados;
- c) Identificar obstáculos analíticos oriundos da natureza da amostra que possam afetar os parâmetros de mérito analítico e mitigar esses problemas através de estratégias de preparo de amostra e parâmetros instrumentais;
- d) Realizar análises de amostras de carbonato coletadas em campo, contemplando complexidade da formação dessas rochas e na composição de sua matriz.

3.3 PARTE EXPERIMENTAL

3.3.1 Materiais, reagentes e equipamentos utilizados

Os solventes e reagentes utilizados nesse trabalho foram de pureza analítica ou superior. Para o preparo de soluções e lavagem de materiais, água ultrapura (Tipo 1) foi produzida através do equipamento IQ 7000 (Merck, Darmstadt, Alemanha). Os ácidos utilizados nesse trabalho foram: ácido nítrico para análise (P. A.) – HNO_3 37% (Merck, Darmstadt, Alemanha), ácido clorídrico P. A., -HCl 67% (Merck, Darmstadt, Alemanha) ácido fluorídrico P. A. - HF 48% (Merck, Darmstadt, Alemanha), ácido perclórico P. A. – HClO_4 70-72% (Merck, Darmstadt, Alemanha) e ácido acético glacial P.A. – CH_3COOH (aqui abreviado como HAc) 99,7% (Quimex, Cotia, São Paulo, Brasil). Com exceção de HClO_4 e HAc os demais ácidos foram destilados antes do uso com um purificador de ácidos *sub-boiling* (Distillacid BSB-939-IR, Berghof). Em alguns casos, como o preparo de HNO_3 0,5 mol/L, uma segunda destilação foi realizada, utilizando um sistema adaptado com dois frascos de poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter) - PFA – com capacidade para 1 L, conectados com um cano angular (1-2" MNPT, *still elbow*, Saville, EUA, Minnessota). Os procedimentos

experimentais de abertura de amostra também fizeram uso de peróxido de hidrogênio – H_2O_2 35% (Merck, Darmstadt, Alemanha).

Padrões analíticos de ETR individuais (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) e outros elementos como índio (In), bário (Ba) e ródio (Rh) foram adquiridos pela *High Purity Standards* (HPS, EUA, Carolina do Sul) na concentração de 10 mg/L. Um padrão contendo a mistura de todos os lantanídeos (exceto o Pm), Y e Sc na concentração de 50 mg/L (Sigma-Aldrich, Suécia) foi utilizado para o preparo de soluções de trabalho. Os padrões possuem alto grau de pureza analítica e foram obtidos em solução 2% de HNO_3 . Para as análises de Ca e Mg, padrões de 1000 mg/L foram obtidos pela *Merck* (Darmstadt, Germany).

Para o procedimento de abertura de amostra, frascos de PFA com tampa de rosca (Savillex, Estados Unidos, Minnessota) com capacidades de 10 mL e 60 mL foram utilizados. Para filtração de possíveis materiais residuais não decompostos após a abertura de amostra, membranas de acetato de celulose de diâmetro de 25 mm e porosidade de 0,22 μm (Unifil, Rio Grande do Sul, Brasil) foram utilizados.

Para os ensaios de separação cromatográfica, microcolunas com capacidade de 30 mL (6,4 mm DI x 9,6 mm DE x 25 cm, Savillex) e 15 mL (4,0 mm DI x 6,3 mm DO x 20 cm, Savillex) foram utilizadas como suporte para a resina AG50w-x8 (200-400mesh, BioRad) e Ln Spec (Triskem, EUA), respectivamente. Para reter a resina em coluna, lã de vidro e placas porosas do tipo *fritz* foram utilizadas.

As análises das amostras foram realizadas nas dependências do Instituto Nacional de Criminalística (INC) da Polícia Federal (PF) utilizando um equipamento ICP-MS 7500ce (Agilent) equipado com um analisador de massas do tipo quadrupolo. O sistema de introdução da amostra é constituído por um nebulizador do tipo concêntrico e câmara de nebulização do tipo ciclônica. O gás de argônio (Ar) utilizado como gás de arraste, auxiliar e de geração do plasma com grau de pureza de 99,9999% foi obtido da empresa White Martins.

3.3.2 Limpeza dos materiais

O procedimento de limpeza dos frascos de PFA seguiu o protocolo pré-estabelecido pelo Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília. Para a limpeza dos materiais, dois tipos de solução de água régia foram

preparados e utilizados em diferentes etapas da limpeza. Água régia concentrada foi preparada com 200 mL de HNO_3 concentrado, 600 mL de HCl concentrado (ambos sem destilação), e 200 mL de água ultrapura. Água régia diluída foi preparada com 600 mL de HCl 6 mol/L, 200 mL de HNO_3 (destilados) e 200 mL de água ultrapura.

A limpeza se iniciou com a adição de água régia concentrada até preencher o fundo dos frascos de PFA. Os frascos foram vedados e aquecidos a 80 °C em chapa de aquecimento, dentro de capela de exaustão, por um período de 24 h. Após esse período, os frascos foram retirados e deixados para esfriar até temperatura ambiente. A água régia foi descartada em recipiente próprio. Lenços de material antiestático para limpeza *Kimwipes*® (Kimtech, EUA) em conjunto com acetona P.A. (Vetec, São Paulo) foram utilizados para remoção de resíduos grosseiros. Os frascos então foram depositados em *container* de PFA (Saville, EUA) com água régia diluída preenchendo 1/3 do volume e colocados para aquecer em sistema fechado à 80 °C por 24 h. Após essa etapa, a água régia diluída foi recolhida em recipiente próprio para reutilização. O *container* foi então preenchido com água ultrapura até 1/3 da capacidade, vedado, e colocado em chapa de aquecimento por 1 h e, em seguida, deixado para resfriar à temperatura ambiente. A água utilizada foi descartada e os frascos de PFA foram recolhidos e colocados para secar. Após a secagem, foi adicionado HCl 6 mol/L até o preenchimento do fundo dos frascos de PFA. Estes foram então vedados e colocados em chapas de aquecimento, à 80 °C por 48 h e, em seguida, foram retirados para resfriamento sob temperatura ambiente. O ácido foi então descartado em recipiente próprio, e os frascos foram enxaguados com água ultrapura por três vezes e preenchidos novamente com água ultrapura até cobrir o fundo, sendo colocados novamente para aquecimento durante 1 h. Após essa etapa a água foi descartada e os frascos foram colocados para secar sob lenços de papel antiestáticos em uma caixa de acrílico fechada.

3.3.3 Parâmetros instrumentais dos equipamentos para análise de difração de raios-x, determinação de elementos majoritários da matriz e determinação de Ca e Mg em solução

Para a determinação das fases mineralógicas das amostras, um difratômetro de raios-x (do inglês *x-ray diffraction*, XRD) de modelo Ultima IV

(Rigaku, Japão) foi utilizado. Os parâmetros utilizados foram: radiação K com fonte de cobre e filtro de Ni, com voltagem de 35 kV e corrente de 15 mA. O escaneamento foi realizado de 2°-60°, com o passo de 0,05°, na velocidade de 5°/min.

A determinação dos elementos majoritários nos carbonatos foi feita por XRF com o equipamento ZSX-Primus II (Rigaku, Japão) pelo método da amostra moída em compressão com material polimérico. As análises realizadas dessa forma foram feitas de modo qualitativo.

A determinação de Ca e Mg em solução foi realizada por dois equipamentos: o primeiro, o cromatógrafo iônico (CI) 930 Compact IC Flex (Metrohm, Suíça) utilizando uma coluna Metrosep C6 250/4.0. A fase móvel de 4,5 mmol/L de HNO₃ e 1,5 mmol/L de ácido dipicoclínico foi utilizada. Os parâmetros instrumentais do cromatógrafo iônico foram o fluxo da bomba de 1,2 mL/min e coluna à 40 °C, com a condutividade da linha de base à 1640 µS/cm. O segundo equipamento foi um ICP-OES 5100 (Agilent, Australia). Os parâmetros operacionais do ICP-OES foram: velocidade da bomba em 10 rpm, com tempo de coleta de amostra de 8 segundos na velocidade de 15 rpm e 7 segundos de estabilização. Para leitura, foram selecionados os comprimentos de onda 279,553 nm para o Mg e 315,887 nm para o Ca. A introdução da amostra foi programada para um fluxo de gás de nebulização de 0,7 L/min e 1,0 L/min do gás auxiliar. O plasma foi mantido sob uma radiofrequência de 1,4 kW sob um fluxo de 12 L/min. O tempo de leitura foi estabelecido em 6 segundos, no modo radial, com uma altura de visualização de 8 mm.

3.3.4 Parâmetros instrumentais e de quantificação de ETR por ICP-MS

Os parâmetros instrumentais do ICP-MS estão descritos na Tabela 2. Esses parâmetros foram ajustados manualmente com a finalidade de obter a melhor resposta da solução de verificação *Tuning Solution for ICP-MS* (Agilent, California, United States).

Tabela 2. Parâmetros instrumentais do ICP-MS 7500ce para determinação de ETR em solução.

Parâmetros	Valores
	Parâmetros físicos (<i>Tune</i>)
Potência da radiofrequência (<i>RF power</i>)	1500 W
(RF matching)	1,72 V

Distância da tocha (<i>Smpl. Depth</i>)	7,6 mm
Distância horizontal da tocha (<i>H-torch</i>)	-0,3 mm
Distância vertical da tocha (<i>Torch-V</i>)	-0,2 mm
Gás carreador (<i>Carrier gas</i>)	1,0 mL/min
Gás auxiliar (<i>Makeup gas</i>)	0,25 mL/min
Bomba peristáltica (<i>Nebulizer pump</i>)	0,24 rps
S/C Temp	2°C
	Lentes iônicas
(<i>Extract 1</i>)	4,5 V
(<i>Extract 2</i>)	-141,5 V
(<i>Omega bias-ce</i>)	-16 V
(<i>Omega lens-ce</i>)	-0,2 V
(<i>Cell entrance</i>)	-26 V
(<i>QP focus</i>)	5 V
(<i>Cell exit</i>)	-20 V

3.3.5 Métodos de digestão por via úmida

Com base nos trabalhos de Alexander (2008) e (Li et al., 2019), diferentes métodos de digestão por via úmida foram testados com a finalidade de averiguar a exatidão e observar possíveis variações devido à combinação de ácidos utilizada. Adaptações para esses métodos foram realizadas de acordo com a disponibilidade de materiais e equipamentos do laboratório, adicionando diferentes etapas de preparo de amostra ou mudando parâmetros operacionais (temperatura, tempo, concentração, etc). Os métodos testados podem ser subdivididos entre digestão com mistura de ácidos oxidantes fortes (HNO_3 , HClO_4) com HF, ou digestão e extração com HAc diluído, seguido de uma extração do resíduo não digerido.

O HF é um ácido fraco ($\text{pK}_a = 3,17$) utilizado principalmente para a decomposição de minerais de silicatos, presentes como impurezas em carbonatos. O uso combinado do HF com ácidos oxidantes fortes auxilia na decomposição da amostra, tornando a reação mais rápida. Entretanto, o seu uso pode levar a precipitação de fluoretos insolúveis de Ca e Mg, assim como também dos analitos. Além disso, o uso do HF também implica em uma etapa de evaporação pois a sua presença pode ocasionar danos em componentes de quartzo do sistema de introdução de amostra do ICP-MS (nebulizador, câmara de nebulização e tocha). A evaporação remove o HF presente, evitando também a precipitação do analito e outros componentes da amostra.

Além dos ácidos minerais supracitados, também foi utilizado HAc para os métodos de digestão parcial (EPC-HAc) e total (DTC-HAc) dos carbonatos. Por se tratar de um ácido fraco ($\text{pK}_a = 4,8$), o uso do HAc é vantajoso pois o contra

íon CH_3CO_2^- não interage significativamente com as fases inorgânicas refratárias como silicatos outros óxidos, sendo exclusiva a decomposição dos minerais de CaCO_3 e MgCO_3 (Tessier et al., 1979). Além disso, a menor reatividade do HAc em comparação com ácidos como o HCl proporciona um controle mais preciso da reação e minimiza o risco de perda de amostra ou de formação de subprodutos indesejados. A Figura 8 apresenta as sequências analíticas para os métodos avaliados.

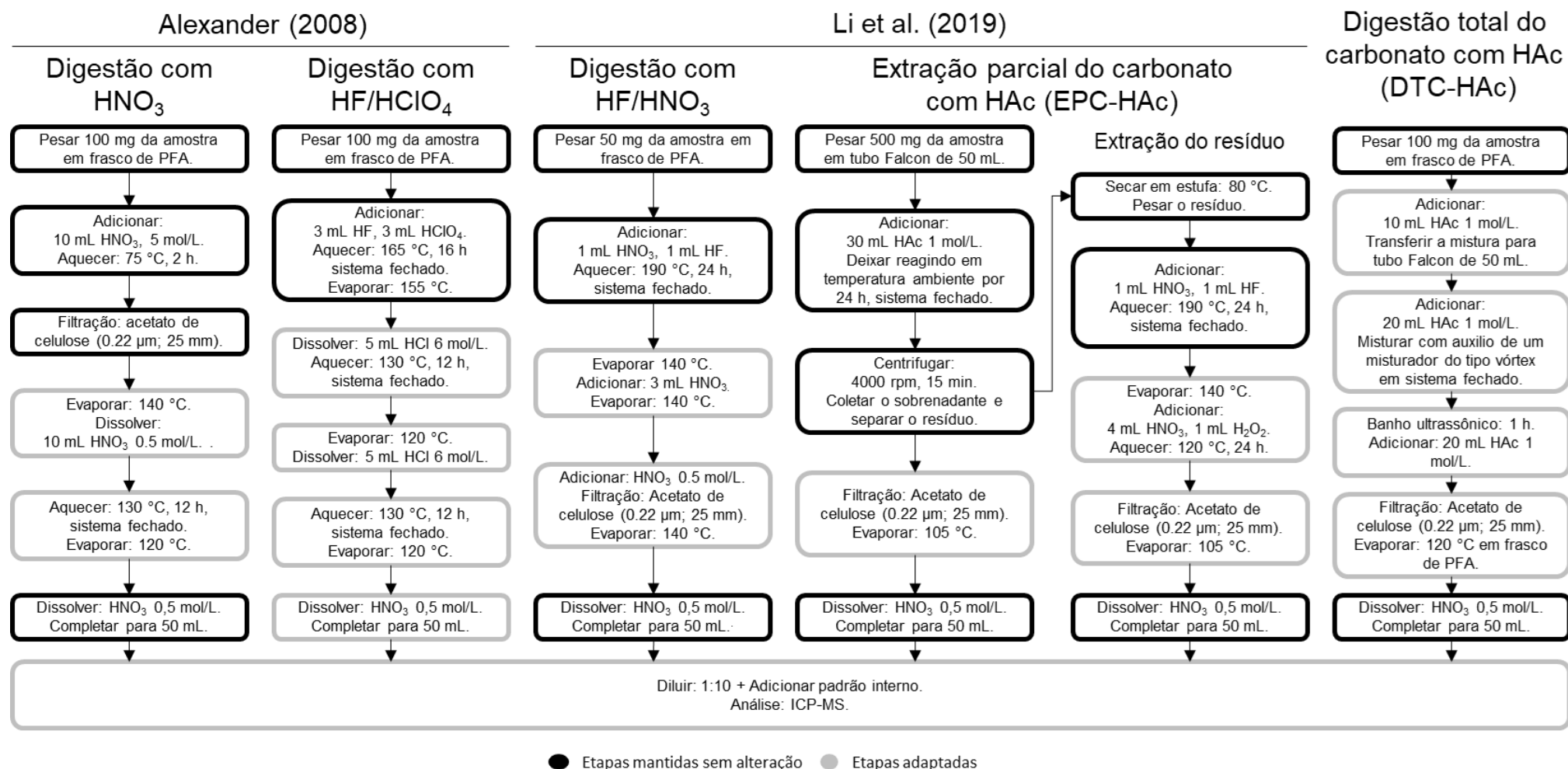


Figura 8. Sequência analítica dos métodos de digestão por via úmida para determinação de ETR em carbonatos.

A última etapa referente na Figura 8 constitui em diluir as amostras para minimizar os efeitos de matriz das altas concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} em solução, seguido também da adição do elemento Índio (In) como padrão interno (PI). Para o método de digestão com HNO_3 , uma etapa adicional de dissolução do resíduo com HNO_3 0,5 mol/L e evaporação foi realizada. Para o método de digestão com HF/HClO_4 , a solução foi redissolvida com HCl 6 mol/L ao invés de 10 mol/L. Além disso, a solução final foi avolumada com HNO_3 0,5 mol/L ao invés de HCl 0,5 mol/L. Para o método HNO_3/HF , duas etapas adicionais foram realizadas: dissolução da amostra com HNO_3 concentrado após o uso de HF e filtração com membrana de acetato de celulose de 0,22 μm para remoção de material particulado, seguido da filtração do resíduo.

As etapas adicionais de filtração e diluição para os métodos na Figura 8 justificam-se pela possibilidade de resíduos insolúveis da amostra estarem presentes após a evaporação. A mesma filtração teve de ser realizada para o método DTC-HAc e extração do resíduo, devido à presença de material residual após a digestão por via úmida. Além dessas etapas, na extração do resíduo, optou-se por utilizar uma mistura contendo HNO_3 e H_2O_2 devido à resistência do material residual à decomposição apenas por HNO_3 e HF . A escolha da mistura de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ foi realizada, porque em Alexander (2008), supôs-se que o resíduo escuro poderia ser matéria orgânica refratária no material de referência utilizado (JDo-1).

3.3.6 Remoção de Ca e Mg em coluna cromatográfica

A remoção de componentes majoritários da matriz, principalmente Ca e Mg dissolvidos após a digestão, é uma etapa essencial para evitar a carga excessiva de óxidos que se acumulam nos cones amostradores do ICP-MS. Além disso, amostras com concentrações menores que 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dos analitos possuem difícil detectabilidade quando diluídas para análise. A cromatografia em resina de troca iônica é uma técnica eficaz para remover esses componentes. Essa técnica não só elimina os íons indesejados durante a análise, mas também permite a análise do extrato sem diluição da amostra, diminuindo os limites de detecção e quantificação do método.

Para avaliar a separação cromatográfica, uma variação das condições do eluente foi realizada, visando obter uma maior remoção de Ca e retenção dos

ETR em coluna. O procedimento foi realizado em três condições de concentrações de diferentes do eluente de HCl, sendo elas: 0,5 mol/L, 1,25 mol/L e 2,5 mol/L. Uma amostra sintética foi preparada utilizando 100 mg de reagente CaCO_3 , adicionado com 50 μL de uma solução padrão de ETR, Y e Sc diluída a uma concentração de 0,5 mg/L. A amostra sintética foi dissolvida com HAc 1 mol/L e evaporada, sendo redissolvida em seguida em 2 mL de uma das três condições de cada eluente.

A separação cromatográfica de Ca e ETR foi realizada usando uma resina de troca iônica AG50w-x8 com dimensões de 1 cm de DI x 5 cm de altura em uma coluna de PFA. A fase móvel fluiu devido à força gravitacional. Durante a separação, alíquotas de 5 mL foram coletadas e separadas individualmente em 10 adições subsequentes, totalizando um volume final de 50 mL. Para recuperar os ETR retidos além dos 50 mL, foram adicionados 15 mL de HCl 6 mol/L, coletando também alíquotas de 5 mL. Para cada alíquota de 5 mL de HCl recuperada, a solução foi evaporada e redissolvida em HNO_3 0,5 mol/L para a determinação de Ca e ETR. A Figura 9 apresenta um fluxograma do experimento para separação de Ca e ETR em coluna cromatográfica.

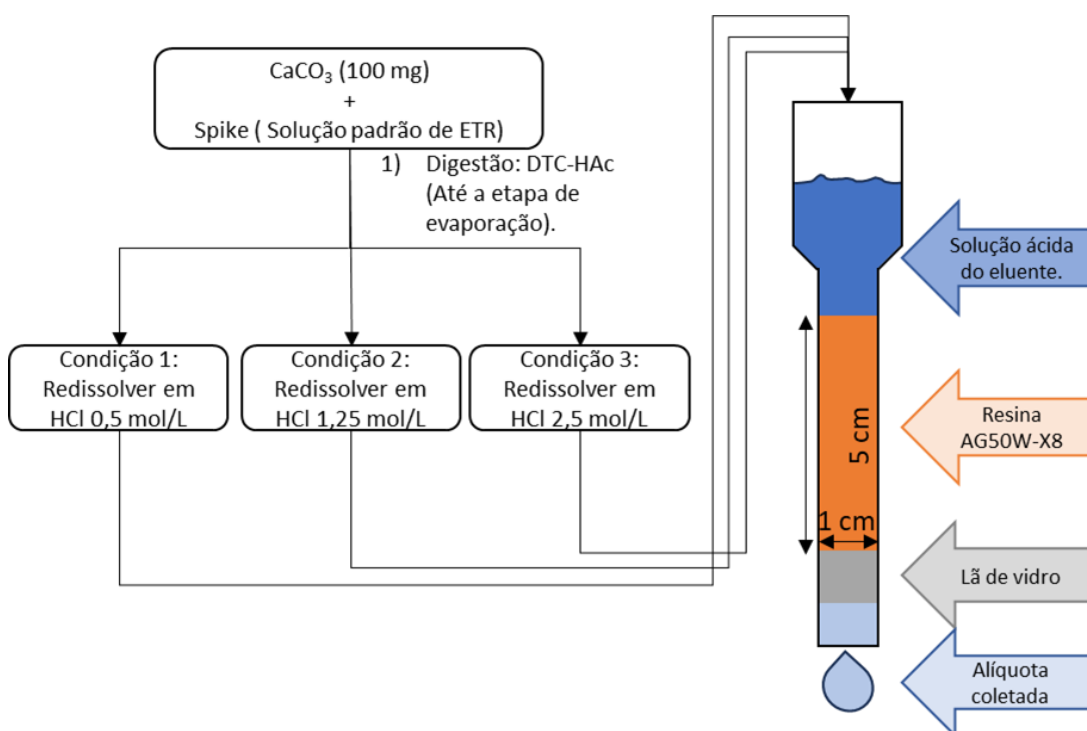


Figura 9. Fluxograma para a separação de Ca utilizando cromatografia em resina de troca iônica AG50w-x8, com diferentes concentrações do eluente.

3.3.7 Remoção de Ba por coluna cromatográfica

Uma coluna contendo a resina de troca iônica Ln foi preparada utilizando um suporte microporoso do tipo *fritz*, 7 cm de altura e um DI de 0,5 cm de preenchimento da resina. A amostra e o eluente são adicionados na parte superior da coluna que, flui pela resina por ação da gravidade. A primeira parte do experimento consistiu na separação de Ba e ETR em solução de HCl 0,01 mol/L, nas concentrações de 1 mg/L e 50 µg/L, respectivamente. A separação foi realizada com sucessivas adições de 5 mL de HCl 0,01 mol/L, recolhidas e evaporadas individualmente para análise. Essas adições foram realizadas dez vezes, resultando em um volume final de 50 mL. Após essa etapa, foi realizada a eluição dos ETR retidos, com uma solução concentrada de HCl (12 mol/L), com a adição sucessivas de 5 mL até o volume final de 20 mL. A Figura 10 apresenta o experimento para separação de Ba.

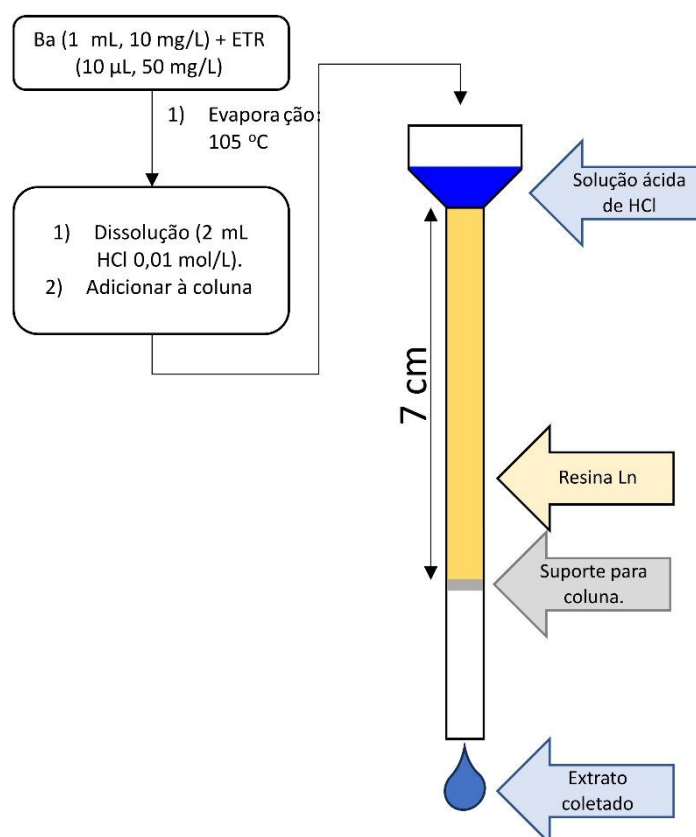


Figura 10. Esquema para separação de Ba utilizando cromatografia iônica em coluna de resina de troca iônica Ln Spec.

3.4 AVALIAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

3.4.1 Material de Referência Certificado

O MR JDo-1 para avaliação da exatidão dos métodos analíticos foi fornecido pelo *Geological Survey of Japan* (GSJ), sendo realizada uma caracterização físico-química por Noboru Imai et al. (1996). Esse material é composto por um calcário dolomítico (majoritariamente CaCO_3 e MgCO_3) formado em ambiente sedimentar. Os componentes óxidos majoritários do material certificados pelo fornecedor estão disponíveis na Tabela 3.

Tabela 3. Componentes majoritários no material de referência JDo-1.

Componente	Quantidade (%)
CaO	33,96
Al_2O_3	0,0174
CO_2	46,5
FeO	0,071
Fe_2O_3	0,0222
TFe_2O_3	0,0208
H_2O	0,0208
K_2O	0,00232
MgO	18,47
MnO	0,00657
Na_2O	0,0129
P_2O_5	0,0343
SiO_2	0,216
TiO_2	0,00133
LOI*	-

*Lost on ignition (perda por ignição).

Em uma revisão sistemática de MRs, Dulski (2001), aponta que os valores de concentração fornecidos pelo *GSJ* acerca das concentrações de ETR podem não ser exatos e que devem ser atualizados. Outros autores, utilizando diferentes métodos de abertura de amostra, também reportaram valores discordantes do fornecedor. A Tabela 4 apresenta alguns desses autores e o método utilizado para a determinação dos ETR.

Tabela 4. Métodos de abertura de amostra e equipamentos utilizados para determinação de ETR encontrados na literatura.

Abertura de amostra	Separação de ETR	Análises/Quantificação	Referência
Não mencionado	Não mencionado	NAA	(Itoh <i>et al.</i> , 1992)

Abertura de amostra	Separação de ETR	Análises/Quantificação	Referência
Decomposição com HF-HClO ₄ -água régia em diferentes etapas sucessivas	Não	ICP-MS, ICP-OES, NAA	(Garbe-Schönberg, 1993)
Decomposição com HCl seguido de filtração	Separação por coprecipitação com Fe(OH) ₃ e resina de troca iônica (Dowex 50w-x8)	ICP-AES	(Kawabe I., 1994)
Decomposição com CH ₃ COOH	Separação utilizando extração Líquido-Líquido.	ICP-MS, ICP-OES, NAA	(Noburo Imai et al., 1996)
Decomposição total com HF-HClO ₄ e HCl em diferentes etapas sucessivas	Não	Q-ICP-MS (ELAN 5000A, (Perkin-Elmer/SCIEX)	(Dulski, 2001)
Decomposição com HCl	Separação em Coluna com resina de troca iônica (Dowex 50Wx8 200-400 mesh)	ICP-MS (HP4500, Agilent)	(Yamamoto et al., 2004)
Decomposição com HNO ₃ seguido por filtração	Não	ICP-MS (ELAN DRC-e, PerkinElmer).	(Alexander, 2008) (1)
Decomposição total com HF-HClO ₄ e HCl em diferentes etapas sucessivas	Não	ICP-MS (ELAN DRC-e, PerkinElmer).	(Alexander, 2008) (2)
Digestão com HCL 6 mol/L	Separação em Coluna com resina de troca iônica (BioRad AG 50Wx8 200-400 mesh)	ICP-MS	(Tanaka. K. 2009)
Mistura com HNO ₃ -HClO ₄ -HF seguido de adição de HCl	Não	Q-ICP-MS (X series 2, Thermo Scientific)	(Yokoyama et al., 2017)
Decomposição com HNO ₃ 1 mol/L	Separação utilizando a resina RE 100-150 µm (Triskem, EUA)	SF-ICP-MS (Element XR, Thermo Scientific)	(Li et al., 2021)

As concentrações os ETR no material de referência divergem entre os autores mais antigos, mas análises mais recentes apontam valores menos variados. Esses valores estão disponíveis na Tabela 5.

Tabela 5. Concentrações (mg/kg) dos ETR no material de referência JDo-1 publicados por diferentes autores e métodos.

ETR	Itoh et al. (1992)	Garbe- Schönberg (1993)	Kawabe I. (1994)	(Noboru Imai et al., 1996)	Dulski P. (2001)	Yamamoto K. (2004)	Alexander B. HF/HClO ₄ (2008)	Alexander B. HNO ₃ / (2008)	Tanaka K. (2009)	Yokoyama T. (2017)	Jaitai Li. (2021)
La	8,0± 0,3	7,1± 0,3	8,3± 0,6	7,9± 0,6	7,7± 0,2	7,4± 0,1	7,7± 0,3	7,8± 0,2	8,2± 0,4	7,79± 0,04	7,6± 0,2
Ce	2,54± 0,53	1,85± 0,09	2,3± 0,3	2,5± 0,5	2,02± 0,05	2,02± 0,05	2,07± 0,07	2,12± 0,05	2,1± 0,1	2,04± 0,01	2,38± 0,05
Pr	1,17± -	0,97± 0,05	1,1± 0,1	0,9± 0,4	1,05± 0,03	0,977± 0,008	1,01± 0,04	1,02± 0,03	1,1± 0,1	0,99± 0,03	1,025± 0,007
Nd	5,3± 0,6	4,0± 0,2	4,3± 0,2	5,2± 0,7	4,09± 0,09	4,17± 0,04	4,0± 0,1	4,2± 0,1	4,2± 0,2	4,14± 0,02	4,91± 0,05
Sm	0,84± 0,06	0,73± 0,04	0,77± 0,07	0,8± 0,1	0,68± 0,01	0,68± 0,01	0,71± 0,02	0,71± 0,02	0,76± 0,04	0,700± 0,005	0,715± 0,007
Eu	0,18± 0,05	0,150± 0,007	0,16± 0,01	0,17± 0,04	0,162± 0,004	0,152± 0,004	0,16± 0,01	0,161± 0,004	0,18± 0,01	0,158± 0,001	0,17
Gd	-	0,87± 0,04	0,96± 0,09	1,3± 0,6	0,90± 0,02	0,867± 0,009	0,91± 0,04	0,90± 0,03	0,93± 0,05	0,890± 0,006	0,90± 0,03
Tb	0,12± 0,03	0,120± 0,006	0,149± 0,002	0,12± 0,03	0,120± 0,002	0,112± 0,005	0,121± 0,005	0,121± 0,003	0,14± 0,01	0,118± 0,001	0,11± -
Dy	0,95± 0,11	0,71± 0,03	0,80± 0,05	0,8± 0,3	0,75± 0,02	0,74± 0,02	0,75± 0,03	0,75± 0,02	0,80± 0,04	0,746± 0,008	0,785± 0,007
Y	11,2± 1,5	8,9± 0,4	10,6± 0,8	10,3± 0,7	10,4± 0,4	-	10,6± 0,4	11,0± 0,3	10,5± 0,5	9,9± 0,1	10,2± 0,1
Ho	0,158± -	0,170± 0,009	0,19± 0,02	0,4± 0,3	0,167± 0,004	0,162± 0,004	0,168± 0,001	0,168± 0,006	0,19± 0,01	0,167± 0,001	0,17± -
Er	-	0,40± 0,02	0,49± 0,04	0,44± -	0,460± 0,009	0,457± 0,009	0,46± 0,01	0,46± 0,01	0,51± 0,03	0,463± 0,002	0,475± 0,007
Tm	0,059± -	0,060± 0,003	0,056± 0,001	0,059± 0,001	0,056± 0,001	0,054± 0,002	0,055± 0,002	0,055± 0,002	0,068± 0,003*	0,056± 0,001	0,06± -
Yb	0,36± 0,13	0,29± 0,01	0,32± 0,02	0,32± 0,07	0,305± 0,006	0,300± 0,007	0,30± 0,01	0,29± 0,01	0,34± 0,02	0,307± 0,004	0,315± 0,007
Lu	0,048± 0,007	0,050± 0,002	0,046± 0,005	0,049± 0,007	0,043± 0,002	0,041± 0,002	0,042± 0,002	0,042± 0,001	0,051± 0,003	0,0424± 0,0003	0,05± -

Com os valores fornecidos, foi possível obter um valor médio seguido pelo desvio padrão combinado (s_{comb}) dos valores encontrados na literatura. O método para obtenção do desvio padrão combinado é descrito pela Equação 1 (Skoog et al., 2006):

$$s_{comb} = \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 + \dots + s_n^2} \quad (1)$$

onde s_n^2 é a variância de cada conjunto de dados utilizados até n .

3.4.2 Curva analítica e Linearidade.

Os padrões para a determinação de Ca e Mg no ICP-OES e no CI foram preparados em solução de água ultrapura. A curva analítica foi preparada através do ajuste linear da resposta instrumental em função da concentração dos analitos.

Para os ETR, as curvas analíticas foram preparadas em solução 0,5 mol/L de HNO_3 contendo concentrações crescentes de solução-padrão com mistura de ETR, e In como PI. As soluções foram preparadas visando ao ajuste por regressão linear logarítmica, com o logaritmo da razão do sinal analítico do analito e do padrão interno em função do logaritmo da concentração, conforme apresentado pela Equação 2:

$$\log\left(\frac{I_a}{I_{PI}}\right) = b \times \log(x) + a \quad (2)$$

onde I_a a intensidade do sinal do analito referente ao isótopo alvo, I_{PI} é a intensidade do isótopo do PI adicionado, b a inclinação da curva, x a concentração do analito e a a intersecção da curva analítica no eixo das abscissas. O uso do formato logarítmico da curva de calibração justifica-se pela necessidade de uma ampla faixa de trabalho, considerando a distribuição e o enriquecimento de ETR na amostra.

Para a análise no ICP-MS, foram selecionados isótopos alvo que são utilizados tanto para a quantificação dos analitos, quanto para a correção do sinal analítico com padronização interna, ou para correção de interferentes. As

abundâncias relativas de cada isótopo estão descritas em (Rosman e Taylor, 1998). Para os isótopos alvo escolhidos para quantificação, foram preferencialmente escolhidos aqueles que possuem alta abundância relativa e que apresentem baixa interferência isobárica ou de íons moleculares. Em alguns casos, um mesmo isótopo alvo utilizado para quantificação do analito pode ter um óxido correspondente que deve também ser usado para quantificação de outro analito. Os isótopos alvo estão presentes na Tabela 6:

Tabela 6. Isótopos alvo referentes ao seu tipo e função, para análise no ICP-MS.

Isótopo alvo	Tipo	Função
⁵⁴ Fe	Interferente	Correção de sinal analítico do ⁸⁹ Y
⁸⁹ Y	Analito	Quantificação
¹⁰³ Rh	Padrão interno	Quantificação
¹¹⁵ In	Padrão interno	Quantificação
¹³⁵ Ba	Analito, interferente	Quantificação e correção do sinal analítico do ¹⁵¹ Eu
¹³⁷ Ba	Analito, interferente	Quantificação e correção do sinal analítico do ¹⁵³ Eu
¹³⁹ La	Analito	Quantificação
¹⁴⁰ Ce	Analito	Quantificação
¹⁴¹ Pr	Analito, interferente	Quantificação e correção do sinal analítico do ¹⁵⁷ Gd
¹⁴³ Nd	Interferente	Correção do sinal analítico do ¹⁵⁹ Tb.
¹⁴⁶ Nd	Analito	Quantificação
¹⁴⁷ Sm	Analito, interferente	Quantificação e correção do sinal analítico do ¹⁶³ Dy
¹⁴⁹ Sm	Interferente	Correção do sinal analítico do ¹⁶⁵ Ho
¹⁵¹ Eu	Analito, interferente	Quantificação e correção do sinal analítico do ¹⁶⁷ Er
¹⁵³ Eu	Analito, interferente	Quantificação e correção do sinal analítico do ¹⁶⁹ Tm
¹⁵⁷ Gd	Analito, interferente	Quantificação e correção do sinal analítico do ¹⁷³ Yb
¹⁵⁹ Tb	Analito, interferente	Quantificação e correção do sinal analítico do ¹⁷⁵ Lu
¹⁶³ Dy	Analito	Quantificação
¹⁶⁵ Ho	Analito	Quantificação
¹⁶⁷ Er	Analito	Quantificação
¹⁶⁹ Tm	Analito	Quantificação
¹⁷³ Yb	Analito	Quantificação
¹⁷⁵ Lu	Analito	Quantificação

Os isótopos ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce e ¹⁷⁵Lu foram escolhidos pois são os mais abundantes de seus respectivos elementos. ⁸⁹Y, ¹⁴¹Pr, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶⁵Ho e ¹⁶⁹Tm foram escolhidos pois são elementos que apresentam apenas um isótopo na natureza. ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵¹Eu, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁷Er e ¹⁷³Yb foram escolhidos por serem isótopos que não possuem interferências isobáricas com seus pares terras raras.

3.4.3 Equações de correção

Isóbaros e íons moleculares são potenciais fontes de interferência no sinal dos analitos. Preferencialmente, foram escolhidos ETR que não possuem interferências isobáricas com seus pares de ETR, eliminando a necessidade do

uso de equações de correção para isóbaros interferentes. Entretanto, equações de correção de isóbaros foram aplicadas em situações em que não foi possível evitar a presença destes isóbaros e, para tanto, utilizaram-se as equações de correção processadas no equipamento.

Correções de óxidos interferentes produzidos no interior do plasma foram aplicadas de acordo com o modelo proposto por Aries et al. (2000). Esse método de correção também foi aplicado por estudos anteriores em amostras de água (Amorim et al., 2019; Rute et al., 2021). A correção é realizada descontando-se a porcentagem da intensidade do sinal obtido do analito em relação ao óxido formado por uma leitura preliminar das soluções contendo apenas as espécies que virão a formar esses óxidos interferentes. As soluções de monitoramento de óxidos foram aferidas no equipamento antes das amostras sintéticas. A Equação 3 apresenta a fórmula utilizada para correção do sinal analítico na análise por ICP-MS.

$$I_a^{corr} = I_a^{am} - I_{int}^{am} \times \left(\frac{I_{int}^{óxido}}{I_{int}^{monit}} \right) \quad (3)$$

onde, I_a^{corr} é a intensidade do sinal analítico do isótopo alvo corrigida na amostra; I_a^{am} é a intensidade do sinal analítico do isótopo alvo na amostra; I_{int}^{am} é a intensidade do sinal analítico do isótopo alvo originário do íon molecular interferente na amostra; I_{int}^{monit} é a intensidade do sinal analítico do isótopo alvo originário do íon molecular interferente na solução de monitoramento e óxidos; e $I_{int}^{óxido}$ o sinal analítico do óxido interferente utilizando o isótopo alvo do analito medido na solução de monitoramento de óxidos. A razão entre $I_{int}^{óxido}$ e I_{int}^{monit} representa a taxa de produção de óxido originada do elemento interferente.

3.4.4 Mensuração de anomalias em perfis de ETR

Anomalias de ETR podem ser estimadas pelos valores normalizados com o PAAS de ETR vizinhos. Essas anomalias podem ser positivas ou negativas, e são frequentemente associadas a processos geológicos, ambientais ou de interferência antropogênica. Para avaliarmos a intensidade dessas anomalias as

Equações 4 a 11 foram utilizadas (Kulaksiz e Bau, 2013; Lawrence et al., 2006; Tostevin et al., 2016):

$$\left(\frac{La}{La^*}\right)_{SN} = \frac{La_{SN}}{Pr_{SN} \times \left(\frac{Pr_{SN}}{Nd_{SN}}\right)^2} \quad (4)$$

$$\left(\frac{Ce}{Ce^*}\right)_{SN} = \frac{Ce_{SN}}{Pr_{SN} \times \left(\frac{Pr_{SN}}{Nd_{SN}}\right)} \quad (5)$$

$$\left(\frac{Ce}{Ce^*}\right)_{SN} = \frac{2 \times Ce_{SN}}{La_{SN} + Pr_{SN}} \quad (6)$$

$$\left(\frac{Eu}{Eu^*}\right)_{SN} = \frac{Eu_{SN}}{Sm_{SN} \times \left(\frac{Sm_{SN}}{Nd_{SN}}\right)^{1/2}} \quad (7)$$

$$\left(\frac{Gd}{Gd^*}\right)_{SN} = \frac{Gd_{SN}}{Tb_{SN} \times \left(\frac{Tb_{SN}}{Dy_{SN}}\right)^2} \quad (8)$$

$$BSI = \frac{\frac{2 \times (Sm_{SN} + Gd_{SN} + Dy_{SN})}{3}}{\frac{(La_{SN} + Pr_{SN} + Nd_{SN})}{3} + \frac{(Ho_{SN} + Er_{SN} + Tm_{SN} + Yb_{SN} + Lu_{SN})}{5}} \quad (9)$$

$$\frac{Y}{Ho} = \frac{C_Y}{C_{Ho}} \quad (10)$$

$$\frac{HREE}{LREE} = \frac{Yb_{SN}}{Pr_{SN}} \quad (11)$$

onde o sufixo *SN* (do inglês, *Shale Normalized*) denota que os valores de concentração de ETR estão normalizados com PAAS. La^* , Ce^* , Eu^* e Gd^* referem-se aos valores de concentração estimados caso não houvesse anomalias. Assim, as anomalias de La, Ce, Eu e Gd são representadas, respectivamente, por $(La/La^*)_{SN}$, $(Ce/Ce^*)_{SN}$, $(Eu/Eu^*)_{SN}$ e $(Gd/Gd^*)_{SN}$. O *Bell*

Shapped Index (BSI) apresenta o enriquecimento de ETR médios em relação aos ETR leves e pesados. A razão Y/Ho é avaliada diretamente pelas concentrações de Y (C_Y) e Ho (C_{Ho}). Para avaliar o enriquecimento de ETR pesados em relação aos leves, razões do tipo Yb_{SN}/La_{SN} , Yb_{SN}/Pr_{SN} e Yb_{SN}/Nd_{SN} são utilizadas.

3.4.5 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Os limites de quantificação e detecção instrumental (LDI e LQI, respectivamente) foram obtidos considerando o desvio-padrão das medidas dos brancos obtidos para cada método testado. O cálculo empregado para o LDI é apresentado pela Equação 12 e, para o LQI, a Equação 13

$$LDI = \frac{3 \times \log(S_b)}{\log b} \quad (12)$$

$$LQI = \frac{10 \times \log(S_b)}{\log b} \quad (13)$$

onde, S_b é o desvio padrão calculado para os brancos testados, e b é o coeficiente angular da curva analítica. A partir dos valores de LDI e LQI, os limites de detecção e quantificação do método (LDM e LQM, respectivamente) foram calculados considerando as etapas de diluição ou pré-concentração adotadas nos ensaios experimentais de brancos avaliados.

3.4.6 Seletividade

A seletividade refere-se à capacidade do método analítico fornecer uma resposta livre de interferências por outras espécies contidas na matriz da amostra. Mesmo que a técnica de ICP-MS seja específica ao identificar a massa/carga de cada analito de interesse, o equipamento não é capaz de separar interferentes isobáricos e de óxidos formados no interior do plasma, o que torna necessário o uso das equações para correção de interferência pelos isótopos da Tabela 6.

3.4.7 Ensaios de Recuperação

A recuperação é um parâmetro utilizado para avaliar a exatidão do método analítico. Neste trabalho, ensaios de recuperação foram realizados com o material de referência JDo-1, utilizando 50 mg, 100 mg e 500 mg de amostra, como descrito nas Figura 8. A recuperação foi calculada conforme a Equação 14.

$$Recuperação(\%) = \frac{\text{valor determinado}}{\text{valor de referência}} \times 100\% \quad (14)$$

3.4.8 Precisão

A precisão descreve a concordância entre valores obtidos de uma mesma amostra após serem submetidos ao mesmo método analítico ou à mesma técnica de detecção. É comum, para expressar essa grandeza, o uso do desvio padrão relativo (DPR, em %) ou do coeficiente de variação (CV). Ambos os parâmetros são equivalentes e compreendem o intervalo no qual os dados variam entre si. A Equação 15 apresenta o coeficiente de variação a seguir:

$$CV = DPR = \frac{s}{\bar{x}_i} \times 100\% \quad (15)$$

onde s é a estimativa do desvio padrão e $\bar{x}_i$ a concentração média determinada para i réplicas.

3.4.9 Testes de significância

Para avaliação de possíveis erros sistemáticos em relação aos métodos e resultados da literatura, foram realizados ensaios comparando as médias experimentais (teste T) utilizando a Equação 16, e o número de graus de liberdade obtidos com a Equação 17 (Miller e Miller, 2005).

$$t_{calc} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (16)$$

$$graus\ de\ liberdade = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\left(\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1-1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2-1)}\right)} \quad (17)$$

A grandeza t_{calc} é calculada e comparada com valores tabelados para rejeição da hipótese nula em que o valor de t_{crit} é considerado para 95% de confiança. Se o valor de $t_{calc} > t_{crit}$ então a hipótese nula é rejeitada e o valor obtido é significativamente diferente da referência.

3.4.10 Teste de Grubbs e Teste de Dixon

Os testes de Grubbs (teste G) e de Dixon (Teste Q) foram utilizados para auxiliar e amparar decisões quanto a necessidade de se desconsiderar dados quando há suspeita de anomalias analíticas (*outliers*). A Equação 18 apresenta o teste de Dixon e a Equação 19 apresenta o teste de Grubbs. Pelos cálculos é possível também eliminar dados oriundos de erros grosseiros ou manter resultados pertencentes ao conjunto avaliado.

$$Q_{calc} = \frac{|x_q - x_p|}{f} \quad (18)$$

$$G = \frac{|valor\ suspeito - \bar{x}|}{s} \quad (19)$$

onde, na Equação 18, x_q é o valor absoluto do resultado questionável, x_p o valor vizinho mais próximo do valor questionável e f é a faixa de valores do conjunto de dados. Na equação 19, $\bar{x}$ é o valor médio e s o desvio padrão. Para o teste Q, o valor da grandeza Q_{calc} é então comparado aos valores tabelados de rejeição Q_{crit} para 90% de confiança. Se $Q_{crit} > Q_{calc}$, então o valor deve ser rejeitado. (Miller e Miller, 2005). O mesmo se aplica para o teste G, onde o valor de G é comparado com valores tabelados, e se $G > G_{crit}$ hipótese nula é rejeitada e o valor deve ser desconsiderado.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Avaliação de interferências moleculares

Os interferentes moleculares oriundos dos óxidos de Ba ($^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$ e $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$), cloretos de Fe ($^{54}\text{Fe}^{35}\text{Cl}$) foram avaliados a partir de soluções padrão preparadas em diferentes concentrações. Para os isótopos de ETR que produzem óxidos interferentes, uma solução de concentração fixa de 10 $\mu\text{g/L}$ foi considerada para avaliação e correção dos óxidos.

As interferências moleculares para os óxidos de Ba (BaO^+) foram avaliadas a partir dos isótopos ^{135}Ba e ^{137}Ba a partir das massas ^{151}Eu ($^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$) e ^{153}Eu ($^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$) monitoradas durante a leitura e apresentadas na Figura 11.

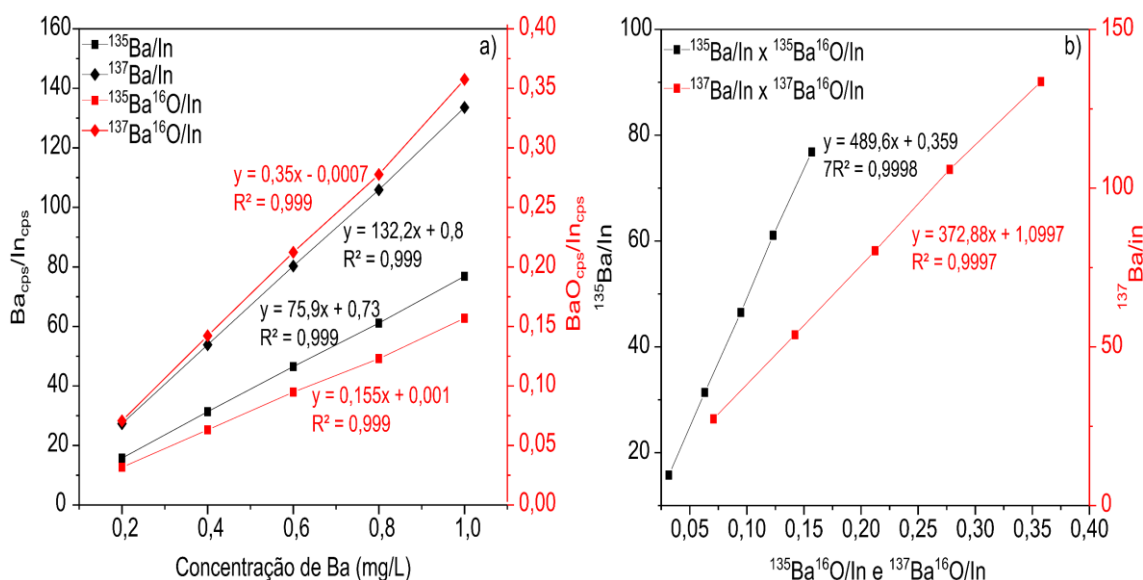


Figura 11. a) Sinal analítico e produção de óxido em função da concentração de Ba em solução; b) Correlação entre óxidos formados e sinais analíticos de Ba.

De acordo com os dados apresentados na Figura 11, a produção de óxidos proveniente do ^{135}Ba e ^{137}Ba possui uma excelente correlação linear com um $R^2 > 0,999$, e possivelmente pode interferir na exatidão das medidas de Eu. Logo, se faz necessário o uso da correção pela Equação 3, apresentada na sessão 3.4.3 mesmo em condições mínimas da produção de óxido ajustadas pelos parâmetros de introdução da amostra do ICP-MS.

Um segundo ensaio foi realizado utilizando soluções padrão de Fe preparadas nas concentrações de 0,1, 0,2 e 0,3 mg/L em ácido nítrico 0,5 mol/L

e 0,5 mol/L de HCl, separadamente. As leituras foram realizadas monitorando o ^{54}Fe e ^{89}Y . Os resultados estão apresentados na Figura 12.

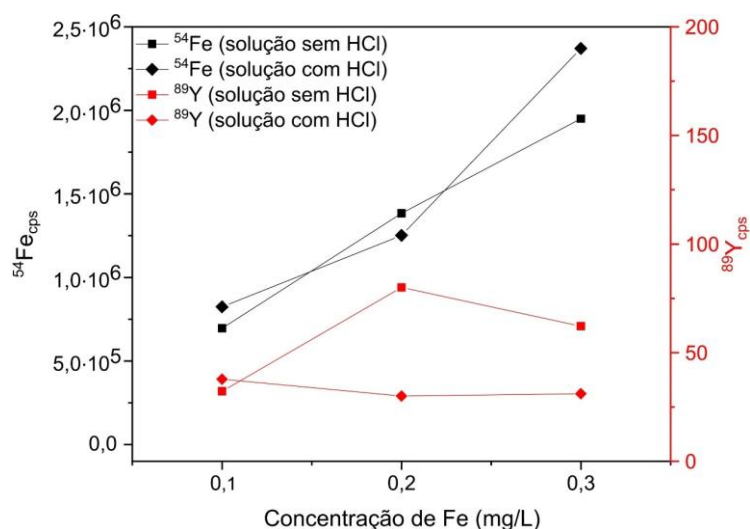


Figura 12. Sinal analítico de ^{54}Fe e $^{54}\text{Fe}^{35}\text{Cl}$ (^{89}Y) em função da concentração de Fe nas condições de solução com HCl e sem HCl.

Pelos resultados apresentados na Figura 10, é possível observar a ausência de correlação entre a produção de FeCl^+ no plasma, tornando desnecessária a correção do sinal analítico para o ^{89}Y , mesmos em soluções que contenham uma alta porção de íons cloreto.

3.5.2 Curva analítica e linearidade.

A Figura 13 apresenta as curvas analíticas com padronização interna utilizadas para a quantificação dos ETR. Para cada curva, está presente a equação da reta, contendo a inclinação (b), a intersecção (a) e coeficiente de determinação (R^2). Para a quantificação do Ba, foi utilizada a curva de calibração apresentada na Figura 11. Para o Ca e Mg, parâmetros acessórios, as curvas analíticas estão presentes na Figura 38 disponíveis nos anexos.

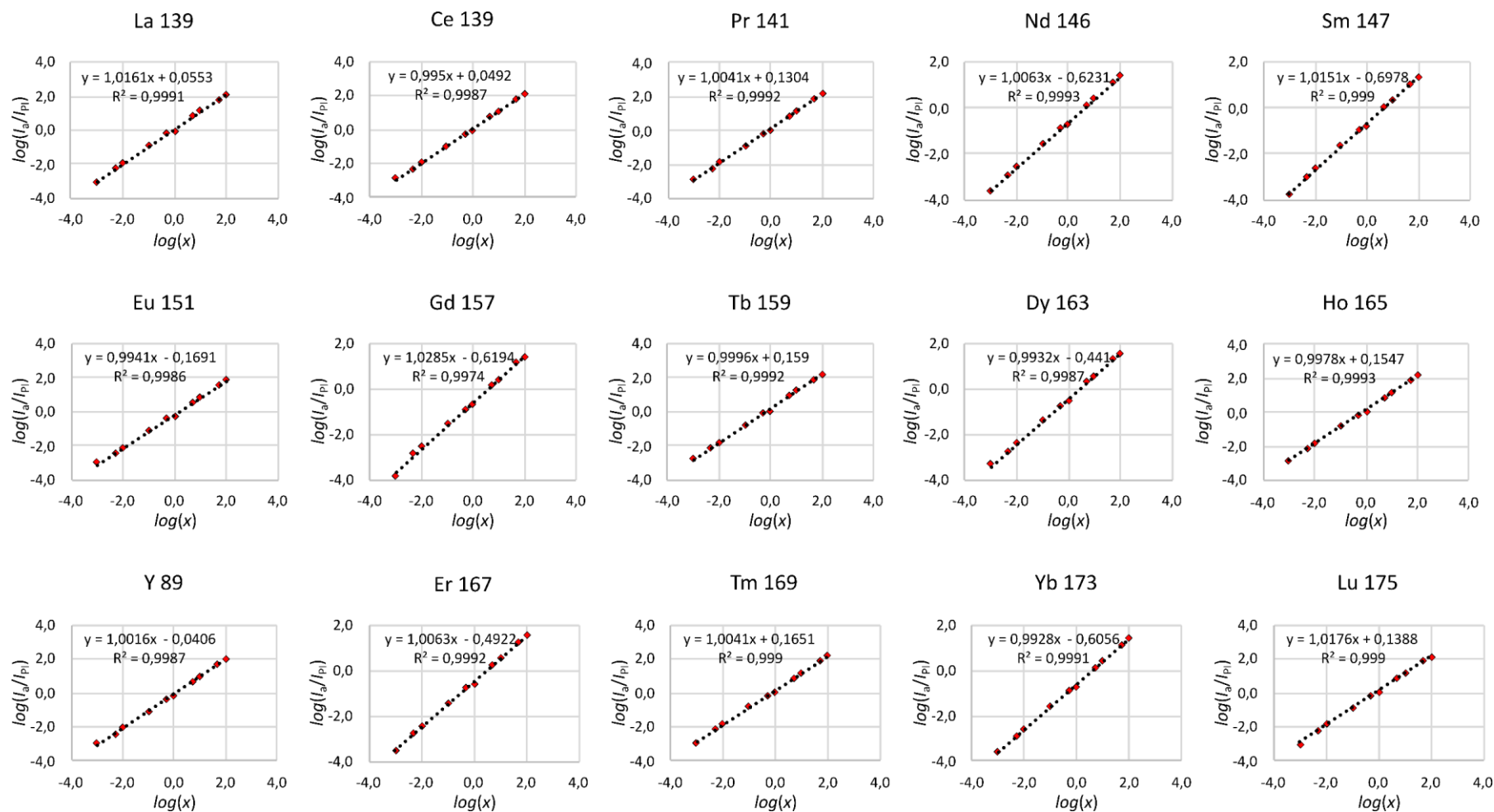


Figura 13. Curva de calibração para os isótopos alvo individuais para os ETR analitos, em que x é a concentração do analito, em $\mu\text{g/L}$, I_a a intensidade do analito e I_{PI} a intensidade do padrão interno.

As curvas de calibração para os ETR individuais apresentaram uma excelente linearidade ($R^2 > 0,997$) para todos os isótopos alvo avaliados.

3.5.3 Definição dos valores de referência para o JDo-1

A análise do MR JDo-1 foi realizada para checar a exatidão dos métodos testados. Os valores de ETR foram primeiramente estabelecidos por Imai et al., (1996) e uma discussão crítica acerca desses valores foi realizada por Dulski (2001), que afirmou que o JDo-1 possui concentrações diferentes dos valores previamente estabelecidos. O JDo-1 foi analisado em outros trabalhos como Itoh (1992) citado por Kawabe et al. (1994), Garbe-Schönberg (1993), Kawabe et al. (1998), Yamamoto et al. (2004), Alexander (2008), Tanaka et al. (2009), Maskenskaya et al. (2015), Yokoyama et al. (2017) e Li et al. (2021). A identificação de *outliers* foi realizada utilizando a Equação 18 e 19 e, neste trabalho, esses valores estão representados como os valores de referência. A dispersão estatística dos ETR individuais foi calculada pelo desvio padrão combinado (Equação 1) dos resultados, considerando o número de replicatas realizadas em cada trabalho (se mencionado). A Tabela 7 apresenta os valores de referência calculados a partir dos trabalhos anteriores, apresentados anteriormente na Tabela 5.

Tabela 7. Valores de referência para o MR JDo-1, utilizados nesse trabalho

ETR	Concentração (mg/kg)	DPR (%)
La	7,8±0,4	5%
Ce	2,2±0,3	14%
Pr	1,0±0,1	13%
Nd	4,4±0,4	8%
Sm	0,7±0,1	9%
Eu	0,16±0,02	15%
Gd	0,9±0,1	12%
Tb	0,12±0,01	12%
Dy	0,77±0,11	14%
Y	10,5±0,5	5%
Ho	0,17±0,01	5%
Er	0,47±0,02	4%
Tm	0,057±0,002	3%
Yb	0,31±0,05	16%
Lu	0,0460±0,0039	8%
Total	29,7±0,8	3%

Para fins de comparação de resultados, os valores de referência da Tabela 7 serão adotados nesse trabalho como os valores exatos da concentração de

ETR no MR JDo-1 e serão utilizados para avaliação dos parâmetros de precisão, exatidão, testes de hipótese e comparação entre perfis de ETR normalizados.

3.5.4 Avaliação do método analítico para determinação de ETR pelas amostras diluídas

3.5.4.1 Limites de detecção e quantificação

Para o cálculo dos LDM e LQM, o fator de diluição e a massa média das amostras foram consideradas em respeito ao método de análise utilizado. A Tabela 8 apresenta os resultados para o LDM e LQM para os métodos que utilizaram da análise direta (Figura 8) para leitura das amostras.

Tabela 8. Valores de LDM e LQM (mg/kg) calculados para os ETR em cada método de digestão utilizado.

ETR	HNO ₃ ⁿ⁼²		HF/HClO ₄ ⁿ⁼³		HF/HNO ₃ ⁿ⁼²		Métodos com HAc ⁿ⁼³		Extração do resíduo ⁿ⁼²	
	LDM	LQM	LDM	LQM	LDM	LQM	LDM	LQM	LDM	LQM
La	0,05	0,2	0,17	0,6	1,8	6,0	0,02	0,06	0,24	0,8
Ce	0,06	0,2	0,2	0,6	0,14	0,5	0,02	0,08	0,03	0,1
Pr	0,04	0,16	0,02	0,08	0,24	0,8	0,003	0,01	0,04	0,15
Nd	0,004	0,013	0,0005	0,002	0,09	0,31	0,006	0,02	0,008	0,02
Sm	0,01	0,03	0,001	0,03	0,02	0,08	0,002	0,006	0,002	0,006
Eu	0,02	0,06	0,001	0,003	0,02	0,07	0,005	0,02	0,001	0,003
Gd	0,007	0,025	0,002	0,005	0,04	0,12	0,001	0,005	0,008	0,03
Tb	0,04	0,14	0,009	0,03	0,02	0,06	0,003	0,01	0,005	0,02
Dy	0,013	0,04	0,006	0,2	0,04	0,12	0,002	0,008	0,01	0,04
Y	0,12	0,4	0,24	0,81	1,0	3,6	0,014	0,05	0,12	0,4
Ho	0,03	0,1	0,003	0,01	0,03	0,1	0,006	0,002	0,01	0,03
Er	0,01	0,05	0,007	0,02	0,03	0,1	0,002	0,006	0,009	0,03
Tm	0,002	0,008	0,0007	0,002	0,002	0,008	0,0004	0,001	0,001	0,003
Yb	0,01	0,04	0,003	0,009	0,008	0,03	0,003	0,01	0,004	0,015
Lu	0,02	0,08	0,003	0,01	0,01	0,05	0,005	0,02	0,002	0,008

n=número de réplicas consideradas para o cálculo de LDM e LQM.

O método com HAc apresentou os menores limites de detecção para a maioria dos ETR, com 0,06 (La), 0,08 (Ce), 0,01 (Pr), 0,006 (Sm), 0,005 (Gd), 0,01 (Tb), 0,008 (Dy), 0,05 (Y), 0,002 (Ho), 0,006 (Er) e 0,001 (Tm). O método HF/HClO₄ apresentou os menores limites de detecção, na faixa de 0,002 (Nd), 0,003 (Eu) e 0,009 (Yb). Os limites de detecção apresentam uma alta detectabilidade dos métodos, mesmo considerando o fator de diluição.

3.5.4.2 *Exatidão e precisão das análises pela diluição MR JDo-1*

A Tabela 9 apresenta os valores de concentração de ETR obtidos para o material de referência JDo-1 abordando os 5 métodos de abertura de amostra e a extração do resíduo (Figura 8).

Tabela 9. Valores de concentração (mg/kg) dos ETR obtidos pelos métodos experimentais testados para o material de referência JDo-1 e o DPR para cada ensaio experimental.

ETR	$\text{HNO}_3^{n=4}$		$\text{HF/HClO}_4^{n=4}$		$\text{HF/HNO}_3^{n=3}$		$\text{DTC-HAc}^{n=2}$		$\text{EPC-HAc}^{n=3}$		$\text{Ext. do resíduo}^{n=3}$	
	Conc. (mg/kg)	DPR (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (%)
La	7,5± 0,2	2,2%	7,6± 0,4	4,9%	8,0± 0,3	3,4%	7,1± 0,3	4,7%	4,5± 0,5	12,3%	6,7± 0,5	8,0%
Ce	2,07± 0,05	2,5%	1,9± 0,2	8,6%	2,2± 0,2	8,1%	1,9± 0,1	6,7%	1,1± 0,2	15,0%	2,0± 0,2	10,0%
Pr	1,04± 0,04	3,5%	1,02± 0,11	10,8%	1,13± 0,04	3,6%	1,00± 0,05	5,0%	0,55± 0,08	14,8%	1,2± 0,1	8,4%
Nd	4,04± 0,08	2,0%	4,0± 0,2	5,5%	4,28± 0,09	2,0%	3,8± 0,2	4,8%	2,4± 0,3	13,6v	5,0± 0,6	11,4%
Sm	0,69± 0,02	2,3%	0,70± 0,04	5,3%	0,79± 0,03	3,9%	0,68± 0,05	6,9%	0,39± 0,04	10,7%	0,97± 0,09	8,8%
Eu	0,15± 0,01	4,9%	0,16± 0,02	10,8%	0,17± 0,02	9,2%	0,157± 0,001	0,4%	0,09± 0,01	14,6%	0,21± 0,01	4,8%
Gd	0,91± 0,04	4,0%	0,88± 0,08	8,6%	1,02± 0,03	3,1%	0,90± 0,07	7,3%	0,51± 0,06	12,6%	1,3± 0,2	12,8%
Tb	0,14± 0,01	5,7%	0,12± 0,01	12,1%	0,15± 0,00	2,8%	0,130± 0,005	3,7%	0,06± 0,01	14,1%	0,16± 0,02	11,7%
Dy	0,85± 0,04	4,5%	0,79± 0,07	8,6%	0,91± 0,02	1,6%	0,82± 0,03	3,8%	0,39± 0,06	16,0%	0,99± 0,05	5,1%
Y	10,4± 0,2	1,8%	10,6± 0,2	1,6%	10,9± 0,4	4,1%	9,8± 0,4	4,5%	2,8± 1,0	36,3%	10,7± 0,7	7,1%
Ho	0,17± 0,01	4,1%	0,18± 0,03	16,1%	0,21± 0,02	7,3%	0,189± 0,002	1,2%	0,09± 0,01	16,9%	0,22± 0,02	7,6%
Er	0,52± 0,03	5,0%	0,49± 0,06	11,4%	0,54± 0,04	8,0%	0,49± 0,02	3,4%	0,23± 0,04	15,5%	0,56± 0,05	8,0%
Tm	0,066± 0,003	4,2%	0,063± 0,006	9,9%	0,072± 0,005	7,2%	0,063± 0,001	2,0%	0,028± 0,005	18,6%	0,069± 0,005	6,5%
Yb	0,33± 0,02	4,7%	0,30± 0,04	12,7%	0,38± 0,04	11,3%	0,34± 0,01	1,5%	0,13± 0,03	22,7%	0,34± 0,03	8,2%
Lu	<LOQ	-	0,046± 0,007	16,3%	0,055± 0,005	8,5%	0,051± 0,004	8,4%	0,019± 0,003	16,6%	0,049± 0,006	12,5%

ETR	$\text{HNO}_3^{n=4}$		$\text{HF/HClO}_4^{n=4}$		$\text{HF/HNO}_3^{n=3}$		$\text{DTC-HAc}^{n=2}$		$\text{EPC-HAc}^{n=3}$		$\text{Ext. do resíduo}^{n=3}$	
	Conc. (mg/kg)	DPR (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (%)
Total	28,8± 0,3	1,0%	28,9± 0,5	1,8%	30,8± 0,6	1,8%	27,5± 0,6	2,2%	13,4± 1,2	9,3%	30,5± 1,1	3,7%

n =número de réplicas consideradas para o cálculo da concentração média e desvio padrão dos valores de referência.

Os valores de concentração de ETR presentes na Tabela 9 apresentaram variações significativas de acordo com o método testado. O método EPC-HAc apresentou os menores valores de concentração de ETR totais ($13,4 \pm 1,2$ mg/kg) e também os menores valores dos ETR individuais. A extração do resíduo apresentou valores de ETR totais semelhantes ao método HF/HNO₃, porém, com as maiores concentrações para o Pr ($1,2 \pm 0,1$ mg/kg), Nd ($5,0 \pm 0,6$ mg/kg), Sm ($0,97 \pm 0,09$ mg/kg), Eu ($0,21 \pm 0,01$ mg/kg), Gd ($1,3 \pm 0,2$ mg/kg), Tb ($0,16 \pm 0,02$ mg/kg), Dy ($0,99 \pm 0,05$ mg/kg), Ho ($0,22 \pm 0,02$ mg/kg), Er ($0,56 \pm 0,05$ mg/kg). Já o método HF/HNO₃ apresentou os maiores valores de concentração para o La ($8,0 \pm 0,3$ mg/kg), Ce, ($2,2 \pm 0,2$ mg/kg), Y ($10,9 \pm 0,4$ mg/kg), Tm ($0,072 \pm 0,005$ mg/kg), Yb ($0,38 \pm 0,04$ mg/kg) e Lu ($0,055 \pm 0,005$ mg/kg).

A precisão analítica foi avaliada pelo DPR apresentados na Tabela 9. Os menores valores de DPR foram obtidos para os métodos HNO₃, DTC-HAc e HF/HNO₃, variando de 1,8% (Y) a 8,7% (Lu), de 0,4% (Eu) a 5,7% (Tb) e de 1,6% (Dy) a 11,3% (Yb), respectivamente. Em relação ao método com HNO₃, uma melhoria na precisão foi observada para os ETR leves (La, Ce, Pr, Nd e Sm). O método HF/HNO₃ apresentou uma melhor precisão para o Gd, Tb e Dy. Já o método DTC-HAc, melhores valores de precisão foram observados para o Eu, Ho, Er, Tm, Yb e Lu.

O método HF/HClO₄ apresentou valores de DPR entre 1,6% (Y) a 16,3% (Lu), com a maioria dos analitos apresentando valores de DPR acima de 10% (Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Yb e Lu). Nesse caso, a diminuição da precisão pode estar associada ao acúmulo de sólidos suspensos, pois a etapa de filtração não foi realizada como nos outros métodos. Além disso, a redução na precisão com DPR superiores a 10% foi registrada para o método de extração do resíduo. Isso foi atribuído ao acúmulo de erros sistemáticos durante a preparação das amostras, como a adsorção do analito pelo resíduo sólido e a imprecisão do peso do resíduo verdadeiro no início da extração. Pelo método EPC-HAc, valores altos de DPR foram observados, indicando baixa precisão do método e acúmulo de erro devido ao manuseio do material parcialmente digerido onde podem ocorrer readsorção e/ou coprecipitação do material da fase dissolvida para a sólida. Os valores de recuperação para os métodos testados estão disponíveis na Tabela 10.

Tabela 10. Valores de concordância (em %) para os ETR determinados no JDo-1.

ETR	HNO ₃	HF/HClO ₄	HF/HNO ₃	DTC-HAc	EPC-HAc	Ext. resíduo
La	97±2	98±5	103±3	92±4	58±7	86±7
Ce	95±2	88±8	104±8	88±6	50±8	93±9
Pr	101±3	99±11	109±4	97±5	54±8	116±10
Nd	91±2	92±5	97±2	86±4	55±7	113±13
Sm	94±2	95±5	107±4	92±6	53±6	131±12
Eu	93±5	100±11	101±9	96±0	54±8	127±6
Gd	101±4	98±8	113±3	100±7	56±7	140±18
Tb	116±7	97±12	122±3	106±4	51±7	134±16
Dy	111±5	103±9	119±2	107±4	51±8	129±7
Y	98±2	101±2	104±4	94±4	27±10	102±7
Ho	102±4	105±17	123±9	111±1	50±9	127±10
Er	111±6	104±12	116±9	104±3	50±8	120±10
Tm	116±5	111±11	126±9	110±2	50±9	122±8
Yb	106±5	97±12	120±14	109±2	41±9	108±9
Lu	<LQM	99±16	119±10	110±9	42±7	107±13

De acordo com os dados apresentados na Tabela 10, os métodos HNO₃, HF/HClO₄ e DTC-HAc apresentaram valores de recuperação entre 91±2% (Nd) e 116±5% (Tm), 88±8% (Ce) e 111±11% (Tm), e 86±4% (Nd) e 111±1% (Ho), respectivamente. Os valores de recuperação para esses métodos ficaram entre 80% e 120%, o que confere uma exatidão satisfatória para os métodos aplicados (AOAC, 2016). Porém, os resultados do Lu para o método HNO₃ se encontrou abaixo do LQM.

O método HF/HNO₃ apresentou valores de recuperação entre 80% e 120% para a maioria dos ETR, com exceção do Tb (122±3%), Ho (123±9%) e Tm (126±9%). Em contraste, a extração do resíduo apresentou valores de recuperação superiores a 120% para o Sm (131±12%), Eu (127±6%), Gd (140±18%), Tb (134±16%), Dy (129±7%), Ho (127±10%) e Tm (122±8%). Já os valores de recuperação para o método EPC-HAc se situaram abaixo de 80% para todos os ETR, com o maior valor obtido sendo para o La, com 58±7%.

Os resultados sugerem que o método EPC-HAc e a extração do seu resíduo apresentam baixa exatidão e precisão devido ao acúmulo de erros sistemáticos durante o preparo de amostra tanto no isolamento do resíduo para a pesagem, quanto na escolha dos reagentes. O uso de H₂O₂ não prejudicou o sinal analítico do branco para os limites de detecção. Apesar da suposição da presença de matéria orgânica como mencionado em Alexander, (2008). O resíduo insolúvel provavelmente aparenta estar associado a minerais refratários

de difícil decomposição. Além disso, sugere-se que uma possível fonte de erro na etapa de secagem e isolamento do material residual formado. Os altos valores de DPR corroboram com essas suposições.

3.5.4.3 *Teste t para os ETR determinados pelo método de análise direta com MR JDo-1 diluído.*

O teste t pareado foi realizado com o objetivo de distinguir se os valores de concentração de ETR obtidos pelos ensaios experimentais realizados, nesse trabalho, são significativamente diferentes dos valores de referência estipulados na Tabela 7. O número de graus de liberdade total foi calculado com base na Equação 17, onde foi considerado o número de réplicas dos ensaios experimentais e o número de réplicas total de todos os artigos utilizados. Considerando o número de graus de liberdade total, foi calculado o parâmetro t_{calc} considerando um nível de confiança de 95% para um teste bicaudal. Os resultados do teste T pareado e o número de graus de liberdade estão demonstrados na Tabela 11.

Tabela 11. Valores obtidos pelo teste T para o método de digestão utilizando HNO_3 seguido de filtração onde, GL = Graus de Liberdade, t_{calc} = valores calculados para cada ETR, t_{crit} = valor crítico de t para 95% de significância dos resultados.

ETR	HNO_3			HF/HClO_4			DTC-HAc			HF/HNO_3			EPC-HAc			Extração do resíduo		
	GL	t_{crit}	t_{calc}	GL	t_{crit}	t_{calc}	GL	t_{crit}	t_{calc}	GL	t_{crit}	t_{calc}	GL	t_{crit}	t_{calc}	GL	t_{crit}	t_{calc}
La	59	2,00	1,18	59	2,00	0,97	57	2,00	2,33*	58	2,00	0,872	58	2,00	14,0*	58	2,00	4,51*
Ce	58	2,00	0,73	58	2,00	1,79	56	2,00	1,23	57	2,00	0,444	57	2,00	6,3*	57	2,00	0,86
Pr	45	2,01	0,14	45	2,01	0,14	43	2,01	0,35	44	2,01	1,205	44	2,01	5,9*	44	2,01	2,05*
Nd	53	2,00	2,15*	53	2,00	1,96	51	2,01	2,46*	52	2,00	0,729	52	2,00	9,3*	52	2,00	2,63*
Sm	56	2,00	1,22	56	2,00	1,13	54	2,00	1,14	55	2,00	1,369	55	2,00	8,6*	55	2,00	5,64*
Eu	57	2,00	0,96	57	2,00	0,07	55	2,00	0,43	56	2,00	0,129	56	2,00	5,3*	56	2,00	3,18*
Gd	41	2,01	0,18	41	2,01	0,32	39	2,02	0,04	40	2,02	1,744	40	2,02	5,9*	40	2,02	5,23*
Tb	52	2,00	2,66*	52	2,00	0,46	50	2,01	0,70	51	2,01	3,084*	51	2,01	6,9*	51	2,01	4,65*
Dy	49	2,01	1,55	49	2,01	0,44	47	2,01	0,71	48	2,01	2,327*	48	2,01	5,8*	48	2,01	3,48*
Y	49	2,01	0,66	49	2,01	0,33	47	2,01	1,84	48	2,01	1,276	48	2,01	24,4*	48	2,01	0,70
Ho	43	2,01	0,87	43	2,01	1,49	41	2,01	3,11*	42	2,02	7,338*	42	2,02	15,9*	42	2,02	8,61*
Er	40	2,02	5,32*	40	2,02	1,70	38	2,02	1,53	39	2,02	6,151*	39	2,02	20,5*	39	2,02	7,98*
Tm	39	2,02	9,24*	39	2,02	4,86*	37	2,02	4,63*	38	2,02	11,798*	38	2,02	22,9*	38	2,02	10,36*
Yb	54	2,00	0,76	54	2,00	0,41	52	2,00	0,82	53	2,00	2,194*	53	2,00	6,5*	53	2,00	0,87
Lu	-	-	-	53	2,00	0,11	51	2,01	1,64	52	2,00	3,739*	52	2,00	11,8*	52	2,00	1,32

*Valor significativamente diferente ao comparado valor de referência.

Pelos dados apresentados pela Tabela 11, para o método EPC-HAc, todos os valores apresentados foram significativamente diferentes. A extração do resíduo apresentou valores significativamente diferentes para o La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er e Tm. O teste T evidencia a baixa acurácia para os resultados obtidos para esses métodos

Em relação aos outros métodos testados, quatro analitos apresentaram resultados significativamente diferentes dos valores da referência obtidos pelo método HNO₃ (Nd, Tb Er e Tm). O método HF/HClO₄ apresentou um resultado significativamente diferente (Tm). O método HF/HNO₃ apresentou sete resultados significativamente diferentes (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). O método DTC-HAc apresentou quatro valores significativamente diferentes (La, Nd, Ho e Tm). Entretanto, para esses métodos é importante ressaltar algumas observações: a menor precisão para os resultados do método HF/HClO₄ pode ter contribuído para que os valores não sejam significativamente diferentes do CRM JDo-1. No caso do método HF/HNO₃, os resultados rejeitados pela hipótese nula são coerentes por que possuem valores de recuperação maiores que 116%. No caso dos métodos HNO₃ e DTC-HAc, a hipótese nula foi rejeitada por resultados com uma precisão considerável, com DPR menores que 6,7% no caso do Tb para o método HNO₃ e menores que 4,3% no caso do La para o método DTC-HAc, mesmo que a exatidão para os ETR rejeitados pela hipótese nula seja melhor do que outros resultados aceitos para os mesmos ETR em outros métodos testados.

Considerando os resultados na Tabela 11, conclui-se que o método DTC-HAc é o mais adequado para análise de carbonatos, considerando tanto a exatidão e precisão das análises, quanto os limites de detecção obtidos. Os valores significativamente diferentes para o La, Nd, Ho e Tm são explicados pela precisão dos resultados obtidos, pois os mesmos analitos possuem valores de recuperação satisfatórios com 92±4%, 86±4%, 111±1% e 110±2%, respectivamente. O método HF/HClO₄ também apresentou valores excelentes de exatidão, além de resultados concordantes com os valores de referência, apesar da menor precisão observada.

3.5.4.4 Normalização de ETR e avaliação das anomalias pelo método de análise direta com MR JDo-1 diluído.

Os valores de concentração de ETR determinados foram normalizados pelo PAAS a fim de comparar as anomalias com os valores de referência. A Figura 14 apresenta os perfis de ETR normalizados para os métodos HNO_3 , HF/HClO_4 e HF/HNO_3 , DTC-Hac, EPC-Hac e extração do resíduo.

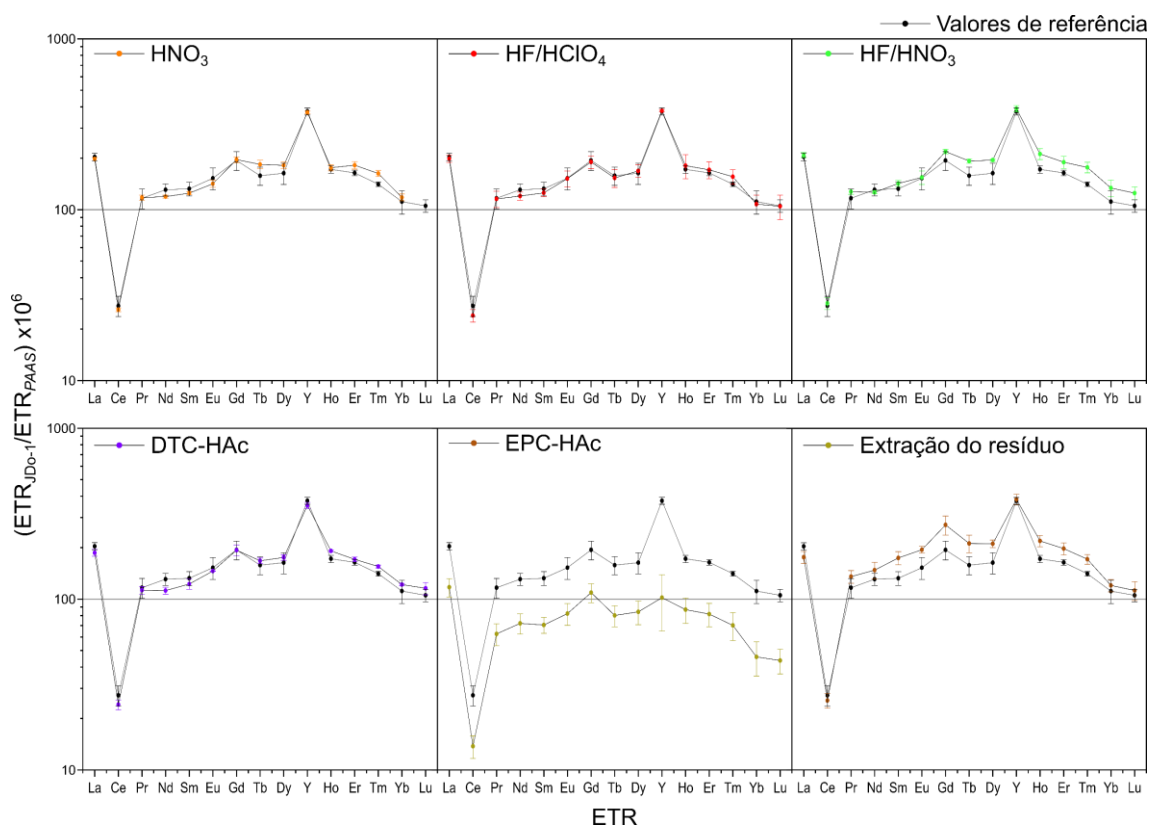


Figura 14. Perfil de ETR normalizados com o PAAS para os métodos de digestão e extração testados no MR JDo-1, em comparação com os valores de referência.

Na Figura 14, observam-se anomalias positivas de La, Gd e Y e anomalias negativas de Ce para todos os métodos testados. Os ETR normalizados dos métodos HNO_3 , HF/HClO_4 e DTC-Hac estão em sua maior parte sobrepostos aos valores de referência, reafirmando a exatidão alcançada para esses métodos. Enriquecimentos de ETR pesados são observados para o método HF/HNO_3 . Para o método de EPC-Hac, foram observadas baixas concentrações de ETR e a ausência de anomalia de Y, sugerindo que a extração parcial do carbonato pode alterar o perfil de normalização dos ETR e a informação do dado geoquímico. Alguns autores relatam que essa ausência de anomalia é resultado

de minerais provenientes de fontes continentais, e que o método de digestão parcial do carbonato com HAc oferece os valores de concentração mais representativos da água do mar no período de formação do carbonato (Cao et al., 2020; Tostevin et al., 2016; Verdel et al., 2018). Entretanto, como esse método obteve baixos valores de recuperação e os maiores DPR, a ausência de anomalia Y/Ho também pode ser consequência de erros sistemáticos devido a manipulação indevida do material. Dentre os métodos que utilizam HAc, o DTC-HAc evidencia uma maior proximidade com os valores de referência e uma maior proximidade desse método com os métodos HNO_3 e HF/HClO_4 .

3.5.5 Avaliação do método analítico para a determinação de ETR utilizando separação em coluna cromatográfica com resina de troca iônica AG50w-x8

Em muitos casos, a concentração de ETR são menores em amostras de carbonatos puros (Nothdurft et al., 2004) o que exige uma maior detectabilidade (menores valores de LQM) para essas análises. Esse aprimoramento pode ser alcançado através de métodos que permitam que soluções mais concentradas do analito possam ser analisadas, ao mesmo tempo que os efeitos da matriz e de interferentes são minimizados. No caso de rochas carbonáticas, o Ca e Mg são os componentes majoritários mais comuns da matriz. A análise de extratos concentrados pode acumular óxidos de Ca e Mg nos cones amostrador e *skimmer* do ICP-MS e na tocha, diminuindo a detectabilidade dos analitos e, ao mesmo tempo, reduzindo a vida útil de peças de reposição.

A resina AG50w-x8 foi empregada na separação dos elementos majoritários da matriz do carbonato, e retenção dos ETR para análise. O método proposto por Gioia e Pimentel (2000) foi adaptado para esse fim, alterando a concentração do ácido eluente e tamanho da coluna cromatográfica. A Figura 15 apresenta os ensaios de separação química realizados, nas três condições de HCl como eluente estabelecidas.

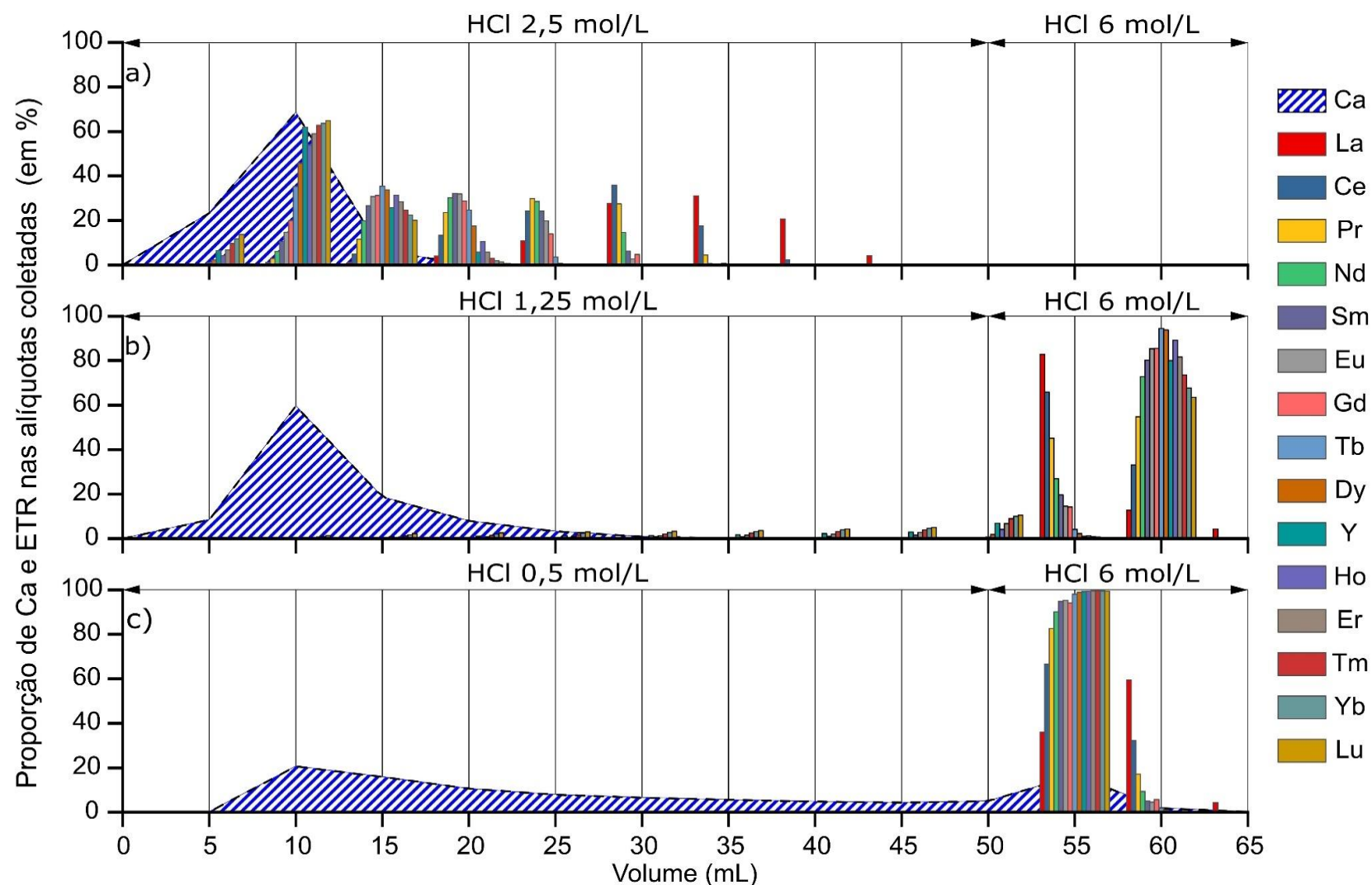


Figura 15. Cromatogramas obtidos para a variação do efeito da concentração de HCl como eluente na separação de Ca e ETR em coluna preenchida com a resina AG50w-x8: a) HCl 2,5 mol/L; b) HCl 1,25 mol/L; c) HCl 0,5 mol/L.

A Figura 15a demonstra o perfil de recuperação obtido para o uso do HCl 2,5 mol/L como eluente de separação. As concentrações de Ca desse experimento foram calculadas a partir das análises quantitativas dos cromatogramas obtidos pelas análises da Figura 39, disponível nos anexos. As proporções de Ca recuperadas até 20 mL de eluente (quatro alíquotas) foram de 24%, 68%, 6% e 0,5%, respectivamente. Os ETR foram recuperados na proporção de 14%, 65% e 20%, de 5 a 15 mL para o Lu e de 4%, 11%, 28%, 31%, 21% e 4% dos 20 aos 45 mL de eluente, para o La. Para essas condições, houve uma perda significativa de ETR antes da eluição dos analitos com o HCl 6 mol/L. Conclui-se que não houve uma separação efetiva entre o Ca e os ETR para esse ensaio experimental.

Para o método considerando o eluente de HCl 1,25 mol/L, na Figura 15b, observou-se uma melhor separação dos ETR em relação ao Ca. As concentrações de Ca desse experimento foram calculadas a partir das análises quantitativas dos cromatogramas presentes na Figura 40, disponível nos anexos. Nessas condições, a proporção de Ca recuperado até 25 mL do eluente (cinco alíquotas) foram de 8%, 60%, 18%, 8% e 3%. A maior parte dos ETR começaram a ser recuperados após os 50 mL do eluente, com HCl 6 mol/L, sendo eles o La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd. Alguns ETR começaram a eluir com 15 mL, como o caso do Tb e Dy. No caso do Y, Ho, Er, Tm, Yb e Lu, sinais de eluição começaram a surgir a partir de 15 mL do eluente utilizado. Apesar disso, após os primeiros 20 mL de eluente, todos os ETR foram coletados com mais de 90% de recuperação, o que indica que essas condições são favoráveis para o método de pré-concentração.

Para o método apresentado na Figura 15c, observou-se que o HCl mais diluído não apresentou uma boa separação de ETR, considerando que o Ca persistiu nas alíquotas coletadas até a eluição final com HCl 6 mol/L. As concentrações de Ca desse experimento foram calculadas a partir da análise quantitativa dos cromatogramas presentes na Figura 41, disponível nos anexos. O eluente reteve todos os ETR na faixa de 100%. Porém, o Ca apresentou uma remoção de 82% até a alíquota de 50 mL.

Diante dos resultados apresentados, a condição apresentada na Figura 15b) foi utilizada para avaliar a recuperação do material de referência JDo-1. Uma nova etapa de preparo de amostra foi adicionada após a digestão por via

úmida, realizando uma evaporação do extrato após a digestão. O resíduo evaporado foi redissolvido com 2 mL de HCl 1,25 mol/L e a amostra dissolvida é pipetada para a coluna de separação com a resina de troca iônica. A eluição dos elementos majoritários da matriz foi feita com 18 mL de solução HCl 1,25 mol/L. Após essa etapa, 12 mL de HCl 6 mol/L são adicionados à coluna para a recuperação dos ETR. O extrato final foi então evaporado e redissolvido em 10 mL de HNO₃ 0,5 mol/L com a adição de padrão interno (In) para a análise por ICP-MS.

3.5.5.1 Figuras de mérito para a determinação de ETR após a separação cromatográfica da matriz

Os resultados dos parâmetros analíticos para o método DTC-HAc seguido de separação cromatográfica da matriz estão disponíveis na Tabela 12. Duas réplicas do JDo-1 foram consideradas para a validação do método e cinco brancos foram considerados para o cálculo do LDM e LQM.

Tabela 12. LDM, LQM, concentração de ETR, DPR, valores de recuperação e teste T para o método DTC-HAc com separação de Ca.

ETR	LDM (mg/kg)	LQM (mg/kg)	concentração (mg/kg)	DPR (%)	Recuperação (%)	Teste T		
						GL	t _{crit}	t _{calc}
La	0,014	0,046	7,2±0,3	3,8%	93±4	57	2,00	1,97
Ce	0,03	0,1	2,4±0,1	4,1%	110±5	56	2,00	1,01
Pr	0,004	0,014	1,12±0,04	4,0%	109±4	43	2,01	0,94
Nd	0,0013	0,004	4,5±0,1	3,1%	102±3	51	2,00	0,39
Sm	0,0004	0,0015	0,71±0,02	2,7%	97±3	54	2,00	0,53
Eu	0,0003	0,002	0,16±0,01	4,6%	99±5	55	2,00	0,07
Gd	0,0005	0,002	0,82±0,04	4,7%	90±4	39	2,02	1,07
Tb	0,0003	0,001	0,14±0,01	4,9%	110±5	50	2,01	1,13
Dy	0,0003	0,001	0,78±0,04	5,7%	102±6	47	2,01	0,24
Y	0,005	0,02	11,0±0,5	5,0%	105±5	47	2,01	1,42
Ho	0,0002	0,0007	0,18±0,01	5,8%	104±6	41	2,02	1,11
Er	0,0001	0,0004	0,48±0,02	5,2%	102±5	38	2,02	0,71
Tm	0,0001	0,0003	0,057±0,003	5,8%	100±6	37	2,02	0,13
Yb	0,0001	0,0003	0,31±0,02	6,0%	98±6	52	2,00	0,22
Lu	0,00006	0,0002	0,043±0,003	6,0%	94±6	51	2,00	0,93

A separação em coluna e a pré-concentração apresentou melhorias em relação à análise de amostras diluídas. Primeiramente, é observada uma melhoria significativa no LDM e LQM para todos os ETR analisados, com exceção do Ce (0,03 mg/kg de LDM, e 0,1 mg/kg de LQM) e Pr (0,004 mg/kg de LDM, e 0,014 mg/kg de LQM). Em segundo, uma melhoria significativa na exatidão foi alcançada, com valores de recuperação entre 90% e 110%, além de

que nenhum resultado foi rejeitado pela hipótese nula para todos os ETR. Ainda que uma melhoria na precisão (valores de DPR, comparados com a Tabela 9) seja observada para os ETR leves e para o Gd, a etapa de separação cromatográfica da matriz apresentou uma piora na precisão para os ETR pesados, com exceção do Lu.

A separação de Mg não foi avaliada nos ensaios apresentados na Figura 15. Por se tratar de um dolomito, o JDo-1 possui concentrações significativas de Mg (Tabela 3). Apesar disso, é possível avaliar a eficiência da remoção de Ca e Mg ao analisar os mesmos extratos utilizados para leitura das concentrações de ETR. Esses extratos foram submetidos à análise por ICP-OES. Os resultados obtidos para essas amostras variaram entre $109,2 \pm 2,8$ mg/L para o Ca e $0,83 \pm 0,94$ mg/L para o Mg. Os valores baixos e alta dispersão dos resultados para o Mg sugerem que a remoção dessa substância foi mais eficiente em comparação ao Ca que, apesar de ainda possuir uma concentração considerável, é bem menor do que se considerar uma análise de amostra diluída. A remoção preferencial do Mg evidencia o efeito estérico da coluna cromatográfica, em que elementos de raio iônico menores são menos retidos na coluna cromatográfica do que íons maiores, mesmo que possuam cargas semelhantes.

3.5.5.2 Avaliação de concentrações exatas de Eu em amostras diluídas do material JDo-1 com adição artificial de altas concentrações de Ba

Embora o ensaio experimental para a remoção de Ca e Mg tenha obtido êxito na remoção desses elementos, o Ba ainda persiste junto aos ETR durante a separação. Isso se deve ao efeito de seu raio iônico, mesmo possuindo uma carga menor que os ETR. Para amostras que apresentam concentrações elevadas de Ba, as correções matemáticas aplicadas podem não ser eficientes para a determinação exata das concentrações de Eu, levando a interpretações errôneas de anomalias.

Um ensaio experimental foi realizado com a finalidade de observar o efeito da concentração elevada de Ba em soluções diluídas da amostra JDo-1. O extrato da amostra JDo-1 analisado na seção 3.5.5.1 foi diluído em três concentrações diferentes, visando um volume final de 10 mL. Essas diluições foram de 1:10 (10 vezes), 1:50 (50 vezes) e 1:100 (100 vezes). Antes de

completar o volume final, a solução padrão de Ba foi adicionada na concentração final de 1 mg/L dos extratos diluídos. Para esse ensaio, o Rh foi utilizado como padrão interno na concentração de 1 µg/L. O JDo-1 foi analisado nessas condições para a determinação dos isótopos ^{151}Eu e ^{153}Eu . O resultado das concentrações de Eu com e sem correção, considerando o fator de diluição e a massa final da amostra estão disponíveis na Tabela 13.

Tabela 13. Concentração de Eu determinadas para os extratos diluídos do JDo-1, na presença de 1 mg/L de Ba.

Diluição		^{151}Eu			^{153}Eu		
		Conc. (mg/kg)	DPR (%)	Rec. (%)	Conc. (mg/kg)	DPR (%)	Rec. (%)
Diluição em 10x	Com correção	0,147±0,004	2,9	92	0,1572±0,0005	0,3	98
	Sem correção	0,460±0,005	1,2	287	0,800±0,002	0,3	500
Diluição em 50x	Com correção	0,147±0,001	0,9	92	0,14±0,015	10,5	92
	Sem correção	1,62±0,01	0,09	1013	3,20±0,03	0,7	2000
Diluição em 100x	Com correção	0,19±0,03	14	121	0,19±0,08	45	119
	Sem correção	3,20±0,07	2,5	1998	,6,5±0,3	4,4	4048

Os dados apresentados na Tabela 13 evidenciam a necessidade de correção do interferente do óxido de Ba nas massas de ^{151}Eu e ^{153}Eu . A falta de correção leva a valores extremamente imprecisos de sua concentração. A correção aplicada pela Equação 3 apresentou resultados satisfatórios em níveis de recuperação para as condições de diluição em 50 vezes e 10 vezes do JDo-1. Observou-se também que o DPR foi maior para a leitura realizada com o isótopo ^{153}Eu (10,5%). O isótopo ^{151}Eu foi selecionado para a normalização dos ETR e determinação de Eu nas amostras pois apresentou resultados satisfatórios de recuperação e precisão para os ensaios realizados para amostra diluída em 10 e 50 vezes.

Os valores de concentração dos ETR para os ensaios diluídos foram normalizados pelo *PAAS* e estão disponíveis na Figura 16. As determinações de Eu foram realizadas com o monitoramento do isótopo ^{151}Eu .

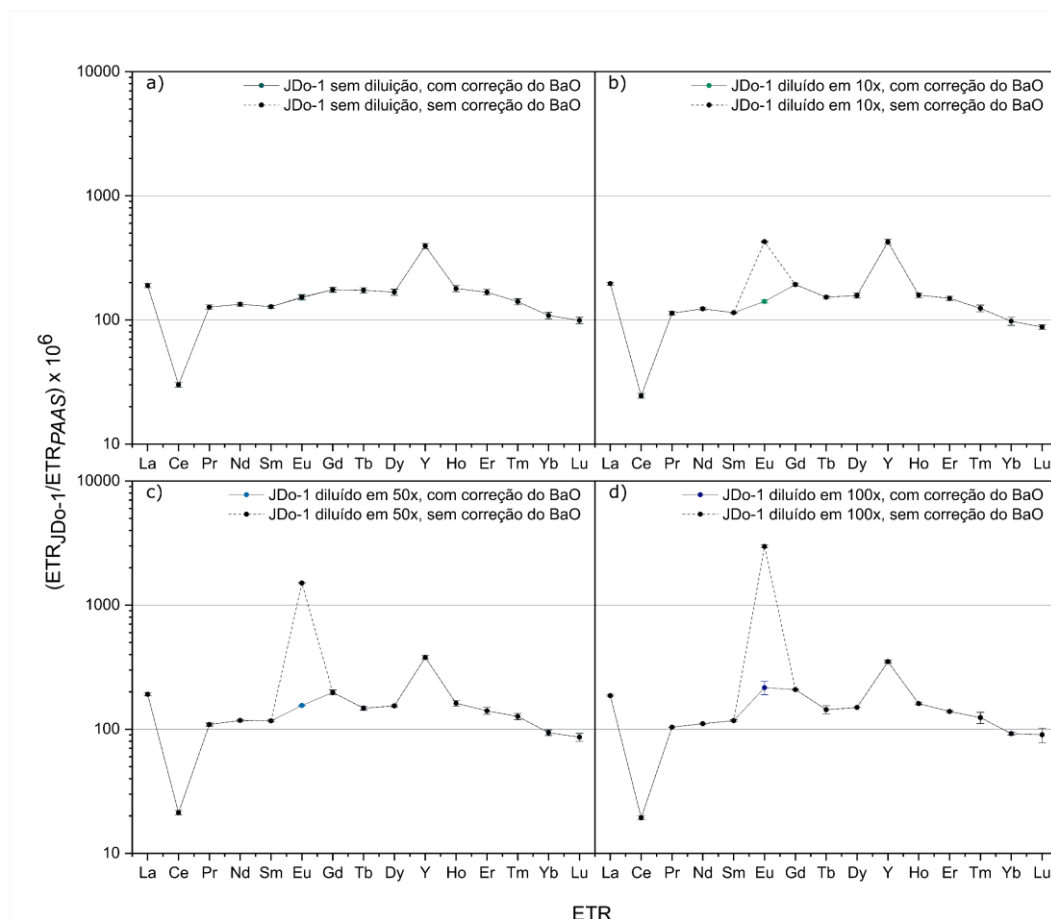


Figura 16. Perfis normalizados de ETR do MR JDo-1 para 1) o método de pré-concentração em coluna, e normalização dos ETR em soluções com 1 mg/L de Ba para o JDo-1 diluído em b) 10x, c) 50x e d) 100x.

A quantidade original de Ba em JDo-1 não é significativa para a interferência de BaO, pois o sinal analítico da razão Ba e Eu (em contagens por segundo Ba_{cps}/Eu_{cps}) é 5 vezes maior. A anomalia de Eu, devido à formação de BaO, é maior à medida que a razão Ba_{cps}/Eu_{cps} aumenta (maiores concentrações de Ba relativas ao Eu): $Ba_{cps}/Eu_{cps} = 508$ (Figura 16b, diluição de 10 vezes), $Ba_{cps}/Eu_{cps} = 2470$ (Figura 16c, diluição de 50 vezes) e $Ba_{cps}/Eu_{cps} = 3592$ (Figura 16d, diluição de 100 vezes). A correção da interferência espectral de BaO resulta em uma melhoria da precisão para a determinação de Eu nessas condições, embora uma pequena anomalia seja registrada no caso de JDo-1 diluído 100 vezes (Figura 16d). Assim, $Ba_{cps}/Eu_{cps} \leq 2470$ é considerado o limite para a correção do sinal de Eu para o método aplicado.

3.5.6 Avaliação de método analítico para a determinação de ETR utilizando separação em coluna cromatográfica e pré-concentração com resina de troca iônica Ln Spec

A correção matemática aplicada para amostras com concentrações relativas de Ba maiores que Eu se mostrou suficiente para situações em que a razão $Ba_{cps}/Eu_{cps} \leq 2470$. Entretanto, é possível que o Ba seja eliminado previamente antes dos ETR, como demonstrado em Gioia e Pimentel (2000). Para realizar a separação do Ba, um ajuste na concentração do eluente deve ser realizada para que os ETR leves, mais precisamente o La e Ce, não sejam coeluídos com o Ba durante a passagem do eluente na coluna. Para a remoção de Ba, uma segunda etapa de separação foi empregada utilizando a resina Ln Spec, cujo grupo funcional é o ácido di(2-etil-hexil) ortofosfórico. Apesar da baixa afinidade com o Ba, a resina possui uma alta afinidade com Ca, o que dificulta a sua implementação como etapa única nos métodos de separação. Logo, uma segunda etapa foi proposta para a purificação de ETR e separação do Ba interferente, após a remoção de Ca e Mg.

O ensaio experimental foi realizado ajustando a concentração do eluente de separação para 0,01 mol/L. Essa concentração foi escolhida baseada em trabalhos com propostas semelhantes como aplicado por Shabani et al. (1992), que utilizou uma pré-concentração baseada em um reagente de mesmo grupo funcional que a resina Ln spec. Utilizando a disposição dos materiais da Figura 10, a recuperação dos ETR foi realizada utilizando a solução concentrada de HCl destilado, possuindo uma maior força ácida para a remoção de ETR. A Figura 17 apresenta o resultado experimental para a separação cromatográfica de Ba e dos ETR utilizando a resina Ln Spec.

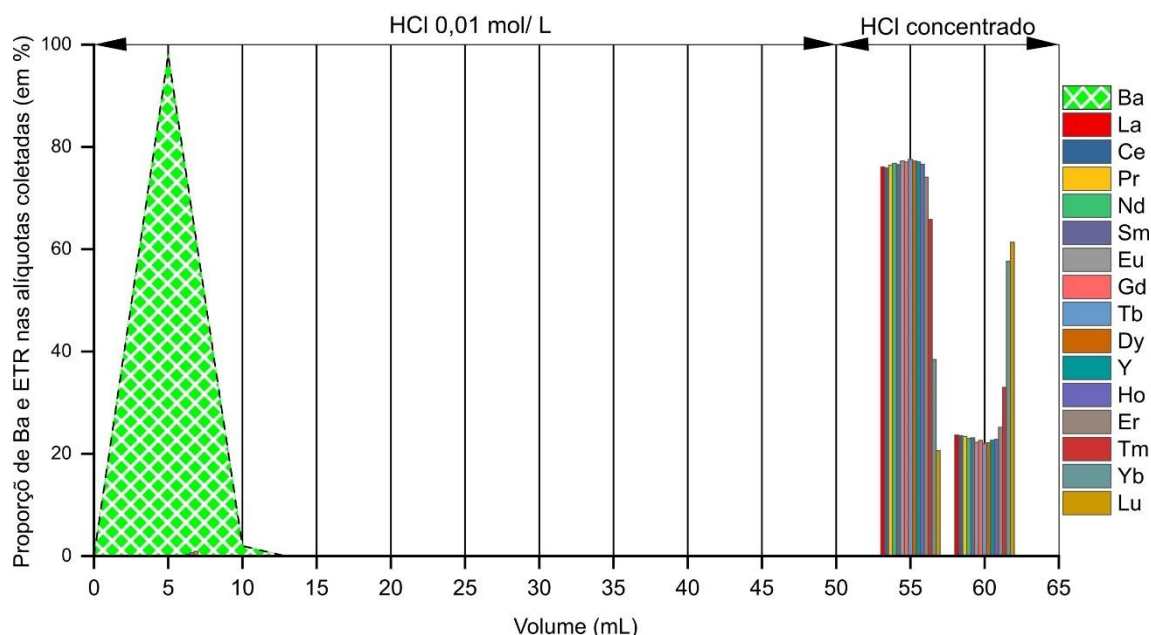


Figura 17. Cromatograma da separação de Ba e dos ETR utilizando a resina Ln Spec.

Pela Figura 17, uma alta retenção dos ETR é observada frente à uma baixa afinidade do Ba pela coluna Ln spec, além de uma separação definitiva das substâncias. Praticamente todos os ETR apresentaram proporções relativas percentuais menores que 0,1% nos extratos com HCl 0,01 mol/L. Após os primeiros 10 mL, o Ba apresentou uma proporção menor que 0,1 % em todos os extratos restantes coletados.

Com a eficiência da separação, propôs-se a inclusão de uma etapa adicional após a separação de Ca, com o objetivo de remover o Ba interferente. Essa etapa consistiu na evaporação à 120 °C de 2 mL do extrato obtido no procedimento em 3.5.5.1. O extrato foi e redissolvido em HCl 0,01 mol/L. O procedimento de separação foi realizado com 10 mL de HCl 0,01 mol/L como eluente de remoção do Ba e 15 mL de HCl concentrado para a recuperação dos ETR em coluna. Após a eluição dos ETR, a amostra foi evaporada à 120 °C e redissolvida com HNO₃ 0,5 mol/L. Rh na concentração de 1 µg/L foi utilizado como padrão interno para leitura dessa amostra.

3.5.6.1 Figuras de mérito para a determinação de ETR após a separação cromatográfica da matriz e do Ba

Os resultados para a validação do método com a remoção de Ba com uma terceira etapa do preparo da amostra estão disponíveis na Tabela 14. Duas

réplicas do JDo-1 foram consideradas para a validação do método e cinco brancos foram considerados para o cálculo do LDM e LQM.

Tabela 14 LDM, LQM, concentração de ETR, DPR, valores de recuperação e teste T para o método DTC-HAc com separação em coluna cromatográfica de separação de Ca e Mg (separação primária) e Ba (separação secundária).

ETR	LDM (mg/kg)	LQM (mg/kg)	Concentração (mg/kg)	DPR (%)	Recuperação (%)	Teste T		
						GL	t _{crit}	t _{calc}
La	0,02	0,07	5,7±1,6	28%	74±21	57	2,00	6,46
Ce	0,08	0,3	1,9±0,5	25%	86±22	56	2,00	1,41
Pr	0,004	0,015	1,0±0,2	20%	98±19	43	2,01	0,21
Nd	0,0003	0,001	4,4±0,9	20%	98±20	51	2,00	0,30
Sm	0,0007	0,002	0,7±0,1	18%	100±18	54	2,00	0,03
Eu	0,00001	0,00004	0,18±0,03	16%	110±18	55	2,00	0,94
Gd	0,0002	0,0007	0,9±0,2	18%	100±18	39	2,02	0,04
Tb	0,0002	0,0006	0,14±0,01	8%	116±9	50	2,01	1,85
Dy	0,000002	0,00006	0,88±0,03	4%	114±5	47	2,01	1,42
Y	0,01	0,05	8,33±0,06	1%	79±1	47	2,01	6,24
Ho	0,0002	0,0006	0,191±0,001	1%	112±1	41	2,02	3,45
Er	0,0001	0,0005	0,59±0,01	2%	127±3	38	2,02	9,94
Tm	0,0003	0,001	0,051±0,003	6%	89±6	37	2,02	4,83
Yb	0,00005	0,0002	0,20±0,02	9%	64±6	52	2,00	3,27
Lu	0,0003	0,001	0,025±0,003	13%	53±7	51	2,00	7,73

Os resultados obtidos na Tabela 14 indicam uma perda de precisão e exatidão para a maioria dos ETR determinados. Os valores de recuperação variaram de 64% para o Yb a 127% para o Er, os ETR que apresentaram valores de recuperação satisfatórios, na faixa de 80-120% foram o Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho e Tm. Além de uma piora na exatidão, foi constatado também uma piora na precisão com valores acima de 10% de DPR para os seguintes ETR: La com 21%, Ce com 22%, Pr, com 19%, Nd com 20%, Sm com 18%, Eu com 18%, Gd com 18%.

A perda de exatidão e precisão podem afetar a interpretação do perfil de ETR, levando a interpretações errôneas de anomalias e enriquecimentos. Para observar as diferenças, os resultados obtidos foram normalizados pelo PAAS e comparados com os valores de referência. A Figura 18 apresenta o perfil normalizado do MR JDo-1, após duas etapas de remoção de interferentes.

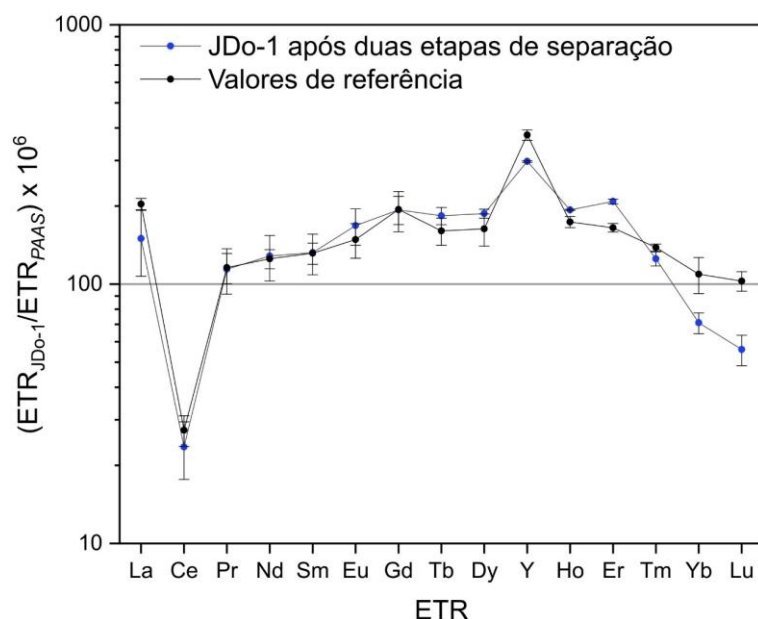


Figura 18. Valores normalizados de ETR no MR JDo-1 após a etapa de separação do Ba utilizando a resina Ln spec.

O perfil de ETR normalizados apresentados na Figura 18 apresenta a concordância para alguns dos analitos, apesar do erro associado. Entre as principais diferenças, nota-se uma diminuição dos valores de La, Y, Yb e Lu e um aumento dos valores normalizados de Eu, Gd, Tb e Er. A diminuição dos valores de Yb e Lu podem levar erroneamente na interpretação de um enriquecimento de ETR leves em relação aos pesados.

O deterioramento da acurácia após duas etapas de separação cromatográfica pode estar associado com a adição de uma segunda etapa de separação, onde as condições de evaporação e do ácido utilizado podem ser otimizadas para resolver esses problemas e satisfazer as condições analíticas exigidas.

3.6 APLICAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO EM AMOSTRAS DE CARBONATO DA REGIÃO DA GROTA DA FERVEDEIRA, BODÓ (RN)

As amostras de carbonato foram coletadas ao longo do rio de drenagem chamado Grota da Ferveira, localizado no município de Bodó (RN, Brasil). Uma descrição detalhada do local de amostragem e dos contextos geológicos pode ser encontrada em Silva (2022). Resumidamente, esses carbonatos são de origem continental, formados por fluidos hidrotermais de zonas fraturadas da

rocha de embasamento. O contato com a superfície ocasiona na precipitação química dos minerais de carbonato.

3.6.1 Caracterização mineralógica das amostras selecionadas

Para esse trabalho foram selecionadas três amostras de carbonato com composições químicas e estruturas cristalinas distintas para identificar possíveis diferenças entre a informação geoquímica dos ETR e o efeito de diferentes métodos de abertura sobre esses perfis.

Análises de XRD e XRF foram realizadas para entender a composição mineralógica dessas amostras. Esses resultados estão disponíveis nas Figuras 43, 44 e 45, além da Tabela 29 nos arquivos em anexo. Em relação aos resultados de XRD, para a primeira amostra, denominada CARB-1, foi observado que sua estrutura consiste principalmente de calcita pura, como evidenciado por seus picos proeminentes e menor presença de silicato, além disso, a análise de XRF evidenciou a maior presença de Ca, com 43,9% de CaO e menor proporção de MgO (2,3%). Embora nenhum mineral de Mg tenha sido identificado por XRD. Isso sugere que o Mg pode existir na forma de calcita magnesiana, onde ele substitui o Ca na estrutura da calcita, sem alterar sua estrutura geral (Arrieta et al., 2015; Shang et al., 2021).

A segunda amostra, denominada CARB-2, apresenta uma composição mista de calcita e aragonita, formas alotrópicas do CaCO_3 . As análises de XRF evidenciaram também a maior proporção de CaO com 44,6% e MgO com 1,5%. Devido a presença de outra forma de carbonato, essa amostra foi identificada como CARB-2.

A terceira amostra, denominada CARB-3, apresenta uma combinação de calcita e aragonita, mas com outros minerais associados. Os minerais quartzo (SiO_2), albita ($(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$), microclina (KAlSi_3O_8) e muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) presentes indicam uma deposição em conjunto com minerais detríticos. Os resultados de XRF para essa amostra indicam que é majoritariamente formada por CaO com 43,9%, e MgO com 2,7%; porém com a presença significativa de SiO_2 (6,4%) em sua composição.

3.6.2 Determinação de ETR nas amostras de carbonato

As amostras foram preparadas de acordo com os métodos de abertura DTC-HAc e HF/HClO₄, que apresentaram figuras de mérito satisfatórias. O método HF/HClO₄ foi utilizado também devido ao fato de possuir a capacidade de acessar minerais de silicato, que não se dissolvem com o uso de ácidos que não sejam o HF. A primeira parte da análise consistiu na leitura direta dessas amostras, assim como proposto inicialmente, pelos métodos DTC-HAc e HF/HClO₄, apresentados na seção 3.3.5.

Tabela 15. Concentração (mg/kg) de ETR nas amostras de carbonato por análise direta após diluição do extrato.

ETR	HF/HClO ₄			DTC-HAc		
	CARB-3 <i>n</i> =4	CARB-2 <i>n</i> =4	CARB-1 <i>n</i> =4	CARB-3 <i>n</i> =3	CARB-2 <i>n</i> =4	CARB-1 <i>n</i> =4
La	15,1± 1,4	1,01± 0,02	<LQM	5,5± 0,3	0,69± 0,02	<LQM
Ce	21,3± 2,2	0,60± 0,02	<LQM	8,9± 0,4	0,39± 0,01	<LQM
Pr	2,7± 0,2	0,446± 0,002	0,270± 0,002	1,18± 0,05	0,39± 0,01	0,263± 0,002
Nd	11,1± 0,8	1,00± 0,01	0,10± 0,01	4,4± 0,2	0,71± 0,03	0,07± 0,01
Sm	1,6± 0,1	0,184± 0,002	0,039± 0,003	0,69± 0,03	0,13± 0,01	0,019± 0,002
Eu	NC	NC	NC	NC	NC	NC
Gd	1,9± 0,1	0,223± 0,003	0,022± 0,002	0,79± 0,04	0,13± 0,01	NC
Tb	0,16± 0,01	<LQM	<LQM	0,069± 0,003	0,016± 0,001	<LQM
Dy	0,98± 0,06	<LQM	<LQM	0,42± 0,02	0,11± 0,01	0,025± 0,002
Y	5,4± 0,3	1,01± 0,02	<LQM	2,6± 0,1	0,73± 0,03	0,18± 0,01
Ho	0,18± 0,01	0,0300± 0,0004	<LQM	0,077± 0,004	0,021± 0,001	0,0043± 0,0003
Er	0,55± 0,03	0,092± 0,002	<LQM	0,24± 0,01	0,063± 0,003	0,012± 0,001
Tm	0,072± 0,004	0,0127± 0,0003	0,0021± 0,0001	0,034± 0,002	0,0112± 0,0002	0,0044± 0,0001
Yb	0,45± 0,03	0,084± 0,002	0,017± 0,001	0,19± 0,01	0,056± 0,002	0,0142± 0,0006
Lu	0,073± 0,004	0,0132± 0,0007	<LQM	0,031± 0,001	0,0088± 0,0005	<LQM
Total	61,7± 5,1	4,89± 0,07	0,88± 0,05	24,9± 1,2	3,4± 0,1	0,67± 0,05

NC = resultado não calculado devido à correção do BaO.

<LQM = resultados menores que o limite de quantificação do método.

n = número de replicatas analisadas.

Na Tabela 15 as concentrações de Eu não foram obtidas pois a correção do BaO interferente levou a valores negativos de sinal analítico. Para a amostra com alto teor de minerais detríticos (CARB-3), as concentrações elevadas de ETR são encontradas, em comparação aos carbonatos mais puros. Mesmo considerando a digestão com HAc os resultados para a concentração total de ETR da amostra CARB-3, com $24,9 \pm 1,2$ mg/kg sugerem que parte dos ETR dessa amostra é transportada para o carbonato, mesmo que a maior parte fique restituída nas fases minerais de silicatos, como demonstrada na abertura com HF/HClO₄, em que a concentração total de ETR foi de $61,7 \pm 5,1$ mg/kg, mais que o dobro do que o registrado para o método DTC-HAc. As amostras CARB-1 e CARB-2 apresentaram concentrações menores de ETR, sendo que muitos não foram calculados devido ao baixo LQM do método aplicado.

O método de separação cromatográfica para separação da matriz foi aplicado com a finalidade de acessar as menores concentrações de ETR dessas amostras. Os resultados estão presentes na Tabela 16.

Tabela 16 Concentração (mg/kg) de ETR por análise após pré-concentração em coluna cromatográfica.

ETR	HF/HClO ₄			DTC-HAc		
	CARB-3 n=4	CARB-2 n=4	CARB-1 n=4	CARB-3 n=2	CARB-2 n=3	CARB-1 n=4
La	12,6±	0,90±	0,10±	5,30±	0,66±	0,08±
	2,0	0,06	0,01	0,07	0,04	0,01
Ce	21,6±	0,68±	0,18±	10,3±	0,47±	0,15±
	2,7	0,03	0,01	0,5	0,02	0,02
Pr	2,9±	0,23±	0,023±	1,29±	0,164±	0,018±
	0,2	0,01	0,001	0,09	0,004	0,002
Nd	10,1±	0,92±	0,102±	4,5±	0,67±	0,09±
	0,8	0,05	0,003	0,3	0,01	0,01
Sm	1,57±	0,18±	0,023±	0,76±	0,132±	0,021±
	0,09	0,01	0,001	0,05	0,003	0,002
Eu	0,35±	0,0420±	0,0066±	0,17±	0,032±	0,0053±
	0,02	0,0007	0,0003	0,01	0,002	0,0003
Gd	1,23±	0,17±	0,028±	0,64±	0,124±	0,027±
	0,07	0,01	0,001	0,04	0,001	0,002
Tb	0,16±	0,024±	0,0037±	0,08±	0,0165±	0,0034±
	0,01	0,001	0,0001	0,01	0,0002	0,0002
Dy	0,90±	0,15±	0,0216±	0,44±	0,100±	0,020±
	0,03	0,01	0,0005	0,03	0,001	0,001
Y	5,9±	1,07±	0,228±	3,4±	0,76±	0,221±
	0,2	0,07	0,007	0,3	0,01	0,004
Ho	0,18±	0,031±	0,0049±	0,09±	0,0212±	0,0045±
	0,01	0,002	0,0003	0,01	0,0004	0,0002
Er	0,50±	0,09±	0,014±	0,25±	0,062±	0,013±
	0,01	0,01	0,001	0,02	0,001	0,001
Tm	0,071±	0,0133±	0,0020±	0,036±	0,0088±	0,0018±
	0,002	0,0007	0,0001	0,003	0,0001	0,0001

ETR	HF/HClO ₄			DTC-HAc		
	CARB-3 <i>n</i> =4	CARB-2 <i>n</i> =4	CARB-1 <i>n</i> =4	CARB-3 <i>n</i> =2	CARB-2 <i>n</i> =3	CARB-1 <i>n</i> =4
Yb	0,45± 0,01	0,09± 0,01	0,012± 0,001	0,22± 0,02	0,055± 0,001	0,011± 0,001
Lu	0,076± 0,002	0,0150± 0,0009	0,0022± 0,0002	0,038± 0,003	0,0097± 0,0001	0,0020± 0,0001
Total	58,7± 6,0	4,6± 0,2	0,75± 0,03	27,5± 1,3	3,3± 0,1	0,67± 0,05

n = número de replicatas analisadas.

Os resultados apresentados na Tabela 16, em geral, não se diferenciam dos resultados da Tabela 15, com a exceção de que todos os ETR apresentaram concentrações acima do LQM e as correções para o Eu foram aplicadas. O mesmo comportamento de ETR totais é observado para as amostras CARB-1 e CARB-2, no qual as maiores concentrações foram obtidas para o método HF/HClO₄, mesmo que em menor proporção.

No caso da amostra CARB-2, a diferença entre as concentrações de ETR totais, de 4,6±0,2 mg/kg para o método HF/HClO₄ e, 3,3±0,1 mg/kg para o método HAc. Essa diferença pode ser explicada pela solubilidade da aragonita ser menor em HAc do que a calcita (Ryu et al., 2010; Shindo e Kwak, 2005). Para a amostra CARB-1, as concentrações de ETR totais foram de 0,75±0,03 mg/kg para o método HF/HClO₄ e 0,67±0,5 mg/kg para o método DTC-HAc. As diferenças são ainda menores e, considerando as incertezas associadas, os resultados são indistinguíveis.

Para evidenciar as diferenças entre os enriquecimentos relativos de ETR, as concentrações foram normalizadas. A Figura 19 apresenta o perfil de normalização de ETR para as amostras analisadas.

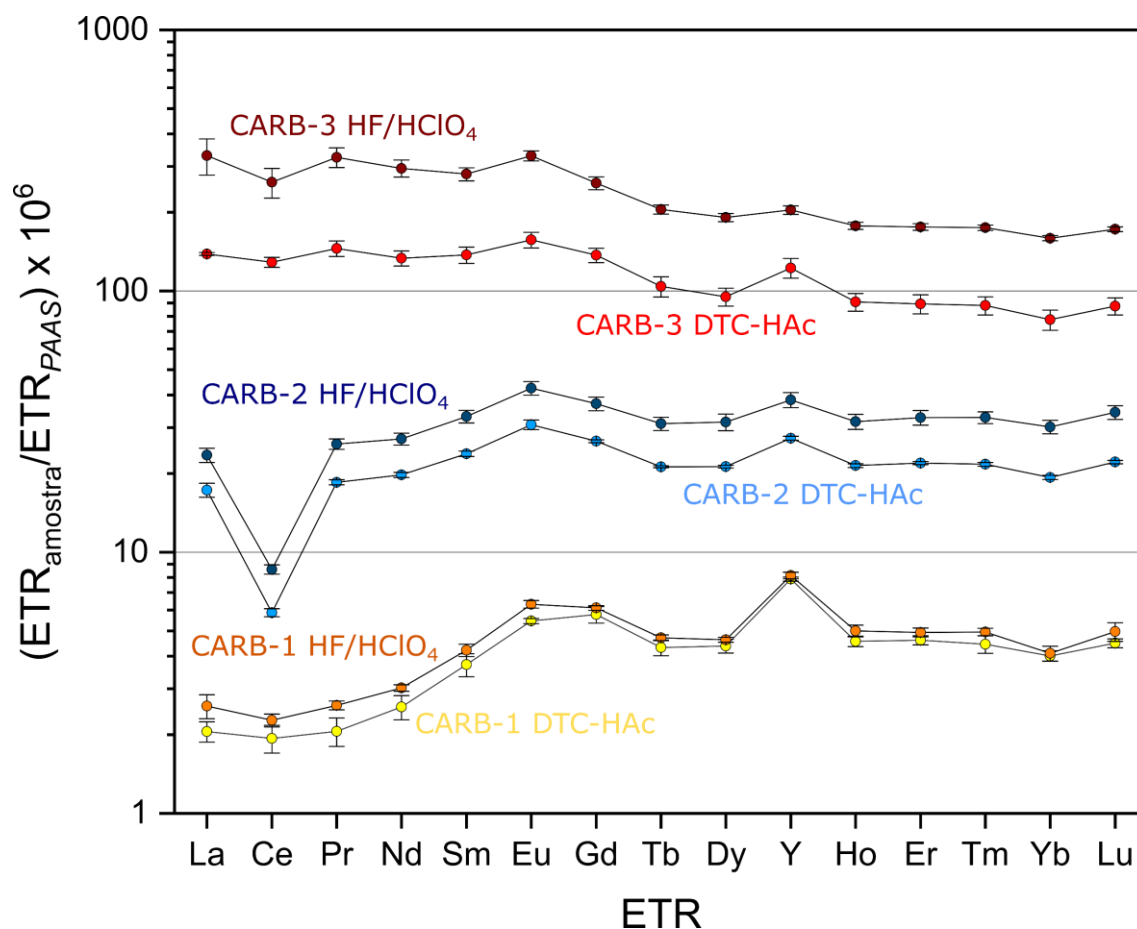


Figura 19. Perfis de normalização de ETR para as amostras CARB-1, CARB-2 e CARB-3 analisadas.

Com exceção das concentrações de ETR totais, pequenas diferenças entre os perfis de ETR normalizados são percebidos entre os métodos DTC-HAc e HF/HClO₄ para uma mesma amostra. Para a amostra CARB-1, observa-se um enriquecimento de ETR pesados e a presença de uma anomalia positiva de Y, característico de ambientes aquáticos. Uma anomalia de baixa intensidade para o Eu também é evidenciada. A amostras CARB-2 apresenta um perfil com pouco enriquecimento relativo de ETR, mas com uma anomalia negativa de Ce, característico de ambientes oxidantes; além de uma pequena anomalia de Eu. Para a amostra CARB-3, o enriquecimento de ETR leves é notado, em conjunto com uma pequena anomalia negativa de Ce. Mesmo que visualmente notáveis, essas anomalias são compreendidas de melhor forma quando estimadas pelo valor teórico calculado pelos ETR vizinhos. A Tabela 17 apresenta o valor dessas anomalias estimadas.

Tabela 17. Anomalias estimadas das amostras de carbonato.

	CARB-1		CARB-2		CARB-3	
	HF/HClO ₄	DTC-HAc	HF/HClO ₄	DTC-HAc	HF/HClO ₄	DTC-HAc
La/La* ¹	1,35±0,16	1,53±0,34	1,0±0,1	1,06±0,08	0,81±0,17	0,80±0,09
Ce/Ce* ¹	1,02±0,09	1,17±0,27	0,35±0,03	0,34±0,02	0,74±0,1	0,81±0,1
Ce/Ce* ²	0,88±0,07	0,94±0,13	0,35±0,02	0,33±0,01	0,82±0,12	0,91±0,05
Eu/Eu* ¹	1,32±0,11	1,27±0,23	1,18±0,11	1,20±0,05	1,22±0,13	1,13±0,14
Gd/Gd* ¹	1,32±0,06	1,3±0,15	1,18±0,13	1,25±0,02	1,44±0,22	1,37±0,09
Y/Ho ²	46,1±2,7	49±2	34,2±3,2	36,0±0,9	33,6±1,6	38,2±4,4
Yb _{SN} /Pr _{SN}	1,58±0,12	1,9±0,3	1,16±0,09	1,04±0,03	0,48±0,04	0,53±0,06
BSI ²	1,33±0,13	1,39±0,17	1,17±0,12	1,20±0,05	1,0±0,14	1,09±0,12

¹(Lawrence e Kamber, 2006), cálculo da anomalia de Ce considerando Pr e Nd.

²(Tostevin et al., 2016), cálculo da anomalia de Ce considerando La e Pr.

As anomalias estimadas apresentadas na Tabela 17 apresentam variações entre os métodos de digestão utilizados. No geral, essas variações podem ser atribuídas devido aos diferentes tipos de minerais e também pela dispersão dos erros aleatórios do método analítico. Para essas amostras, não foram observadas diferenças significativas entre as anomalias. Entretanto, para a amostra CARB-1, o enriquecimento de ETR pesados foi maior para o método DTC-HAc.

A anomalia positiva de La é associada à adsorção desse ETR em partículas dissolvidas em suspensão (Oonk et al., 2018; Zhao et al., 2022). A ausência dessa anomalia positiva para as amostras CARB-2 e CARB-3 e a presença na amostra CARB-1, podem estar associadas à origem da solução na qual se originou os carbonatos, como uma forma de distinguir as águas superficiais e subterrâneas como fonte para formação do carbonato e a influência de fluídos hidrotermais (Rillard et al., 2019).

A anomalia negativa de Ce é um indicativo de ambientes oxidativos na formação do carbonato (Lan e Long, 2023; Ling et al., 2013; Zhao et al., 2022, 2021). Essa anomalia pode ser estimada tanto por La quanto por Nd, embora o La também possa estar presente como anomalia. A equação com Nd é preferível e utilizada para comparação de dados neste trabalho. A amostra CARB-2 apresentou uma ampla anomalia negativa, com valores de 0,34±0,02, indicando que o ambiente oxidativo afetou a formação desse carbonato. A amostra CARB-3 apresentou uma anomalia negativa de Ce menos expressiva, com 0,81±0,1 e,

apesar da anomalia negativa ser observada nesta amostra, não está claro se minerais acessórios podem contribuir para a menor anomalia negativa de Ce. A amostra CARB-1 não mostrou influência de processos oxidativos, já que a anomalia de Ce estimada foi de $1,17 \pm 0,27$.

A anomalia positiva de Eu é associada a eventos hidrotermais e deve ser cuidadosamente avaliada, pois também pode estar associada a uma correção inadequada da interferência de BaO. Neste caso, a razão Ba_{cps}/Eu_{cps} registrada foi de 1276 e 1117 para a amostra CARB-1 com os métodos DTC-HAc e HF/HClO₄, respectivamente; 600 e 453 para a amostra CARB-2 com os métodos DTC-HAc e HF/HClO₄, respectivamente; e 92 e 81 para a amostra CARB-3 com os métodos DTC-HAc e HF/HClO₄, respectivamente. Como a correção aplicada para o JDo-1 na razão Ba/Eu em 2000 vezes foi adequada, é muito sugestivo que tenha sido adequada para nossas amostras também. Embora a área em que as amostras foram coletadas não represente uma anomalia muito significativa de Eu de eventos hidrotermais, com valores variando de $1,13 \pm 0,14$ para a amostra CARB-3 e $1,27 \pm 0,23$ para a amostra CARB-1 (Liu et al., 2022; Rieger et al., 2021; Viehmann et al., 2020).

A anomalia de Y/Ho geralmente é encontrada em amostras de rochas carbonáticas devido à adsorção preferencial de Ho em comparação a Y em oxihidróxidos de ferromanganês e partículas orgânicas (Rieger et al., 2021). A anomalia de Y/Ho para as amostras CARB-2 e CARB-3 são bastante próximas, com valores de $36,0 \pm 0,9$ e $38,2 \pm 4,4$, respectivamente. Na amostra CARB-1, essa anomalia é maior, com $Y/Ho = 49 \pm 2$. Assim, a anomalia pode estar associada à pureza da calcita, na qual o fluido de formação original estava empobrecido em Ho em comparação a Y, e com a ausência de processos que levaram à formação de aragonita observada nas amostras CARB-2 e CARB-3.

A razão Yb/Pr indica o enriquecimento de ETR pesados no padrão normalizado pelo PAAS. Isso está associado ao comportamento de complexação dos ETR, que é influenciado pelo raio atômico. O enriquecimento de ETR pesados é uma característica de carbonatos marinhos sem minerais detríticos (Nothdurft et al., 2004; Schier et al., 2018). Sendo de origem continental, esse comportamento pode estar associado à influência da água subterrânea em sua formação (Bragin et al., 2018; Hwang et al., 2021; Noack et al., 2014; Pignotti et al., 2017). As amostras de carbonato apresentaram

comportamentos muito distintos em relação ao enriquecimento de ETR pesados. A amostra CARB-1 apresentou um enriquecimento de ETR pesados ($\text{Yb/Pr}=1,9\pm0,3$) maior do que as amostras CARB-2 ($\text{Yb/Pr}=1,04\pm0,03$) e CARB-3 ($\text{Yb/Pr}=0,53\pm0,06$). Essas diferenças podem estar associadas a diferentes fontes de água subterrânea e diferentes condições geoquímicas de precipitação de carbonato. O enriquecimento de ETR pesados observado também nos sistemas aquáticos está relacionado à formação preferencial de complexos CO_3^{2-} , que estabilizam mais os ETR pesados do que os ETR leves na água subterrânea (Deng et al., 2017; Lee e Byrne, 1992). Nesse caso, a pureza da calcita está associada ao enriquecimento de ETR pesados nesta amostra, onde o papel da complexação do íon carbonato é pronunciado. A amostra CARB-2 apresentou um padrão plano, sem enriquecimento ou depleção de ETR pesados, semelhante aos xistos continentais. Em contraste, a amostra CARB-3 mostrou um enriquecimento de ETR leves que pode estar relacionado a minerais acessórios.

O BSI é um indicativo de enriquecimento de ETR médios e pode ser usado para avaliar o grau de influência diagenética em xistos (Phan et al., 2019; Tostevin et al., 2016). Os valores de BSI, em nossas amostras, foram $1,1\pm0,1$ para CARB-3, $1,20\pm0,05$ para CARB-2 e $1,4\pm0,2$ para CARB-1. O BSI das amostras tem uma relação com o enriquecimento de ETR pesados, já que a amostra CARB-1 tem o maior enriquecimento de ETR médios devido aos valores de contribuição de Sm, Gd e Dy e à baixa contribuição de La, Pr e Nd. Por outro lado, a amostra CARB-3 tem um BSI próximo de 1. A amostra CARB-2 tem um valor intermediário de BSI, pois não é observado enriquecimento de ETR leves ou ETR pesados.

3.7 CONCLUSÕES

Diferentes métodos de digestão de carbonatos por via úmida foram aplicados em um mesmo MR. Os métodos de digestão HF/HClO₄ e DTC-HAc apresentaram os resultados mais similares em comparação aos valores de referência, além de possuírem funções distintas quanto à acessibilidade dos ETR em fases minerais. As etapas de pré-concentração foram de fundamental importância para acessar as concentrações mais baixas de ETR em amostras

de carbonato puro. As incertezas associadas à separação do Ba com os ETR usando a resina Ln spec se apresentaram como uma barreira ainda a ser superada para a validação dos ETR, ainda que ajustes podem ser feitos para otimizar e aperfeiçoar o método.

Ambos os métodos (HF/HClO₄ e DTC-HAc), seguidos da etapa de separação por cromatografia em coluna, foram aplicados para rochas carbonáticas continentais de formação recente compostas, majoritariamente, por aragonita e calcita com pequenas quantidades de material detrítico. Os resultados obtidos apontaram para diferenças quanto à concentração total de ETR, justificadas pela influência de diferentes fases minerais. Entretanto, não houve distinções significativas quanto à distribuição dos elementos no perfil normalizado, tampouco quanto a presença de anomalias. Logo, conclui-se que ambos os métodos podem ser aplicados rotineiramente a depender da abordagem e dos objetivos da investigação, seja para medição de concentrações precisas e exatas de ETR na fase do carbonato ou para acessar anomalias e perfis de distribuição de ETR total nas amostras. Considerando que algumas fases minerais podem não dissolver totalmente, como a aragonita, o uso de métodos de decomposição total da matriz com HF e HClO₄ pode ser mais desejável.

É importante ressaltar que o HAc é um reagente de fácil acesso, baixo custo e menor poder de corrosão/oxidação em comparação ao HClO₄, oferecendo menor risco de acidentes. Por outro lado, o HClO₄, quando misturado ao HF, tem seu poder de oxidação reduzido, diminuindo riscos operacionais e permitindo a dissolução de minerais silicatados e, concomitantemente, evitando a precipitação de fluoretos. A etapa de evaporação com redissolução de material residual com HCl também é uma etapa crítica para eliminação de HF da matriz digerida e deve ser levada em consideração na escolha do uso de HF e HClO₄ para dissolução de carbonatos.

CAPÍTULO 4.ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS

4.1 INTRODUÇÃO

O Lago Paranoá, localizado na capital federal, é um reservatório hídrico artificial construído em 1959 como parte do projeto piloto de Brasília com o objetivo de fornecer aclimatização à região (Pereira e Koide, 2024). O lago conta com os seus principais tributários, os ribeirões do Torto e do Gama, além dos córregos Bananal e Riacho Fundo. As suas dimensões compreendem uma área superficial de 37,5 quilômetros quadrados (km^2), um volume de 500 metros cúbicos (m^3) de capacidade e profundidade média de 12 (m), com a profundidade máxima de 38 metros na região próxima da barragem (Majewsky et al., 2014). Historicamente, diversos estudos vieram a ser desenvolvidos no Lago Paranoá, tanto em aspectos físicos, químicos e biológicos (Ferreira, 2023; Pereira e Koide, 2024). A importância desses estudos é motivada pelas diversas funções que o

reservatório desempenha para a população de Brasília, dentre elas: o aporte de esgoto tratado, atividades de lazer, pesca e esporte e, mais recentemente, captação de água para consumo humano (Amorim et al., 2019).

Até o final da década de 90, as águas do Lago Paranoá apresentavam uma eutrofização excessiva devido ao crescimento populacional e ao manuseio impróprio de águas residuárias. A instalação das ETE Sul e Norte mitigaram o problema, retomando a melhores níveis de qualidade da água e possibilitando o uso do lago para diversas atividades recreativas e de pesca (Padovesi-Fonseca et al., 2009). O crescimento populacional somado à estiagem intensa dos anos de 2013 e 2014 revelaram a insuficiência da Barragem do rio Descoberto, principal reservatório fornecedor de água para o abastecimento do DF, em suprir a demanda da capital e de cidades satélites, resultando em crises de racionamento. Como solução, foram propostas a criação de estações de tratamento de água na região do Lago Norte, direcionadas para o abastecimento público.

O contexto atual do Lago Paranoá reforça a importância de se investigar o impacto de atividades socioeconômicas que, discutidos em estudos da literatura e em veículos de comunicação local, afetam a qualidade da água no lago, além de avaliar diversos fatores antropogênicos que promovem a dinâmica de processos biogeoquímicos em seu ambiente.

O Lago Paranoá atualmente ainda permanece sobre o efeito de águas residuárias provenientes de suas ETEs. Esses efeitos conhecidos são: o aporte de nutrientes que promovem processos de eutrofização, e a presença de contaminantes de caráter emergente, onde ambos permeiam o lago em toda a sua extensão (Abbt-Braun et al., 2014; Annuniação et al., 2017; Barbosa et al., 2019; da Silva et al., 2021; Sodré e Cavalcanti, 2018). Outras atividades antrópicas também servem como fonte de contaminantes para as águas do lago como a queima de combustíveis fósseis (Gioia et al., 2006). Enquanto os contaminantes de interesse emergentes apresentam concentrações em nível traço podendo se acumular em sedimentos, material particulado, dissolvidos ou na biota, os nutrientes acabam por impactar em nível macroscópico as condições físico-químicas que permitem a manutenção do ecossistema aquático da região, o que por consequência pode levar à remobilização dos micropoluentes.

A presença de contaminantes à base de ETR é evidenciada no Lago Paranoá desde 2015 (Merschel et al., 2015), com anomalias positivas de Gd em toda a sua extensão. O Gd_{ant} é proveniente das estações de tratamento, onde as maiores concentrações são reveladas em sua proximidade. Ele se diferencia do Gd de origem natural pelos picos de anomalia positiva em perfis normalizados de ETR (Bau e Dulski, 1996). Esse contaminante possui origem pelas análises clínicas de RMN, onde complexos de Gd são utilizados como agentes de contraste. Devido ao baixo tempo de residência no corpo humano (~24 h), o Gd é eliminado por excreção, onde encontra o seu caminho até o ambiente pelo sistema de esgotamento sanitário. Fontes difusas podem atuar também como aporte de Gd_{ant} no Lago Paranoá, como evidenciado no Ribeirão Riacho Fundo (Amorim et al., 2019).

Apesar de se tratar de um contaminante de interesse emergente, o Gd_{ant} é um traçador efetivo de contaminação antropogênica devido ao seu caráter conservativo, ou seja, resistente à processos de degradação. Esse caráter é justificado pelo fato de ser um contaminante inorgânico, além de possuir moléculas ligantes que formam complexos de alta estabilidade. Apesar disso, poucos estudos avaliam a labilidade dos ETR no geral (Rétif et al., 2024). Não há estudos que confirmem que o Gd_{ant} atingiu concentrações em toxicidade para o consumo humano em regiões que se encontra presente. No entanto, as concentrações de Gd_{ant} tendem a aumentar em ambientes sob constante aporte de águas residuárias (Brünjes e Hofmann, 2020; Hatje et al., 2016). O monitoramento das concentrações de Gd se faz necessária para observar o acúmulo de sua concentração em reservatórios de água e para explorar o seu potencial como traçador antropogênico.

Evidências sugerem que outros ETR podem se apresentar como contaminantes na região do Lago Paranoá, como o caso do Ce e La, em que anomalias positivas também foram identificadas (Amorim et al., 2019). A origem do Ce como contaminante remete à atividade agrária da região do entorno do Distrito Federal, onde os fertilizantes são enriquecidos em ETR para o aumento da produtividade. Contudo, as anomalias positivas de Ce podem ser oriundas simplesmente do fracionamento natural do Ce^{4+} , onde em ambientes oxidantes, tende a ser adsorvido ao material coloidal presente. O La pode se apresentar como um contaminante originário de atividades industriais, mas também de

medicamentos de tratamento de doenças renais. Embora a segunda hipótese seja a mais provável devido à ausência de atividade industrial significativa no DF, ela não foi levantada em estudos anteriores.

Por possuir uma origem conhecida e apresentar um caráter conservativo, o Gd_{ant} tem um potencial de preservar as suas anomalias quando as águas contaminadas permeiam outros compartimentos ambientais. Esse caráter se diferencia de contaminantes orgânicos que estão suscetíveis a diversos processos de degradação. A aplicação do Gd_{ant} como traçador hidrológico possui algumas utilidades além de identificar a origem de fontes de água. Com o Gd_{ant} é possível estimar o tempo de percolação em águas subterrâneas e o movimento dessas águas. Em construções de barragens, por exemplo, traçadores geoquímicos são utilizados para entender as dinâmicas do fluxo de drenos de galeria, em inspeções realizadas para averiguar a integridade da estrutura de contenção (Dong et al., 2016; Noble e Ansari, 2017; Ratiat et al., 2020; Yi et al., 2018). O uso desses traçadores é importante para avaliar problemas estruturais ocasionados pela percolação de águas pelo corpo da barragem, ocasionando erosões internas (*pipping*). A intrusão de águas em fraturas internas pode prejudicar a estrutura da barragem.

O Lago Paranoá possui uma barragem do tipo terra e enrocamento. Para evitar a permeabilização das águas superficiais em sua estrutura, filtros de areia são construídos para direcionar o caminho dessas águas para fora do barramento (Guedes et al., 2023). A integridade das águas oriundas desses filtros pode ser avaliada pois são conduzidas por drenos internos, localizados à jusante da barragem. Efeitos de percolação de águas podem ser avaliados caso haja mistura de diferentes fontes na captação das águas desses drenos, uma vez que a mistura dessas águas indicaria a presença de traçadores geoquímicos.

Os aquíferos na região do DF estão contidos nos conjuntos litológicos Paranoá, Canastra, Araxá e Bambuí com unidades de metarritmito argilosos e arenosos, ardósias, siltitos e quartzitos médios. Esses aquíferos são classificados como: aquíferos porosos constituídos de solos, manto de alterações de rochas e materiais acumulados em calhas de drenagem, onde a água se acumula nos poros intersticiais; e aquíferos fraturados constituídos por rochas de porosidade secundária, planos de fratura, microfraturas diaclases, zonas de cisalhamento e falhas (Campos, 2004).

A urbanização vertical na região afeta de modo adverso o uso desses aquíferos para o interesse público, na qual a impermeabilização do solo acaba por afetar a recarga desses aquíferos. Aliado a esses problemas, têm-se a não observação dos parâmetros de proteção sanitária. Diversas medidas foram voltadas para a proteção dos aquíferos através de regulamentos que viabilizam o uso ao qual são destinados. Logo, o monitoramento de condições geoquímicas dessas águas se faz necessária para avaliar rotas de transporte e misturas, além de possíveis impactos de atividades antrópicas em sua integridade.

A investigação do uso de possíveis traçadores hidrológicos para os aquíferos subterrâneos e superficiais se torna de fundamental importância não só para o manejo e conservação desses reservatórios, mas também com aplicações práticas para o monitoramento de qualidade de água e de conservação de construções que propiciam o bem-estar e a qualidade de vida de uma comunidade. Nesse sentido, esse trabalho visa explorar o uso de ETR como traçadores geoquímicos em águas superficiais e subterrâneas com o intuito de explorar essas potencialidades, firmando protocolos para órgãos supervisores que auxiliam a tomada de decisões de agentes públicos.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente capítulo visa avaliar o comportamento do $G_{d_{ant}}$ e de outros ETR no ambiente aquático pelo monitoramento de suas concentrações, associado à diferentes parâmetros físico-químicos. Essa proposta tem a finalidade de explicar os fenômenos que caracterizam os perfis de ETR e à mobilização do $G_{d_{ant}}$ no ambiente aquático. Por se tratar de um reservatório com grande período de ciclagem de águas, o Lago Paranoá se torna um campo de estudo interessante com relativo acúmulo do $G_{d_{ant}}$. Em regiões profundas, são favorecidas as diferentes condições ambientais que remobilizam a distribuição dos ETR.

Pelo fato do reservatório de água no DF não se limitar apenas a fontes de água superficial, mas também aos seus aquíferos subterrâneos, o uso de ETR é interessante para explorar os aspectos hidrogeoquímicos desses reservatórios, que concernem as suas particularidades com a geomorfologia local.

Nesse sentido, foram planejadas coletas de água superficiais e subterrâneas de água com o objetivo de:

- a) Avaliar a presença de Gd_{ant} no Lago Paranoá em localidades não amostradas em estudos anteriores;
- b) Estimar o acúmulo de Gd_{ant} no Lago Paranoá;
- c) Fazer amostragem da coluna de água para observar possíveis efeitos de interações entre os ETR e o ecossistema aquático, bem como os que afetam as concentrações de Gd_{ant} ;
- d) Comparar os perfis de ETR de águas subterrâneas e superficiais e avaliar a presença de Gd_{ant} nesses dois reservatórios;
- e) Identificar possíveis fluxos de água na barragem do Lago Paranoá através do uso dos ETR e Gd_{ant} como traçadores.

4.3 PARTE EXPERIMENTAL

4.3.1 Materiais, reagentes e padrões

Os reagentes e solventes foram de alta pureza analítica. Água ultrapurificada (Tipo I) foi obtida pelo sistema de purificação IQ 7000 (Merck, Darmstadt, Alemanha). Os ácidos HCl 67% P. A. e HNO_3 37% P. A. foram obtidos pela Merck (Darmstadt, Alemanha). Os ácidos foram purificados pelo método *sub-boiling* utilizando um destilador Distillacid BSB-939-IR (Berghof). Uma segunda etapa de destilação foi realizada, utilizando um sistema adaptando dois frascos de poli(tetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter) - PFA – com capacidade para 1 L, onde foram conectados com um cano angular (1-2" MNPT, *still elbow*, Savillex, EUA, Minnessota). Outros ácidos que foram utilizados para análise de parâmetros acessórios incluem o ácido sulfúrico (H_2SO_4 , P. A, 97%) adquirido pela Vetec (Duque de Caxias, Brasil), e ácido fosfórico (H_3PO_4 , P. A., 85%) adquirido pela Sigma-Aldrich (Buchs, Suíça).

Padrões analíticos de ETR individuais (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) e outros elementos como índio (In) e bário (Ba) foram comercializados pela *High Purity Stantadards* (HPS, EUA, Carolina do Sul) na concentração de 10 mg/L. Um padrão contendo a mistura de todos os lantanídeos (exceto Pm), Y e Sc na concentração de 50 mg/L (*Rare Earth Element mix for ICP*, Sigma-Aldrich,

Buchs, Suíça) foi utilizado para o preparo de soluções de trabalho. Os padrões possuem alto grau de pureza analítica e foram obtidos em solução 2% de HNO_3 .

Um padrão analítico *IC Multi-element standard VII* com mistura de cátions nas concentrações de 100 mg/L contendo NH_4^+ , Ba, Ca, K, Li, Na, Mg, Mn, Sr em HNO_3 0,001mol/L; e outro *IC Multi-element standard I* de ânions contendo F^- (100 mg/L), Cl^- (250 mg/L), NO_3^- (500 mg/L), SO_4^{2-} (500 mg/L), PO_4^{2-} (1000 mg/L) em H_2O foram obtidos pela Merck (Darmstadt, Alemanha). Além desses padrões, um padrão de NO_2^- (*Nitrite Standard for IC*, 1000 mg/L) foi obtido pela Sigma-Aldrich (Buchs, Suíça). O reagente sólido Ácido Dipicoclínico 99% (Ácido 2,6-piridinocarboxílico) foi obtido pela Sigma-Aldrich (Buchs, Suíça). Carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3) P.A. 99,5% e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) P.A. foram obtidos pela Dinâmica (Indaiatuba, Brasil). Biftalato de potássio (abreviado aqui como KBif) P.A. foi obtido pela Merck (Darmstadt, Alemanha). Sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$) P.A. foi obtido pela Ecibra (Santo Amaro, Brasil) e nitrato de potássio (KNO_3) P.A. foi obtido pela Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Padrões analíticos monoelementares de Al; As; Ba; Ca; Cd; Co; Cr; Cu; Fe; K; Mg; Mn; Mo; Na; Ni; P; Pb; Si; Sr; Ti; V; Zn e Zr foram obtidos pela Fluka (Buchs, Suíça) na concentração de 1000 mg/L.

Cartuchos de extração C18 Sep-Pak foram adquiridos da Waters (Massachusetts, EUA) e o agente complexante fosfato de 2-etilhexilo ($\text{HDMEP-H}_2\text{DMEP}$) da Merck (Darmstadt, Alemanha). O sistema de extração em fase sólida foi construído com auxílio de uma bomba peristáltica L/S (Masterflex, Illinois, EUA) utilizando mangueiras de Tygon S3 E-3603 (Cole Parmer, Garden Grove, EUA). O suporte dos cartuchos no momento da extração quanto o suporte dos frascos de PFA foram construídos no laboratório. Para procedimentos que envolvem aquecimento, chapas de aquecimento C-MAG HS 10 (IKA, Carolina do Norte, EUA) foram utilizadas.

Frascos de polietileno (PE) com capacidade de 1 L e 500 mL (Nalgene, Nova York, EUA) e frascos de vidro âmbar de 500 mL foram utilizados para coleta das amostras. Um amostrador de cabo longo tipo *swing* (Nasco, Fort Atkinson, EUA) foi utilizado para a coleta de águas superficiais. Um amostrador do tipo garrafa de Van'Dorn com capacidade de 1,5 L foi utilizado para coletar águas na coluna de água do Lago.

Para a filtração das amostras, foram utilizadas membranas de acetato de celulose 0,22 µm de porosidade e d. i. 47 mm (Advantec, Tóquio, Japão). Dois sistemas de filtração de polisulfonato (Nalgene, Nova York, EUA) foram utilizados sendo um destinado para análise de ETR, de 500 mL; e outro destinados à análise de cátions, ânions, carbono orgânico e inorgânico, nitrogênio total e metais dissolvidos. Para a análise de sólidos suspensos totais (SST), foram usadas membranas de fibra de vidro GF-1, 47 mm (Macherey-Nagel, Düren, Alemanha) e um sistema de filtração, utilizando uma bomba EZ-Stream Pump (Merck, Molsheim, França) com funil de polisulfonato com capacidade de 500 mL (Merck, Tóquio, Japão).

4.3.2 Limpeza dos materiais

A limpeza do material de coleta, armazenamento da amostra e do material volumétrico foi realizada com enxague de água ultrapura em exaustão e banho de HNO₃ 10% preparado com o ácido bidestilado e água ultrapura (IQ 7000). Os materiais ficaram em banho durante sete dias. A solução ácida foi descartada em recipiente próprio para resíduos e os materiais passaram por um enxague com água ultrapura em exaustão. Os materiais foram então deixados em capela de fluxo laminar para secagem antes de serem transportados para compartimentos onde foram vedados e estocados com filme plástico Parafilm M® (Bemis NA, Wisconsin, EUA).

Os frascos de PFA utilizados para eluição e evaporação dos extratos foram limpos com uma solução água régia, em que 1 mL de HCl e 0,6 mL de HNO₃ bidestilados foram adicionados nos frascos, sendo vedados com tampa em seguida. Os frascos foram colocados sob uma chapa de aquecimento à 180 °C por 24 h. Após essa etapa, a água régia foi descartada e os frascos foram limpos e preenchidos com água ultrapura até um terço de seu volume, sendo vedados e colocados sobre a chapa de aquecimento (100 °C) durante uma hora. Em seguida, a água foi então descartada e aos frascos foram adicionados 2 mL de HCl 6 mol/L bidestilado. Os frascos foram vedados e colocados novamente sob chapa de aquecimento (120 °C) por 24 h. Após esse período, eles foram retirados, o HCl foi descartado e os frascos foram limpos com água Milli-Q à exaustão. Os frascos foram colocados em capelas sob fluxo laminar até a secagem.

O sistema de filtração de 500 mL (Nalgene), destinado exclusivamente para determinação de ETR, foi limpo previamente com solução HNO_3 10% em seu interior. Entretanto, como foi utilizado consecutivamente para diferentes amostras, esse material foi enxaguado com água ultrapura por três vezes após o término de cada filtração, visando a retirada do material grosseiro. Após essa etapa, 20 mL de HCl bidestilado (6 mol/L) foram adicionados para remoção de metais eventualmente adsorvidos nas paredes internas do sistema. Posteriormente, enxágues com água ultrapura foram realizados até um total de três vezes, visando eliminar o resíduo ácido. Antes de se iniciar a filtração, as membranas foram ambientadas com uma pequena porção da amostra. Para a determinação dos outros parâmetros, o frasco de 250 mL foi utilizado seguindo o protocolo de limpeza prévio com HNO_3 10% e enxague com água ultrapura em exaustão. No processo de filtração entre as amostras, apenas água ultrapura em exaustão foi utilizada para limpar o sistema após cada amostra.

As membranas de acetato de celulose (Advantec) utilizadas para determinação de ETR foram deixadas em banho de HNO_3 bidestilado 10%, em recipiente plástico, por um período de 8 h. Após esse período, foram retiradas do recipiente utilizando uma pinça de teflon e submetidas ao enxágue com água ultrapura com auxílio de uma pisseta para remoção de resíduos ácidos. As membranas foram deixadas sob placas de petri e colocadas em capela de fluxo laminar por 24 h para secagem e evitar contaminação externa. Ao término do processo, as membranas foram guardadas separadamente em sacos plásticos do tipo *zip lock*. As membranas utilizadas para determinação dos outros parâmetros acessórios não foram submetidas à limpeza prévia.

Os cartuchos C18 foram previamente limpos com 10 mL de HCl 6 mol/L sob vazão de 3 mL/min, seguida de 10 mL de água ultrapura sob vazão de 3 mL/min, utilizando uma bomba peristáltica e tubos Tygon®. O agente complexante HDMEP- H_2 DMEP foi adicionado na quantidade de 7 gotas (aproximadamente 0,375 mL) e transportado para o interior da coluna por sucção, com auxílio de uma seringa conectada à extremidade do cartucho. Após a adição do agente complexante, os cartuchos contendo HDMEP- H_2 DMEP foram submetidos à uma segunda lavagem, com 10 mL de HCl 6 mol/L com um fluxo de 3 mL/min, seguido de 40 mL de H_2O Milli-Q 12 mL/min. Os cartuchos

foram então guardados envoltos em filmes plásticos (Parafilm) e congelados até o seu uso.

4.3.3 Amostragem

Duas regiões do Lago Paranoá foram selecionadas para observar a variação de ETR nas águas: a região do Deck Norte, onde foi realizada uma campanha amostral durante oito dias consecutivos em agosto de 2019; e a região da barragem, onde foi realizada uma campanha amostral nos períodos de chuva (fevereiro de 2022) e de estiagem (outubro de 2022). Para diferenciar as fontes de água entre superficial e subterrânea, uma campanha amostral foi realizada nos períodos de chuva e estiagem na galeria de passagem situada na barragem do Lago Paranoá e em um piezômetro de um poço profundo adjacente. A Figura 20 apresenta a localização dos pontos amostrados.

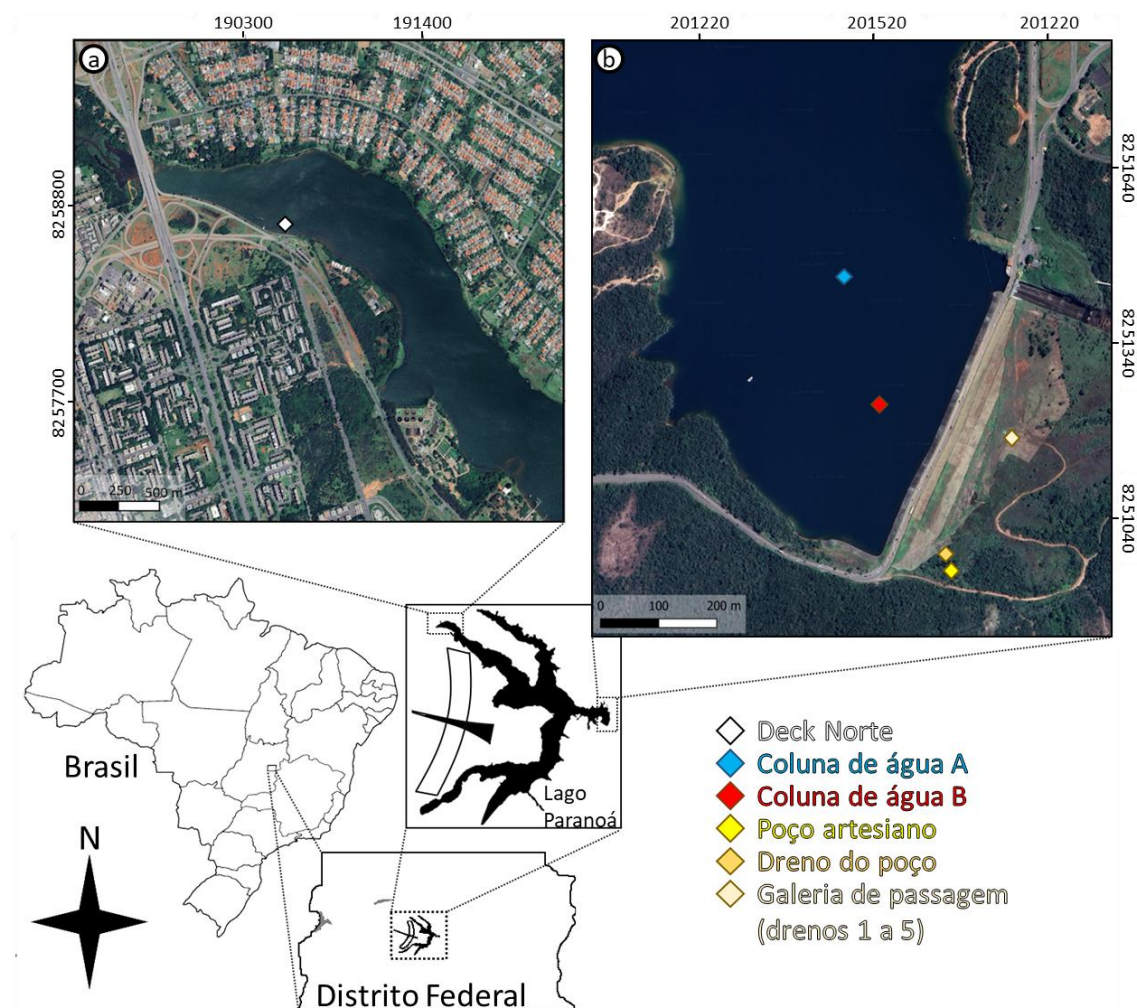


Figura 20. Localização dos pontos de de coleta de amostra: a) Região do Deck Norte e b) Região da Barragem e dos drenos e do poço artesiano (piezômetro) selecionados.

A região do Deck Norte, localizada no bairro Asa Norte possui um acesso facilitado, pois são realizadas diversas atividades de lazer e desporto, além de pescas recreativas. Essa região compreende o braço onde desagua o Ribeirão Bananal, onde são avaliados pela Companhia de Água e Abastecimento Urbano (CAESB) os parâmetros de balneabilidade. Os fatores que motivaram o estudo de variação de ETR e G_{dant} no ponto amostral foram a facilidade de acesso para realizar a amostragem em dias consecutivos e o impacto de atividades antropogênicas, em especial a presença de contaminantes emergentes. A amostragem foi realizada entre os dias 19 a 26 de agosto de 2019, no período de estiagem. Para tanto, 1 L de água superficial foram coletados em garrafas de PE, com auxílio de um amostrador do tipo *swing* de comprimento ajustável com alcance até 2 m. O procedimento de armazenamento dos frascos foi realizado com a técnica “mãos limpas, mãos sujas”, na qual um integrante é responsável pela coleta e o outro pela vedação do frasco e armazenamento em caixa térmica com gelo em temperatura $< 4\text{ }^{\circ}\text{C}$. A sonda multiparâmetro HI 9829 (Hanna Barueri, Brasília) foi utilizada para medir os parâmetros físico-químicos *in situ* de condutividade elétrica (CE), sólidos dissolvidos totais (SDT) oxigênio dissolvido (OD), pH, temperatura (T) e potencial de óxido-redução (POR).

As campanhas amostrais na barragem foram realizadas com o auxílio de uma embarcação nos dias 2 de fevereiro de 2022, período de chuvas, entre às 10h e 15h; e em 6 de outubro de 2022, final do período de estiagem, das 12h às 17h. As águas superficiais foram amostradas pela imersão direta do frasco de coleta, com ambientação prévia da matriz, e pela técnica “mãos limpas, mãos sujas”.

Para as coletas ao longo da coluna de água, utilizou-se um amostrador do tipo garrafa de Van’Dorn com capacidade de 2,1 L. Foram realizadas duas coletas a cada profundidade da coluna de água como forma de obter volume necessário para permitir a determinação de todos os parâmetros físico-químicos. Para evitar a mistura de águas ao longo da coluna, a realização desse procedimento obedeceu as seguintes etapas: 1) imersão da garrafa de Van’Dorn aberta até a profundidade desejada, 2) espera de até 2 minutos com a garrafa

submersa na profundidade desejada para ambientação, 3) envio do “mensageiro” para vedação do sistema, 4) recolhimento da garrafa contendo a amostra até a superfície e 5) uso da técnica “mãos limpas, mãos sujas” para transferir o conteúdo da garrafa de Van’Dorn para as garrafas de estocagem de amostra. Estas etapas foram repetidas a cada altura, por duas vezes, antes de seguir a próxima profundidade de coleta. Garrafas de PE foram utilizadas para armazenar as amostras destinadas à determinação de ETR, metais dissolvidos, cátions, ânions, alcalinidade e pH e condutividade medidos em laboratório, enquanto garrafas de vidro foram utilizadas para a determinação de carbono total, carbono inorgânico e nitrogênio total. O procedimento foi aplicado de modo que as regiões mais próximas da superfície fossem primeiramente amostradas, seguindo em seguida para regiões mais profundas. As garrafas de água coletada com as amostras foram vedadas, armazenadas em sacos plásticos e guardadas em caixas de isopor com bolsas térmicas, sob temperatura $< 4^{\circ}\text{C}$.

A profundidade das colunas A e B foram medidas através da sonda EXO² (YSI, Ohio, Estados Unidos), no período chuvoso, e apenas da coluna A, no período de estiagem. No período chuvoso foram realizadas medidas de OD (percentual e mg/L), ORP (mV) e T ($^{\circ}\text{C}$) de forma *in situ*. Os demais parâmetros como pH, CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$), SDT (mg/L), e alcalinidade (mg/L) foram medidos de forma *ex situ* em laboratório em um período de 24 horas. No período de estiagem, a avaliação dos parâmetros foi realizada de modo *ex situ*, utilizando a sonda HI 9829 para medição de CE, SDT, OD, pH, T e POR. As medidas foram realizadas logo após o recolhimento do barco, onde foi transferida para um frasco exclusivo para avaliação desses parâmetros.

A terceira campanha amostral foi voltada à caracterização e identificação de fontes de água subterrâneas e superficiais. As coletas foram realizadas nos dias 09 de fevereiro de 2022, final do período chuvoso e 23 de setembro de 2022, final do período de estiagem. Para esse trabalho, foram amostrados seis drenos e um piezômetro de água localizados após a barragem do Lago Paranoá na chamada galeria de passagem. A Figura 21 apresenta os drenos e o piezômetro amostrados.



Figura 21. Drenos (1 a 5) amostrados na galeria de passagem. Piezômetro (Pz) e dreno do poço (6) amostrados.

Para a amostragem dos Drenos na Figura 21, foi utilizado a técnica de “mãos limpas, mãos sujas”, com ambientação prévia dos frascos de coleta com a própria amostra. 2,5 L de amostra coletados em cada dreno e no piezômetro, sendo vedadas, guardadas em sacos plásticos e estocadas em caixas térmicas com gelo em temperatura $< 4\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a leitura dos demais parâmetros de pH, condutividades, TDS e alcalinidade em laboratório em até 24 h.

4.3.4 Determinação de ETR em águas naturais

4.3.4.1 Preparo das amostras

As amostras coletadas foram filtradas com membranas de acetato de celulose previamente limpas com HNO_3 10%, em um suporte de filtração de polisulfonato com capacidade de 500 mL. As amostras filtradas foram armazenadas em recipientes de 1 L e então acidificadas até pH 2 com HCl bidestilado, sendo reservadas em geladeiras até a etapa de extração. Na extração, as amostras foram retiradas da geladeira e deixadas para atingir a temperatura ambiente. O método de extração se baseou no processo elaborado por Shabani (1992), utilizado por Bau e Dulski (1996), e aplicado previamente por Amorim et al. (2019). A Figura 22 apresenta a instrumentação de extração utilizada.



Figura 22. Sistema de extração de ETR em águas naturais com os seus componentes indicados.



Figura 23. Frascos de PFA e cartuchos de extração na etapa de recuperação dos ETR com HCl 6 mol/L.

O volume total de amostra e branco em cada extração foi de aproximadamente 1 L, a depender da disponibilidade da amostra. O elemento Tm foi utilizado como padrão sub-rogado, sendo que 100 μL de uma solução 1,0 mg/L foram adicionados às amostras, visando uma concentração de 10 $\mu\text{g/L}$ no extrato final. Com auxílio de uma bomba peristáltica e tubos do tipo *Tygon*, a vazão da solução da amostra passando pelo cartucho (previamente carregado com HDMEP- H_2DMEP) foi de 12 mL/min. Após a completa passagem da amostra pelo cartucho, 10 mL de uma solução de HCl 0,01 mol/L bidestilado foram passados pela coluna sob uma vazão de 3 mL/min visando remover o Ba remanescente. Após essa etapa, as colunas foram apoiadas no suporte, mostrado na Figura 23, para a eluição dos analitos 40 mL de uma solução de HCl 6 mol/L bidestilado sob vazão de 3 mL/min. A solução foi recolhida diretamente nos frascos de PFA.

Em seguida, os frascos foram colocados sobre chapa de aquecimento a 180 °C para evaporação da solução e pré-concentração dos analitos. Devido à distribuição pouco homogênea do calor na superfície da placa, algumas soluções sofreram evaporação mais rapidamente que outras o que levou à evaporação total da solução e, conseqüentemente, à formação de sólidos no fundo dos frascos. Tais sólidos foram redissolvidos com facilidade após a adição de HNO_3 0,5 mol/L seguido do aquecimento em chapa. Ao final, os frascos vedados foram deixados em temperatura ambiente até o resfriamento.

Os extratos da amostra foram avolumados até 10 mL, onde também foi adicionado uma solução de In como padrão interno (1 µg/L na solução de análise), e então levadas ao equipamento de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para análise.

4.3.5 Figuras de mérito analítico

As curvas de calibração para a determinação de ETR seguiu o mesmo procedimento apresentado na seção 3.4.2 do presente trabalho, utilizando-se das correções utilizadas em 3.4.3. Os LDI e LQI também seguiram os mesmos procedimentos descritos na seção 3.4.5. Os parâmetros de seletividade e precisão estão destacados nas seções 3.4.6 e 3.4.8.

4.3.5.1 Determinação de anomalias em perfis de ETR

Anomalias de ETR podem ser estimadas pelos valores normalizados com o PAAS de ETR vizinhos, utilizando as Equações 4, 5, 6, 8, 10, e 11 propostas na seção 3.4.4 do presente trabalho. Adicionalmente, as Equações 20 (Bolhar et al., 2004), 21 (Kulaksiz e Bau, 2013) e 22 (Lawrence et al., 2009) foram utilizadas para avaliar o possível efeito de ETR vizinhos nas anomalias de Ce e Gd, bem como a estimativa da concentração de Gd_{ant} :

$$\left(\frac{Ce}{Ce^*}\right)_{SN} = \frac{Ce_{SN}}{(2 \times Pr_{SN} - Nd_{SN})} \quad (20)$$

$$\left(\frac{Gd}{Gd^*}\right)_{SN} = \frac{Gd_{SN}}{(4 \times \log Eu_{SN} - \log Nd_{SN})/3} \quad (21)$$

$$\left(\frac{Gd}{Gd^*}\right)_{SN} = \frac{Gd_{SN}}{0,66Tb_{SN} + 0,33Sm_{SN}} \quad (22)$$

A Equação 20 foi escolhida por ter sido usada em estudos prévios sobre as águas do Lago Paranoá. A Equação 21 foi escolhida pelo mesmo motivo, e pelas amostras não apresentarem anomalia de Eu. A Equação 22 foi escolhida por ter sido usadas em estudos de água subterrânea e servir de comparação com outros

artigos. A concentração de Gd_{ant} foi calculada a partir das concentrações estimadas do gadolínio natural (Gd^*), conforme descritos nas Equações 23 e 24:

$$Gd^* = Gd_{SN}^* \times Gd_{PAAS} \quad (23)$$

$$Gd_{ant} = Gd_{total} - Gd^* \quad (24)$$

4.3.6 Determinação de parâmetros aquáticos acessórios

4.3.6.1 Sólidos suspensos totais

As amostras destinadas à quantificação de sólidos suspensos totais foram congeladas após a coleta e descongeladas por 24 h antes da realização das análises. A fração de sólidos suspensos foi medida por gravimetria (2540 D, Jenkins, 2005), onde membranas de fibra de vidro do tipo GF-1, com d. i. 47 mm (Macherey-Nagel) foram utilizadas em conjunto com funis de polisulfato (Merck). A quantidade de amostra utilizada variou de 1 a 2 L dependendo da quantidade coletada. Após a filtração e a coleta do material suspenso, as membranas foram armazenadas em placas de petri e foram transferidas para uma capela de fluxo laminar para uma secagem prévia por 4 h, evitando possíveis contaminações externas. Após a secagem inicial, as amostras foram transferidas para uma estufa onde ficaram por 24 h à 80 °C. Após a segunda etapa de secagem, as amostras foram deixadas para resfriar e pesadas em uma balança microanalítica. A concentração de SST foi calculada pela diferença entre a massa inicial e a massa final após o processo, dividido pelo volume e água passados pela membrana de filtração.

4.3.6.2 Parâmetros obtidos por sonda

As análises destinadas à medição de alcalinidade (Alc.), pH, CE e SDT em laboratório foram realizadas até 48 h após as coletas. As amostras foram retiradas da caixa térmica e deixadas para atingir a temperatura ambiente antes da realização das medições. A alcalinidade foi medida pelo método de titulação potenciométrica para baixas alcalinidades (2320 B, Jenkins, 2005), no qual envolve a titulação de 50 mL de amostra, utilizando um titulante de H_2SO_4 0,1

mol/L até o pH 4,3, medido por um pHmetro *HQ Series pH/DO /Conductivity* (Hach, Colorado, EUA).

A medida do parâmetro POR realizado pelas sondas Exo e Hanna, foram convertidos para calcular as condições de óxido-redução do meio aquoso, indicados pelo valor de E_H . Para a conversão dos valores de POR, foi considerada a Equação 25 (Jardim, 2014)

$$E_H = E_{med} + E_{ref} \quad (25)$$

em que E_H é o potencial redox relativo ao eletrodo de hidrogênio, E_{med} é o POR medido em solução, E_{ref} é o valor de referência do eletrodo, encontrado em (Jardim, 2014). Os valores considerados são referentes ao eletrodo da sonda Exo, em que um eletrodo de Ag/AgCl, e para sonda Hanna o eletrodo de referência foi Hanna Ag/AgCl, KCl, 3 mol/L.

4.3.6.3 Determinação de íons dissolvidos

Para as análises de determinação de cátions (NH_4^+) e ânions (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{2-} e SO_4^{2-}), cerca de 250 mL de amostra foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,22 μm (Advantec), em até 24 h após a coleta. As amostras foram transferidas para tubos falcon de 50 mL, sem manipulação adicional após a filtração. Um cromatógrafo iônico modelo 930 Compact IC Flex (Metrohm) com um módulo de detector de condutividade foi utilizado tanto para quantificação de cátions como de ânions.

O sistema de introdução é realizado através do amostrador automático IC Autosampler Plus (Metrohm) e conta com uma etapa prévia de ultrafiltração.

Para determinação de cátions, foi empregada uma coluna modelo Metrosepp A Supp 5-250/4.0 com uma pré-coluna Metrosep C6 Guard. Para o eluente, uma solução de HNO_3 4,5 mmol/L e ácido dipicoclinico 1,5 mmol/L foi preparada. As condições de análise estabelecidas foram um fluxo de 1,2 mL/min sob a coluna aquecida a 40 °C. Nessas condições a linha de base estabilizou-se em aproximadamente 1640 $\mu\text{S/cm}$. Padrões analíticos para quantificação de cátions foram preparados a partir da solução estoque *IC Multi-element standard VII* diluída em água ultrapura com balões volumétricos.

Para determinação de ânions, foi empregada uma coluna modelo Metrosepp C 6-250/4.0 com uma pré-coluna Metrosep C6 Guard. Para o eluente, uma solução de Na_2CO_3 3,2 mmol/L e NaHCO_3 1,0 mmol/L foi preparada. As condições de análise estabelecidas foram um fluxo de 0,7 mL/min sob a coluna aquecida a 35 °C. Nessas condições a linha de base estabilizou-se em aproximadamente 1,2 $\mu\text{S/cm}$. Padrões analíticos para quantificação de ânions foi realizada com a solução estoque *IC Multi-element standard I* e *Nitrite Standard for IC*. A curva de calibração para os ânions dissolvidos foi produzida a partir da diluição das soluções estoque utilizadas em água ultrapura, utilizando balões volumétricos.

4.3.6.4 Determinação de carbono orgânico, carbono inorgânico e nitrogênio total

Para as amostras de determinação de carbono e nitrogênio dissolvidos, cerca de 250 mL de amostra foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,22 μm (Advantec). As amostras foram transferidas para frascos de vidro âmbar de 125 mL, sem manipulação adicional após a filtração.

Um analisador elementar Multi N/C 3000 (Analytik Jena, Alemanha) foi utilizado. A quantificação do carbono orgânico total (COT) foi realizada pelo método diferencial, em que o carbono total (CT) é quantificado por combustão com catalisador de platina (Pt), e o carbono inorgânico dissolvido (CID) foi quantificado pela reação com H_3PO_4 20%. As condições operacionais do equipamento estão resumidas na Tabela 18.

Tabela 18. Parâmetros instrumentais do analisador Multi N/C 3000 para a determinação de carbono e nitrogênio em solução.

Parâmetros	Condições de análise
Volume de injeção (mL)	0,5
Volume de limpeza (mL)	2,0
Gás de arraste	Oxigênio 4.0
Fluxo do gás de arraste (mL/ min)	160
Coluna de reação	Catalisador de platina (Pt)
Temperatura da coluna (°C)	800
Temperatura do Peltier (°C)	5
Detector	Infravermelho

Para a quantificação de carbono orgânico e inorgânico, soluções estoque foram preparadas, resultando em uma mistura de NaHCO_3 , Na_2CO_3 e KBif nas concentrações de 0,350 mg/L, 0,489 mg/L e 0,204 mg/L, respectivamente. Essas

concentrações dizem respeito às concentrações de 1052,0 mg/L de carbono inorgânico e 962,1 mg/L de carbono orgânico. A solução estoque foi preparada com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e KNO_3 nas concentrações de 0,234 e 0,359 mg/L, respectivamente. Essas concentrações dizem respeito a 994,2 mg/L de nitrogênio total.

4.3.6.5 Determinação de metais dissolvidos

Para a determinação de metais dissolvidos, cerca de 250 mL de amostra foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,22 μm e d. i. 27 mm (Advantec). As amostras foram transferidas para tubos Falcon de capacidade de 50 mL e acidificadas até $\text{pH} < 2$ com HNO_3 bidestilado. A determinação dos metais foi realizada com um ICP OES Agilent 5100 (Agilent, Australia). A determinação desses metais inclui Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn, Zr; além de metaloides (As e Si), e não metais (P). A Tabela 19 apresenta as condições instrumentais do equipamento na determinação desses analitos.

Tabela 19. Parâmetros instrumentais do analisador ICP-OES Agilent 5100 para análise de metais dissolvidos.

Parâmetros	Condições de análise
Gás de análise	Argônio 5.0
Velocidade da bomba peristáltica (rpm)	10,0
Tempo de <i>Uptake</i> (s)	8
Tempo de leitura (s)	6
Potência da radiofrequência (kW)	1,4
Tempo de estabilização (s)	7
Modo de visualização	Radial
Altura do detector (mm)	8
Fluxo do nebulizador (l/min)	0,7
Fluxo do gás do plasma (l/min)	12,0
Fluxo do gás auxiliar (l/min)	1,00
Fluxo de gás de <i>Make Up</i> (l/min)	0
Linhas de emissão (nm)	Al (308,215); As (188,980); Ba (455,403); Ca (315,887); Cd (226,502); Co (228,615); Cr (205,560); Cu (324,754); Fe (259,940); K (766,491); Mg (279,553); Mn (257,610); Mo (203,846); Na (589,592); Ni (231,604); P (213,618); Pb (220,353); Si (251,611); Sr (421,552); Ti (334,941); V (292,401); Zn (213,857); Zr (343,823),

4.3.7 Interpretação de dados e estatística

4.3.7.1 Análise multivariada

Devido ao grande número variáveis determinadas, uma análise de componentes principais (do inglês, *Principal Component Analysis – PCA*) foi realizada para observar similaridades entre as amostras. A PCA é um método de análise exploratório que visa reduzir a quantidade de dados através da decomposição matricial, formando novos vetores. A combinação linear desses vetores com as variáveis forma as componentes principais (PCs) que contém a variância das amostras, facilitando a interpretação de dados quando comparados entre si. A PCA foi realizada empregando variáveis e parâmetros de qualidade das águas nas diferentes amostras coletadas com os dados autoescalados. Para permitir uma análise mais ampla dos dados, valores iguais à metade do limite de detecção do método (LDM/2) foram atribuídos à dados reportados como inferiores ao LDM (Kim et al., 2015). Essas análises foram realizadas com auxílio do *software* OriginPro®

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Figuras de mérito analítico

A Tabela 20 apresenta as figuras de mérito, tais como a faixa linear de trabalho da curva de calibração em formato logarítmico, a inclinação (b), o intercepto (a), coeficiente de determinação (R^2), e também os valores de LDM e LQM para os ETR analisados. Os limites de detecção foram calculados com base em cinco brancos analisados.

Tabela 20. LDM e LQM dos ETR utilizando brancos ($n=5$) referentes ao método de extração utilizado para determinação no ICP-MS.

Analito	Faixa de trabalho ($\mu\text{g/L}$)	Inclinação (b)	Intercepto (a)	R^2	LDM (ng/L)	LQM (ng/L)
La	0,001-100,0	1,02	-0,03	0,9991	0,02	0,06
Ce	0,001-100,0	1,00	0,05	0,9989	0,02	0,05
Pr	0,001-100,0	1,01	0,02	0,9980	0,002	0,007
Nd	0,001-100,0	1,01	0,11	0,9992	0,01	0,03
Sm	0,001-100,0	1,01	-0,64	0,9992	0,002	0,006
Eu	0,001-100,0	1,00	-0,70	0,9985	0,002	0,006
Gd	0,001-100,0	1,00	-0,14	0,9992	0,007	0,02
Tb	0,001-100,0	1,02	-0,69	0,9978	0,002	0,007
Dy	0,001-100,0	1,01	0,14	0,9992	0,003	0,01

Analito	Faixa de trabalho (µg/L)	Inclinação (b)	Intercepto (a)	R ²	LDM (ng/L)	LQM (ng/L)
Y	0,001-100,0	1,00	-0,46	0,9989	0,01	0,06
Ho	0,001-100,0	1,00	0,13	0,9992	0,0007	0,002
Er	0,001-100,0	0,99	-0,50	0,9991	0,002	0,007
Tm	0,001-100,0	1,00	0,15	0,9993	0,0003	0,001
Yb	0,001-100,0	1,00	-0,64	0,9992	0,002	0,008
Lu	0,001-100,0	1,00	0,13	0,9993	0,0009	0,003

Considerando os resultados apresentados na Tabela 20, os analitos apresentaram uma excelente linearidade com valores entre 0,9978 para o Tb, e 0,9993 para o Tm e Lu. Os valores de LQM variaram entre 0,001 ng/L para o Tm e 0,06 ng/L para o La e Y.

Para a determinação de cátions e ânions, CT, CID, NT e metais dissolvidos, As, Si e P as figuras de mérito estão presentes na Tabela 21.

Tabela 21. Figuras de mérito dos parâmetros geoquímicos analisados.

Analito	Método	Faixa de trabalho (mg/L)	Inclinação	Intercepto	R ²	LDM (mg/L)	LQM (mg/L)
CID	Analizador de C e N	1,0-20,0	656,8	464,7	0,9990	0,3	1,0
CT	Analizador de C e N	2,0-40,0	669,8	701,4	0,9982	0,4	1,3
NT	Analizador de C e N	1,0-20,0	421,8	-33,3	0,9998	0,036	0,11
F ⁻	Cromatografia iônica	0,1-1,5	0,46	-0,14	0,9999	0,005	0,017
Cl ⁻	Cromatografia iônica	0,25-3,75	0,3	-0,02	0,9991	0,004	0,013
NO ₂ ⁻	Cromatografia iônica	0,5-2,5	0,031	0,006	0,9742	0,013	0,041
NO ₃ ⁻	Cromatografia iônica	0,5-7,5	0,16	-0,02	0,9994	0,02	0,07
PO ₄ ²⁻	Cromatografia iônica	1,0-15,0	0,09	-0,05	0,9993	0,017	0,06
SO ₄ ²⁻	Cromatografia iônica	0,5-7,5	0,2	-0,04	0,9992	0,008	0,03
NH ₄ ⁺	Cromatografia iônica	1,0-10,0	0,17	-0,01	0,9998	0,02	0,06
Na	ICP OES	0,3-10,0	12896,0	434,9	0,9999	0,01	0,03
Mn	ICP OES	0,1-5,0	242437,7	10631,3	0,9997	0,0001	0,0003
K	ICP OES	0,3-10,0	1850,3	378,3	0,9996	0,1	0,33
Mg	ICP OES	0,1-5,0	266294	4628,1	0,9999	0,0002	0,0008
Ca	ICP OES	0,6-20,0	4406,2	42,2	0,9999	0,007	0,026
Sr	ICP OES	0,06-2,0	4726958	66553,1	0,9998	0,0001	0,0004
Ba	ICP OES	0,03-1,0	248020,1	-1923,0	0,9990	0,0006	0,002
Fe	ICP OES	0,5-16,0	9971,3	53,2	0,9999	0,001	0,004
Si	ICP OES	0,5-16,0	1132,8	25,0	0,9999	0,009	0,03
Al	ICP OES	0,5-16,0	1400,5	111,3	0,9999	0,03	0,09
P	ICP OES	0,15-5,0	914,2	0,7	0,9999	0,02	0,08
As	ICP OES	0,03-1,0	840,7	4,8	0,9999	0,007	0,021
Cd	ICP OES	0,03-1,0	54993,6	303,4	0,9999	0,0003	0,001
Co	ICP OES	0,03-1,0	9603,9	58,6	0,9998	0,001	0,003
Cr	ICP OES	0,06-2,0	12824,8	111,6	0,9999	0,0002	0,0008
Cu	ICP OES	0,06-2,0	56469,5	848,4	0,9999	0,001	0,003
Mo	ICP OES	0,03-1,0	4171,1	17,6	0,9999	0,004	0,014
Ni	ICP OES	0,06-2,0	9986,6	171,6	0,9997	0,0004	0,001
Pb	ICP OES	0,06-2,0	3750,5	62,5	0,9998	0,008	0,026
Ti	ICP OES	0,1-5,0	338802,4	3791,3	0,9999	0,0005	0,002
V	ICP OES	0,03-1,0	41173,8	63,3	0,9999	0,0006	0,002
Zn	ICP OES	0,06-2,0	51426,8	578,3	0,9999	0,0007	0,002
Zr	ICP OES	0,06-2,0	171026,4	223,0	0,9999	0,0001	0,0004

4.4.2 Variação diária de ETR na região de lazer Deck Norte, Brasília DF

A amostragem da região Deck Norte obteve resultados referentes aos parâmetros físico-químicos obtidos pela sonda HANNA, concentrações de metais e Si em água e concentração dos ETR. A Tabela 22 apresenta os valores de parâmetros físico-químicos medidos *in situ* e metais dissolvidos avaliados durante a coleta diária no período amostral de 19 a 26 de agosto de 2019, final do período de estiagem.

Tabela 22. Parâmetros físico-químicos avaliados diariamente nas águas superficiais coletados na região Deck Norte do Lago Paranoá, DF no ano de 2019.

Parâmetros	19/08 Seg	20/08 Ter	21/08 Qua	22/08 Qui	23/08 Sex	24/08 Sáb	25/08 Dom	26/08 Seg
pH	7,43± 0,01	7,32± 0,01	7,2± 0,01	7,24± 0,01	7,33± 0,01	7,30± 0,01	7,38± 0,01	7,39± 0,01
OD (%)	57,5± 0,8	59,7± 0,2	62,0± 0,7	71,1± 0,5	74,3± 0,9	86,9± 0,7	83,4± 0,5	89,6± 0,6
OD (mg/L)	4,43± 0,06	4,68± 0,02	4,85± 0,05	5,52± 0,04	5,65± 0,07	6,65± 0,05	6,38± 0,04	6,80± 0,05
CE (µS/cm)	132,0± 0,1	126,0± 0,2	124,3± 0,5	131,0± 0,0	131,0± 0,0	128,0± 0,0	133,0± 0,0	135,4± 0,5
SDT (mg/L)	68,0± 0,1	66,0± 0,1	65,0± 0,1	68,0± 0,1	67,0± 0,1	65,0± 0,2	68,0± 0,1	69,0± 0,1
T (°C)	23,25± 0,02	22,72± 0,02	22,76± 0,01	23,129± 0,003	23,76± 0,01	23,81± 0,01	23,68± 0,01	23,9± 0,01
Al (mg/L)	0,06± 0,01	0,09± 0,01	0,203± 0,005	0,062± 0,003	0,107± 0,006	0,036± 0,005	0,018± 0,006	0,71± 0,02
Ba (mg/L)	0,0063± 0,0001	0,0064± 0,0001	0,0067± 0,0001	0,0063± 0,0001	0,0063± 0,0004	0,0503± 0,0001	0,0064± 0,0001	0,0113± 0,0001
Ca (mg/L)	10,81± 0,02	10,88± 0,02	10,79± 0,03	10,85± 0,02	10,7± 0,3	10,78± 0,02	10,9± 0,1	10,11± 0,01
Cu (mg/L)	0,0060± 0,0003	0,0062± 0,0003	0,0059± 0,0003	0,0057± 0,0001	0,0056± 0,0002	0,0202± 0,0005	0,0057± 0,0001	0,0058± 0,0001
Fe (mg/L)	0,026± 0,001	0,0227± 0,0007	0,0407± 0,0003	0,0336± 0,0007	0,023± 0,001	0,0295± 0,0001	0,0180± 0,0007	0,068± 0,001
K (mg/L)	3,13± 0,07	3,00± 0,02	2,97± 0,02	3,12± 0,02	3,06± 0,08	3,63± 0,01	3,23± 0,05	3,30± 0,02
Mg (mg/L)	1,205± 0,004	1,206± 0,002	1,216± 0,003	1,209± 0,002	1,18± 0,03	1,208± 0,002	1,218± 0,002	1,195± 0,002
Na (mg/L)	11,17± 0,03	10,72± 0,02	10,41± 0,03	10,93± 0,03	10,5± 0,3	10,37± 0,02	11,176± 0,005	10,69± 0,02
Si (mg/L)	2,78± 0,02	2,76± 0,01	2,784±0, 008	2,76± 0,01	2,72± 0,07	2,78± 0,02	2,77± 0,01	2,55± 0,01
Sr (mg/L)	0,03740± 0,00004	0,03802± 0,00007	0,0375± 0,0001	0,03799± 0,00006	0,03737± 0,00008	0,0373± 0,0001	0,03774± 0,00002	0,0376± 0,0001

De acordo com a Tabela 22, o pH da água na região esteve próximo de valores neutros, entre $7,43 \pm 0,01$ na segunda-feira (19/08), e $7,24 \pm 0,01$ na quinta-feira (22/08). Pouca variação foi observada na CE, com valores entre 124,3 (20/08) e 135,4 (26/08), e de SDT, com 65,0 (21/08) e 69,0 (26/08). Os valores de pH são condizentes com a média geral dos valores observados para os braços do lago em estudos anteriores (Merschel et al., 2015; Amorim et al. 2019). Entretanto, os valores de CE da Tabela 22 são maiores que a média observada para outras áreas do Lago Paranoá, indicando uma possível influência maior da ETE nessa região. O OD variou de $57,5 \pm 0,8\%$ na segunda (19/08), até $89,6 \pm 0,6\%$ na segunda-feira (26/08), demonstrando um aumento ao longo da semana.

Observaram-se maiores concentrações para o Ca e Na, com $10,11 \pm 0,01$ mg/L na segunda-feira (26/08) e $10,9 \pm 0,1$ mg/L no domingo (26/08), e $10,37 \pm 0,02$ mg/L no sábado (24/08) e $11,17 \pm 0,03$ mg/L na segunda-feira (19/08). No geral, as concentrações de elementos traço obedeceram a seguinte ordem de concentração: $\text{Ca} \cong \text{Na} > \text{K} > \text{Si} > \text{Mg}$. Os demais elementos, Ba, Cu, Fe e Sr apresentaram concentrações menores que 0,1 mg/L durante as campanhas amostrais. O Al apresentou picos de concentração de $0,203 \pm 0,005$ mg/L na quarta (21/08), $0,107 \pm 0,006$ mg/L na sexta (23/08) e $0,71 \pm 0,02$ mg/L na segunda (26/08). A influência de processos de intemperismo contribui para os *inputs* desses elementos no Lago Paranoá e, a princípio, não estão associados com a descarga de águas residuárias advindas da ETE.

A campanha amostral também investigou a presença de ETR dissolvidos. Os dados estão presentes na Tabela 23.

Tabela 23. Concentração de ETR (ng/L) em água da região Deck Norte, do Lago Paranoá, coletadas no ano de 2019.

ETR	19/08 Seg	20/08 Ter	21/08 Qua	22/08 Qui	23/08 Sex	24/08 Sáb	25/08 Dom	26/08 Seg
La	6,75± 0,04	4,48± 0,04	5,45± 0,03	5,468± 0,005	3,96± 0,09	6,3± 0,1	20,3± 0,2	38,54± 0,10
Ce	22,89± 0,06	13,3± 0,1	18,34± 0,03	16,2± 0,2	12,5± 0,1	18,59± 0,09	12,3± 0,1	20,24± 0,06
Pr	1,50± 0,02	0,99± 0,02	1,23± 0,02	1,21± 0,02	0,92± 0,02	1,36± 0,01	0,90± 0,02	1,25± 0,02
Nd	6,05± 0,07	4,07± 0,05	4,97± 0,08	5,0± 0,2	3,80± 0,03	5,42± 0,01	3,65± 0,07	4,94± 0,02
Sm	1,19± 0,04	0,82± 0,02	0,95± 0,01	0,98± 0,02	0,78± 0,03	1,06± 0,05	0,70± 0,02	0,99± 0,03
Eu	0,236± 0,02	0,1648± 0,007	0,1876± 0,009	0,1904± 0,007	0,1510± 0,005	0,206± 0,01	0,152± 0,01	0,196± 0,01
Gd	48,3± 0,3	38,6± 0,7	40,7± 0,2	37,1± 0,6	40,4± 0,4	37,1± 0,4	43,5± 0,1	44,9± 0,2
Tb	0,124± 0,004	0,085± 0,005	0,094± 0,004	0,097± 0,002	0,074± 0,002	0,108± 0,006	0,075± 0,003	0,089± 0,004
Dy	0,714± 0,002	0,571± 0,004	0,592± 0,002	0,64± 0,02	0,55± 0,01	0,69± 0,01	0,52± 0,03	0,643± 0,003
Y	3,65± 0,07	2,80± 0,03	3,05± 0,01	3,21± 0,02	2,40± 0,06	3,50± 0,02	2,587± 0,007	2,824± 0,013
Ho	0,160± 0,008	0,125± 0,006	0,126± 0,003	0,139± 0,007	0,119± 0,003	0,15± 0,01	0,121± 0,003	0,140± 0,002
Er	0,469± 0,005	0,39± 0,03	0,425± 0,004	0,420± 0,009	0,382± 0,008	0,48± 0,02	0,37± 0,01	0,451± 0,008
Tm	0,0812± 0,0006	0,070± 0,001	0,0770± 0,0002	0,0773± 0,0003	0,0627± 0,0005	0,083± 0,002	0,0662± 0,0005	0,0788± 0,0002
Yb	0,56± 0,02	0,50± 0,01	0,551± 0,009	0,562± 0,009	0,406± 0,009	0,57± 0,02	0,469± 0,008	0,54± 0,01
Lu	0,111± 0,008	0,104± 0,004	0,116± 0,003	0,108± 0,002	0,077± 0,007	0,111± 0,005	0,101± 0,004	0,109± 0,003
Total	92,8± 0,3	67,1± 0,7	76,9± 0,2	71,4± 0,6	66,6± 0,4	75,7± 0,5	85,8± 0,2	115,9± 0,3

De acordo com a Tabela 23, observa-se que o Gd foi o ETR mais abundante entre os dias coletados, com valores variando entre $37,1 \pm 0,6$ ng/L na quinta-feira (22/08) e $48,3 \pm 0,3$ ng/L na segunda-feira (19/08). As maiores concentrações de ETR total foram registradas nas segundas-feiras amostradas, dia 19/8 com $92,8 \pm 0,3$ ng/L e dia 26/08 com $115,9 \pm 0,3$ ng/L o que coincidem com os valores máximo de Gd ($48,3 \pm 0,3$ ng/L no dia 19/8 e $44,9 \pm 0,2$ ng/L no dia 26/08). As concentrações de ETR foram normalizadas pelo PAAS e os perfis estão presentes na Figura 24.

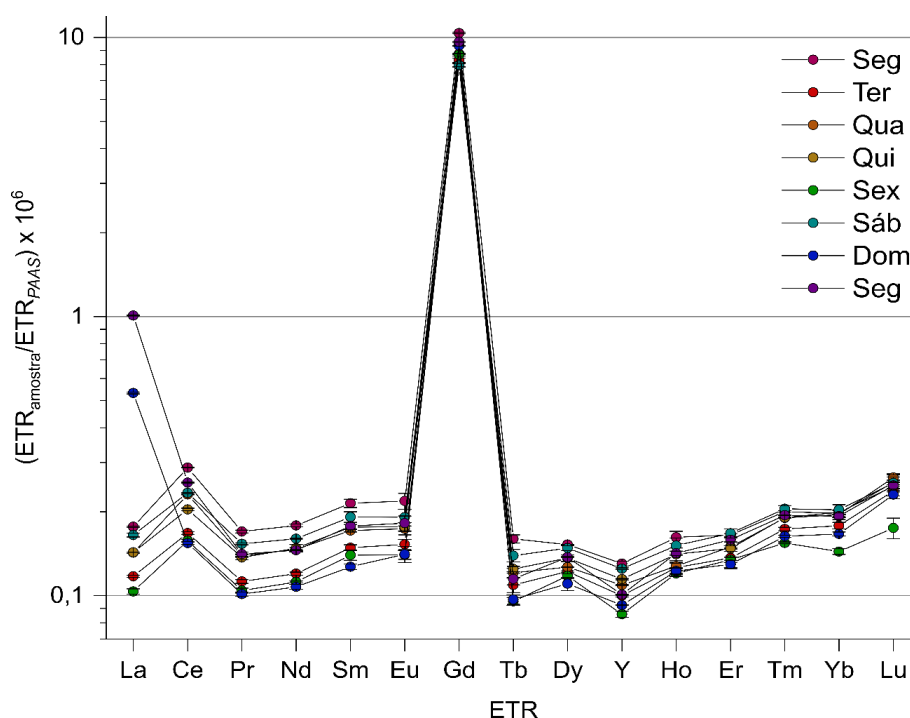


Figura 24. ETR normalizados ao PAAS nas amostras de água coletadas na região Deck Norte durante oito dias consecutivos em agosto de 2019, no Lago Paranoá.

O perfil de ETR normalizados na região Deck Norte é caracterizado pela intensa anomalia positiva de Gd, revelando a influência do Gd_{ant} na região, além de uma anomalia positiva de Ce (Figura 24). Ademais, observa-se uma anomalia negativa de Y em menor escala, um enriquecimento de ETR pesados, enquanto que em alguns casos não há enriquecimento relativo de ETR. Em contraste, somente nas amostras coletadas no domingo (25/08) e na segunda-feira (26/08) observa-se uma anomalia positiva de La.

A Tabela 30, presente nos anexos desse trabalho, apresenta os valores estimados dessas anomalias e enriquecimentos de ETR. Nessa tabela, a

intensidade das anomalias de Gd (Gd/Gd^*), calculados pela Equação 21 apresentam resultados entre $60,6 \pm 0,6$ no sábado (24/08) e $39,2 \pm 2,7$, no domingo (25/08). As concentrações de Gd_{ant} estimadas variaram de $37,1 \pm 0,6$ ng/L, na quinta-feira (22/08), e $48,3 \pm 0,3$ ng/L, na segunda-feira (19/08). Esses valores de concentração para o Gd_{ant} são os maiores reportados até o presente momento desse trabalho, comparado a estudos anteriores que registraram concentrações de 22,1 ng/L nas regiões mais próximas à ETE (Amorim, 2019). Apesar de possuir uma variação de 18% entre os períodos reportados, a amostragem de 2019 revela a constante presença desse contaminante na região e a sua persistência no ambiente. Além disso, constata-se o acúmulo de Gd_{ant} nas águas do Deck Norte por acúmulo do esgoto tratado proveniente da ETE Norte.

Além das anomalias de Gd, a Tabela 30 apresenta os valores estimados da anomalia de Ce (Ce/Ce^*), calculadas pela Equação 20. Essas anomalias variaram entre $1,59 \pm 0,04$ na terça-feira (20/08), e $1,86 \pm 0,05$ na segunda-feira (28/08). Essas anomalias apresentaram variações pequenas no período amostrado, além da persistência tal qual as anomalias de Gd. A origem das anomalias de Ce possui suposições que incluem a contaminação por produtos agrícolas (Turra et al., 2011), influência de carbonatos presentes na litologia local (Möller e Bau, 1993) e o efeito redutor de bactérias em esgotos brutos (Gogos et al., 2020). Existem evidências que confirmam a presença de outros contaminantes de origem agrícola na região do Deck Norte (Sodré et al., 2018). Porém, deve-se considerar que essas anomalias são influenciadas pela atividade da ETE Norte, uma vez que o acúmulo do aporte de esgoto tratado na região confere características similares ao perfil de ETR nessas águas residuárias.

Anomalias de La estimadas (Tabela 30) apresentam “picos” no domingo (25/08) com $5,9 \pm 0,2$, e na segunda-feira (26/08) com $7,6 \pm 0,2$. Essas anomalias estão associadas a afluentes industriais, como constatado por Kulaksiz e Bau (2011), ou a efluentes hospitalares, sendo identificadas em lodo de esgotos (Aktar e Toyoda, 2024). A ausência de atividade industrial na região reforça que a origem das anomalias de La seja originária da ETE Norte. Caso seja comprovado a sua origem pelas águas residuárias, esta seria a primeira vez em que o La antropogênico é identificado nas águas do Lago Paranoá.

4.4.3 Perfil de ETR associado a processos biogeoquímicos em coluna de água do Lago Paranoá, Brasília, DF

Nessa seção, serão abordados os aspectos físicos, químicos e biológicos que atuam nos processos ambientais na coluna do Lago Paranoá e que elucidam a dinâmica do ecossistema limnológico da região. Os dados obtidos pela sonda Exo revelaram que durante o período de chuva a coluna de água apresentou 35 m de profundidade no ponto amostrado (coluna A) e 31 metros para o segundo ponto de amostragem mais próximo. A amostragem de água foi realizada na superfície e a cada 7 m, resultando em seis pontos ao longo da coluna A e cinco pontos ao longo da coluna B. No período seco, a profundidade da coluna A foi medida em 29 m. A coluna B no período de estiagem não foi medida. Foram estabelecidas amostragens sucessivas a cada 7 m de profundidade, tanto para a coluna A quanto para a coluna B, no período de estiagem.

Os parâmetros avaliados na coleta do período de chuva estão disponíveis na Tabela 24.

Tabela 24. Valores de parâmetros aquáticos (pH, CE, SST, DO, Alc., SDT e temperatura), cátions, ânions e metais dissolvidos, avaliados nas colunas de água A e B na região da barragem do Lago Paranoá, nos períodos chuvoso e de estiagem.

Período chuvoso														
Parâmetros	Superfície		Profundidade		-7 metros		-14 metros		-21 metros		-28 metros		-34,5 metros	
	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B		
pH	7,01± 0,01	6,71± 0,01	6,88± 0,01	7,03± 0,01	7,10± 0,01	6,85± 0,01	7,40± 0,01	7,15± 0,01	7,28± 0,01	7,14± 0,01	6,88± 0,01			
CE (µS/cm)	84,9± 0,1	84,9± 0,1	85,4± 0,1	84,8± 0,1	84,2± 0,1	85,2± 0,1	87,9± 0,1	88,8± 0,1	88,5± 0,1	84,4± 0,1	88,1± 0,1			
SST (mg/L)	NA	NA	1,13± 0,01	1,05 0,01	0,72 0,01	0,42 0,01	1,03 0,01	0,38 0,01	0,18 0,01	0,18 0,01	0,11 0,01			
OD (%)	83,3± 0,7	97,5± 0,1	24,1± 5,0	99,2± 0,1	1,4± 0,1	37,3± 2,1	1,4± 0,1	13,3± 0,4	1,4± 0,1	8,0± 0,3	1,5± 0,1			
OD (mg/L)	6,2± 0,1	7,16± 0,01	1,8± 0,3	7,35± 0,01	0,12± 0,01	2,9± 0,2	0,12± 0,01	1,06± 0,03	0,12± 0,01	0,65± 0,02	0,12± 0,01			
Alc. (mg/L)	20,7± 0,1	20,7± 0,1	22,2± 0,1	21,5± 0,1	23,3± 0,1	24,5± 0,1	26,3± 0,1	25,4± 0,1	26,7± 0,1	26,5± 0,1	27,0± 0,1			
SDT (mg/L)	40,2± 0,1	40,2± 0,1	40,4± 0,1	40,1± 0,1	39,9± 0,1	40,3± 0,1	41,6± 0,1	42,0± 0,1	41,9± 0,1	41,8± 0,1	41,7± 0,1			
T (°C)	26,37± 0,03	27,07± 0,02	25,4± 0,2	26,61± 0,05	22,42± 0,07	23,67± 0,07	21,85± 0,01	22,45± 0,08	21,73± 0,01	21,84± 0,01	21,70± 0,01			
CID (mg/L)	7,455± 0,004	7,51± 0,02	7,62± 0,05	7,46± 0,03	10,01± 0,1	10,21± 0,03	11,4± 0,05	11,76± 0,03	11,11± 0,02	10,03± 0,02	10,82± 0,01			
COT (mg/L)	1,55± 0,04	1,6± 0,1	2,0± 0,1	1,6± 0,1	1,3± 0,1	1,6± 0,1	1,3± 0,1	1,3± 0,1	1,3± 0,1	0,4± 0,1	1,26± 0,04			
NT (mg/L)	0,548± 0,001	0,543± 0,001	0,560± 0,001	0,556± 0,001	0,614± 0,002	0,5801± 0,0003	0,850± 0,001	0,7557± 0,0004	0,857± 0,001	0,7792± 0,0002	0,8412± 0,0002			
F ⁻ (mg/L)	0,122± 0,001	0,120± 0,001	0,120± 0,001	0,119± 0,000	0,118± 0,001	0,119± 0,002	0,120± 0,001	0,119± 0,001	0,117± 0,004	0,1180± 0,0000	0,119± 0,001			
Cl ⁻ (mg/L)	6,743± 0,003	6,71± 0,05	6,72± 0,02	6,692± 0,007	6,41± 0,04	6,42± 0,02	6,54± 0,08	6,55± 0,02	6,49± 0,03	6,49± 0,03	6,483± 0,003			
NO ₃ ⁻ (mg/L)	1,51± 0,04	1,627± 0,006	1,49± 0,03	1,514± 0,005	0,398± 0,001	0,395± 0,002	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM			
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	7,38± 0,01	7,3± 0,1	7,33± 0,04	7,32± 0,01	6,04± 0,04	6,04± 0,029	3,57± 0,02	4,138± 0,007	3,49± 0,02	3,69± 0,02	3,79± 0,05			

Período chuvoso											
Parâmetros	Superfície		Profundidade								
	Coluna A	Coluna B	-7 metros		-14 metros		-21 metros		-28 metros		-34,5 metros
			Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A
NH ₄ ⁺ (mg/L)	<LD	<LD	<LD	<LD	0,54± 0,06	0,56± 0,08	0,84± 0,05	0,73± 0,05	0,86± 0,04	0,81± 0,04	0,80± 0,04
Na	8,76± 0,02	8,95± 0,03	8,72± 0,02	8,72± 0,01	8,37± 0,01	8,41± 0,03	8,55± 0,02	8,62± 0,05	8,55± 0,02	8,50± 0,03	8,54± 0,01
Mn	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,181± 0,001	0,2238± 0,0001	0,2414± 0,0001	0,2320± 0,0003	0,2243± 0,0003	0,215± 0,0003	0,2209± 0,0005
K	2,24± 0,01	2,23± 0,04	2,23± 0,03	2,26± 0,03	2,18± 0,07	2,21± 0,02	2,21± 0,05	2,19± 0,05	2,16± 0,07	2,08± 0,07	2,20± 0,05
Mg	1,210± 0,003	1,224± 0,004	1,205± 0,003	1,206± 0,003	1,214± 0,001	1,214± 0,001	1,227± 0,002	1,230± 0,007	1,232± 0,003	1,221± 0,004	1,225± 0,001
Ca	10,20± 0,03	10,16± 0,05	10,14± 0,03	10,13± 0,04	10,24± 0,04	10,22± 0,04	10,66± 0,01	10,69± 0,08	10,70± 0,02	10,66± 0,02	10,67± 0,02
Sr	0,0400± 0,0001	0,0401± 0,0002	0,03992± 0,00004	0,0400± 0,0001	0,04± 0,0002	0,03896± 0,00006	0,0397± 0,0001	0,0401± 0,0001	0,0397± 0,0001	0,0396± 0,0001	0,0396± 0,0001
Fe	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,02± 0,01	0,01± 0,005	1,75± 0,01	1,63± 0,01	1,997± 0,004	1,94± 0,01	1,96± 0,01
Si	2,71± 0,01	2,75± 0,03	2,75± 0,01	2,70± 0,01	3,11± 0,01	3,07± 0,01	3,46± 0,01	3,442± 0,009	3,53± 0,02	3,51± 0,02	3,51± 0,01

Período de estiagem											
Parâmetros	Superfície		Profundidade								
	Coluna A	Coluna B	- 7 metros		- 14 metros		- 21 metros		-28 metros		
			Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	
pH	8,05± 0,03	8,1± 0,1	7,69± 0,08	8,0± 0,1	8,1± 0,1	7,8± 0,1	7,7± 0,3	6,9± 0,3	7,0± 0,1	7,1± 0,1	
CE (µS/cm)	123,0± 0,1	124,0± 0,1	122,0± 0,2	123,0± 0,1	116,6± 0,5	114,7± 0,4	113,5± 0,8	112,3± 0,4	116,3± 0,5	112,1± 0,3	
SST (mg/L)	7,8± 0,1	4,4± 0,1	5,4± 0,1	7,0± 0,1	5,0± 0,1	2,2± 0,1	6,2± 0,1	4,0± 0,1	3,8± 0,1	8,0± 0,1	
OD (%)	80,3± 0,3	80,8± 0,3	72,3± 1,3	67,6± 1,8	62,0± 2,6	60,3± 1,5	54,8± 3,6	47,2± 3,8	41,6± 1,3	44,8± 1,7	
OD (mg/L)	5,9± 0,3	5,9± 0,1	5,5± 0,1	5,1± 0,1	4,8± 0,2	4,6± 0,1	4,2± 0,3	3,6± 0,3	3,2± 0,3	3,5± 0,1	

Período de estiagem										
Parâmetros	Superfície		Profundidade							
	Coluna A	Coluna B	- 7 metros		- 14 metros		- 21 metros		-28 metros	
	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B
Alc. (mg/L)	17,1	18,5	17,7	16,9	19,1	20,2	19,5	17,7	16,0	17,0
SDT (mg/L)	61,0±	61,0±	61,5±	61,9±	60,3±	59,1±	59,3±	58,4±	60,2±	59,0±
	0,1	0,1	0,5	0,2	0,5	0,3	0,4	0,5	0,4	0,1
T (°C)	25,4±	25,7±	24,5±	24,8±	23,2±	23,1±	22,8±	22,8±	23,0±	22,6±
	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
CID	7,49±	7,438±	7,85±	7,9±	8,15±	8,17±	8,40±	8,38±	8,51±	8,23±
	0,01	0,001	0,05	0,1	0,01	0,01	0,06	0,06	0,06	0,03
COT	1,7±	1,8±	1,6±	1,7±	1,3±	1,2±	0,9±	1,0±	0,83±	1,0±
	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,07	0,1
NT	0,640±	0,6186±	0,708±	0,667±	0,722±	0,718±	0,625±	0,691±	0,6520±	0,6582±
	0,001	0,0001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001	0,002	0,0003	0,0001
F ⁻	0,109±	0,1050±	0,1050±	0,105±	0,1020±	0,101±	0,1005±	0,1000±	0,1000±	0,0990±
	0,004	0,0001	0,0001	0,001	0,0001	0,001	0,0007	0,0001	0,0001	0,0001
Cl ⁻	8,94±	8,96±	8,83±	8,80±	8,42±	8,34±	8,25±	8,26±	8,25±	8,251±
	0,06	0,01	0,02	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,01	0,004
NO ₃ ⁻	1,65±	1,604±	1,55±	1,59±	1,51±	1,6±	2,259±	2,24±	2,203±	2,25±
	0,02	0,004	0,01	0,07	0,02	0,1	0,005	0,01	0,002	0,01
SO ₄ ²⁻	9,68±	9,68±	9,48±	9,56±	9,20±	9,227±	9,29±	9,35±	9,49±	9,485±
	0,06	0,01	0,02	0,01	0,09	0,003	0,04	0,01	0,01	0,004
NH ₄ ⁺	0,124±	0,1210±	0,203±	0,219±	0,282±	0,283±	0,09±	<LDM	<LDM	<LDM
	0,005	0,0001	0,005	0,001	0,003	0,004	0,13			
Na	10,39±	10,38±	10,23±	10,28±	9,88±	9,76±	9,70±	9,69±	9,67±	9,653±
	0,02	0,01	0,04	0,06	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,007
Mn	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,013±	0,0073±
									0,001	0,0001
K	3,14±	3,10±	3,08±	3,04±	2,92±	2,86±	2,86±	2,83±	2,83±	2,78±
	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,03	0,01	0,05	0,05
Mg	1,303±	1,300±	1,304±	1,31±	1,289±	1,286±	1,28±	1,283±	1,282±	1,282±
	0,002	0,001	0,004	0,01	0,002	0,004	0,05	0,002	0,003	0,002
Ca	10,12±	10,074±	10,09±	10,17±	10,04±	10,03±	10,07±	10,06±	10,06±	10,06±
	0,04	0,008	0,04	0,07	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02

Período de estiagem										
Parâmetros	Superfície		Profundidade							
			- 7 metros		- 14 metros		- 21 metros		-28 metros	
	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B
Sr	0,0398±	0,0395±	0,0396±	0,0395±	0,03925±	0,0391±	0,03932±	0,0393±	0,0393±	0,0392±
	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,00004	0,0001	0,00007	0,0001	0,0002	0,0001
Ba	0,01358±	0,0134±	0,017±	0,0137±	0,0137±	0,0135±	0,0136±	0,0131±	0,0137±	0,0135±
	0,00003	0,0004	0,002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002
Fe	0,012±	0,011±	0,020±	0,010±	0,0051±	<LQM	0,005±	0,0046±	0,007±	0,005±
	0,002	0,001	0,004	0,002	0,0005		0,001	0,0004	0,001	0,002
Si	2,71±	2,67±	2,77±	2,78±	2,89±	2,893±	2,98±	2,968±	2,982±	2,98±
	0,03	0,01	0,02	0,03	0,01	0,003	0,01	0,003	0,002	0,01

NA: Não analisado.

<LDM: Não detectado.

<LQM: Não quantificado.

Em relação à Tabela 24, NO_2^- , PO_4^{2-} , Li, Al, P, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Rb, Ti, V, Zn e Zr apresentaram concentrações menores que o LDM para todas as amostras analisadas e seus dados foram omitidos. Os resultados do Ba para o período de chuva não foram incluídos na leitura dessa campanha, sendo demonstrados os resultados apenas para o período de estiagem.

4.4.3.1 Variações sazonais das condições físico-químicas na coluna de água

A Figura 25 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos obtidos pela sonda Exo e análises laboratoriais para a campanha amostral de fevereiro de 2022, a partir dos resultados da Tabela 24.

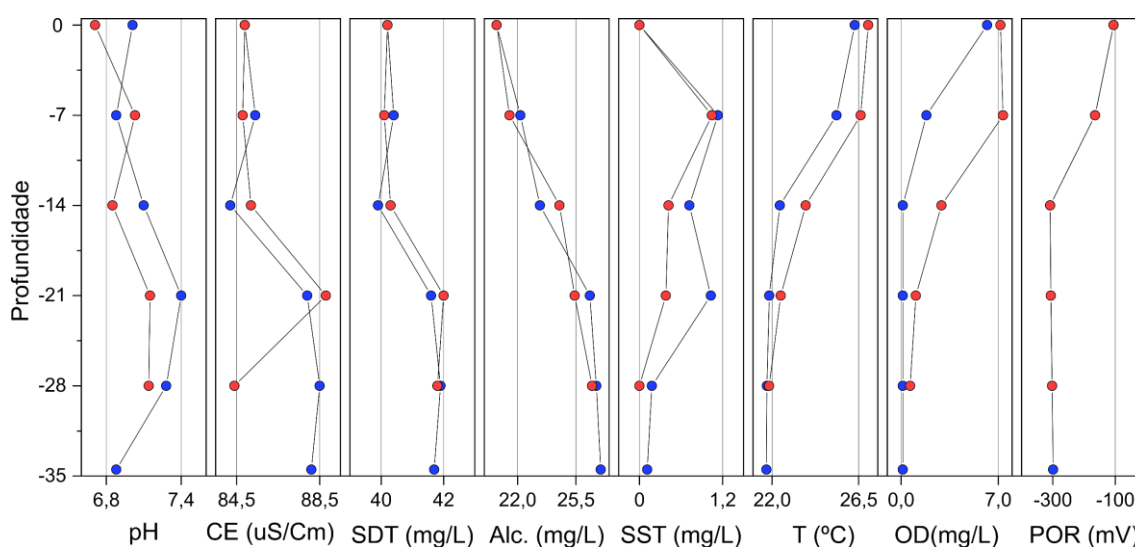


Figura 25. Variação vertical dos parâmetros físico-químicos de pH, CE, SDT, alcalinidade (Alc.), SST, temperatura (T), OD e POR, nas colunas A (cor azul) e B (cor vermelha), para o período chuvoso.

Pela Figura 25 é observado que, durante o período chuvoso, a temperatura na superfície variou de $26,3 \pm 0,01$ °C (coluna A) e $27,0 \pm 0,01$ °C (coluna B), chegando entre 21,7 (coluna A) e 21,8 °C (coluna B), próximo aos sedimentos. Essa variação de temperatura entre a superfície e o fundo (de aproximadamente 5 °C) é condizente com os dados previamente reportados de outros estudos (Batista e Fonseca, 2018; Fernandes e Ludolf, 2016) que avaliaram as condições de temperatura da coluna de água do Lago Paranoá em diferentes períodos. As variações são condizentes com o comportamento de lagos tropicais, onde o maior nível de incidência solar evita o surgimento de alta estratificação térmica (Esteves, 1998). Para este mesmo período, observou-se também uma

diminuição do OD na coluna de água, onde os maiores valores são observados na superfície, variando de $6,2 \pm 0,1$ mg/L (83,3%, coluna A) a $7,16 \pm 0,01$ mg/L (97,5%, coluna B) na superfície, e de $0,12 \pm 0,01$ mg/L (1,5%, coluna A) a $0,65 \pm 0,02$ mg/L (8,0%, coluna B) nas regiões mais profundas. O OD é produzido na superfície pela ação da fotossíntese das algas, embora a dissolução do gás pela pressão atmosférica também possa ocorrer.

O aumento da alcalinidade em regiões mais profundas também é observado, com $20,7 \pm 0,1$ mg/L na superfície (coluna A e B), e $27,0 \pm 0,1$ mg/L e $26,5 \pm 0,1$ mg/L para a coluna A e B, respectivamente. Embora a variação de pH não tenha sido muito significativa, com $6,71 \pm 0,01$ a $7,40 \pm 0,01$ para ambas as colunas de água. Os SDT apresentaram uma variação pouco significativa nos primeiros 14 m de profundidade, com concentrações entre $39,9 \pm 0,1$ mg/L e $40,3 \pm 0,1$ mg/L (em ambas as colunas). Um aumento é observado em regiões mais profundas, com valores maiores que $41,6 \pm 0,1$ mg/L de SDT. De forma semelhante, o mesmo comportamento é observado para o CE, com valores mais altos em profundidades abaixo dos 14 m, com exceção dos 28 m da coluna B, com valores de $84,4 \pm 0,1$ μ S/cm. Os SST apresentaram os maiores valores aos primeiros 7 m de profundidade, com $1,13 \pm 0,01$ mg/L (coluna A) e $1,05 \pm 0,01$ mg/L (coluna B), em contraste com a superfície, em que não foram detectados SST. A concentração de SST atinge os menores valores nas regiões mais próximas ao fundo, com $0,18 \pm 0,01$ mg/L (coluna A) e $0,11 \pm 0,01$ mg/L (coluna B).

Os resultados apresentados para o período chuvoso evidenciam uma atividade de produção primária na superfície, e uma transição para um ambiente mais redutor a partir de 14 m de profundidade, como indicado pela Figura 25. Em contraste com o período chuvoso, a Figura 26 apresenta a variação dos parâmetros físico-químicos da campanha de outubro de 2022 (Tabela 24), final do período de estiagem.

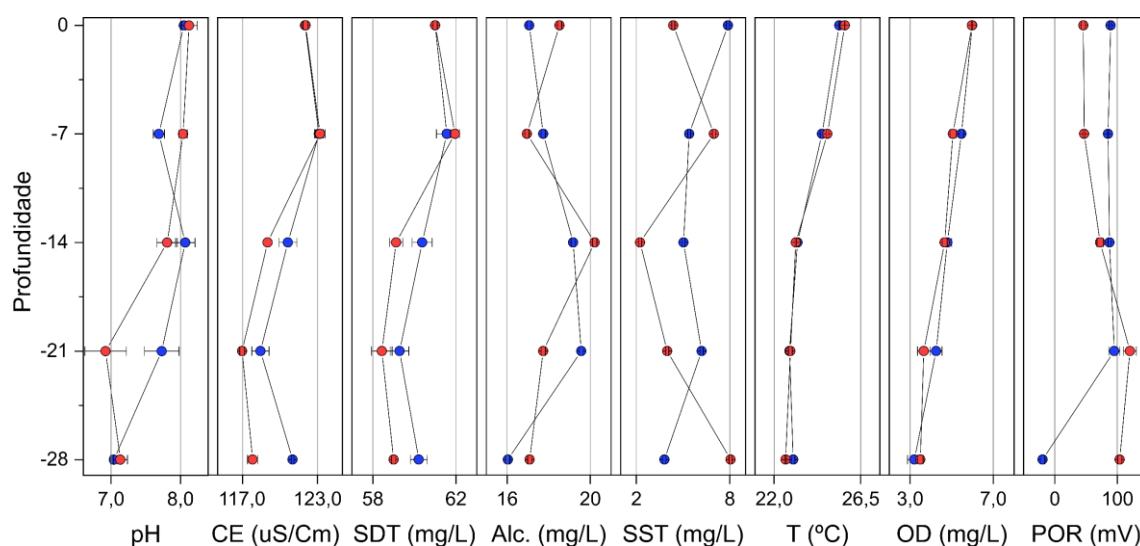


Figura 26. Variação vertical dos parâmetros físico-químicos na coluna A (cor azul) e B (cor vermelha), para o período de estiagem.

Durante o período de estiagem, a temperatura na superfície variou de $25,4 \pm 0,01$ °C (coluna A) e $25,7 \pm 0,01$ °C (coluna B), diminuindo até os 28 m de profundidade, com $23,0 \pm 0,01$ °C (coluna A) e $22,6 \pm 0,01$ °C (coluna B). Essa variação entre a temperatura da superfície e da região mais profunda (de aproximadamente 3 °C) foi menor que a observada para o período chuvoso. Em relação ao OD, na superfície foram registrados valores de $5,9 \pm 0,3$ mg/L ($80,3\% \pm 0,3$, coluna A) e $5,9 \pm 0,1$ mg/L ($80,8\% \pm 0,3$, coluna B). As concentrações de OD diminuíram até os 28 m, com valores de $3,2 \pm 0,3$ mg/L ($41,6\% \pm 1,3$, coluna A) e $3,5 \pm 0,1$ mg/L ($44,8\% \pm 1,7$, coluna B). As concentrações OD, apesar de diminuírem com a profundidade, foram significativamente maiores do que os valores registrados no período chuvoso, indicando que possíveis efeitos de mistura podem ser mais pronunciados nesse período ou processos de respiração aeróbica.

No período seco também ficou constatado um aumento do pH, SDT, SST e CE. O pH apresentou valores na superfície de $8,05 \pm 0,03$ (coluna A) e $8,1 \pm 0,1$ (coluna B), diminuindo até $7,0 \pm 0,1$ (coluna A) e $7,1 \pm 0,1$ (coluna B), nas regiões mais profundas. As concentrações de SDT também foram maiores para esse período, variando de $58,4 \pm 0,5$ mg/L até $61,9 \pm 0,2$ mg/L para as duas colunas. Os SST foram identificados em toda a coluna, com valores de $2,2 \pm 0,1$ mg/L e $8,0 \pm 0,1$ mg/L. Já a CE variou de $112,1 \pm 0,3$ μ S/cm à $124,0 \pm 0,1$ μ S/cm.

4.4.3.2 Processos biogeoquímicos associado à coluna de água

A coluna de água da região da barragem do Lago Paranoá apresentou características distintas entre as estações do ano, porém com pequenas variações entre as duas colunas, o que confirma a influência sazonal nos processos biogeoquímicos nos ecossistemas aquáticos. Esses processos estão intimamente associados aos parâmetros físico-químicos observados na seção anterior. A Figura 27 apresenta as concentrações determinadas dos parâmetros de cátions e ânions dissolvidos, COT, CID, NT e metais dissolvidos e Si no período chuvoso (Tabela 24).

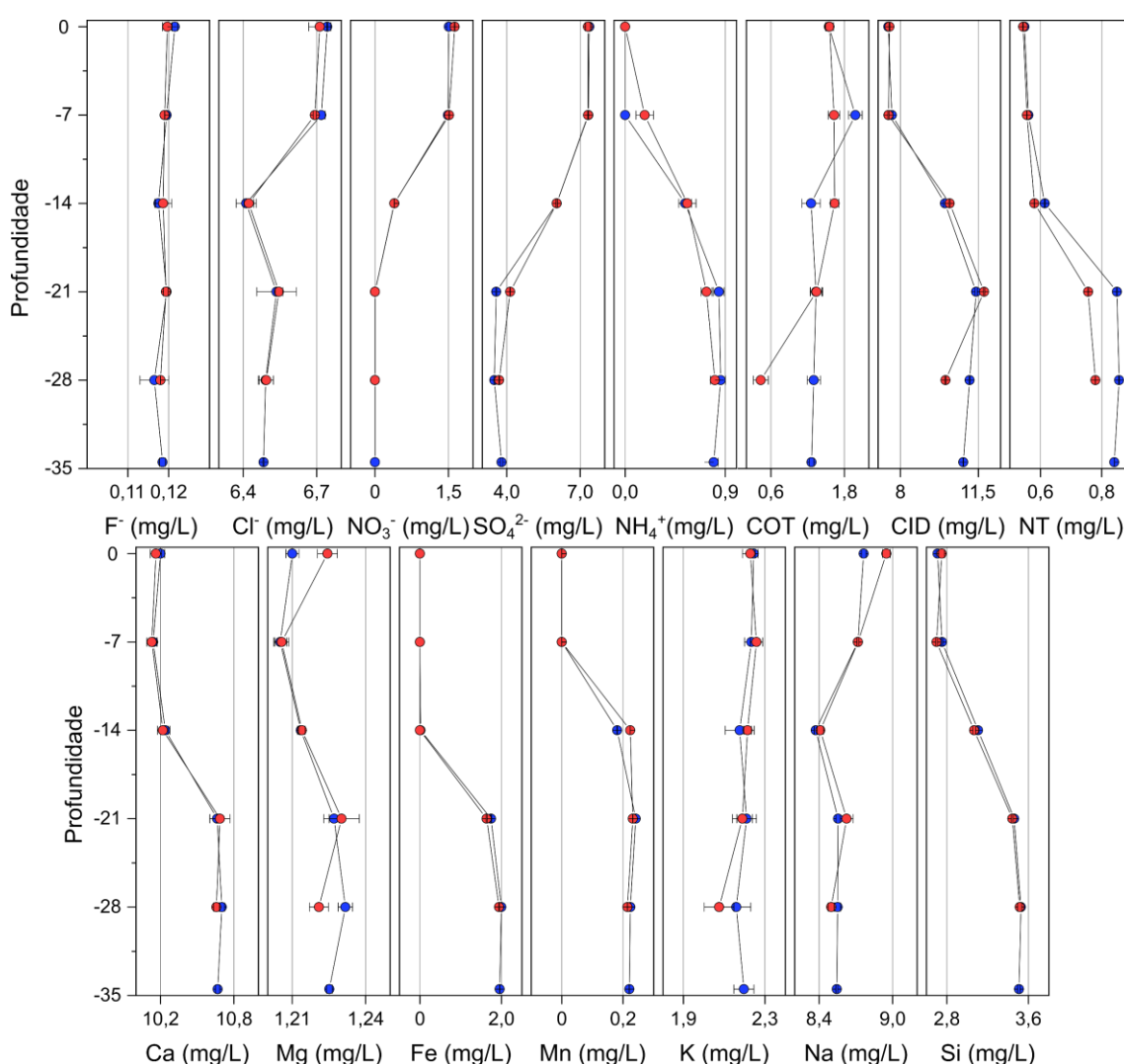


Figura 27. Variação vertical dos cátions, ânions, COT, CID, NT e metais dissolvidos e Si na coluna A (em azul) e coluna B (em vermelho), para o período chuvoso.

É observado na Figura 27 que, na região do epilímnio do período da estação chuvosa, os valores de CID ($7,455 \pm 0,004$ mg/L e $7,62 \pm 0,05$ mg/L na coluna A, e $7,51 \pm 0,02$ mg/L e $7,46 \pm 0,03$ mg/L) foram menores, evidenciado o consumo de CO_2 pela fotossíntese na superfície e nos primeiros 7 m de profundidade. Essas concentrações aumentaram até os 21 m, seguida de uma diminuição no fundo do lago. Diferenças na distribuição do COT entre as duas colunas foram observadas. Na coluna A, a superfície apresentou uma concentração de COT de $1,55 \pm 0,04$ mg/L, aumentando até $2,0 \pm 0,1$ mg/L nos primeiros 7 m de profundidade e variou, entre 14 à 34,5 metros de profundidade, de $1,3 \pm 0,1$ mg/L à $1,26 \pm 0,04$ mg/L. A coluna B apresentou um comportamento diferente com o decréscimo contínuo da concentração de COT até a região mais profunda, variando de $1,6 \pm 0,1$ mg/L na superfície e até 14 m de profundidade, diminuindo até $0,4 \pm 0,1$ mg/L aos 28 m de profundidade.

Pela Figura 27, no período chuvoso, o sulfato e o nitrato apresentaram o mesmo comportamento nas duas colunas, em que a concentração de ambos diminui com o aumento da profundidade. O sulfato apresentou uma concentração de $7,38 \pm 0,01$ mg/L (coluna A) e $7,3 \pm 0,1$ mg/L (coluna B) na superfície, e $7,33 \pm 0,04$ mg/L (coluna A) e $7,32 \pm 0,01$ mg/L (coluna B) nos primeiros 7 m de profundidade. Até os 21 m, as concentrações diminuem para $3,57 \pm 0,02$ mg/L e $4,138 \pm 0,007$ mg/L, variando até $3,79 \pm 0,05$ mg/L aos 34,5 m (na coluna A) e $3,69 \pm 0,02$ mg/L até 28 (na coluna B). O nitrato apresentou uma concentração de $1,51 \pm 0,04$ mg/L e $1,627 \pm 0,006$ mg/L nas colunas A e B, respectivamente. As concentrações diminuíram até a sua detecção nos primeiros 14 m de profundidade, porém, sua quantificação não foi possível. Em profundidades mais baixas, o nitrato não foi possível de ser detectado. Esse comportamento pode estar associado à busca de aceptores de elétrons na respiração aeróbica, com a falta de disponibilidade de OD.

De acordo com o observado na Figura 27, a variação do COT e juntamente com o OD dissolvido, pode-se afirmar que no período chuvoso que a fotossíntese é predominante na superfície, até os primeiros 7 m de profundidade. A partir daí, condições redutivas começam a prevalecer com o consumo de O_2 dissolvido (Figura 25), NO_3^- e SO_4^{2-} (Figura 27), onde essas espécies atuam como aceptoras de elétrons para o metabolismo de bactérias quimiotróficas (Esteves, 1998). Como produto, observam-se aumentos de concentração de NH_4^+ e CID

(CO_2 , CO_3^{2-} e HCO_3^-), evidenciando a respiração celular. Ao mesmo tempo, as colunas A e B divergem em relação ao padrão de diminuição dos COT ao longo da coluna de água. Pela Figura 27, na coluna A, observam-se concentrações maiores de COT entre a superfície e os 7 primeiros metros de profundidade, com diminuição até 14 m e uma estagnação a partir desta profundidade, onde as concentrações permaneceram menores que 0,6 mg/L. Na coluna B, o COT diminuiu constantemente ao longo da coluna de água a partir de 14 m de profundidade. Essas variações podem ser explicadas pela variação do OD, que se apresenta como um limitante para o consumo da matéria orgânica e produção de CO_2 . A concentração nula de OD na coluna A e decrescente na coluna B, mostrados na Figura 25, coincidiram com a estagnação do COT na coluna A e com o consumo na coluna B (Figura 27). Nesse caso, a matéria orgânica se apresenta como principal componente a ser oxidado nas regiões mais profundas da coluna de água, na presença de oxigênio.

Em ambientes anóxicos, óxidos metálicos podem atuar como aceptores de elétrons, promovendo a oxidação da matéria orgânica e resultando na formação de espécies metálicas mais reduzidas e, geralmente, mais solúveis em água (Crowe et al., 2008). Isso é particularmente observado para Mn (II) e Fe (II), cujas concentrações aumentam a partir de 14 e 21 m, respectivamente (Figura 27). A solubilização do Mn e Fe, bem como de outros metais, é proveniente de espécies do tipo óxido e hidróxido, que também servem como receptores de elétrons, convertendo-se em sua forma reduzida. Essa dissolução pode estar relacionada com o aumento de SDT na mesma região (Figura 25).

Esse efeito também é observado para o Ca e Si, sendo ambos importantes para a produtividade de ecossistemas aquáticos. O Ca exerce um papel biológico responsável pelo crescimento de organismos aquáticos (Cuss et al., 2020). Já o Si está associado ao crescimento de diatomáceas em regiões próximas da superfície (Esteves, 1998). Ao se observar os dados apresentados para a coluna A, as concentrações de Ca dissolvido variaram de $10,20 \pm 0,03$ mg/L na superfície até $10,24 \pm 0,04$ aos 14 m de profundidade, onde em profundidades maiores aumentou até $10,67 \pm 0,02$ mg/L, aos 34,5 m. Na coluna B, as concentrações variaram de $10,16 \pm 0,05$ mg/L na superfície, até $10,22 \pm 0,0$ mg/L para os 14 m, aumentando até $10,66 \pm 0,02$ mg/L para os 28 metros de profundidade. As concentrações de Si dissolvido apresentaram uma variação de $2,71 \pm 0,1$ mg/L

(coluna A) e $2,75\pm0,03$ mg/L (coluna B) na superfície. Medições realizadas a partir dos 14 m até o fundo, apresentaram concentrações de Si que variaram de $3,51\pm0,01$ mg/L (coluna A) e $3,51\pm0,02$ mg/L (coluna B). Os dados apresentados são condizentes com o perfil geoquímico de outros lagos tropicais e de zonas temperadas (Yanes et al., 2006).

Mg, Na, K e Cl^- não variam ao longo da coluna de água e o papel desses elementos é servir de macronutrientes para os microrganismos. Na e K, por exemplo, possuem um papel importante no equilíbrio osmótico de organismos unicelulares presentes na coluna de água (Esteves, 1998). A distribuição desses elementos segue em menor escala quando comparados ao Ca, por exemplo. Em relação ao F^- , não houve variação significativa de sua concentração ao longo da coluna de água, com valores de $0,117\pm0,004$ mg/L e $0,122\pm0,001$ mg/L aos 28 m de profundidade e na superfície, respectivamente, na coluna A. A presença do F^- nas águas do Lago Paranoá se deve em grande parte à origem antropogênica pois é utilizado nas estações de tratamento de água para abastecimento público.

Em comparação com os dados apresentados para o período chuvoso, a Figura 28 apresenta as concentrações determinadas dos parâmetros de cátions e ânions dissolvidos, COT, Cl, NT, metais dissolvidos e Si para o período de estiagem.

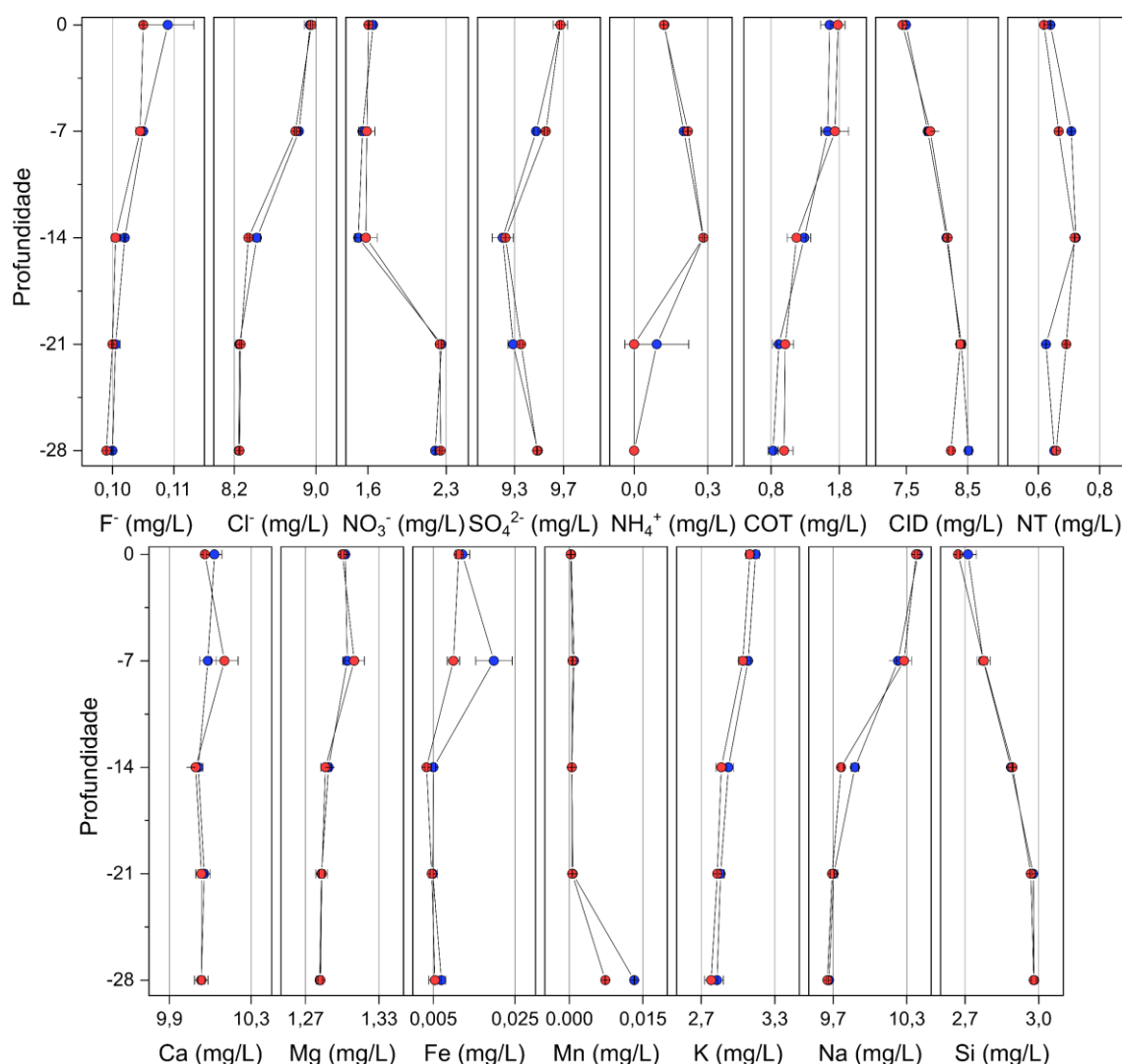


Figura 28. Variação vertical dos cátions, ânions, COT, CID, NT, metais dissolvidos e Si na coluna A (em azul) e coluna B (em vermelho), período de estiagem.

Entre os parâmetros observados na Figura 28, o CID apresentou um comportamento semelhante nas duas colunas, com um aumento de sua concentração na coluna A de $7,49 \pm 0,01$ mg/L na superfície até $8,51 \pm 0,06$ aos 28 metros de profundidade. Para a coluna B, a superfície apresentou uma concentração de $7,438 \pm 0,001$ mg/L, aumentando até $8,38 \pm 0,06$ mg/L nos 21 m de profundidade, e diminuindo para $8,23 \pm 0,03$ mg/L no fundo (28 metros). Isso demonstra que as concentrações de CID aumentaram gradualmente com a profundidade, apresentando uma menor variação entre a superfície e o hipolímnio se comparados ao período chuvoso (Figura 27). O COT apresentou na coluna A concentrações de $1,7 \pm 0,1$ mg/L na superfície e $1,6 \pm 0,1$ mg/L aos 7 m de profundidade, diminuindo progressivamente até $0,83 \pm 0,07$ mg/L com o aumento da profundidade. Na coluna B, as maiores concentrações de COT

foram observadas na superfície com $1,7\pm0,1$ mg/L, e nos primeiros 7 m de profundidade, com $1,7\pm0,2$ mg/L. A partir dos 14 m de profundidade, a concentração de COT diminuiu para $1,2\pm0,1$ mg/L até o fundo (28 m) com $1,0\pm0,1$ mg/L. Isso significou um consumo de COT até as menores profundidades, que provavelmente ocorreu devido à presença de OD por toda a extensão da coluna de água.

As concentrações de NO_3^- , observado na Figura 28 para a coluna A, variaram de $1,65\pm0,02$ mg/L na superfície até $1,51\pm0,02$ mg/L nos 14 m de profundidade. Aos 21 m e 28 m de profundidade, as concentrações aumentaram para $2,259\pm0,005$ mg/L e $2,203\pm0,001$ mg/L, respectivamente. Na coluna B, a mesma distribuição é observada, com $1,604\pm0,004$ mg/L na superfície, variando minimamente com $1,6\pm0,1$ mg/L aos 14 metros de profundidade. As concentrações de NO_3^- aumentam aos 21 metros de profundidade para $2,24\pm0,01$ mg/L, e até os 28 metros com $2,25\pm0,01$ mg/L. As concentrações de NH_4^+ variaram de maneira inversa, com valores de $0,124\pm0,005$ mg/L na superfície, aumentando até os 14 metros de profundidade com $0,282\pm0,003$ mg/L. Em regiões mais profundas o NH_4^+ não foi detectado. O mesmo ocorre para a coluna B, com concentração de $0,1210\pm0,0001$ mg/L na superfície, aumentando até os 14 metros de profundidade ($0,282\pm0,003$ mg/L), e diminuindo até valores menores que o LQM nos 21 e 28 metros de profundidade. O sulfato apresentou concentrações de $9,68\pm0,06$ mg/L na coluna A e $9,68\pm0,01$ mg/L na coluna B, com uma diminuição da concentração aos 14 metros de profundidade, com $9,20\pm0,09$ mg/L na coluna A e $9,227\pm0,003$ mg/L na coluna B. Até o hipolímnio, ocorre um aumento da concentração, com $9,49\pm0,01$ mg/L na coluna A e $9,485\pm0,004$ mg/L na coluna B. Logo, o SO_4^{2-} apresentou uma distribuição similar ao NO_3^- e inversa ao NH_4^+ , ressaltando o consumo desses nutrientes pela biota local.

Fe e Mn, importantes indicadores de atividade oxidativa, apresentaram menores concentrações durante a estação de estiagem. Na coluna A (Figura 28), o Fe apresentou uma concentração de $0,012\pm0,002$ mg/L na superfície, com um aumento da concentração de $0,020\pm0,004$ mg/L nos primeiros 7 metros de profundidade. As concentrações variaram de $0,0050\pm0,0005$ mg/L aos 14 metros de profundidade até $0,007\pm0,001$ mg/L no fundo (28 metros). Na coluna B, o Fe apresentou uma concentração de $0,011\pm0,001$ na superfície, diminuindo até

0,0051±0,0005 mg/L aos 28 metros de profundidade. O Mn apresentou valores menores que o LQM em toda a região da coluna de água, exceto aos 28 metros de profundidade, com 0,0132±0,0001 mg/L na coluna A e 0,0073±0,0004 mg/L na coluna B.

Ainda na Figura 28, as concentrações de Ca obtiveram valores mínimos de 10,03±0,02 mg/L e máximos de 10,17±0,07 mg/L, aos 14 e 7 metros de profundidade na coluna B, respectivamente. As concentrações de Mg entre 1,28±0,05 mg/L e 1,31±0,01. O Na apresentou concentrações maiores que o Ca, e também uma distribuição diferente, com 10,39±0,02 mg/L (coluna A) e 10,38±0,01 mg/L (coluna B) na superfície, diminuindo até o hipolímnio, com 9,67±0,02 mg/L (coluna A) e 9,653±0,007 mg/L (coluna B). De modo semelhante ao Na, as concentrações de K, F⁻ e Cl⁻ diminuíram com o aumento da profundidade.

4.4.3.3 *Dinâmica dos ETR na coluna de água na região da Barragem do Lago Paranoá, DF*

As concentrações de ETR referentes às amostras de água do lago coletadas nas campanhas de fevereiro e outubro de 2022 estão presentes na Tabela 25.

Tabela 25. Concentração de ETR (ng/L) na barragem do Lago Paranoá, em diferentes profundidades da coluna de água, no período chuvoso.

ETR	Superfície		Profundidade								
			-7 metros		-14 metros		-21 metros		-28 metros		-34,5 metros
	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A
La	5,2±	1,3±	1,40±	2,03±	1,92±	1,50±	9,0±	5,2±	7,5±	10,4±	10,9±
	0,1	0,0	0,04	0,03	0,04	0,05	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3
Ce	13,9±	2,56±	2,85±	3,76±	4,19±	3,41±	22,8±	13,1±	18,4±	24,9±	24,9±
	0,3	0,04	0,08	0,06	0,14	0,06	0,9	0,2	0,5	0,8	0,6
Pr	1,15±	0,33±	0,386±	0,521±	0,442±	0,392±	2,10±	1,23±	1,76±	2,37±	2,41±
	0,02	0,01	0,010	0,012	0,009	0,008	0,08	0,03	0,05	0,08	0,07
Nd	4,3±	1,40±	1,67±	2,23±	2,02±	1,79±	8,7±	5,39±	7,2±	9,9±	10,0±
	0,1	0,03	0,09	0,07	0,12	0,03	0,3	0,09	0,2	0,4	0,3
Sm	0,8±	0,28±	0,40±	0,488±	0,46±	0,44±	1,71±	1,08±	1,37±	1,79±	1,76±
	0,1	0,01	0,02	0,011	0,01	0,02	0,07	0,02	0,04	0,09	0,05
Eu	0,130±	0,041±	0,080±	0,084±	0,097±	0,088±	0,328±	0,21±	0,26±	0,352±	0,34±
	0,006	0,003	0,002	0,010	0,004	0,004	0,013	0,01	0,01	0,010	0,02
Gd	15,6±	12,1±	27,7±	27,0±	25,7±	17,3±	24,2±	22,1±	20,0±	25,0±	24,8±
	0,5	0,4	0,5	0,4	0,6	0,3	0,9	0,5	0,5	0,9	0,6
Tb	0,086±	0,035±	0,058±	0,059±	0,065±	0,061±	0,198±	0,129±	0,148±	0,198±	0,181±
	0,004	0,002	0,002	0,006	0,002	0,003	0,008	0,003	0,005	0,009	0,006
Dy	0,47±	0,23±	0,39±	0,43±	0,41±	0,38±	1,06±	0,73±	0,83±	1,06±	0,97±
	0,03	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	0,05	0,05	0,02	0,05	0,05
Y	2,06±	1,14±	1,96±	1,88±	2,18±	1,99±	6,0±	4,05±	4,7±	5,7±	5,27±
	0,04	0,02	0,04	0,04	0,05	0,04	0,2	0,07	0,1	0,2	0,13
Ho	0,098±	0,053±	0,100±	0,105±	0,09±	0,088±	0,224±	0,159±	0,180±	0,229±	0,208±
	0,008	0,007	0,008	0,002	0,003	0,003	0,009	0,002	0,004	0,008	0,007
Er	0,27±	0,168±	0,34±	0,33±	0,34±	0,32±	0,64±	0,48±	0,53±	0,65±	0,59±
	0,02	0,007	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03	0,03
Tm	0,037±	0,025±	0,068±	0,062±	0,067±	0,062±	0,113±	0,086±	0,095±	0,118±	0,108±
	0,004	0,002	0,004	0,004	0,003	0,003	0,004	0,001	0,003	0,004	0,003
Yb	0,20±	0,15±	0,53±	0,46±	0,53±	0,48±	0,79±	0,61±	0,67±	0,84±	0,78±
	0,04	0,02	0,06	0,03	0,05	0,04	0,04	0,01	0,04	0,03	0,03
Lu	0,0210±	0,013±	0,092±	0,060±	0,088±	0,087±	0,140±	0,118±	0,118±	0,141±	0,128±
	0,0007	0,003	0,005	0,004	0,003	0,005	0,007	0,006	0,003	0,007	0,008
Total	44,4±	19,8±	38,0±	39,5±	38,6±	28,4±	78,0±	54,6±	63,8±	83,6±	83,4±
	0,6	0,4	0,5	0,4	0,6	0,3	1,4	0,5	0,8	1,3	1,0

O ETR de maior concentração em todos os casos na coluna de água foi o Gd, que apresentou valores relativos de 30% a 73% dos ETR totais para a coluna A, e de 30% a 68% para a coluna B. As maiores concentrações foram registradas aos 7 metros de profundidade com $27,7 \pm 0,5$ ng/L (coluna A) e $27,0 \pm 0,4$ ng/L (coluna B). Essas concentrações são maiores que as relatadas em estudos anteriores para amostras do Lago Paranoá coletadas na mesma região (Merschel et al. 2015; Amorim et al. 2019). Os demais ETR apresentaram uma variação similar à distribuição de Oddo-Harkins, com o Ce sendo o ETR mais abundante do que os demais e o Lu, Tm e Ho os ETR com menores concentrações. Para facilitar a interpretação da distribuição dos ETR, os mesmos foram normalizados pelos valores de concentração do material referente da crosta terrestre *PAAS*. Os resultados normalizados de ETR do período chuvoso estão presentes no gráfico da Figura 29.

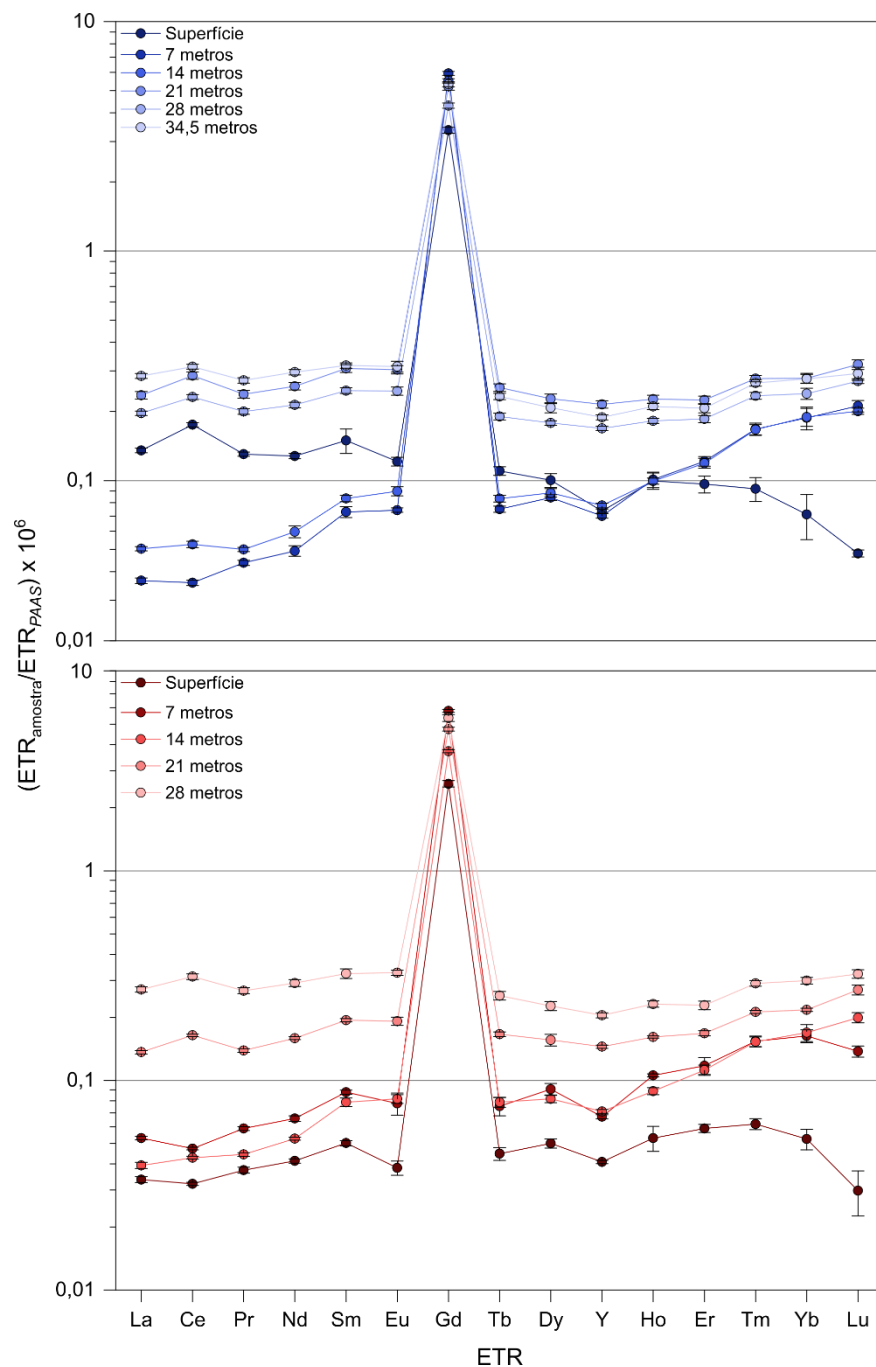


Figura 29. Perfis de ETR normalizados com o PAAS na coluna água A (em azul) e B (em vermelho), na barragem do Lago Paranoá, no período chuvoso.

O perfil de ETR normalizados da Figura 29 apresenta uma intensa anomalia positiva de Gd em todas as amostras. Diferenças são observadas na superfície, onde ocorre um enriquecimento de ETR leves na coluna A, mas não é observado na coluna B. Dos 7 aos 14 metros de profundidade, observa-se o enriquecimento de ETR pesados e anomalia negativa de Y nas duas colunas. A partir dos 21 metros de profundidade observa-se uma diminuição no enriquecimento de ETR

pesados e na anomalia negativa de Y, chegando a um perfil sem enriquecimentos relativos de ETR e sem anomalia positiva de Y. Em contraste, uma pequena anomalia positiva de Ce é observada nas regiões mais profundas.

Para interpretação dessas anomalias, as Equações 4, 5, 6, 8, 10, 11, 20, 21, 22, 23 e 24 foram aplicadas. A Tabela 31 nos anexos apresenta a os valores calculados das anomalias, bem como as concentrações de Gd_{ant} estimadas. Os valores da Tabela 31 foram calculados com base na normalização pelo *PAAS*. Para melhor visualizar a distribuição dessas anomalias, esses valores foram plotados na variação vertical da coluna de água na Figura 30 referentes ao período chuvoso, incluindo os valores de concentração de ETR totais da Tabela 25.

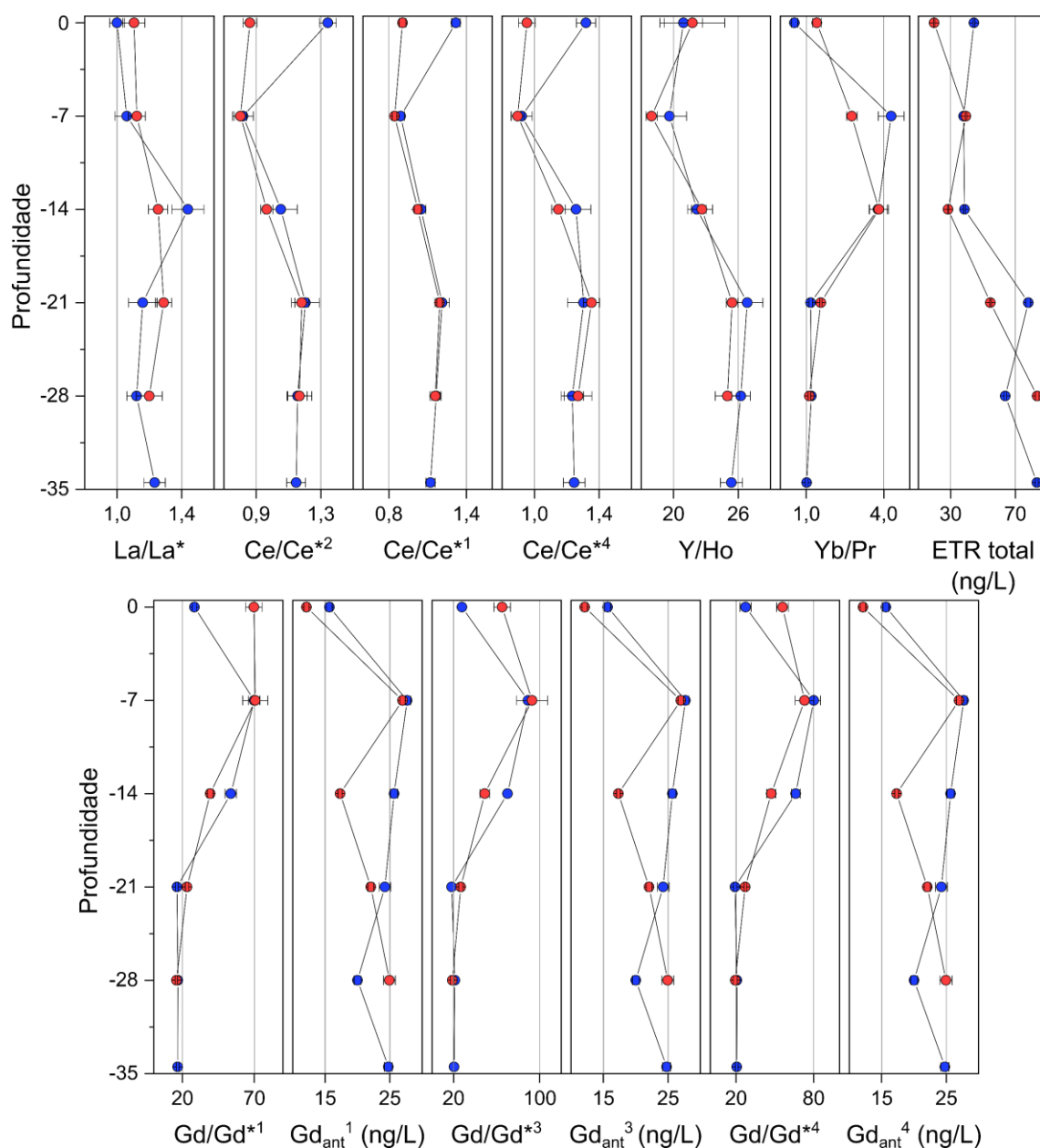


Figura 30. Variação vertical das estimativas de ETR totais, anomalias de La, Ce, Gd, Y/Ho, e enriquecimento de Yb/Pr, na coluna A (em azul) e na (coluna B), durante o período chuvoso. ¹Kulaksiz e Bau, 2013, ²Bolhar et al., 2004, ³Lawrence et al., 2006, ⁴Lawrence e Kamber, 2006

Em relação à Figura 30, observa-se que no período chuvoso, as concentrações de ETR totais na superfície variaram de $44,4 \pm 0,4$ ng/L na coluna A e $19,8 \pm 0,4$ ng/L na coluna B. Os primeiros 7 m de profundidade apresentaram concentrações de $38,0 \pm 0,5$ ng/L (coluna A) e $39,5 \pm 0,4$ ng/L (coluna B). Aos 14 m de profundidade, são observadas concentrações de $38,5 \pm 0,6$ ng/L (coluna A) e $28,4 \pm 0,3$ ng/L (coluna B). A partir dos 21 m de profundidade, houve um aumento de concentração com $78,0 \pm 1,3$ ng/L (coluna A) e $54,5 \pm 0,5$ ng/L (coluna B).

B). Aos 28 metros de profundidade, houve uma diminuição da concentração de ETR para a coluna A, com $63,8 \pm 0,7$ ng/L, porém, ainda maior do que no epilímnio. Nessa profundidade houve a maior concentração de ETR totais para a coluna B, com $83,5 \pm 1,3$ ng/L, onde também é a região mais próxima do fundo. Aos 34,5 metros de profundidade, a região mais profunda da coluna A apresentou os maiores valores de concentração de ETR totais, com $83,3 \pm 0,9$ ng/L. A variação das concentrações de ETR totais no período chuvoso indica que os mesmos são afetados pelos processos semelhantes que ocasionam a dissolução do Fe, Mn, Si (como observado na Figura 27) e possivelmente outros metais. A formação de espécies reduzidas (NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+}) abaixo dos 21 metros de profundidade, no hipolímnio, propicia a dissolução de coloides de óxi-hidróxidos nos quais os ETR estão associados (Adebayo et al., 2020; Cánovas et al., 2020). Isso aumenta a concentração de ETR totais disponíveis na fração dissolvida nas águas naturais.

Esses processos também afetam os ETR de diferentes maneiras, como o caso do enriquecimento dos ETR leves e pesados. Na superfície da coluna A, um enriquecimento de ETR leves é evidenciado pela razão Yb/Pr, com $0,56 \pm 0,12$; e um enriquecimento de ETR pesados na coluna B com Yb/Pr de $1,41 \pm 0,16$. Aos 7 e 14 metros de profundidade, um enriquecimento de ETR pesados é observado em ambas as colunas, com valores de Yb/Pr de $4,28 \pm 0,50$ e $3,77 \pm 0,34$ (coluna A) e, $2,76 \pm 0,20$ e $3,81 \pm 0,36$ (coluna B). Em profundidades maiores, os ETR não apresentam enriquecimento, não havendo enriquecimento entre grupos de ETR. O perfil “plano” é acompanhado do aumento da concentração dos ETR totais. Isso indica que os ETR leves são preferencialmente adsorvidos em sólidos de tamanho maior que $0,22 \mu\text{m}$ (Pokrovsky e Schott, 2002; Tadayon et al., 2024). Logo, os processos de dissolução redutiva, resultam em perfis de ETR sem enriquecimentos relativos, pois os ETR leves que estavam preferencialmente associados aos coloides são solubilizados em solução.

Como apresentado na Figura 30, o período chuvoso apresentou uma diferença na anomalia de Ce, com valores de Ce/Ce* na ordem de $1,34 \pm 0,05$ na coluna A e $0,86 \pm 0,04$ na coluna B. A partir dos 7 metros de profundidade, as anomalias apresentam um comportamento similar com valores que variam de $0,81 \pm 0,06$ e $1,0 \pm 0,1$ (Coluna A, 7 e 14 metros de profundidade), e $0,80 \pm 0,03$ e

$0,96 \pm 0,03$ (Coluna B, 7 e 14 m de profundidade). Em regiões mais profundas, o Ce apresentou anomalias positiva, com valores de $1,20 \pm 0,08$, $1,15 \pm 0,05$ e $1,14 \pm 0,05$ (Coluna A, 21, 28 e 34,5 m de profundidade, respectivamente), e $1,18 \pm 0,04$ e $1,16 \pm 0,07$ (Coluna B, 21 e 28 m de profundidade). A anomalia positiva de Ce foi recorrente nas regiões mais profundas das colunas de água amostradas. Essas anomalias não ocorrem com frequência nos ambientes naturais e as causas podem variar desde processos naturais, contaminação ambiental pela influência de pesticidas ou aporte de esgoto (Gogos et al., 2020; Möller e Bau, 1993; Turra et al., 2011). No caso da coluna de água, é evidenciado nesse estudo a associação dessas anomalias com a dissolução redutiva associada aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. A dissolução ocorre pela presença de substância doadoras de elétrons (NH_4^+ , Fe^{2+} e Mn^{2+}) livres originadas pela respiração anaeróbica de bactérias, que captam moléculas como o NO_3^- , SO_4^{2-} e os próprios coloides de Fe e Mn (Taillefert et al., 2002).

De modo similar, as anomalias de Y também possuem um comportamento distinto entre as duas colunas de água. A anomalia de Y está associada à adsorção preferencial do Y em relação ao Ho aos coloides em solução e geralmente é expressa pela razão Y/Ho pois ambos esses ETR possuem raios iônicos semelhantes. No período chuvoso, a coluna A apresentou valores de Y/Ho na ordem de $20,9 \pm 1$, $19,6 \pm 1,6$ e $22,1 \pm 0,8$ da superfície aos 14 metros de profundidade, e a coluna B variou de $21,7 \pm 3,0$, $17,9 \pm 0,5$ e $22,6 \pm 1,0$, também da superfície aos 14 metros de profundidade. A partir dos 21 metros de profundidade, ambas as colunas apresentaram os maiores valores da razão Y/Ho, com $26,8 \pm 1,4$, $26,2 \pm 0,8$ e $25,3 \pm 1,0$, na coluna A; e $25,4 \pm 0,5$ e $25,0 \pm 1,1$ na coluna B.

As anomalias de Gd (Gd/Gd^{*1}) na Figura 30 apresentam valores de $28,4 \pm 1,5$ na superfície da coluna A, aumentando até $69,9 \pm 4,0$ aos 7 metros de profundidade. A partir dos 7 metros, a anomalia diminui até $16,7 \pm 1,0$ aos 34,5 metros de profundidade. Na coluna B, a superfície e os 7 metros de profundidade apresentaram valores de anomalia de Gd de $69,7 \pm 5,8$ e $70,7 \pm 8,8$, respectivamente. Na coluna B as anomalias também diminuem até $15,8 \pm 0,8$ aos 28 metros de profundidade. As concentrações de Gd_{ant} estimadas variaram na coluna A de $15,6 \pm 0,5$ ng/L, e na coluna B de $12,1 \pm 0,4$ ng/L, na superfície. A coluna A apresentou as maiores concentrações de Gd_{ant} aos 7 metros de

profundidade, com $27,7 \pm 0,5$ ng/L, diminuindo até os 28 metros de profundidade com $20,0 \pm 0,5$ ng/L. Na coluna B, as maiores concentrações de Gd_{ant} também ocorrem aos 7 metros de profundidade, com $27,0 \pm 0,4$ ng/L; e a menor concentração ocorreu aos 14 metros de profundidade, com $17,3 \pm 0,3$ ng/L. Entretanto, na coluna B as concentrações aumentam até os 28 metros, com $24,9 \pm 0,9$ ng/L.

O Gd_{ant} , apesar de ser um traçador conservativo, apresentou variações maiores que 50% ao longo das colunas A e B. As menores concentrações de Gd_{ant} são observadas na superfície em ambas as colunas. Isso sugere que possivelmente o Gd esteja sendo absorvido pela biota, como no caso de metais similares, como o Ca. A capacidade de microrganismos absorverem Gd é relatada na literatura (Braun et al., 2018; Perrat et al., 2017), possuindo influência na cadeia trófica. O Gd_{ant} possui as maiores concentrações aos 7 metros de profundidade, diminuindo até o hipolímnio na coluna A. Apesar de observadas essas diferenças, não está claro se mecanismos de respiração anaeróbica são capazes de alterar a concentração do Gd_{ant} no ambiente.

As concentrações de ETR determinados nas colunas de água no período de estiagem estão disponíveis na Tabela 26.

Tabela 26. Concentração (ng/L) de ETR na barragem do Lago Paranoá, em diferentes profundidades da coluna de água, no período de estiagem.

ETR	Superfície		Profundidade							
			-7 metros		-14 metros		-21 metros		-28 metros	
	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B
La	3,56± 0,03	1,63± 0,02	1,22± 0,02	1,49± 0,03	4,2± 0,1	1,26± 0,05	0,91± 0,03	1,25± 0,02	0,97± 0,02	1,03± 0,01
Ce	7,11± 0,07	2,82± 0,07	2,75± 0,05	3,01± 0,08	13,1± 0,1	1,62± 0,05	1,49± 0,04	1,40± 0,03	1,47± 0,01	1,27± 0,01
Pr	0,880± 0,009	0,403± 0,007	0,316± 0,006	0,38± 0,01	0,87± 0,02	0,276± 0,009	0,221± 0,007	0,249± 0,008	0,193± 0,005	0,218± 0,005
Nd	3,47± 0,08	1,67± 0,05	1,43± 0,03	1,61± 0,03	3,51± 0,07	1,29± 0,04	1,07± 0,03	1,13± 0,06	0,95± 0,02	1,04± 0,02
Sm	0,75± 0,01	0,36± 0,02	0,37± 0,01	0,392± 0,008	0,74± 0,02	0,32± 0,01	0,27± 0,02	0,29± 0,02	0,25± 0,02	0,27± 0,02
Eu	0,153± 0,008	0,073± 0,005	0,082± 0,005	0,091± 0,004	0,148± 0,006	0,068± 0,003	0,064± 0,003	0,059± 0,005	0,056± 0,009	0,066± 0,001
Gd	27,0± 0,4	29,9± 0,3	25,4± 0,4	28,6± 0,5	25,6± 0,2	24,9± 0,8	22,9± 0,7	15,9± 0,4	22,8± 0,2	25,0± 0,4
Tb	0,086± 0,009	0,048± 0,002	0,047± 0,003	0,051± 0,002	0,081± 0,001	0,043± 0,005	0,031± 0,002	0,039± 0,003	0,032± 0,002	0,035± 0,004
Dy	0,526± 0,007	0,27± 0,02	0,27± 0,02	0,30± 0,02	0,43± 0,03	0,26± 0,01	0,20± 0,02	0,23± 0,01	0,20± 0,01	0,212± 0,006
Y	2,84± 0,02	1,38± 0,02	1,68± 0,04	1,68± 0,04	2,27± 0,03	1,30± 0,04	1,04± 0,03	1,13± 0,02	1,02± 0,02	1,019± 0,008
Ho	0,109± 0,001	0,061± 0,001	0,064± 0,003	0,072± 0,002	0,094± 0,002	0,058± 0,004	0,047± 0,004	0,052± 0,002	0,044± 0,002	0,050± 0,003
Er	0,33± 0,01	0,190± 0,009	0,222± 0,005	0,22± 0,02	0,261± 0,008	0,17± 0,01	0,153± 0,009	0,18± 0,01	0,135± 0,006	0,157± 0,008
Tm	0,062± 0,003	0,038± 0,003	0,0443± 0,0008	0,045± 0,003	0,052± 0,001	0,035± 0,002	0,033± 0,001	0,034± 0,001	0,030± 0,001	0,035± 0,001
Yb	0,47± 0,04	0,29± 0,05	0,35± 0,01	0,37± 0,03	0,42± 0,01	0,29± 0,02	0,282± 0,009	0,259± 0,009	0,27± 0,01	0,308± 0,009
Lu	0,091± 0,003	0,058± 0,002	0,072± 0,004	0,069± 0,001	0,084± 0,004	0,063± 0,003	0,065± 0,002	0,055± 0,002	0,054± 0,001	0,071± 0,002
Total	47,4± 0,4	39,2± 0,3	34,4± 0,4	38,4± 0,5	51,9± 0,2	32,0± 0,8	28,8± 0,7	22,2± 0,4	28,5± 0,3	30,8± 0,4

No período seco, as concentrações de ETR totais nas amostras de superfície de ambas as colunas foram próximas, ou seja, $47,4 \pm 0,4$ ng/L para a coluna A e $39,2 \pm 0,1$ ng/L para a coluna B. Isso pode ser associado à ausência de escoamento superficial de águas pluviais e à maior mistura de águas ao longo da coluna em comparação ao período chuvoso. Nesse período, observaram-se concentrações mais elevadas de ETR totais no epilânio, sendo o inverso do observado no período chuvoso.

Novamente, o Gd apresentou-se como o ETR de maior concentração dentre os demais, com $27,0 \pm 0,4$ ng/L (Coluna A, na superfície) e $22,8 \pm 0,2$ ng/L (aos 28 metros de profundidade), representando cerca de 57% e 80% da concentração total dos ETR, respectivamente. De modo similar, na coluna B as maiores concentrações de Gd variam de $29,9 \pm 0,3$ ng/L (na superfície) e $15,9 \pm 0,4$ ng/L (21 metros de profundidade), representando cerca de 76% e 71% da concentração total dos ETR, respectivamente.

Para melhor compreender a dinâmica dos ETR no período de estiagem, os mesmos foram normalizados pelos valores de concentração do PAAS. A Figura 31 apresenta os valores de ETR normalizados para amostragem realizada no período de estiagem.

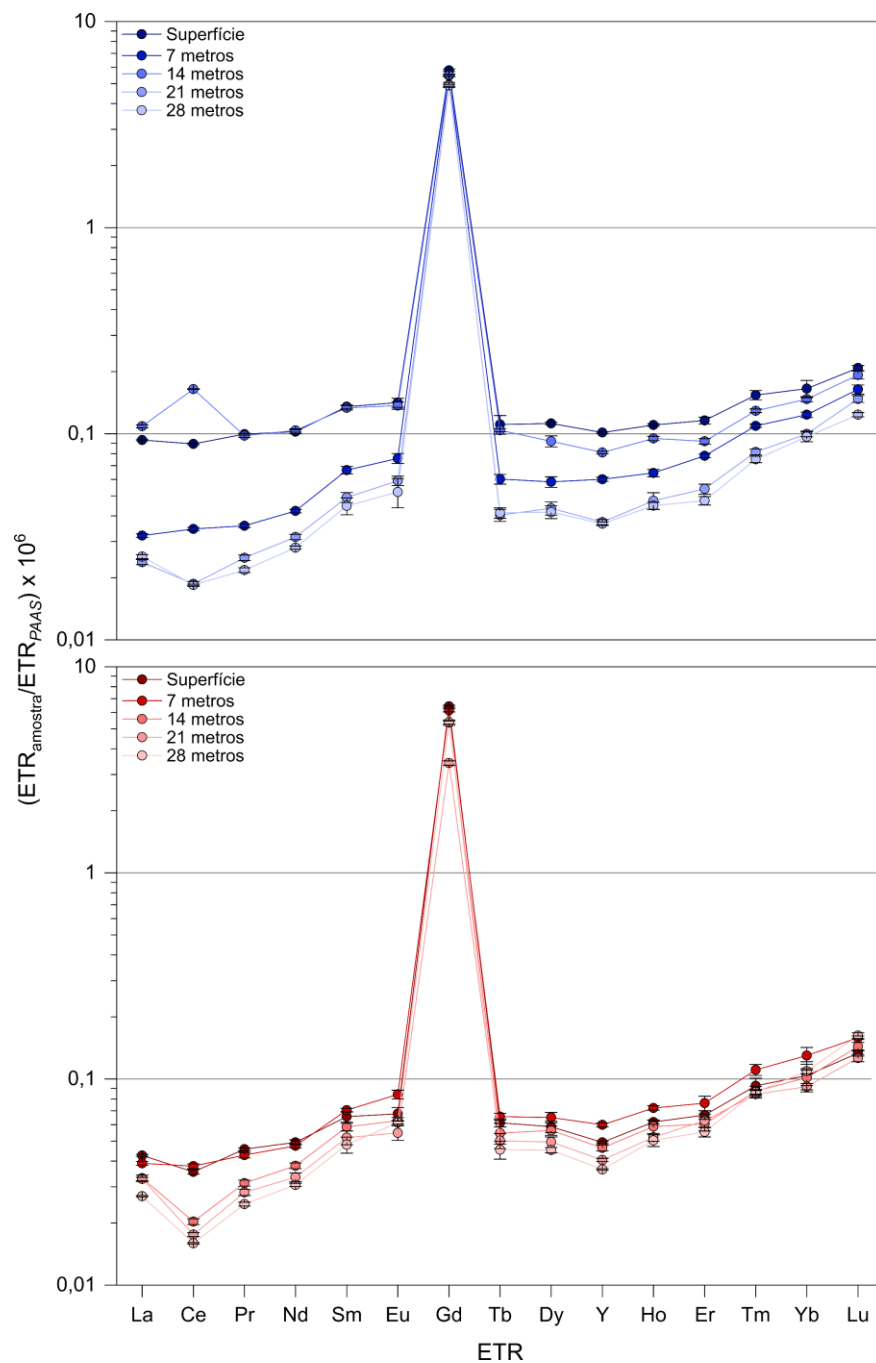


Figura 31. Perfis de ETR normalizados com o PAAS nas colunas de água A (em azul) e B (em vermelho), na barragem do Lago Paranoá, no período de estiagem.

Pela Figura 31, a superfície os primeiros 7 metros de profundidade, um enriquecimento de ETR pesados é observado para as duas colunas, além da anomalia de Gd. Para a coluna A, entretanto, aos 7 metros de profundidade, o enriquecimento de ETR pesados é superior ao da superfície, onde ocorre também uma diminuição notável das concentrações de ETR leves. Aos 14 metros de profundidade, um comportamento diferente dos ETR é observado

para a coluna A, onde ocorre um aumento súbito da concentração de ETR totais e uma diminuição de ETR pesados. Além disso, é notada a presença de uma intensa anomalia de C_e . Em contraste com a coluna A, na coluna B, aos 14 metros de profundidade, ocorre um enriquecimento maior de ETR pesados e uma anomalia negativa de C_e . A partir dos 21 e 28 metros de profundidade, as duas colunas de água apresentaram anomalias negativas de C_e e um maior enriquecimento de ETR pesados. Essas variações também acompanham os processos biogeoquímicos da coluna de água.

A Tabela 32, presente nos anexos, apresenta os valores calculados das anomalias e enriquecimentos, bem como a concentração estimada de Gd_{ant} na campanha amostral de outubro de 2022, período de estiagem. A Figura 32 apresenta a variação vertical dos parâmetros de ETR normalizados.

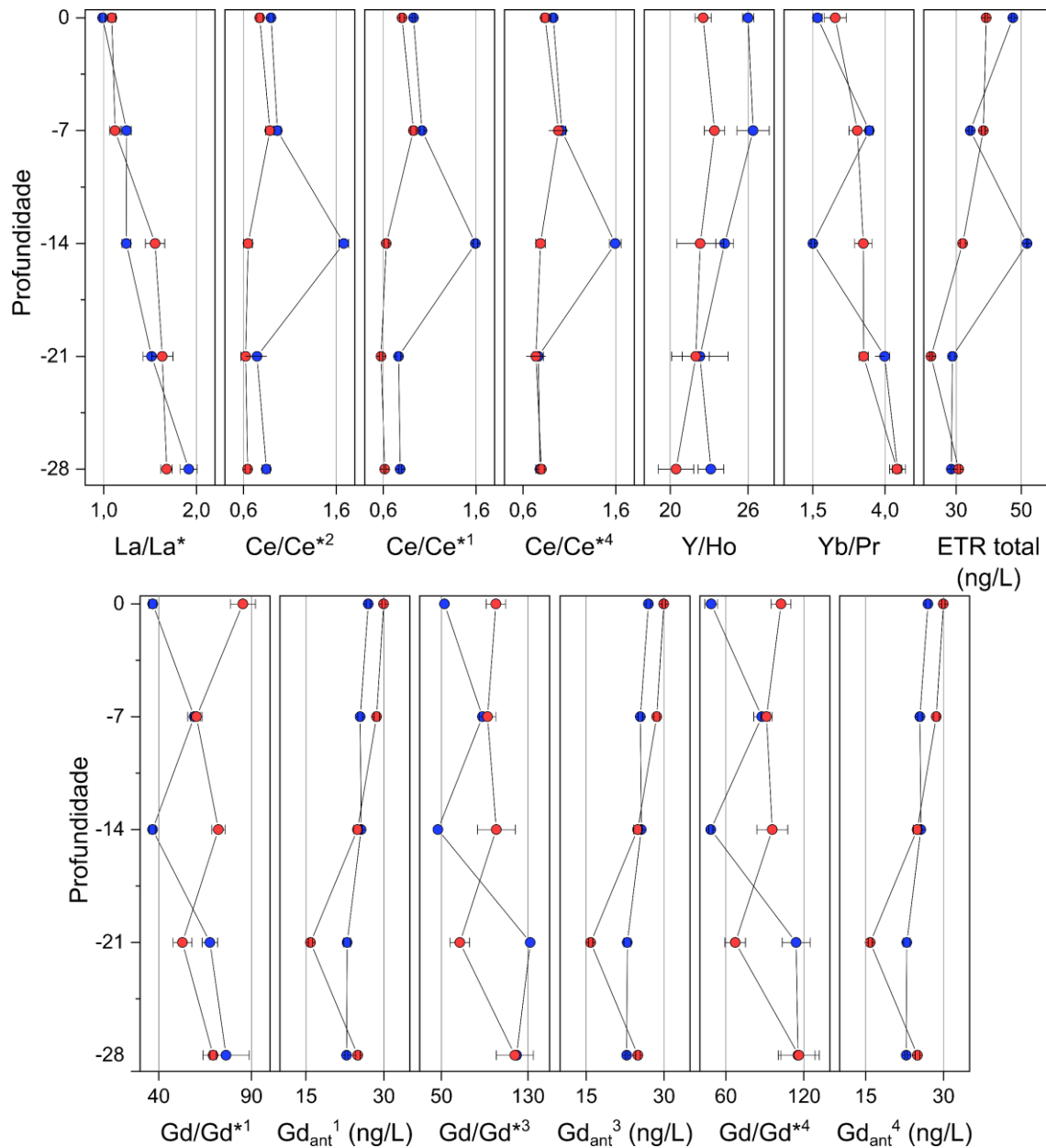


Figura 32. Variação vertical das estimativas de ETR totais, anomalias de La, Ce, Gd, Y/Ho, e enriquecimento de Yb/Pr nas colunas A (em azul) e B (em vermelho) durante o período de estiagem. ¹Kulaksiz e Bau, 2013, ²Bolharet al., 2004, ³Lawrence et al., 2006, ⁴Lawrence e Kamber, 2006

Na superfície, a coluna A apresentou uma concentração de $47,4 \pm 0,4$ ng/L e na coluna B de $38,2 \pm 0,3$ ng/L. Em estudos anteriores, as concentrações de ETR totais na mesma região amostrada foram de 12,5 ng/L em julho de 2013 (Merschel et al, 2015) e 22,9 ng/L em setembro de 2017 (Amorim et al, 2019), ambos os períodos de estiagem. Aos 7 metros de profundidade, a coluna A apresentou uma diminuição de concentração de ETR totais para $34,4 \pm 0,4$ ng/L, enquanto a coluna B apresentou pouca variação, com $38,4 \pm 0,5$ ng/L. Aos 14

metros de profundidade, a coluna A apresentou um aumento anômalo na concentração, com $51,9 \pm 0,2$ ng/L, sendo a coluna B com uma diminuição de $32,0 \pm 0,8$ ng/L. As menores concentrações são observadas a partir dos 21 metros de profundidade, com $28,8 \pm 0,7$ ng/L para a coluna A e $22,2 \pm 0,4$ ng/L na coluna B. No hipolímnio, aos 28 metros de profundidade, a coluna A apresentou concentrações de $28,5 \pm 0,2$ ng/L e na coluna B de $30,8 \pm 0,4$ ng/L.

Em contraste com o período chuvoso, as maiores concentrações de ETR no período seco se concentram no epilímnio. Essa observação ocorre em conjunto com o maior nível de SDT e também pela CE, que são maiores nessa região. Outro fator importante e, que contrasta com outras características dos ETR, é o pH, que parece influenciar nas interações entre a fase particulada e dissolvida. No caso do período seco, em que as maiores concentrações se situam na superfície, o enriquecimento de ETR pesados ocorre devido aos processos oxidativos que levam a formação de coloides inorgânicos, levando a precipitação de óxidos de baixa solubilidade. O enriquecimento de ETR pesados é observado em todas as amostras desse período, embora em menor proporção na superfície da coluna A, com uma razão Y_{bSN}/Pr_{SN} de $1,6 \pm 0,2$. O enriquecimento de ETR pesados aumenta aos 7 metros de profundidade, com valores de Y_{bSN}/Pr_{SN} de $3,5 \pm 0,1$, e é acompanhado por uma diminuição do pH, de $8,05 \pm 0,03$ a $7,69 \pm 0,08$. Aos 14 metros de profundidade ocorre uma diminuição no enriquecimento de ETR pesados, com Y_{bSN}/Pr_{SN} de $1,50 \pm 0,3$ seguido por um aumento do pH, até $8,07 \pm 0,14$. O enriquecimento de ETR pesados se torna novamente pronunciado nas profundidades de 21 e 28 metros, com as razões Y_{bSN}/Pr_{SN} de $4,0 \pm 0,1$ e $4,4 \pm 0,1$, respectivamente. Além disso, nessas regiões o pH diminui de $7,7 \pm 0,2$ e $7,04 \pm 0,05$. Esse padrão também é observado na coluna B, com os maiores enriquecimentos de ETR pesados na superfície e aos 7 metros de profundidade com razões Y_{bSN}/Pr_{SN} de $2,3 \pm 0,4$ (pH = $8,0 \pm 0,1$) e $3,0 \pm 0,3$ (pH = $8,03 \pm 0,06$). Aos 14 e 21 metros de profundidade, o enriquecimento de ETR pesados aumentou para $3,2 \pm 0,3$ e $3,2 \pm 0,1$, respectivamente, seguido pela diminuição contínua do pH para $7,8 \pm 0,1$ e $6,9 \pm 0,3$. Porém, para os 28 metros de profundidade, essa razão aumentou para $4,4 \pm 0,1$ e o pH subiu para $7,1 \pm 0,1$.

As maiores razões Y_{bSN}/Pr_{SN} são observados em amostras com as menores concentrações de ETR totais. Isso sugere que processos de adsorção

de ETR ocorrem nesses coloides, diminuindo a concentração na fração dissolvida. Além disso, o pH aparentemente desempenha um fator importante na adsorção, pois as maiores concentrações de ETR dissolvidos e as menores razões Yb_{SN}/Pr_{SN} são observados nas regiões de maiores pH. O pH atua como um fator de controle para sítios adsorptivos de partículas em suspensão, não apenas para os ETR, mas também para outros metais (Censi et al., 2018)

Por se tratar de condições oxi-redutivas, as razões de Ce/Ce^* obtidas demonstram com clareza a atuação desses processos, como demonstrado pela Figura 32. No período seco, as anomalias de Ce apresentaram uma variação, principalmente em relação à coluna A, onde na superfície e aos 7 metros de profundidade, apresentou valores de $0,90 \pm 0,02$ e $0,97 \pm 0,04$, respectivamente. Uma anomalia positiva de Ce é registrada aos 14 metros de profundidade, com $1,68 \pm 0,05$. As condições oxidativas e o pH são os principais fatores que explicam essa anomalia, uma vez que são semelhantes a condições da superfície que levam a redissolução de possíveis coloides inorgânicos, liberando um excesso de Ce para a fração dissolvida. Nas profundidades de 21 e 28 metros, é observado com maior intensidade a anomalia negativa de Ce, com valores de $0,75 \pm 0,05$ e $0,85 \pm 0,04$. Na coluna B, assim como na coluna A, os valores das anomalias negativas de Ce foram maiores, mas permaneceram abaixo de 1,0 para a superfície ($Ce/Ce^* = 0,77 \pm 0,03$) e aos 7 metros de profundidade ($Ce/Ce^* = 0,88 \pm 0,04$). A partir dos 14 metros de profundidade, essas anomalias variaram entre $0,62 \pm 0,05$ e $0,65 \pm 0,04$, valores significativamente menores. Essas observações permitem associar as anomalias negativas de Ce com a presença do OD, identificado até nas regiões mais profundas da coluna de água.

Para corroborar essas observações, um diagrama de Eh x pH foi construído para observar as diferenças decorrentes das condições oxi-redutivas na coluna de água do Lago Paranoá. Os valores de Eh foram obtidos a partir da Equação 25. A Figura 33 apresenta o diagrama de Eh x pH construído.

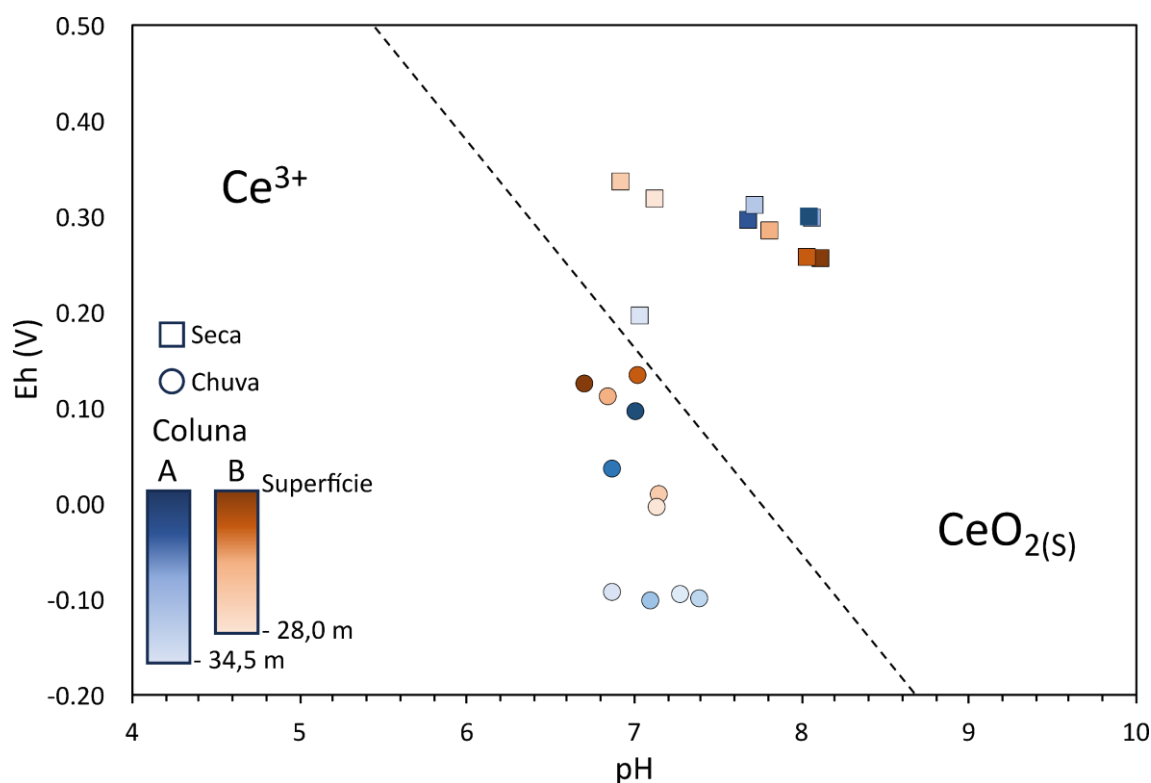


Figura 33. Diagrama de Eh x pH para as diferentes profundidades da coluna de água entre os períodos de chuva e de seca. A linha de delimitação entre os estados de oxidação do Ce foi traçada a partir do gráfico fornecido por Migaszewski e Gałuszka, (2015).

Pelo gráfico da Figura 33, observa-se a distinção das condições de oxirredução para as duas colunas de água. A linha tracejada apresenta os limites em que é favorável a oxidação e redução do Ce (Migaszewski e Gałuszka, 2015). Os resultados justificam a presença maior de anomalias negativas de Ce no período de seca, quando este elemento prevalece como CeO_2 em ambiente oxidante, e de anomalias positivas no período de chuva, onde observou-se um estado redutor ao longo da coluna de água em que o Ce foi encontrado dissolvido na forma de Ce^{3+} .

Na coluna A, a razão Y/Ho diminuiu de maneira sistemática, com $26,0 \pm 0,4$ (Superfície), $26,3 \pm 1,2$ (7 metros), $24,2 \pm 0,7$ (14 metros), $22,3 \pm 2,1$ (21 metros) e $23,1 \pm 1,0$ (28 metros). Na coluna B, a razão Y/Ho apresentou valores de $22,5 \pm 0,6$ (Superfície), $23,4 \pm 0,8$ (7 metros), $22,3 \pm 1,8$ (14 metros), $21,9 \pm 1,0$ (21 metros) e $20,4 \pm 1,3$ (28 metros). As anomalias de Y/Ho acompanham inversamente as anomalias de Ce e, de forma direta, a proporção de SDT. Isso leva a concluir que na oxidação, coloides são formados e são capazes de reter o Y, preferencialmente ao Ho, de forma similar ao Ce.

As anomalias de Gd (Gd/Gd^*), apresentaram um comportamento bastante variado na coluna de água, a princípio seguindo o mesmo padrão que a razão Yb_{SN}/Pr_{SN} . Na coluna A, os menores valores na superfície e aos 14 metros de profundidade foram de $36,7 \pm 2,0$ e $36,6 \pm 1,6$, respectivamente. Já aos 7, 21 e 28 metros de profundidade, as razões Gd/Gd^* foram maiores, com $59,1 \pm 3,5$, $67,5 \pm 4,1$ e $76,3 \pm 12,4$, respectivamente. Na coluna B, não há uma distribuição padrão da anomalia de Gd/Gd^* comparável como no caso da razão Yb_{SN}/Pr_{SN} . Nesse caso, convém para as duas colunas a avaliação das concentrações de Gd_{ant} estimado.

As concentrações de Gd_{ant} foram as maiores já registradas para essa região. Estudos anteriores relataram concentrações de na faixa de 8,8 ng/L (Merschel et al. 2015) e 9,0 ng/L (Amorim et al. 2019). As concentrações obtidas nesse estudo foram, na coluna A, de $26,2 \pm 0,4$ ng/L (Superfície), $25,0 \pm 0,4$ ng/L (7 metros), $24,9 \pm 0,1$ ng/L (14 metros), $22,6 \pm 0,6$ ng/L (21 metros) e $22,5 \pm 0,2$ ng/L (28 metros). O mesmo é observado para a coluna B, com $29,6 \pm 0,3$ ng/L (Superfície), $28,1 \pm 0,5$ ng/L (7 metros), $24,6 \pm 0,7$ ng/L (14 metros), $15,5 \pm 0,4$ ng/L (21 metros) e $24,6 \pm 0,4$ (28 metros). Apesar dos maiores valores observados, essas concentrações não diferem significativamente dos valores observados no período chuvoso. Porém, como essas concentrações apresentaram menores variações ao longo da coluna, possivelmente efeitos de misturas de água são mais pronunciados nessa época do ano.

4.4.4 ETR como traçadores hidrogeológicos de fontes superficiais e subterrâneas na bacia hidrográfica do Distrito Federal, Brasil

Os resultados obtidos para as águas coletadas nos drenos da galeria de passagem, no piezômetro e em seu dreno adjacente (Dreno 6) estão presentes na Tabela 27.

Tabela 27. Parâmetros aquáticos determinados em amostras coletadas nos drenos e no piezômetro (Pz) durante os períodos chuvoso e de estiagem.

Parâmetros	Dreno 1		Dreno 2	Dreno 3		Dreno 4		Dreno 5		Pz		Dreno 6	
	Chuva	Seca	Chuva	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca
pH	5,10± 0,01	6,62± 0,01	6,20± 0,01	6,00± 0,01	6,62± 0,01	6,30± 0,01	6,62± 0,01	5,40± 0,01	6,39± 0,01	4,70± 0,01	6,62± 0,01	4,70± 0,01	6,62± 0,01
CE (µS/cm)	5,5± 0,1	5,2± 0,1	76,1± 0,1	48,9± 0,1	39,0± 0,1	72,6± 0,1	56,8± 0,1	12,5± 0,1	7,6± 0,1	10,4± 0,1	10,2± 0,1	14,8± 0,1	8,6± 0,1
SST (mg/L)	0,06± 0,01	8,74± 0,01	ND	ND	11,42± 0,01	2,80± 0,01	9,63± 0,01	ND	9,46± 0,01	ND	9,23± 0,01	ND	10,20± 0,01
SDT (mg/L)	2,1± 0,1	1,9± 0,1	35,9± 0,1	22,9± 0,1	18,1± 0,1	34,3± 0,1	26,7± 0,1	5,5± 0,1	3,0± 0,1	4,5± 0,1	4,4± 0,1	6,6± 0,1	3,6± 0,1
CID (mg/L)	8,4± 0,1	13,50± 0,01	11,83± 0,02	11,0± 0,1	14,12± 0,05	12,09± 0,01	13,90± 0,02	7,62± 0,08	9,6± 0,1	6,217± 0,004	9,1± 0,2	8,19± 0,02	11,87± 0,05
COT (mg/L)	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,10± 0,06	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
NT (mg/L)	0,2612± 0,0001	0,2537± 0,0004	0,20169± 0,00004	1,0513± 0,0001	1,0750± 0,0004	1,265± 0,002	1,460± 0,003	0,23931± 0,00002	0,2376± 0,0005	0,571± 0,003	0,79± 0,01	0,840± 0,002	0,533± 0,001
Alc. (mg/L)	4,56± 0,01	1,85± 0,01	29,3± 0,01	19,4± 0,01	11,41± 0,01	27,2± 0,01	21,2± 0,01	7,3± 0,01	3,26± 0,01	4,04± 0,01	0,76± 0,01	4,71± 0,01	0,11± 0,01
F ⁻ (mg/L)	<LDM	<LDM	0,0630± 0,0001	0,0800± 0,0001	0,06± 0,01	0,0910± 0,0001	0,07000± 0,00007	<LDM	<LDM	#<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Cl ⁻ (mg/L)	0,429± 0,004	0,38± 0,06	0,98± 0,01	3,123± 0,005	3,04± 0,06	4,04± 0,01	4,39± 0,03	0,778± 0,001	0,605± 0,004	0,72± 0,01	1,00± 0,01	1,25± 0,01	0,61± 0,02
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,603± 0,004	0,49± 0,06	0,33± 0,01	0,473± 0,001	0,344± 0,004	0,45± 0,01	0,277± 0,001	0,606± 0,002	0,478± 0,004	2,55± 0,02	3,55± 0,05	3,99± 0,02	2,30± 0,07
PO ₄ ²⁻ (mg/L)	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	0,295± 0,001	0,14± 0,01	1,879± 0,002	0,3320± 0,0003	0,170± 0,001	0,321± 0,002	0,16± 0,02	0,374± 0,002	0,178± 0,001	<LDM	0,1910± 0,0002	0,413± 0,003	<LDM
NH ₄ ⁺ (mg/L)	<LDM	0,17± 0,09	<LDM	0,824± 0,001	1,2± 0,2	1,092± 0,004	1,55± 0,04	<LDM	0,12± 0,01	<LDM	<LDM	<LDM	0,102± 0,002
Na (mg/L)	0,517± 0,007	0,67± 0,01	1,587± 0,003	4,01± 0,04	4,03± 0,01	5,275± 0,003	5,91± 0,03	0,97± 0,02	0,93± 0,01	1,263± 0,002	1,877± 0,007	1,989± 0,003	1,36± 0,02

Parâmetros	Dreno 1		Dreno 2	Dreno 3		Dreno 4		Dreno 5		Pz		Dreno 6	
	Chuva	Seca	Chuva	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca
K (mg/L)	<LDM	0,36± 0,04	3,50± 0,01	0,68± 0,02	1,00± 0,02	0,68± 0,01	1,24± 0,02	0,09± 0,03	0,37± 0,01	0,15± 0,03	0,31± 0,01	0,09± 0,03	0,23± 0,02
Sr (mg/L)	<LDM	<LDM	0,065± 0,001	0,01804± 0,00004	0,01364± 0,00004	0,03307± 0,00004	0,02945± 0,00009	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Mg (mg/L)	0,194± 0,001	0,202± 0,003	0,916± 0,001	0,516± 0,002	0,470± 0,001	0,809± 0,001	0,758± 0,004	0,300± 0,003	0,273± 0,002	0,046± 0,001	0,091± 0,002	0,115± 0,001	0,050± 0,003
Ca (mg/L)	0,194± 0,003	0,23± 0,02	15,29± 0,01	3,1± 0,1	2,12± 0,01	7,99± 0,02	7,02± 0,02	1,47± 0,04	0,96± 0,01	0,01± 0,01	0,52± 0,02	0,7243± 0,0005	0,05± 0,02
Ba (mg/L)	<LDM	0,0990± 0,0004	<LDM	<LDM	1,61± 0,01	<LDM	2,02± 0,01	<LDM	0,1092± 0,0004	<LDM	0,0104± 0,0001	<LDM	<LDM
Mn (mg/L)	0,1005± 0,0002	0,0926± 0,0001	<LDM	4,34± 0,01	4,06± 0,01	3,65± 0,01	3,843± 0,007	0,0492± 0,0006	0,0390± 0,0001	<LDM	0,00562± 0,00002	<LDM	0,00134± 0,00004
Fe (mg/L)	0,103± 0,001	0,088± 0,001	<LDM	2,82± 0,02	3,05± 0,02	3,91± 0,01	2,30± 0,01	0,04± 0,03	0,0061± 0,0007	<LDM	0,0028± 0,0008	<LDM	0,01± 0,01
Si (mg/L)	4,95± 0,01	4,83± 0,01	3,27± 0,01	4,01± 0,03	3,95± 0,02	3,56± 0,01	3,28± 0,01	4,36± 0,01	4,49± 0,01	5,05± 0,01	4,79± 0,02	4,848± 0,004	4,99± 0,01
Al (mg/L)	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
P (mg/L)	0,022± 0,002	0,01± 0,02	0,02± 0,01	0,01± 0,00	<LDM	0,011± 0,004	<LDM	0,019± 0,003	<LDM	0,017± 0,002	0,0011± 0,0042	0,024± 0,003	<LDM
Pb (mg/L)	<LDM	0,009± 0,002	<LDM	<LDM	0,009± 0,002	<LDM	0,011± 0,001	<LDM	0,0099± 0,0006	<LDM	0,010± 0,002	<LDM	0,0106± 0,0005

NA: Não analisado.

<LDM: Não detectado

Devido à estiagem, as águas do Dreno 2 não foram amostradas pois o mesmo se encontrava seco o que reforça que esse é abastecido por águas de fontes superficiais. Por esse motivo, seus dados não estão presentes na Tabela 27.

Com os dados dos parâmetros físico-químicos da Tabela 27, foi possível observar uma relação entre os drenos 2, 3 e 4 com valores maiores de pH, CE, Alc. e SDT, em relação aos drenos 1, 5, 6 e Pz. As águas tanto dos drenos quanto do piezômetro, apresentaram valores distintos daqueles das águas do lago e de outras águas de rios associados ao Lago Paranoá. Isso pode estar relacionado com as interações que essas águas possuem com o sistema de drenagem do solo, tubulação e os tipos de areia utilizados para conduzir a água pela galeria de passagem.

Na Tabela 27, o CID e NT estão presentes em todos os períodos de amostragem. As concentrações de CID variaram entre $6,217 \pm 0,004$ mg/L e $9,1 \pm 0,2$ mg/L no Pz, nos períodos de chuva e seca, respectivamente. Os maiores valores foram observados para o Dreno 3, com $11,0 \pm 0,1$ mg/L e $14,12 \pm 0,05$ mg/L nos períodos de chuva e seca, respectivamente. Concentrações maiores de CID, foram observadas no período de estiagem, em relação ao período chuvoso para todos os drenos. Esses fenômenos podem estar associados aos menores valores de pH, diminuindo a presença de CID. O NT não apresentou variações significativas entre os dois períodos de amostragem nos drenos amostrados. O Dreno 4 foi o único que apresentou resultado para o COT, com $0,10 \pm 0,06$ no período chuvoso.

Ainda na Tabela 27, os resultados de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Ti, V, Zn e Zr foram omitidos por se encontrarem abaixo do LDM. O F^- foi quantificado exclusivamente nos drenos 2, 3 e 4 nos dois períodos amostrados, com valores entre $0,06 \pm 0,01$ mg/L e $0,0910 \pm 0,0001$ mg/L (com exceção do dreno 2 no período seco). A presença de F^- nos drenos 2, 3 e 4 reforçam a origem antropogênica dessa substância umas vezes que as características físico-químicas desses drenos são próximas com as águas do Lago Paranoá. Outras substâncias como SO_4^{2-} , Sr, K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} ocorrem nos demais drenos e no Pz, mas com uma maior expressividade no Dreno 2 em sua única amostragem no período chuvoso, com valores de $1,879 \pm 0,002$ mg/L, $0,065 \pm 0,001$ mg/L, $3,5 \pm 0,1$ mg/L, $0,916 \pm 0,001$ mg/L e $15,29 \pm 0,01$ mg/L, respectivamente. Esses

elementos são associados ao intemperismo de minerais carbonáticos, com possível origem em águas superficiais (Chen et al., 2024; Jiyun Kim et al., 2025). Em contraste, os drenos 3 e 4 possuem as maiores concentrações de Cl^- , Na, NH_4^+ , Mn e Fe. A origem do Na e Cl^- pode estar associada à geologia local, uma vez que estão presentes em todas as amostras, porém o NH_4^+ , Mn, Fe estão associados a processos redutores cujas fontes podem ser as águas do hipolímnio do lago ou devido a efeitos do sistema de encanamento que conduz água até os dutos de drenagem. O NO_3^- foi detectado em todas as amostras, mas em concentrações maiores no piezômetro (com $3,55 \pm 0,05$ mg/L, no período de seca) e o Dreno 6 (com $3,99 \pm 0,02$ mg/L, no período chuvoso). A presença de NO_3^- pode estar associada à percolação dessa substância no solo, sendo originário de atividade biológica por bactérias fixadoras de nitrogênio.

Para a classificação do tipo do corpo de água e a identificação de possíveis efeitos de mistura entre as águas subterrâneas e superficiais os dados são apresentados na forma do diagrama de Piper na Figura 34.

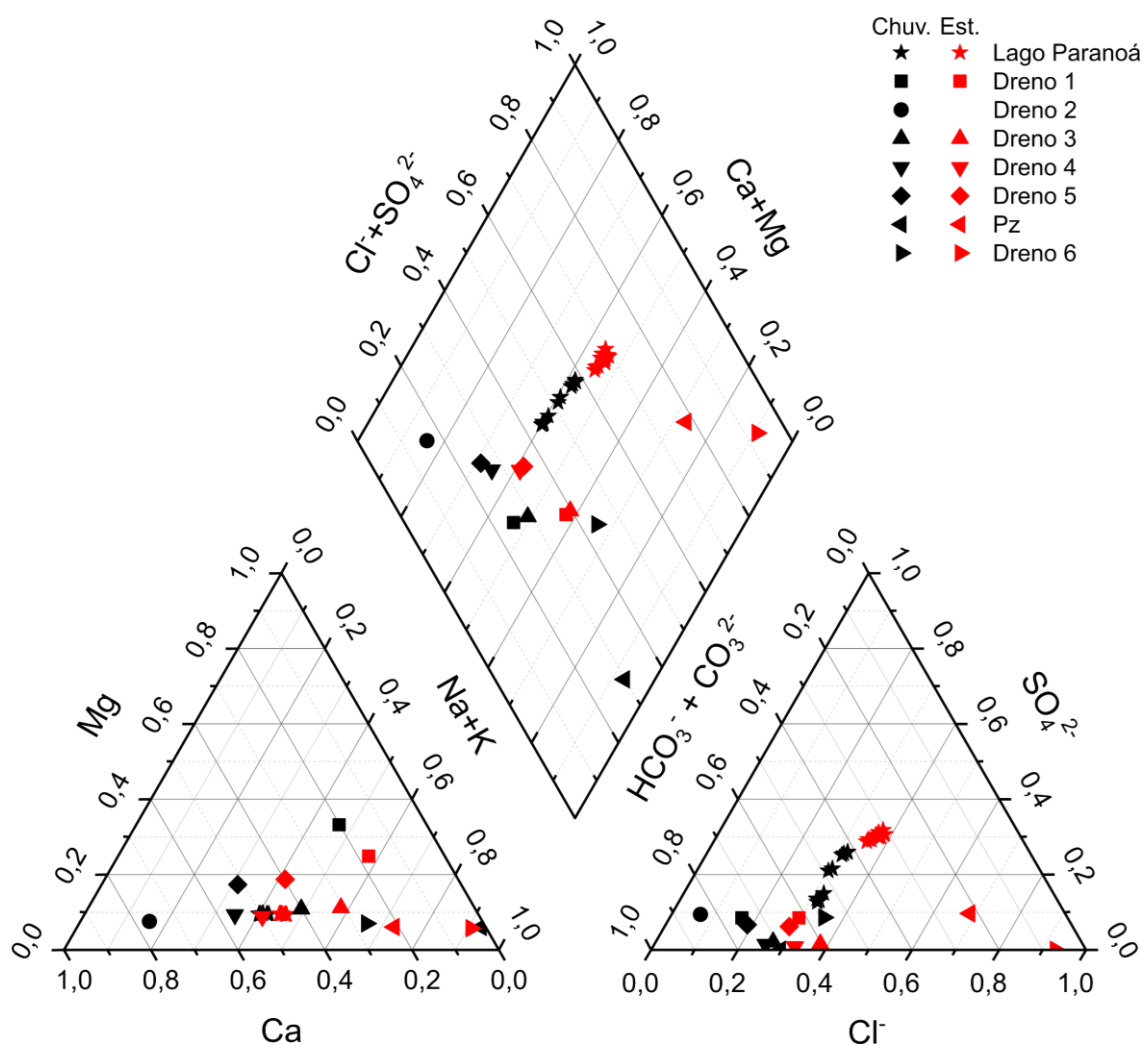


Figura 34. Diagrama de Piper construído com parâmetros aquáticos obtidos nas amostras de águas subterrânea, dos drenos e superficial (Lago Paranoá) analisadas nos períodos chuvoso (em preto) e de estiagem (em vermelho) para o ano de 2022.

Pelo diagrama de Piper é possível classificar as águas do Lago Paranoá como cálcicas sulfatadas/cloradas no período de estiagem, variando para águas carbonáticas de cálcio no período chuvoso. Essa mistura de íons também é observada para as águas dos Dreno 1 e 3. As águas do piezômetro e o Dreno 6 apresentaram predominância de Na + K associadas ao Cl^- e SO_4^{2-} em ambos os períodos coletados. Já as águas dos Drenos 4 e 5 apresentaram características bicarbonatadas cálcicas na chuva e mais sódicas na seca. O Dreno 2 se diferencia dos demais por apresentar as águas ricas em bicarbonato, com característica cálcica, em relação às outras. Diante do exposto, observa-se uma contribuição significativa de íons provenientes da litologia local principalmente nas águas do piezômetro e Dreno 6 ($\text{Na} + \text{K} + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$), enquanto nas demais

localidades observa-se uma mistura de água superficial do Lago Paranoá e subterrânea, marcada principalmente pela ocorrência de águas cálcicas.

As concentrações de ETR foram determinadas para os seis drenos e o piezômetro nos dois períodos amostrados. A Tabela 28 apresenta a concentração dos ETR analisados.

Tabela 28. Concentração (ng/L) de ETR nos drenos e no piezômetro (Pz) amostrados no período de chuva e estiagem.

ETR	Dreno 1		Dreno 2	Dreno 3		Dreno 4		Dreno 5		Pz		Dreno 6	
	Chuva	Seca	Chuva	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca
La	126,6± 0,5	155,4± 4,4	1,9± 0,2	80,6± 1,2	100,4± 1,0	2,2± 0,1	2,5± 0,1	143,9± 1,7	159,7± 2,5	83,2± 1,6	99,7± 1,2	250,2± 7,1	248,5± 3,5
Ce	1615,0± 7,8	2096,4± 66,4	11,0± 1,7	540,9± 6,7	615,2± 5,6	13,9± 0,4	6,4± 0,4	158,7± 2,8	191,6± 2,7	110,2± 1,6	148,3± 1,8	421,1± 12,0	429,7± 5,0
Pr	27,9± 0,1	38,0± 1,2	0,57± 0,07	17,7± 0,2	23,0± 0,3	0,49± 0,03	0,73± 0,03	30,0± 0,3	33,4± 0,6	22,3± 0,3	31,0± 0,4	71,3± 2,1	70,0± 1,0
Nd	107,8± 0,9	149,1± 4,5	1,8± 0,2	82,0± 0,8	107,3± 0,9	2,3± 0,1	2,9± 0,2	110,8± 1,0	122,0± 1,8	98,5± 1,3	140,1± 1,7	288,7± 8,2	277,4± 3,5
Sm	18,7± 0,1	26,9± 0,9	0,36± 0,06	15,5± 0,2	20,4± 0,2	0,59± 0,02	0,69± 0,03	18,1± 0,3	19,9± 0,3	20,5± 0,3	30,8± 0,4	56,0± 1,6	53,4± 0,6
Eu	3,27± 0,02	4,7± 0,1	0,08± 0,02	3,1± 0,1	3,81± 0,05	0,13± 0,04	0,10± 0,01	3,1± 0,1	3,42± 0,07	4,0± 0,1	6,1± 0,1	10,4± 0,3	10,3± 0,1
Gd	30,2± 0,4	40,1± 1,5	0,50± 0,08	20,7± 0,5	26,2± 0,3	3,04± 0,08	3,4± 0,1	15,4± 0,3	17,0± 0,3	23,0± 0,3	32,6± 0,5	47,9± 1,4	55,0± 0,8
Tb	2,07± 0,02	2,7± 0,1	0,029± 0,007	1,71± 0,02	2,23± 0,02	0,062± 0,002	0,067± 0,005	1,52± 0,04	1,69± 0,03	3,04± 0,05	4,3± 0,1	6,4± 0,2	7,1± 0,1
Dy	9,1± 0,1	11,7± 0,4	0,10± 0,02	8,9± 0,2	11,5± 0,1	0,34± 0,02	0,37± 0,02	7,21± 0,08	8,0± 0,1	17,1± 0,3	24,0± 0,3	36,4± 1,0	40,2± 0,5
Y	46,9± 0,4	65,8± 2,0	0,6± 0,1	78,2± 2,0	95,6± 1,0	4,5± 0,1	2,62± 0,09	37,6± 0,4	41,8± 0,6	111,7± 1,6	143,6± 2,0	237,5± 6,8	260,3± 3,5
Ho	1,78± 0,03	2,3± 0,1	0,024± 0,005	1,96± 0,031	2,50± 0,04	0,092± 0,003	0,085± 0,004	1,38± 0,02	1,52± 0,03	3,56± 0,04	4,86± 0,06	7,8± 0,2	8,6± 0,1
Er	4,9± 0,1	6,0± 0,2	0,14± 0,01	5,6± 0,1	7,0± 0,1	0,53± 0,01	0,26± 0,01	3,81± 0,08	4,0± 0,1	9,85± 0,2	13,4± 0,2	22,1± 0,7	24,8± 0,3

ETR	Dreno 1		Dreno 2	Dreno 3		Dreno 4		Dreno 5		Pz		Dreno 6	
	Chuva	Seca	Chuva	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca
Tm	0,67± 0,01	0,82± 0,02	0,013± 0,001	0,78± 0,02	0,98± 0,01	0,066± 0,004	0,041± 0,002	0,54± 0,01	0,57± 0,01	1,40± 0,02	1,92± 0,02	3,2± 0,1	3,53± 0,03
Yb	3,6± 0,1	4,4± 0,1	0,05± 0,01	4,2± 0,1	5,3± 0,1	0,32± 0,04	0,26± 0,01	2,97± 0,06	3,23± 0,06	7,9± 0,1	10,8± 0,2	18,7± 0,7	19,8± 0,2
Lu	0,56± 0,01	0,66± 0,02	0,007± 0,003	0,65± 0,02	0,83± 0,01	0,067± 0,006	0,47± 0,001	0,45± 0,01	0,49± 0,01	1,14± 0,02	1,53± 0,02	2,7± 0,1	2,92± 0,04
Total	1999± 8	2605± 67	17,1± 1,7	862,9± 6,8	1022± 6	28,7± 0,4	20,4± 0,4	593,5± 3,6	608,3± 4,2	517,6± 3,2	693,2± 3,5	1480± 18	1512± 8

Pelos dados da Tabela 28, o Dreno 1 apresentou a maior concentração de ETR tanto no período de chuva, com 1999 ± 8 ng/L, quanto no período de seca 2605 ± 67 ng/L. Em contraste, as menores concentrações foram registradas para o Dreno 2, com $17,1 \pm 1,7$ ng/L. Ademais, nas águas dos drenos analisados, observou-se que o Ce foi o ETR mais abundante, variando da concentração total de ETR, de 81% para o Dreno 1 nos períodos de chuva e seca, para 28% e 29% do Dreno 6 nos períodos de chuva e seca, respectivamente.

Para corrigir as variações de Oddo-Harkins, as concentrações de ETR nas águas dos drenos e no piezômetro foram normalizadas pelo *PAAS* e estão disponíveis na Figura 35.

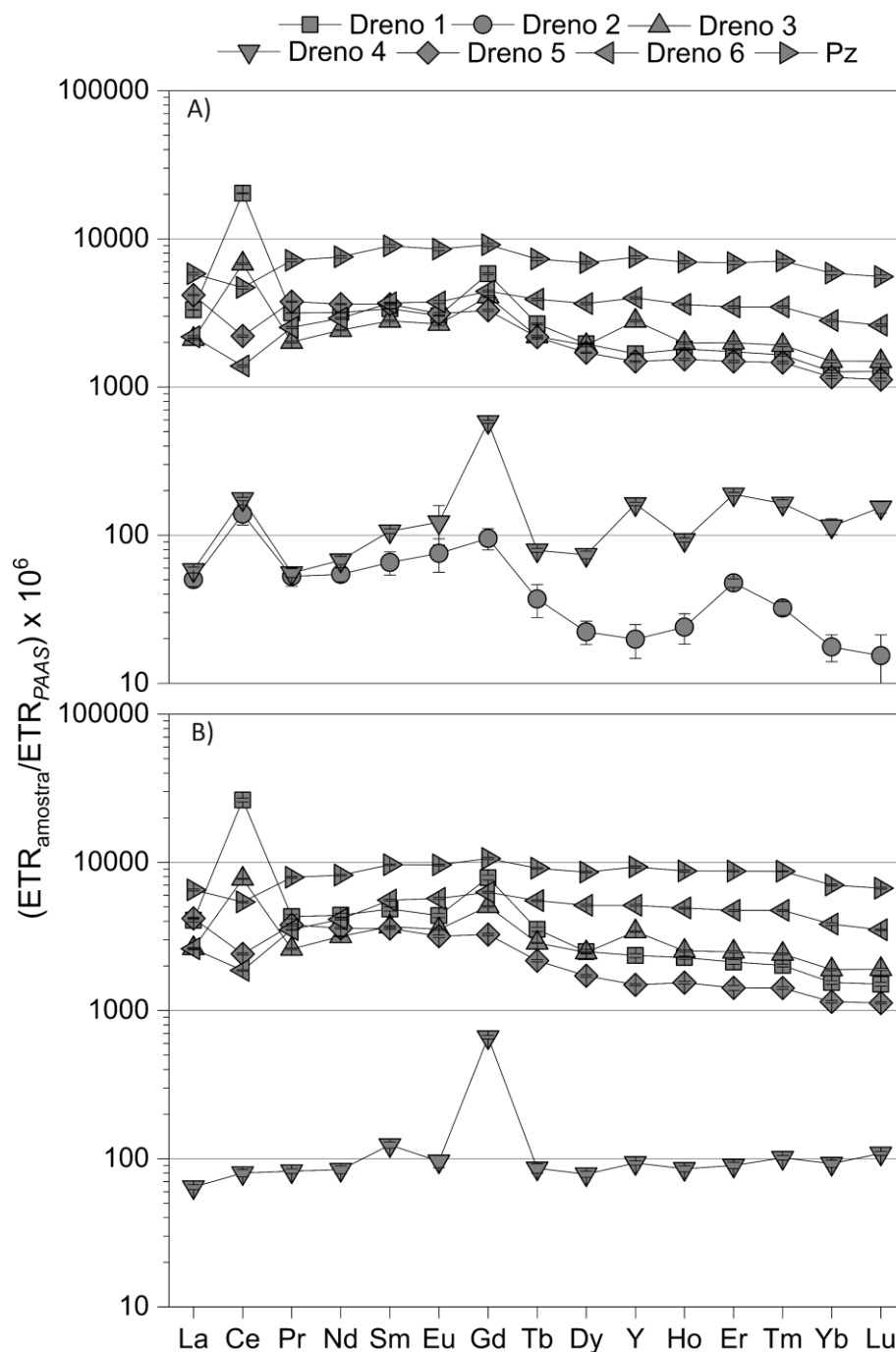


Figura 35. Perfis de ETR normalizados pelo PAAS das águas dos drenos e do piezômetro analisados nos períodos de A) chuva e B) estiagem.

Um perfil de ETR caracterizado por enriquecimento de ETR médios e anomalia negativa de Ce foi observado nas águas do piezômetro e Dreno 6 (Figura 35) indicando uma fonte de água subterrânea, conforme observado no diagrama de Piper. Além disso, esse perfil é o que mais se aproximou ao observado para a amostra do Dreno 5, com exceção do enriquecimento de ETR leves, sugerindo um aporte de água subterrânea do piezômetro para as águas

do Dreno 5. Nos drenos 1 e 3, concentrações elevadas de ETR foram registradas, semelhantes às observadas no Dreno 6 e no piezômetro, porém se diferenciando em relação ao enriquecimento de ETR leves e uma anomalia positiva de Ce e Gd em ambos os períodos amostrados. Isso sugere que as águas de ambos os drenos (1 e 3) apresentam uma mistura entre as águas do Lago Paranoá e subterrânea do piezômetro. Na amostra do Dreno 3 também foi observada uma anomalia de Y.

Nos drenos 2 e 4 foram registradas menores concentrações de ETR, com anomalias positivas de Ce no período chuvoso, o que não foi observado para o período de estiagem. Enriquecimentos de ETR pesados foram observados para as amostras do Dreno 4 no período chuvoso, enquanto de ETR leves para as águas do Dreno 2. As amostras do Dreno 4 ainda apresentaram anomalias positivas de Gd, em ambos os períodos, confirmando a influência das águas da barragem neste dreno. Adicionalmente, foi observada uma anomalia de Y no período chuvoso. Essa anomalia não foi registrada na amostra do período seco, apesar da presença de Fe e Mn dissolvidos. Para os drenos 2 e 4, no período chuvoso, também foi observada anomalia de Er e Tm. No caso do Tm, pode ser uma influência do Er na estimativa de sua concentração, uma vez que o Tm é usado como padrão sub-rogado para o cálculo de ETR.

Com o intuito de diferenciar os tipos de água observados na galeria de passagem, uma PCA foi realizada para observar as correlações entre os dados apresentados das amostragens realizadas na galeria de passagem da barragem e na coluna de água do Lago Paranoá. Para essa PCA foram utilizados os dados das Tabelas 24 e 27, com exceção dos dados de oxigênio dissolvido, que não foram obtidos para as amostras coletadas na galeria de passagem. Além disso, os ETR totais das Tabelas 25, 26 e 28 também foram utilizados, bem como os dados das Tabelas 31, 32 e 33. Tendo-se em vista os níveis mais elevados de ETR totais nas amostras do dreno em comparação às coletadas no lago, optou-se por normalizar os valores de Gd_{ant} com Nd em todas as amostras. Com isso, buscou-se evitar avaliações tendenciosas, notadamente em situações em que ETR totais elevados estão acompanhados de anomalias pequenas de Gd.

A Figura 36 apresenta o gráfico de *factor loadings* para as componentes principais 1 (PC1) e 2 (PC2), enquanto o gráfico de scores é mostrado na Figura 37 em conjunto com as variáveis.

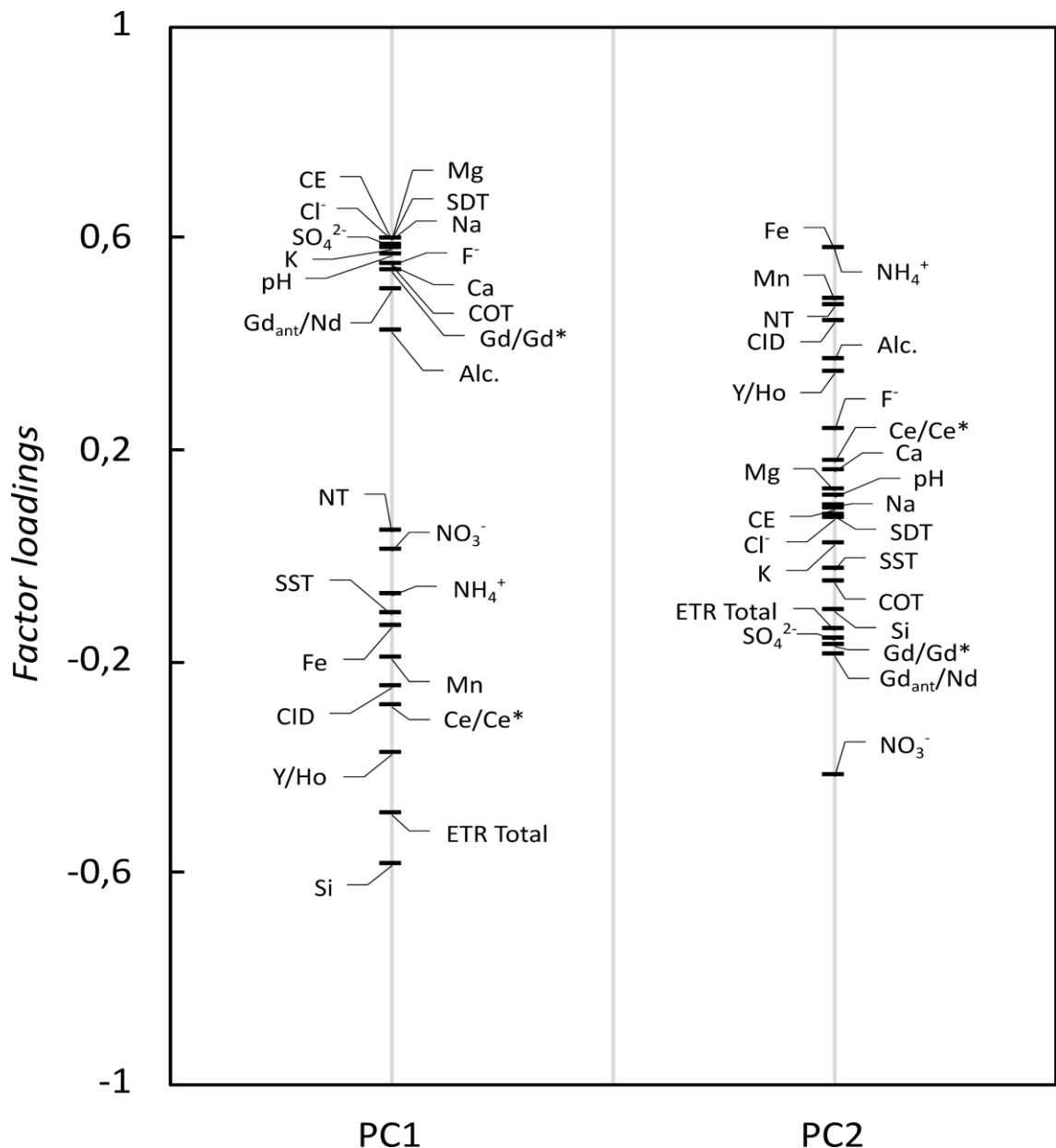


Figura 36. Gráfico de *factor loadings* das componentes principais.

Observa-se que a PC1 apresentou valores positivos para os parâmetros CE, Mg, Cl^- , SDT, Na, SO_4^{2-} , K, pH, F^- , Ca, COT, Gd/Gd*, Gd_{ant}/Nd e Alc. Essas variáveis podem estar relacionadas com a contribuição de águas residuárias. Por outro lado, os ETR totais e a concentração de Si contribuíram para cargas fatoriais negativas na PC1. Isso pode estar relacionado aos processos de intemperismo que elevam a concentração de Si e ETR, notadamente nas águas dos drenos 1, 5, 6 e Pz influenciadas por águas subterrâneas, como pode ser observado pela distribuição destas amostras na Figura 37. Nesta Figura, a PC1

explicou 55,24% da variância dos dados e a PC2 20,92%. O gráfico de scores evidenciou também uma clara separação entre as águas oriundas dos drenos, do lado esquerdo; e do Lago Paranoá, do lado direito, mais impactadas por atividades antrópicas. Esta diferença indica que ETR totais são importantes tanto nas características das águas subterrâneas, quanto como traçadores de águas subterrâneas e superficiais. Ao mesmo tempo, uma carga fatorial positiva para Gd/Gd* na PC1 corrobora a importância do estudo de anomalias de Gd para avaliação de águas superficiais impactadas antropicamente.

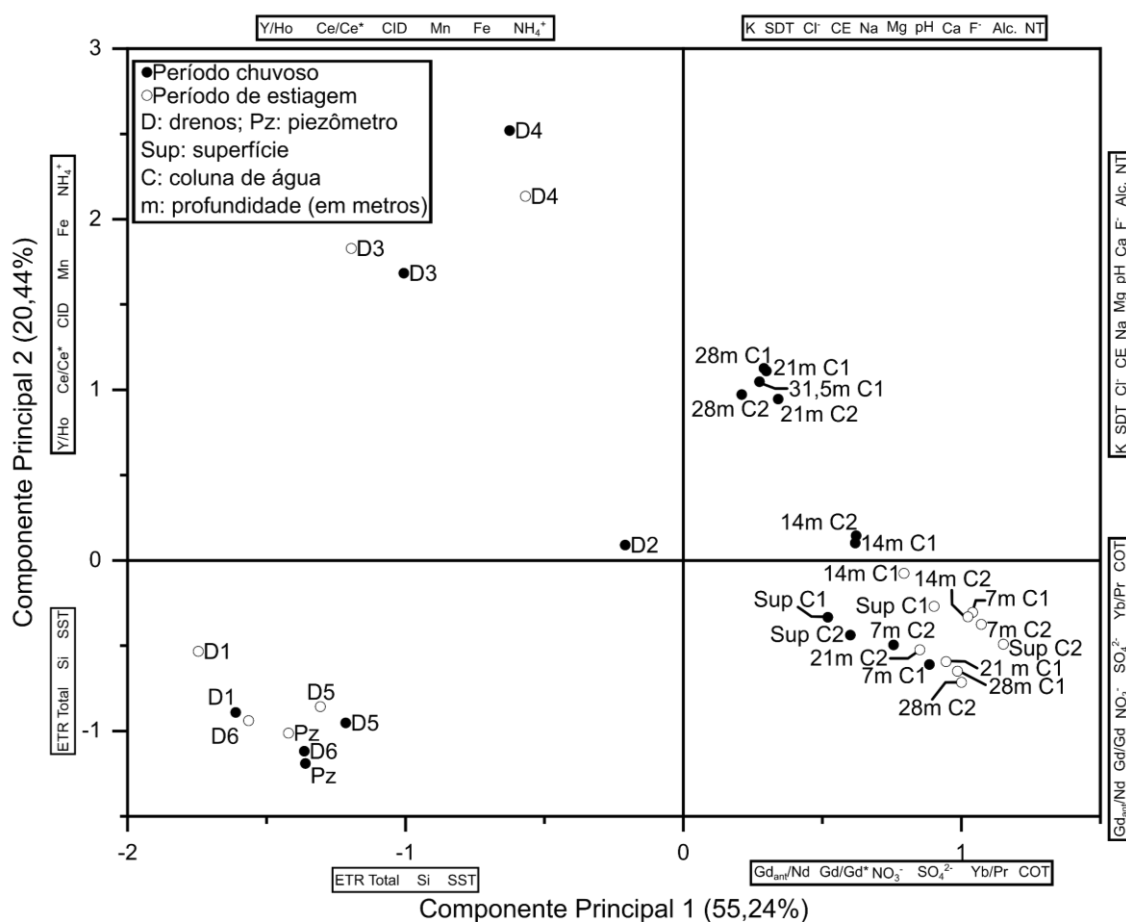


Figura 37. Gráfico de *scores* para as duas componentes principais analisadas. *Loadings* estão indicados pelos acrônimos nas caixas.

Na Figura 36, variáveis como Fe, NH₄⁺, Mn e NT apresentaram cargas fatoriais positivas para a PC2, sugerindo a influência de condições redutoras promovidas por respiração anaeróbica. De fato, na Figura 37, amostras coletadas em regiões mais profundas no lago (21 a 31,5 m) no período chuvoso foram aquelas mais relacionadas a estas variáveis. Em contraposição, uma

carga fatorial de NO_3^- relevante e negativa é observada para a PC2 na Figura 36, indicando condições oxidativas associadas às amostras da superfície do lago no período chuvoso e também em amostras mais profundas coletadas durante a estiagem (Figura 37). Conclui-se, portanto que a PC2 foi eficiente para separar os processos biogeoquímicos que ocorrem no ambiente aquático.

As amostras dos Drenos 4 e 3, de ambos os períodos estudados, parecem estar mais agrupadas. Estas foram, ao mesmo tempo, influenciadas por níveis mais elevados de ETR totais e Si (carga fatorial negativa em PC1) e por condições mais redutoras (carga fatorial positiva em PC2). As amostras do Dreno 4 parecem sofrer mais influência das condições observadas no Lago Paranoá, já que aparece mais deslocado à direita, em direção às amostras do lago. De fato, nestas amostras, os níveis de $\text{Gd}_{\text{ant}}/\text{Nd}$ e Gd/Gd^* foram mais elevados em comparação às amostras do Dreno 3. Parâmetros como Mn, Fe e NH_4^+ sugerem que as águas de ambos os drenos são afetadas por processos redutores originados no Lago Paranoá ou, ainda, pela presença de algum sistema de encanamento que conduz as águas do lago até os drenos. Entretanto, esta hipótese ainda carece de comprovação.

O distanciamento entre a amostra do Dreno 2 e as demais amostras coletadas (Figura 37) pode sugerir influência tanto do lago quanto das águas subterrâneas. Alternativamente, a influência majoritária de uma terceira fonte pode ser levantada. Neste caso, devido à ausência de vazão neste dreno durante o período de estiagem, impossibilitando a própria amostragem, sugere-se um maior influxo de águas pluviais. Ademais, devido à maior proximidade desta amostra com aquelas do Lago Paranoá e à presença de uma pequena anomalia positiva de Gd (Figura 35), acredita-se que há também alguma influência das águas do lago.

4.5 CONCLUSÕES

Análises geoquímicas de águas do Lago Paranoá e de Drenos próximos contribuíram para um maior entendimento dos processos que governam a distribuição de ETR na região. Observou-se anomalia positiva de Gd, resultante do Gd_{ant} na região do Deck Norte, e de Ce neste ambiente. Pela magnitude das

anomalias, é possível inferir a influência de águas residuárias advindas da ETE Norte.

Nas colunas de água da região da Barragem, os perfis dos ETR e de outros parâmetros aquáticos permitiram avaliar a influência de processos de redução e oxidação que controlam sua distribuição no ambiente aquático. No período chuvoso, maiores concentrações de Gd, Gd_{ant} e de anomalias de Gd foram registradas à 7 m de profundidade ainda na zona fótica. Entretanto, a partir de 7 m, os níveis de concentração apresentaram menor variabilidade quando comparado aos valores observados na superfície, um efeito da prevalência de metabolismo celular. Por outro lado, maiores valores de ETR totais foram registrados a partir de 21 m, o que pode estar relacionado a condições redutoras, onde óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, aceptores de elétrons em reações de metabolização celular, serão menos prevalentes e, conseqüentemente, ETR estarão mais solúveis. Outra hipótese é que esses ETR também seriam provenientes de processos de dessorção em partículas de sedimentos. Em oposição ao período chuvoso, durante a estiagem, observaram-se valores de ETR totais maiores na superfície e menores na coluna de água, exceto para o La. Além disso, foi possível observar pouca variação nos níveis de Ce, Gd, Ca, Mg, Fe, Mn em profundidades maiores que 14 m.

O uso dos ETR como traçadores de fontes de água demonstrou-se uma abordagem eficiente, como evidenciado para identificar as características de águas da galeria de passagem da Barragem do Lago Paranoá. O Gd_{ant} se mostrou um traçador chave para a identificação das águas do Dreno 4, sob maior influência do Lago. As águas dos outros drenos também foram identificadas, embora seja necessário um maior entendimento quanto a presença de anomalia positiva de Ce nos Drenos 1 e 3.

Quanto aos níveis de ETR total, a análise de componentes principais revelou que águas que passam pelos Drenos 1, 5 e 6, além do piezômetro, recebem aporte de águas subterrâneas. No Dreno 4, foi observada a anomalia positiva de Gd, reforçando a sua proveniência do Lago Paranoá, que parece também exercer algum nível de influência nas amostras do Dreno 3. As águas do Dreno 2 foram majoritariamente influenciadas pelo regime de chuvas.

Todos os achados corroboram a importância do uso de ETR como indicadores de processos biogeoquímicos em águas naturais, superficiais e subterrâneas.

CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES GERAIS

Esse trabalho teve como objetivo investigar o potencial dos ETR como traçadores de processos geológicos e ambientais, em rochas carbonáticas e em águas naturais respectivamente. Essas matrizes, embora diferentes em termos de propriedades e composição, possuem um vínculo em sua natureza uma vez que os carbonatos são formados em ambientes aquáticos, conservando em seus elementos-traço as condições do meio que levaram à sua deposição. Logo, a constatação de diferentes processos ambientais pode ser observada pela distribuição dos ETR presentes nessas amostras.

A análise de rochas carbonáticas pressupõe uma avaliação crítica do método analítico aplicado, sendo explorados não só os parâmetros de figuras de mérito, como acurácia, exatidão e detectabilidade, mas também as características da matriz e das etapas de preparação química. Diante dessas considerações, é possível fornecer um panorama confiável para determinação de ETR em carbonatos de diferentes contextos geológicos, contribuindo para interpretações geoquímicas mais robustas e metodologicamente fundamentadas.

Em águas naturais, a distribuição e dinâmica dos ETR em sistemas aquáticos são mediadas por mecanismos de transporte, transformação e interações entre matéria orgânica e inorgânica, que são refletidos em seus perfis normalizados. A comprovação desse vínculo é um fator chave que reforça a aplicabilidade dos ETR como traçadores geoquímicos, tanto em ambientes impactados por atividades antrópicas quanto no comportamento de sistemas hidrogeológicos.

Tendo em vista as vertentes de pesquisa exploradas neste trabalho, conclui-se que os objetivos propostos foram satisfatoriamente alcançados.

5.2 PERSPECTIVAS

Como propostas futuras, os métodos analíticos HF/HClO₄ e DTC-HAc desenvolvidos neste trabalho podem ser aplicados a diversas matrizes carbonáticas com a finalidade de compreender melhor os processos envolvidos na formação dessas rochas. Não se exclui a possibilidade de ampliar ensaios de abertura de amostra, utilizando diferentes combinações de ácidos e diferentes condições de digestão e/ou extração, com o objetivo de otimizar e até mesmo, avaliar a origem de possíveis fontes de erro analítico, como no caso do método EPC-HAc. Somado a essas sugestões, faz-se necessária a otimização de métodos de separação em colunas cromatográficas que visem à remoção de outros possíveis elementos majoritários da matriz (não apenas o Ca e o Mg), ao mesmo tempo que forneçam a acurácia exigida para a determinação dos ETR.

No que se refere às análises de água natural, os avanços obtidos no entendimento do comportamento dos ETR incentivam a busca de ambientes com diferentes condições biogeoquímicas a fim de ampliar o escopo dos possíveis efeitos que alterem o comportamento dos ETR no ambiente aquático. Esse comportamento pode ser relacionado a alterações antrópicas, à mistura e circulação de águas, ou à origem de possíveis fontes.

5.3 PONTOS FORTES E LIMITAÇÕES

O trabalho apresentou uma abordagem metodológica inovadora ao comparar os diferentes métodos de digestão e suas implicações em amostras

de carbonato com distintas características, propondo ainda a superação de dificuldades analíticas ao fornecer opções adicionais no preparo de amostras, que contribuem na acurácia dos resultados. Entretanto, essas etapas podem ser laboriosas e em alguns casos podem ser substituídas por aparatos instrumentais acoplados ao ICP-MS, como no caso de uso de câmaras de colisão ou sistemas de dessolvatação para evitar a formação de interferentes. Além disso, não é conclusiva a compreensão sobre como diferentes fases do carbonato pode afetar a distribuição dos ETR nessas amostras, sendo este um aspecto sugerido para pesquisas futuras.

O trabalho também explorou, pela primeira vez, a dinâmica dos ETR na coluna de água de um lago artificial, e a constante influência do aporte de águas residuárias. Nesta investigação, foi demonstrada a influência de processos biogeoquímicos na distribuição dos ETR no campo estudado. Pela primeira vez também foi caracterizado o perfil geoquímico de ETR em águas subterrâneas da região do Distrito Federal. Essa constatação é fundamental para entender a dinâmica entre sistemas de águas superficiais e subterrâneas, com o potencial de se tornar um importante marcador hidrológico, capaz de auxiliar a tomada de decisões de agentes públicos quanto ao manejo e conservação de recursos hídricos. Porém, estudos mais aprofundados podem evidenciar os mecanismos pelos quais as concentrações de Gd_{ant} e outros ETR são reguladas, evidenciando sua participação em processos ecossistêmicos e impactos futuros na sociedade. Para isso, técnicas analíticas hífenadas, como a cromatografia líquida acoplada ao ICP-MS, podem oferecer informações importantes sobre o comportamento dos ligantes aos quais os ETR estão associados, por exemplo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbt-Braun, G., Bornick, H., Brandão, C.C., Cavalcanti, C.B.G., Cavalcanti, C.P., Frimmel, F.H., Majewsky, M., Steiniger, B., Troster, M., E., W., 2014. Water quality of tropical reservoirs in a changing world - the case of Lake Paranoa, Brasilia, Brazil, in: Lorz, C., Makeschin, F., Weiss, H. (Eds.), Integrated Water Resource Management in Brazil. IWA Publishing, pp. 73–95.
- Adebayo, S.B., Cui, M., Hong, T., Akintomide, O., Kelly, R.P., Johannesson, K.H., 2020. Rare earth element cycling and reaction path modeling across the chemocline of the Pettaquamscutt River estuary, Rhode Island. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 284, 21–42.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.06.001>
- Aggarwal, J.K., Shabani, M.B., Palmer, M.R., Ragnarsdottir, K.V., 1996. Determination of the Rare Earth Elements in Aqueous Samples at Sub-ppt Levels by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Flow Injection ICPMS. *Analytical Chemistry* 68, 4418–4423.
<https://doi.org/10.1021/ac9602074>

- Aktar, Z., Toyoda, K., 2024. Hospital Effluent as a New Source of Anthropogenic Lanthanum in the Environment. *Environmental Science & Technology Letters* 11, 598–603. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.4c00166>
- Alexander, B.W., 2008. Trace element analyses in geological materials using low resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS).
- Alvarenga, R.S., Iacopini, D., Kuchle, J., Scherer, C.M.S., Goldberg, K., 2016. Seismic characteristics and distribution of hydrothermal vent complexes in the Cretaceous offshore rift section of the Campos Basin, offshore Brazil. *Marine and Petroleum Geology* 74, 12–25. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.03.030>
- Amorim, A., Fabriz, F., Rousseau, T.C.C., Dutra, P., 2019. Assessing rare-earth elements and anthropogenic gadolinium in water samples from an urban artificial lake and its tributaries in the Brazilian Federal District. *Microchemical Journal* 148, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.04.055>
- Annuniação, D.L.R., Almeida, F.V., Sodr , F.F., 2017. Method development and validation for the determination of polybrominated diphenyl ether congeners in Brazilian aquatic sediments. *Microchemical Journal* 133, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.03.009>
- AOAC, 2016. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, in: *Official Methods of Analysis of AOAC International*.
- Aries, S., Valladon, M., Polv , M., Dupré, B., 2000. A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples. *Geostandards Newsletter* 24, 19–31. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2000.tb00583.x>
- Arrieta, N., Iturregui, A., Martínez-Arkarazo, I., Olazabal, M. ., Murelaga, X., Baceta, J.I., Madariaga, J.M., 2015. A multianalytical X-ray based micro-spectroscopic approach for the analysis of carbonates in beachrock cements. *Analytical Methods* 7, 8865–8876. <https://doi.org/10.1039/c5ay01650a>
- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., Armstrong, F., Hagerman, M., 2010. *Inorganic Chemistry*, 15th ed. W. H. Freeman and Company, New York.

- Balaram, V., 2023. Advances in Analytical Techniques and Applications in Exploration, Mining, Extraction, and Metallurgical Studies of Rare Earth Elements. *Minerals* 13. <https://doi.org/10.3390/min13081031>
- Balaram, V., 2021. Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation of the recent developments. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 35. <https://doi.org/10.1002/rcm.9065>
- Balaram, V., 2020. Current and emerging analytical techniques for geochemical and geochronological studies. *Geological Journal* 2300–2359. <https://doi.org/10.1002/gj.4005>
- Balaram, V., 2019. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers* 10, 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
- Barbosa, J. do S.B., Bellotto, V.R., da Silva, D.B., Lima, T.B., 2019. Nitrogen and phosphorus budget for a deep tropical reservoir of the Brazilian Savannah. *Water (Switzerland)* 11. <https://doi.org/10.3390/w11061205>
- Barrat, J.A., Bayon, G., 2024. Practical guidelines for representing and interpreting rare earth abundances in environmental and biological studies. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141487>
- Barrat, J.A., Bayon, G., Wang, X., Le Goff, S., Rouget, M.L., Gueguen, B., Ben Salem, D., 2020. A new chemical separation procedure for the determination of rare earth elements and yttrium abundances in carbonates by ICP-MS. *Talanta* 219, 121244. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121244>
- Bau, M., 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 123, 323–333. <https://doi.org/10.1007/s004100050159>
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 143, 245–255. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00127-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00127-6)
- Bau, M., Möller, P., 1993. Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in early precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere-hydrosphere-lithosphere system.

- Geochimica et Cosmochimica Acta 57, 2239–2249. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90566-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90566-F)
- Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., Hein, J., Kuhn, T., Usui, A., 2014. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. Chemical Geology 381, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.004>
- Bayon, G., Barrat, J.A., Etoubleau, J., Benoit, M., 2008. Determination of Rare Earth Elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in Geological Samples by ICP-MS after Tm Addition and Alkaline Fusion. Geostandards and Geoanalytical Research 33, 51–62.
- Bayon, G., Barrat, J.A., Etoubleau, J., Benoit, M., Bollinger, C., Révillon, S., 2009. Determination of rare earth elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in geological samples by ICP-MS after Tm addition and alkaline fusion. Geostandards and Geoanalytical Research 33, 51–62. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2008.00880.x>
- Belousova, E.A., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Fisher, N.I., 2006. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type. Contributions to Mineralogy and Petrology 143, 602–622. <https://doi.org/10.1007/s00410-002-0364-7>
- Bolhar, R., Kamber, B.S., Moorbath, S., Fedo, C.M., Whitehouse, M.J., 2004. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. Earth and Planetary Science Letters 222, 43–60. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.016>
- Bozlaker, A., Buzcu-Güven, B., Fraser, M.P., Chellam, S., 2013. Insights into PM10sources in Houston, Texas: Role of petroleum refineries in enriching lanthanoid metals during episodic emission events. Atmospheric Environment 69, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.068>
- Bragin, I. V., Kharitonova, N.A., Chelnokov, G.A., Aseeva, A. V., Chudaev, O. V., 2018. REY geochemistry in groundwater from Paratunka geothermal area (Kamchatka peninsula, Far East of Russia). Environmental Earth Sciences 77, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7571-7>
- Braun, M., Zavanyi, G., Laczovics, A., Berényi, E., Szabó, S., 2018. Can aquatic macrophytes be biofilters for gadolinium based contrasting agents? Water Research 135, 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.074>

- Brünjes, R., Hofmann, T., 2020. Anthropogenic gadolinium in freshwater and drinking water systems. *Water Research* 182, 115966. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115966>
- Byrne, R.H., 2002. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: The influence of pH on concentration ratios. *Geochemical Transactions* 3, 11–16. <https://doi.org/10.1039/b109732f>
- Callen, J.M., Herrmann, A.D., 2019. In situ geochemistry of middle Ordovician dolomites of the upper Mississippi valley. *The Depositional Record* 5, 4–22. <https://doi.org/10.1002/dep2.51>
- Campos, J.E.G., 2004. Hidrogeologia Do Distrito Federal: Bases Para a Gestão Dos Recursos Hídricos Subterrâneos. *Revista brasileira de geociências* 34, 41–48.
- Cánovas, C.R., Basallote, M.D., Macías, F., 2020. Distribution and availability of rare earth elements and trace elements in the estuarine waters of the Ría of Huelva (SW Spain). *Environmental Pollution* 267. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115506>
- Cao, C., Liu, X.M., Bataille, C.P., Liu, C., 2020. What do Ce anomalies in marine carbonates really mean? A perspective from leaching experiments. *Chemical Geology* 532, 119413. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119413>
- Censi, P., Sposito, F., Inguaggiato, C., Zuddas, P., Inguaggiato, S., Venturi, M., 2018. Zr, Hf and REE distribution in river water under different ionic strength conditions. *Science of the Total Environment* 645, 837–853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.081>
- Chapela Lara, M., Buss, H.L., Pett-Ridge, J.C., 2018. The effects of lithology on trace element and REE behavior during tropical weathering. *Chemical Geology* 500, 88–102. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.09.024>
- Chen, X., Han, C., Li, S., Wang, Z., Liu, D., Guan, Q., Zhang, W., 2024. Exploring the Hydrogeochemical Formation and Evolution of the Karst Aquifer System in the Yufu River Based on Hydrochemistry and Isotopes. *Sustainability (Switzerland)* 16. <https://doi.org/10.3390/su16156580>
- Chilingar, G. V., Bissell, H.J., Wolf, K.H., 1967. Diagenesis of Carbonate Rocks, in: *Developments in Sedimentology*. pp. 179–322. [https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(08\)70844-6](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)70844-6)

- Chuan-Chou, S., Chung-Che, W., Yi, L., Jimin, Y., Ching-Chih, C., Doan Dinh, L., Chien-Ju, C., Li, L., Kuo-Yen, W., 2011. Measurements of Natural Carbonate Rare Earth Elements in Femtogram Quantities by Inductive Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*. 83, 6842–6848.
- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. (Eds.), 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed, Water Research. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(82\)90249-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(82)90249-4)
- Cobelo-García, A., Bernárdez, P., Mendoza-Segura, C., González-Ortegón, E., Sánchez-Quiles, D., Sánchez-Leal, R., Tovar-Sánchez, A., 2024. Rare earth elements distribution in the Gulf of Cádiz (SW Spain): geogenic vs. anthropogenic influence. *Frontiers in Marine Science* 11, 1–10. <https://doi.org/10.3389/fmars.2024.1304362>
- Crowe, S.A., O'Neill, A.H., Katsev, S., Hehanussa, P., Haffner, G.D., Sundby, B., Mucci, A., Fowle, D.A., 2008. The biogeochemistry of tropical lakes: A case study from Lake Matano, Indonesia. *Limnology and Oceanography* 53, 319–331. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.1.0319>
- Cuss, C.W., Glover, C.N., Javed, M.B., Nagel, A., Shotyk, W., 2020. Geochemical and biological controls on the ecological relevance of total, dissolved, and colloidal forms of trace elements in large boreal rivers: Review and case studies. *Environmental Reviews* 28, 138–163. <https://doi.org/10.1139/er-2019-0014>
- da Silva, D.B., Bellotto, V.R., Barbosa, J.D.S.B., Lima, T.B., 2021. Spatiotemporal variation on water quality and trophic state of a tropical urban reservoir: A case study of the lake paranoá-DF, Brazil. *Water (Switzerland)* 13. <https://doi.org/10.3390/w13223314>
- De Baar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer, P.G., Bruland, K.W., 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1943–1959. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90089-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90089-4)
- De Baar, H.J.W., Schijf, J., Byrne, R.H., 1991. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 28, 357–373.

- Deng, Y., Ren, J., Guo, Q., Cao, J., Wang, H., Liu, C., 2017. Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific. *Scientific Reports* 7, 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16379-1>
- Dias Batista, B., Medeiros Fonseca, B., 2018. Fitoplâncton da região central do Lago Paranoá (DF): uma abordagem ecológica e sanitária. *Engenharia Sanitária e Ambiental* 23, 229–241. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522018169124>
- Do, C., Deaguero, J., Brearley, A., Trejo, X., Howard, T., Escobar, G.P., Wagner, B., 2020. Gadolinium-Based Contrast Agent Use, Their Safety, and Practice Evolution. *Kidney360* 1, 561–568. <https://doi.org/10.34067/KID.0000272019>
- Dong, H., Chen, J., Li, X., 2016. Delineation of leakage pathways in an earth and rockfill dam using multi-tracer tests. *Engineering Geology* 212, 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2016.08.003>
- Dubinin, A. V., 2004. Geochemistry of rare earth elements in the ocean. *Lithology and Mineral Resources* 39, 289–307. <https://doi.org/10.1023/B:LIMI.0000033816.14825.a2>
- Dulski, P., 2001. Reference Materials for Geochemical Studies: New Analytical Data by ICP-MS and Critical Discussion of Reference Values. *Geostandards Newsletter* 25, 87–125. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00790.x>
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 971–991. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90432-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90432-K)
- Elliot, T., 2014. *Environmental tracers*. Water (Basel). <https://doi.org/10.3390/w6113264>
- Elzinga, E.J., Reeder, R.J.R., Withers, S.H.S., Peale, R.E., Mason, R.A.R., Beck, K.M.K., Hess, W.P.W., 2002. EXAFS study of rare-earth element coordination in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2875–2885. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00888-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00888-8)
- Esteves, F. de A., 1998. *Fundamentos de Limnologia*, 2nd ed. Interciência, Rio de Janeiro.

- Fegley, B.Jr., Ireland, T.R., 1991. Chemistry of the rare earth elements in the solar nebula. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 28, 335–346.
- Fernandes, T. de S., Ludolf, L.N., 2016. Avaliação do comportamento de parâmetros limnológicos de qualidade da água na região mais profunda do Lago Paranoá/DF. *Fórum Latino Americano de Engenharia e Sustentabilidade e Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental* 3, 924–990. <https://doi.org/10.5151/engpro-eneeamb2016-rh-009-4938>
- Ferreira, A.L.R., 2023. A qualidade da água do Lago Paranoá: uma análise temporal e tendência de 1992-2022. Universidade do Porto, Cidade do Porto.
- Fisher, A., Kara, D., 2016. Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies. *Analytical Chimica Acta* 935, 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.05.052>
- Freslon, N., Bayon, G., Birot, D., Bollinger, C., Barrat, J.A., 2011. Determination of rare earth elements and other trace elements (Y, Mn, Co, Cr) in seawater using Tm addition and Mg(OH)₂ co-precipitation. *Talanta* 85, 582–587. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.04.023>
- Frimmel, H.E., 2009. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chemical Geology* 258, 338–353. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.033>
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2013. Trace Elements in River Waters, in: *Treatise on Geochemistry: Second Edition*. pp. 195–235. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00507-6>
- Garbe-Schönberg, C.-D., 1993. Simultaneous Determination of Thirty Seven Trace Elements in Twenty-Eight International Rock Standards by ICP-MS. *Geostandards Newsletter* 17, 81–97.
- Garcia Pinto, F., Escalfoni, R., Saint’Pierre, T.D., 2012. Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review. *Analytical Letters*. <https://doi.org/10.1080/00032719.2012.677778>
- Gioia, S.M.C.L., Pimentel, M.M., 2000. The Sm-Nd isotopic method in the Geochronology Laboratory of the University of Brasília. *Anais da Academia*

- Brasileira de Ciências 72, 218–245. <https://doi.org/10.1590/s0001-37652000000200009>
- Gioia, S.M.C.L., Pimentel, M.M., Tessler, M., Dantas, E.L., Campos, J.E.G., Guimarães, E.M., Maruoka, M.T.S., Nascimento, E.L.C., 2006. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília-central Brazil. *Science of the Total Environment* 356, 125–142. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.02.041>
- Gogos, A., Wielinski, J., Voegelin, A., Kammer, F. von der, Kaegi, R., 2020. Quantification of anthropogenic and geogenic Ce in sewage sludge based on Ce oxidation state and rare earth element patterns. *Water Research X* 9, 100059. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2020.100059>
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 89, 35–47. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90031-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90031-3)
- Gong, Q., Li, F., Lu, C., Wang, H., Tang, H., 2021. Tracing seawater- and terrestrial-sourced REE signatures in detritally contaminated, diagenetically altered carbonate rocks. *Chemical Geology* 570, 120169. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120169>
- Gorbatenko, A.A., Revina, E.I., 2015. A review of instrumental methods for determination of rare earth elements. *Inorganic Materials* 51, 1375–1388. <https://doi.org/10.1134/S0020168515140058>
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1968. *Chemistry of Elements*. Sykepleien.
- Guedes, V.J.C.B., Borges, W.R., da Cunha, L.S., Maciel, S.T.R., 2023. Characterization of an earth dam in Brazil from seismic refraction tomography and multichannel analysis of surface waves. *Journal of Applied Geophysics* 208. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2022.104893>
- Hao, D., Ai, T., Goerner, F., Hu, X., Runge, V.M., Tweedle, M., 2012. MRI contrast agents: Basic chemistry and safety. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*. <https://doi.org/10.1002/jmri.23725>
- Harkins, W.D., 1917. The evolution of the elements and the stability of complex atoms. I. A new periodic system which shows a relation between the abundance of the elements and the structure of the nuclei of atoms. *Journal of the American Chemical Society* 39, 856–879. <https://doi.org/10.1021/ja02250a002>

- Hatje, V., Bruland, K.W., Flegal, A.R., 2016. Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environmental Science & Technology* 50, 4159–4168. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04322>
- Hatje, V., Bruland, K.W., Flegal, A.R., 2014. Determination of rare earth elements after pre-concentration using NOBIAS-chelate PA-1 ® resin: Method development and application in the San Francisco Bay plume. *Marine Chemistry* 160, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.01.006>
- Hatje, V., Lamborg, C.H., Boyle, E.A., 2018. Trace-metal contaminants: Human footprint on the ocean. *Elements* 14, 403–408. <https://doi.org/10.2138/gselements.14.6.403>
- He, M., Huang, L., Zhao, B., Chen, B., Hu, B., 2017. Advanced functional materials in solid phase extraction for ICP-MS determination of trace elements and their species - A review. *Analytica Chimica Acta* 973, 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.03.047>
- Henderson, P., 1996. The Rare Earth Elements: introduction and review., in: Jones, A.P., Wall, F., Williams, T. (Eds.), *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*. Chapman & Hall, Londres, pp. 1–17.
- Henderson, P., 1984. *Rare Earth Element Geochemistry*, 2nd ed. Nova Yorque.
- Hill, I.G., Worden, R.H., Meighan, I.G., 2000. Yttrium: The immobility-mobility transition during basaltic weathering. *Geology* 28, 923–926. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2000\)28<923:YTITDB>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2000)28<923:YTITDB>2.0.CO;2)
- Hoskin, P.W.O., Ireland, T.R., 2000. Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. *Geology* 28, 627–630. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2000\)028<0627:REECOZ>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2000)028<0627:REECOZ>2.3.CO;2)
- Housecroft, C.E., Sharpe, A.G., 2005. *Inorganic Chemistry*, 2nd ed. Pearson Education Limited.
- Hwang, H., Nyamgerel, Y., Lee, J., 2021. Distribution of Rare Earth Elements and Their Applications as Tracers for Groundwater Geochemistry - A Review. *Journal of the Korean earth Science Society* 42, 383–389. <https://doi.org/10.5467/JKESS.2021.42.4.383>
- Imai, Noboru, Terashima, S., Itoh, S., Ando, A., 1996. *Compilation of Analytical Data on Nine GSJ Geochemical Reference Samples: The “Sedimentary*

- Rock Series." *Geostandards Newsletter* 23, 165–216.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1996.tb00184.x>
- Inguaggiato, C., Censi, P., Zuddas, P., D'Alessandro, W., Brusca, L., Pecoraino, G., Bellomo, S., 2016. Zirconium-hafnium and rare earth element signatures discriminating the effect of atmospheric fallout from hydrothermal input in volcanic lake water. *Chemical Geology* 433, 1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.04.002>
- Ilyad, N., S.Ahmad, M., Alkhatib, S.G., Hjouj, M., 2023. Gadolinium contrast agents- challenges and opportunities of a multidisciplinary approach: Literature review. *European Journal of Radiology Open*.
<https://doi.org/10.1016/j.ejro.2023.100503>
- Janicki, R., Mondry, A., Starynowicz, P., 2017. Carboxylates of rare earth elements. *Coordination Chemistry Review* 340, 98–133.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.001>
- Jardim, W.F., 2014. Medição e interpretação de valores do potencial redox (EH) em matrizes ambientais. *Química Nova* 37, 1233–1235.
<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140207>
- Jensen, J., Mackintosh, A.R., 1991. *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitation*. Clarendon Press, Oxford.
- Kawabe, I., Inoue, T., Kitamura, S., 1994. Comparison of REE analyses of GSJ carbonate reference rocks by ICP-AES and INAA: Fission and spectral interferences in INAA determination of REE in geochemical samples with high U/REE ratios. *Geochemical Journal* 28, 19–29.
- Kawabe, I., Toriumi, T., Atsuyuki, O., Miura, N., 1998. Monoisotopic abundances in seawater tetrad effect the origin of seawater. *Geochemical Journal* 32, 213–229.
- Kim, Jiyun, Kim, Jaeyeon, Kaown, D., Joun, W.T., 2025. Natural and anthropogenic factors controlling hydrogeochemical processes in a fractured granite bedrock aquifer, Korea. *Environmental Monitoring and Assessment* 197. <https://doi.org/10.1007/s10661-025-14037-y>
- Kim, J.T., Son, M.H., Lee, D.H., Seong, W.J., Han, S., Chang, Y.S., 2015. Partitioning Behavior of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants among Feto-Maternal Bloods and Tissues. *Environmental Science & Technology* 49, 7411–7422. <https://doi.org/10.1021/es5051309>

- Kim, Jumi, Lim, I., Kim, Jiwoo, Sim, H., Seo, H., Kim, T., 2025. Contrasting Seasonal Behaviors of Dissolved Rare Earth Elements and Anthropogenic Gadolinium in the Estuary Dam System. *Estuaries and Coasts* 48. <https://doi.org/10.1007/s12237-025-01504-5>
- Knappe, A., Möller, P., Dulski, P., Pekdeger, A., 2005. Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Chemie der Erde - Geochemistry* 65, 167–189. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2004.08.004>
- Koeshidayatullah, A., Corlett, H., Stacey, J., Swart, P.K., Boyce, A., Robertson, H., Whitaker, F., Hollis, C., 2020. Evaluating new fault-controlled hydrothermal dolomitization models: Insights from the Cambrian Dolomite, Western Canadian Sedimentary Basin. *Sedimentology* 67, 2945–2973. <https://doi.org/10.1111/sed.12729>
- Kraemer, D., Viehmann, S., Banks, D., Sumoondur, A.D., Koeberl, C., Bau, M., 2019. Regional variations in fluid formation and metal sources in MVT mineralization in the Pennine Orefield, UK: Implications from rare earth element and yttrium distribution, Sr-Nd isotopes and fluid inclusion compositions of hydrothermal vein fluorites. *Ore Geology Reviews* 107, 960–972. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.03.014>
- Kulaksiz, S., Bau, M., 2013. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 362, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.033>
- Kulaksiz, S., Bau, M., 2011. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment International* 37, 973–979. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.02.018>
- Lan, C., Long, X., 2023. Redox-stratified seawater during the GOE: Evidences from rare earth elemental and C-O isotopic compositions of Paleoproterozoic BIF and carbonate rocks from the Taihua Group, North China Craton. *Ore Geology Reviews* 157, 105424. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105424>

- Lawrence, M.G., Greig, A., Collerson, K.D., Kamber, B.S., 2006. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. *Aquatic Geochemistry* 12, 39–72. <https://doi.org/10.1007/s10498-005-4471-8>
- Lawrence, M.G., Kamber, B.S., 2006. The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing-revisited. *Marine Chemistry* 100, 147–161. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.11.007>
- Lawrence, M.G., Ort, C., Keller, J., 2009. Detection of anthropogenic gadolinium in treated wastewater in South East Queensland, Australia. *Water Research* 43, 3534–3540. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.033>
- Lecomte, K.L., Bicalho, C.C., Silva-Filho, E. V., 2016. Geochemical characterization in karst basin tributaries of the San Franciscan depression: The Corrente River, western Bahia, NE-Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 69, 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2016.03.011>
- Lee, J.H., Byrne, R.H., 1992. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1127–1137. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90050-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90050-S)
- Li, F., Webb, G.E., Algeo, T.J., Kershaw, S., Lu, C., Oehlert, A.M., Gong, Q., Pourmand, A., Tan, X., 2019. Modern carbonate ooids preserve ambient aqueous REE signatures. *Chemical Geology* 509, 163–177. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.015>
- Li, J., Qin, H., Yang, T., 2021. Separation of rare earth elements in geological samples with high concentrations of barium using re resin. *Atomic Spectroscopy* 42, 359–364. <https://doi.org/10.46770/AS.2021.098>
- Lima, B.E.M., Tedeschi, L.R., Pestilho, A.L.S., Santos, R.V., Vazquez, J.C., Guzzo, J.V.P., De Ros, L.F., 2020. Deep-burial hydrothermal alteration of the Pre-Salt carbonate reservoirs from northern Campos Basin, offshore Brazil: Evidence from petrography, fluid inclusions, Sr, C and O isotopes. *Marine and Petroleum Geology* 113, 104143. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.104143>
- Ling, H.F., Chen, X., Li, D., Wang, D., Shields-Zhou, G.A., Zhu, M., 2013. Cerium anomaly variations in Ediacaran-earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: Implications for oxygenation of coeval

- shallow seawater. *Precambrian Research* 225, 110–127.
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2011.10.011>
- Liu, X., Byrne, R.H., 1998. Comprehensive investigation of yttrium and rare earth element complexation by carbonate ions using ICP-mass spectrometry. *Journal of Solution Chemistry* 27, 803–815.
<https://doi.org/10.1023/A:1022677119835>
- Liu, X.F., Zhai, S., Wang, X.K., Liu, X., Liu, X.M., 2022. Rare Earth Element Geochemistry of Late Cenozoic Island Carbonates in the South China Sea. *Minerals* 12. <https://doi.org/10.3390/min12050578>
- Liu, Y.G., Miah, M.R.U., Schmitt, R.A., 1988. Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1361–1371. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90207-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90207-4)
- M. McLennan, S., 1994. Rare earth element geochemistry and the tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2025–2033.
- Ma, L., Dang, D.H., Wang, W., Evans, R.D., Wang, W.X., 2019. Rare earth elements in the Pearl River Delta of China: Potential impacts of the REE industry on water, suspended particles and oysters. *Environmental Pollution* 244, 190–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.015>
- Majewsky, M., Cavalcanti, C.B.G., Cavalcanti, C.P., Horn, H., Frimmel, F.H., Abbt-Braun, G., 2014. Estimating the trend of micropollutants in lakes as decision-making support in IWRM: a case study in Lake Paranoá, Brazil. *Environmental Earth Sciences* 72, 4891–4900.
<https://doi.org/10.1007/s12665-014-3458-4>
- Maraschi, F., Speltini, A., Tavani, T., Gulotta, M.G., Dondi, D., Milanese, C., Prato, M., Profumo, A., Sturini, M., 2018. Silica-supported pyrolyzed lignin for solid-phase extraction of rare earth elements from fresh and sea waters followed by ICP-MS detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 410, 7635–7643. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1376-0>
- Maskenskaya, O.M., Drake, H., Mathurin, F.A., Åström, M.E., 2015. The role of carbonate complexes and crystal habit on rare earth element uptake in low-temperature calcite in fractured crystalline rock. *Chemical Geology* 391, 100–110. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.030>

- McLennan, S.M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2, 1–312.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and processes, in: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Eds.), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, Washington, pp. 169–200.
- McLennan, S.M., Taylor, S.R., 1991. Sedimentary Rocks and Crustal Evolution: Tectonic Setting and Secular Trends. *The Journal of Geology* 99, 1–21.
- Merschel, 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* 347, 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.01.004>
- Merschel, G., Bau, M., Dantas, E.L., 2017a. Contrasting impact of organic and inorganic nanoparticles and colloids on the behavior of particle-reactive elements in tropical estuaries: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 197, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.041>
- Merschel, G., Bau, M., Schmidt, K., Münker, C., Dantas, E.L., 2017b. Hafnium and neodymium isotopes and REY distribution in the truly dissolved, nanoparticulate/colloidal and suspended loads of rivers in the Amazon Basin, Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 213, 383–399. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.07.006>
- Migaszewski, Z.M., Gałuszka, A., 2015. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45, 429–471. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866622>
- Miller, J.N., Miller, J.C., 2005. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5th ed, Analytical Chemistry.
- Moeller, T., 1963. *The Chemistry of Lanthanides*.
- Moeller, T., Kremers, H.E., 1945. The basicity characteristics of scandium, yttrium, and the rare earth elements. *Chemical Reviews Journal* 37, 97–159. <https://doi.org/10.1021/cr60116a003>

- Möller, P., Bau, M., 1993. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth and Planetary Science Letters* 117, 671–676. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90110-U](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90110-U)
- Möller, P., Dulski, P., Bau, M., Knappe, A., Pekdeger, A., Sommer-Von Jarmersted, C., 2000. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *Journal of Geochemical Exploration* 69–70, 409–414. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00083-2](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00083-2)
- Möller, P., Dulski, P., Lucia, M. De, 2021. REY Patterns and Their Natural Anomalies in Waters and Brines: The Correlation of Gd and Y Anomalies. *Hydrology* 8, 116. <https://doi.org/10.3390/hydrology8030116>
- Morse, J.W., Arvidson, R.S., Lüttge, A., 2007. Calcium carbonate formation and dissolution. *Chemical Reviews Journal* 107, 342–381. <https://doi.org/10.1021/cr050358j>
- Nardi, L.V.S., Formoso, M.L.L., Jarvis, K., Oliveira, L., Bastos Neto, A.C., Fontana, E., 2012. REE, Y, Nb, U, and Th contents and tetrad effect in zircon from a magmatic-hydrothermal F-rich system of Sn-rare metal-cryolite mineralized granites from the Pitinga Mine, Amazonia, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 33, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2011.07.004>
- Neira, P., Romero-Freire, A., Basallote, M.D., Qiu, H., Cobelo-García, A., Cánovas, C.R., 2022. Review of the concentration, bioaccumulation, and effects of lanthanides in marine systems. *Frontiers in Marine Sciences* 9, 1–14. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.920405>
- Nikanorov, A.M., 2009. The Oddo-Harkins rule and distribution of chemical elements in freshwater ecosystems. *Doklady Earth Sciences* 426, 600–604. <https://doi.org/10.1134/S1028334X09040205>
- Noack, C.W., Dzombak, D.A., Karamalidis, A.K., 2014. Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater. *Environmental Science & Technology* 48, 4317–4326. <https://doi.org/10.1021/es4053895>
- Noble, J., Ansari, A., 2017. Environmental isotope investigation for the identification of source of springs observed in the hillock on the left flank of Gollaleru Earthen dam, Andhra pradesh, India. *Journal of Earth System Science* 126. <https://doi.org/10.1007/s12040-017-0843-x>

- Nothdurft, L.D., Webb, G.E., Kamber, B.S., 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 263–283. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00422-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00422-8)
- Nuss, P., Blengini, G.A., 2018. Towards better monitoring of technology critical elements in Europe: Coupling of natural and anthropogenic cycles. *Science of the Total Environment* 613–614, 569–578. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.117>
- Oonk, P.B.H., Mason, P.R.D., Tsikos, H., Bau, M., 2018. Fraction-specific rare earth elements enable the reconstruction of primary seawater signatures from iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 238, 102–122. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.07.005>
- Padovesi-Fonseca, C., Philomeno, M.G., Andreoni-Batista, C., 2009. Limnological features after a flushing event in Paranoá Reservoir, central Brazil. *Chemical Limnology* 21, 277–285.
- Pereira, A.R., Koide, S., 2024. Monitoramento da qualidade da água do lago Paranoá. *Paranoá* 17, e51419. <https://doi.org/10.18830/1679-09442024v17e51419>
- Perrat, E., Parant, M., Py, J.S., Rosin, C., Cossu-Leguille, C., 2017. Bioaccumulation of gadolinium in freshwater bivalves. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 12405–12415. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8869-9>
- Peters, J.A., Djanashvili, K., Geraldes, C.F.G.C., Platas-Iglesias, C., 2020. The chemical consequences of the gradual decrease of the ionic radius along the Ln-series. *Coordination Chemistry Reviews* 406, 213146. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213146>
- Peyrotty, G., Brigaud, B., Martini, R., 2020. $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, trace elements and REE in situ measurements coupled with U–Pb ages to reconstruct the diagenesis of upper triassic atoll-type carbonates from the Panthalassa Ocean. *Marine and Petroleum Geology* 120, 104520. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104520>
- Phan, T.T., Hakala, J.A., Lopano, C.L., Sharma, S., 2019. Rare earth elements and radiogenic strontium isotopes in carbonate minerals reveal diagenetic

- influence in shales and limestones in the Appalachian Basin. *Chemical Geology* 509, 194–212. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.018>
- Pignotti, E., Dinelli, E., Birke, M., 2017. Geochemical characterization and rare earth elements anomalies in surface- and groundwaters of the Romagna area (Italy). *Rendiconti Lincei* 28, 265–279. <https://doi.org/10.1007/s12210-016-0561-3>
- Piper, D.Z., Bau, M., 2013. Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *American Journal of Analytical Chemistry* 04, 69–83. <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.410A1009>
- Plank, T., Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology* 145, 325–394. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00150-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00150-2)
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2002. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology* 190, 141–179. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00115-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00115-8)
- Pokrovsky, O.S., Shirokova, L.S., Zabelina, S.A., Vorobieva, T.Y., Moreva, O.Y., Klimov, S.I., Chupakov, A. V., Shorina, N. V., Kokryatskaya, N.M., Audry, S., Viers, J., Zoutien, C., Freydier, R., 2012. Size Fractionation of Trace Elements in a Seasonally Stratified Boreal Lake: Control of Organic Matter and Iron Colloids. *Aquatic Geochemistry* 18, 115–139. <https://doi.org/10.1007/s10498-011-9154-z>
- Ratiat, A., Khettal, T., Meddi, M., 2020. The piezometric and isotopic analysis of leaks in earth dams: the case of the fountain of Gazelle dam, Biskra, Algeria. *Environmental Earth Sciences* 79. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-8886-8>
- Rétif, J., Briant, N., Zalouk-Vergnoux, A., Le Monier, P., Sireau, T., Poirier, L., 2024. Distribution of rare earth elements and assessment of anthropogenic gadolinium in estuarine habitats: The case of Loire and Seine estuaries in France. *Science of the Total Environment* 922. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171385>
- Rieger, P., Magnall, J.M., Gleeson, S.A., Oelze, M., Wilke, F.D.H., Lilly, R., 2021. Differentiating between hydrothermal and diagenetic carbonate using rare

- earth element and yttrium (REE+Y) geochemistry: a case study from the Paleoproterozoic George Fisher massive sulfide Zn deposit, Mount Isa, Australia. *Mineralium Deposita* 57, 187–206. <https://doi.org/10.5880/GFZ.3.1.2020.005>
- Rillard, J., Pourret, O., Censi, P., Inguaggiato, C., Zuddas, P., Toulhoat, P., Gombert, P., Brusca, L., 2019. Behavior of rare earth elements in an aquifer perturbed by CO₂ injection: Environmental implications. *Science of the Total Environment* 687, 978–990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.490>
- Rogowska, J., Olkowska, E., Ratajczyk, W., Wolska, L., 2018. Gadolinium as a New Emerging Contaminant of Aquatic Environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 37, 1523–1534. <https://doi.org/10.1002/etc.4116>
- Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 1998. Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances * Isotopic Composition of the Elements 1997 (Technical Report).
- Rute, A., Costa, B., Rousseau, T.C.C., Maia, P.D., Amorim, A.M., Sodré, F.F., Eduardo, C., Teixeira, P., 2021. Anthropogenic gadolinium in estuaries and tropical Atlantic coastal waters from Fortaleza, Northeast Brazil. *Applied Geochemistry* 127, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104908>
- Ryu, M., Kim, H., Lim, M., You, K., Ahn, J., 2010. Comparison of dissolution and surface reactions between calcite and aragonite in L-glutamic and L-aspartic acid solutions. *Molecules* 15, 258–269. <https://doi.org/10.3390/molecules15010258>
- Sastri, V.S., Perumareddi, J.R., Ramachandra Rao, V., Rayudu, G.V.S., Bunzli, J.-C.G., 2003. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*, 1st ed. Elsevier B.V, Amsterdam, The Netherlands.
- Schier, K., Bau, M., Münker, C., Beukes, N., Viehmann, S., 2018. Trace element and Nd isotope composition of shallow seawater prior to the Great Oxidation Event: Evidence from stromatolitic bioherms in the Paleoproterozoic Rooinekke and Nelani Formations, South Africa. *Precambrian Research* 315, 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2018.07.014>
- Schijf, J., De Baar, H.J.W., Wijbrans, J.R., Landing, W.M., 1991. Dissolved rare earth elements in the Black Sea. *Deep-Sea Research, Part A: Oceanography Research Papers* 38, S805–S823. [https://doi.org/10.1016/s0198-0149\(10\)80010-x](https://doi.org/10.1016/s0198-0149(10)80010-x)

- Shabani, M.B., Akagi, T., Masuda, A., 1992. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with Bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 64, 737–743. <https://doi.org/10.1021/ac00031a008>
- Shang, L.M., Jiang, J., Yu, S.H., 2021. Formation of magnesium calcite mesocrystals in the inorganic environment only by using Ca^{2+} and Mg^{2+} and its biological implications. *Science China Materials* 64, 999–1006. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1520-0>
- Shindo, H., Kwak, M., 2005. Stabilities of crystal faces of aragonite (CaCO_3) compared by atomic force microscopic observation of facet formation processes in aqueous acetic acid. *Physical Chemistry Chemical Physics* 7, 691–696. <https://doi.org/10.1039/b417384h>
- Sholkovitz, E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry* 1, 1–34. <https://doi.org/10.1007/BF01025229>
- Sholkovitz, E.R., 1993. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2181–2190. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90559-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90559-F)
- Sindern, S., 2017. Analysis of rare earth elements in rock and mineral samples by ICP-MS and LA-ICP-MS. *Physical Sciences Reviews* 2, 1–14. <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0066>
- Sinha, S.P., 1966. Complexes of the rare earths.
- Skoog, D., West, D., Holler, J., Crouch, S., 2006. Fundamentos de Química Analítica, Tradução d. ed.
- Smrzka, D., Zwicker, J., Bach, W., Feng, D., Himmler, T., Chen, D., Peckmann, J., 2019. The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review, *Facies*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/s10347-019-0581-4>
- Sodré, F.F., Cavalcanti, C.M.P., 2018. Method Development for Assessing Carbamazepine, Caffeine, and Atrazine in Water Sources from the Brazilian Federal District Using UPLC-QTOF/MS. *International Journal of Analytical Chemistry* 2018, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2018/4593793>.

- Sodré, F.F., Santana, J.S., Sampaio, T.R., Brandão, C.C.S., 2018. Seasonal and spatial distribution of caffeine, atrazine, atenolol and deet in surface and drinking waters from the brazilian federal district. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 29, 1854–1865. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180061>
- Sonke, J.E., Salters, V.J.M., 2006. Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1495–1506. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.017>
- Swanner, E.D., Lambrecht, N., Wittkop, C., Harding, C., Katsev, S., Torgeson, J., Poulton, S.W., 2020. The biogeochemistry of ferruginous lakes and past ferruginous oceans. *Earth-Science Reviews* 211, 103430. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103430>
- Tadayon, Y., Davranche, M., Vantelon, D., Dia, A., Gigault, J., 2024. Iron-organic matter colloid control rare earth element environmental mobility. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2024.101859>
- Taillefert, M., MacGregor, B.J., Gaillard, J.F., Lienemann, C.P., Perret, D., Stahl, D.A., 2002. Evidence for a dynamic cycle between Mn and Co in the water column of a stratified lake. *Environmental Science & Technology* 36, 468–476. <https://doi.org/10.1021/es010915t>
- Tanaka, K., Yoshio, T., Shimizu, H., 2009. Determination of the host phase of rare earth elements in natural carbonate using X-ray absorption near-edge structure. *Geochemical Journal* 43, 143–149. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0013>
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. The Continental Crust: its composition and evolution.
- Telgmann, L., Sperling, M., Karst, U., 2013. Determination of gadolinium-based MRI contrast agents in biological and environmental samples: A review. *Analytica Chimica Acta* 764, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.007>
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Thomas, R., 2001. A Beginner's Guide to ICP-MS. *Spectroscopy* 36–42.

- Tostevin, R., Shields, G.A., Tarbuck, G.M., He, T., Clarkson, M.O., Wood, R.A., 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology* 438, 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.027>
- Trommter, G., Dumoulin, D., Billon, G., 2020. Direct determination of rare earth elements in natural water and digested sediment samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using collision cell. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 171, 105922. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105922>
- Trudgill, M., Nuber, S., Block, H.E., Crumpton-Banks, J., Jurikova, H., Littley, E., Shankle, M., Xu, C., Steele, R.C.J., Rae, J.W.B., 2024. A Simple, Low-Blank Batch Purification Method for High-Precision Boron Isotope Analysis. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 25. <https://doi.org/10.1029/2023GC011350>
- Turner, D.R., Whitfield, M., Dickson, A.G., 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 855–881. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90115-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90115-0)
- Turra, C., Fernandes, E.A.N., Bacchi, M.A., 2011. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 3, 86–92. <https://doi.org/10.1080/00335633509380102>
- Van Kranendonk, M.J., Webb, G.E., Kamber, B.S., 2003. Geological and trace element evidence for a marine sedimentary environment of deposition and biogenicity of 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton, and support for a reducing Archaean ocean. *Geobiology* 1, 91–108. <https://doi.org/10.1046/j.1472-4669.2003.00014.x>
- Vázquez-Ortega, A., Perdrial, J., Harpold, A., Zapata-Ríos, X., Rasmussen, C., McIntosh, J., Schaap, M., Pelletier, J.D., Brooks, P.D., Amistadi, M.K., Chorover, J., 2015. Rare earth elements as reactive tracers of biogeochemical weathering in forested rhyolitic terrain. *Chemical Geology* 391, 19–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.016>
- Verdel, C., Phelps, B., Welsh, K., 2018. Rare earth element and $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ step-leaching geochemistry of central Australian Neoproterozoic carbonate.

- Precambrian Research 310, 229–242.
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2018.02.014>
- Viehmann, S., Reitner, J., Tepe, N., Hohl, S. V., Van Kranendonk, M., Hofmann, T., Koeberl, C., Meister, P., 2020. Carbonates and cherts as archives of seawater chemistry and habitability on a carbonate platform 3.35 Ga ago: Insights from Sm/Nd dating and trace element analysis from the Strelley Pool Formation, Western Australia. *Precambrian Research* 344, 105742.
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105742>
- Watanabe, T., Saito-Kokubu, Y., Murakami, H., Iwatsuki, T., 2018. Onsite chelate resin solid-phase extraction of rare earth elements in natural water samples: its implication for studying past redox changes by inorganic geochemistry. *Limnology (Tokyo)* 19, 21–30. <https://doi.org/10.1007/s10201-017-0513-3>
- Xuefeng, Z., Wenxuan, H., Zhijun, J., Juntao, Z., Yixiong, Q., Jingquan, Z., Dongya, Z., Xiaolin, W., Xiaomin, X., 2010. REE Compositions of Lower Ordovician Dolomites in Central and North Tarim Basin, NW China: A Potential REE Proxy for Ancient Seawater. *Acta Geologica Sinica - English Edition* 82, 610–621. <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.2008.tb00611.x>
- Yamamoto, K., Itoh, N., Matsumoto, T., Tanaka, T., Adachi, M., 2004. Geochemistry of Precambrian carbonate intercalated in pillows and its host basalt: implications for the REE composition of circa 3.4 Ga seawater. *Precambrian Research* 135, 331–344.
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2004.09.006>
- Yanes, C., Alvarez, H., Jaffé, R., 2006. Geochemistry of a tropical lake (Lake Leopoldo) on pseudo-karst topography within the Roraima Group, Guayana Shield, Venezuela. *Applied Geochemistry* 21, 870–886.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.01.003>
- Yi, P., Yang, J., Wang, Y., Mugwaneza, V. de P., Chen, L., Aldahan, A., 2018. Detecting the leakage source of a reservoir using isotopes. *Journal of Environmental Radioactivity* 187, 106–114.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.01.023>
- Yokoyama, T., Nagai, Y., Hinohara, Y., Mori, T., 2017. Investigating the Influence of Non-Spectral Matrix Effects in the Determination of Twenty-Two Trace Elements in Rock Samples by ICP-QMS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 41, 221–242. <https://doi.org/10.1111/ggr.12147>

- Zawisza, B., Pytlakowska, K., Feist, B., Polowniak, M., Kita, A., Sitko, R., 2011. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. <https://doi.org/10.1039/c1ja10140d>
- Zhang, J., Nozaki, Y., 1996. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4631–4644. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00276-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00276-1)
- Zhao, Y., Wei, W., Li, S., Yang, T., Zhang, R., Somerville, I., Santosh, M., Wei, H., Wu, J., Yang, J., Chen, W., Tang, Z., 2021. Rare earth element geochemistry of carbonates as a proxy for deep-time environmental reconstruction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 574, 110443. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110443>
- Zhao, Y., Wei, W., Santosh, M., Hu, J., Wei, H., Yang, J., Liu, S., Zhang, G., Yang, D., Li, S., 2022. A review of retrieving pristine rare earth element signatures from carbonates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 586, 110765. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110765>
- Zhu, Y., Nakano, K., Shikamori, Y., Itoh, A., 2021. Direct determination of rare earth elements in natural water samples by inductively coupled plasma tandem quadrupole mass spectrometry with oxygen as the reaction gas for separating spectral interferences. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 179, 106100. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106100>
- Zwicker, J., Smrzka, D., Himmler, T., Monien, P., Gier, S., Goedert, J.L., Peckmann, J., 2018. Rare earth elements as tracers for microbial activity and early diagenesis: A new perspective from carbonate cements of ancient methane-seep deposits. *Chemical Geology* 501, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.10.010>

ANEXOS

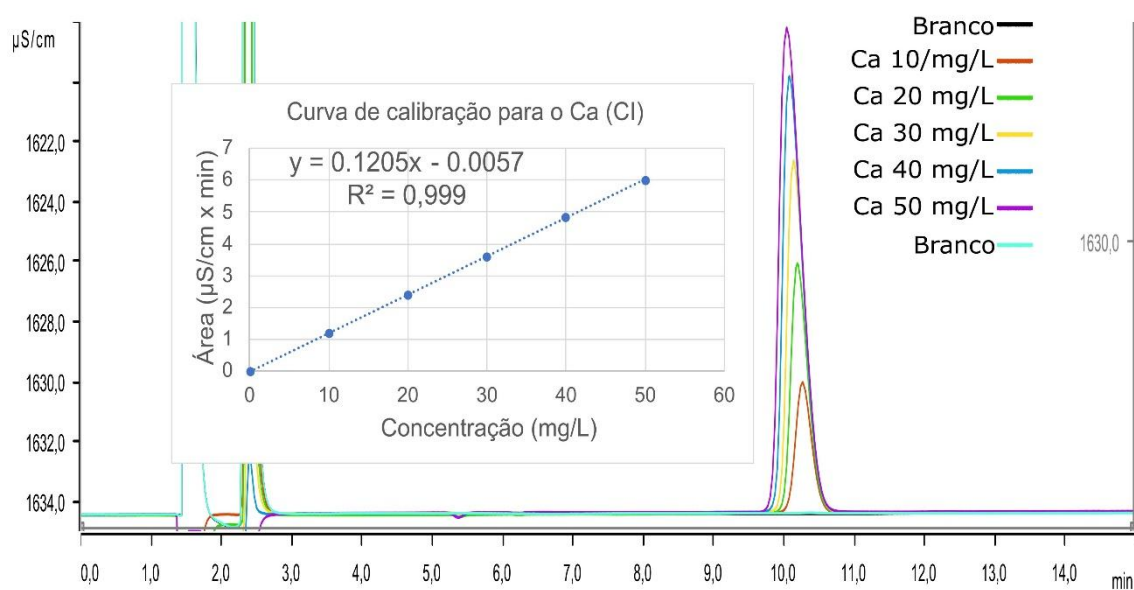


Figura 38. Cromatogramas e curva de calibração para a determinação de Ca por cromatografia iônica.

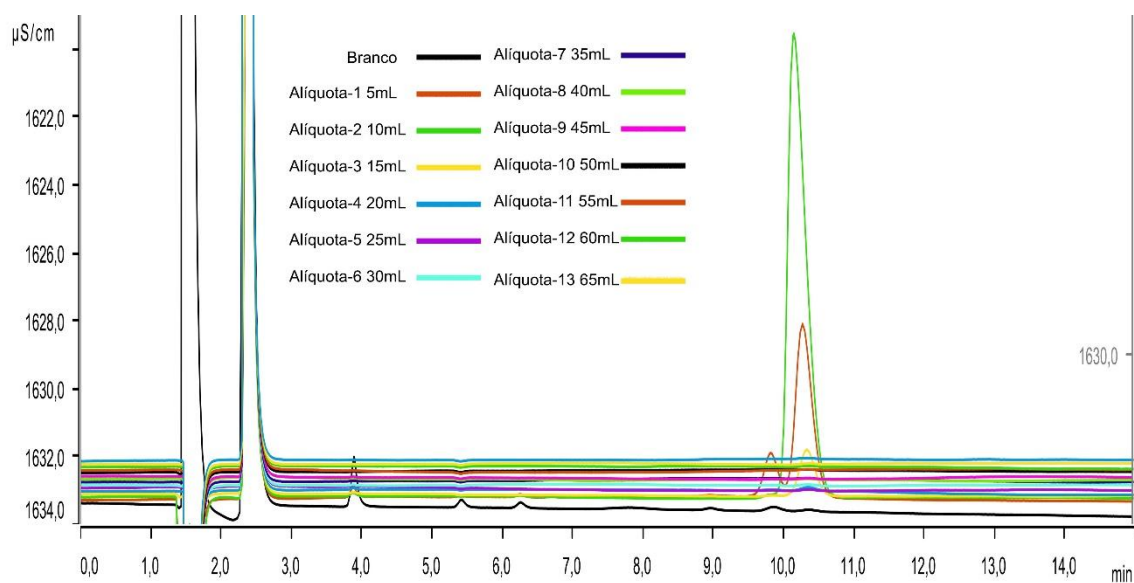


Figura 39. Cromatogramas para a análise de cada alíquota coletada para o ensaio de separação de Ca e ETR, nas condições de 2,5 mol/L.

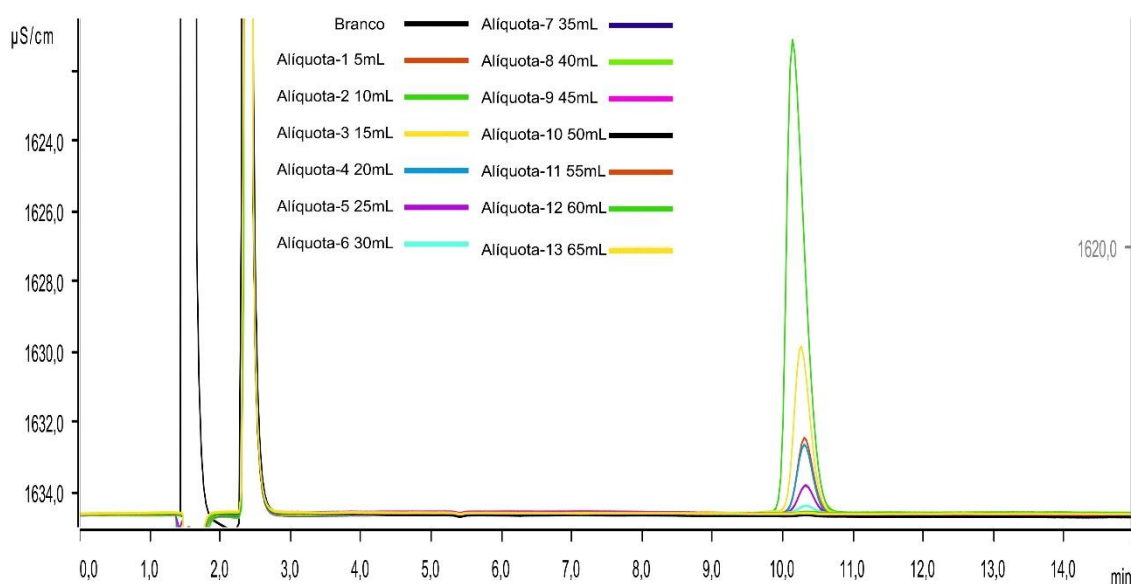


Figura 40. Cromatogramas para a análise de cada alíquota coletada para o ensaio de separação de Ca e ETR, nas condições de 1,25 mol/L.

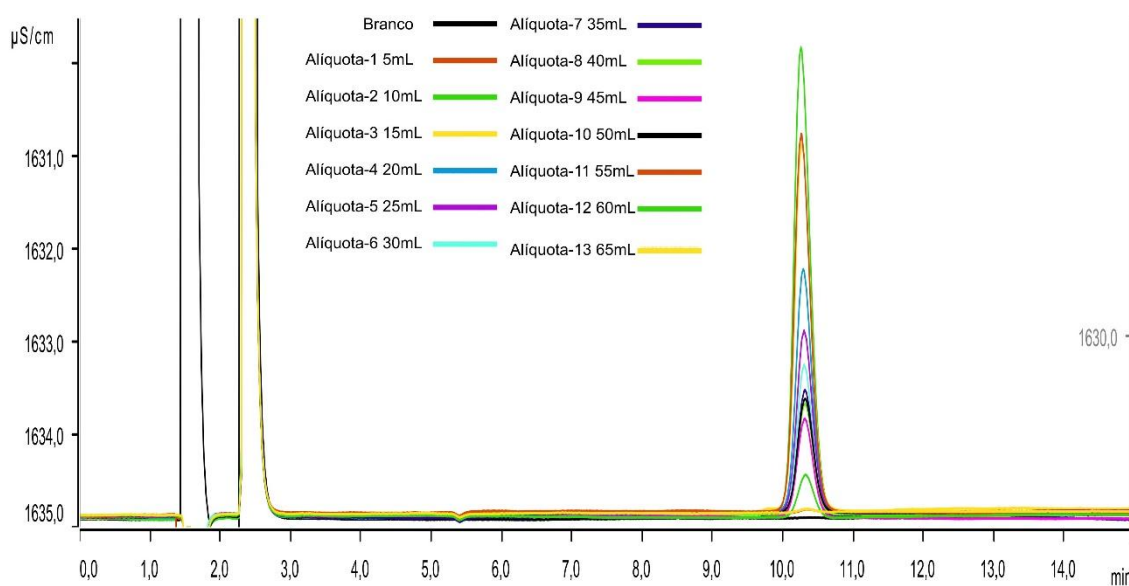


Figura 41. Cromatogramas para a análise de cada alíquota coletada para o ensaio de separação de Ca e ETR, nas condições de 0,5 mol/L.

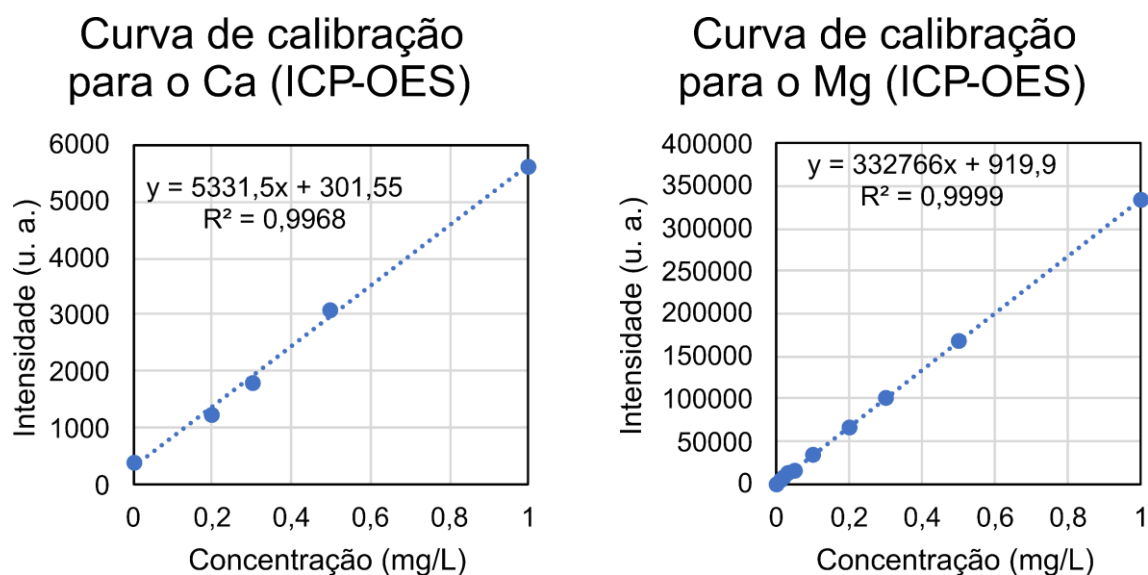


Figura 42. Curvas de calibração para o Ca e Mg, por (ICP-OES).

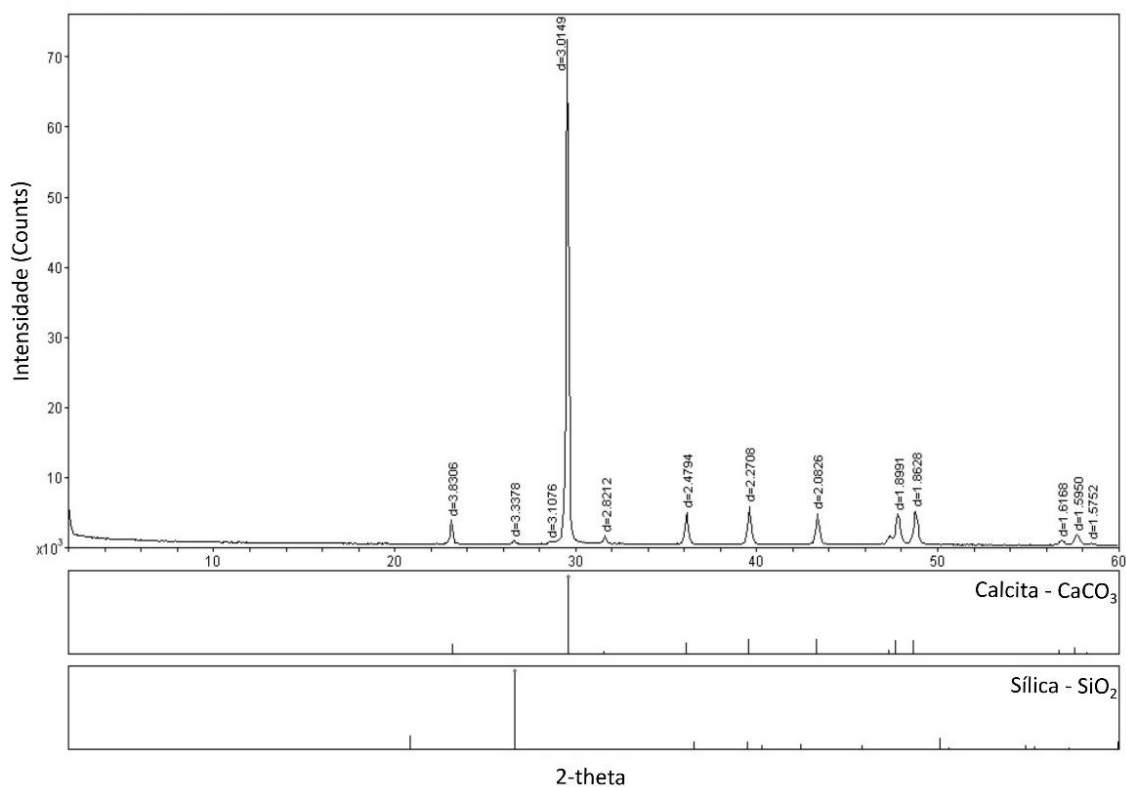


Figura 43. Difratoograma da amostra CARB-1

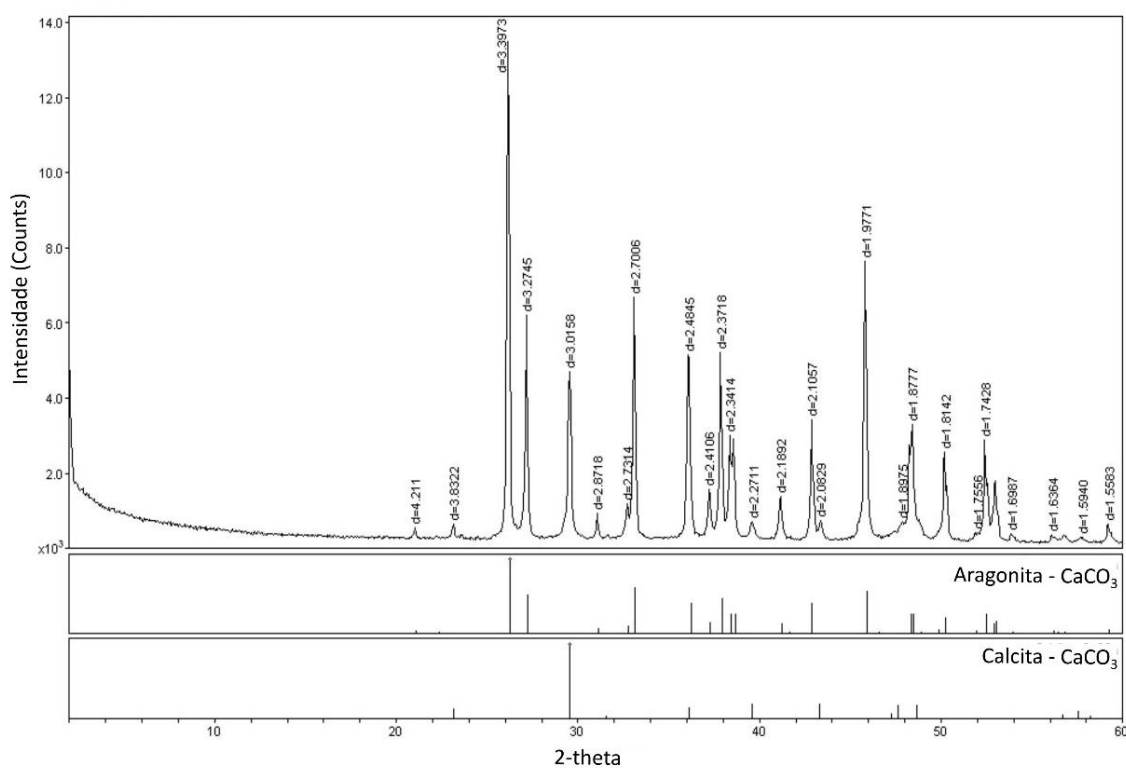


Figura 44. Difratoograma da amostra CARB-2

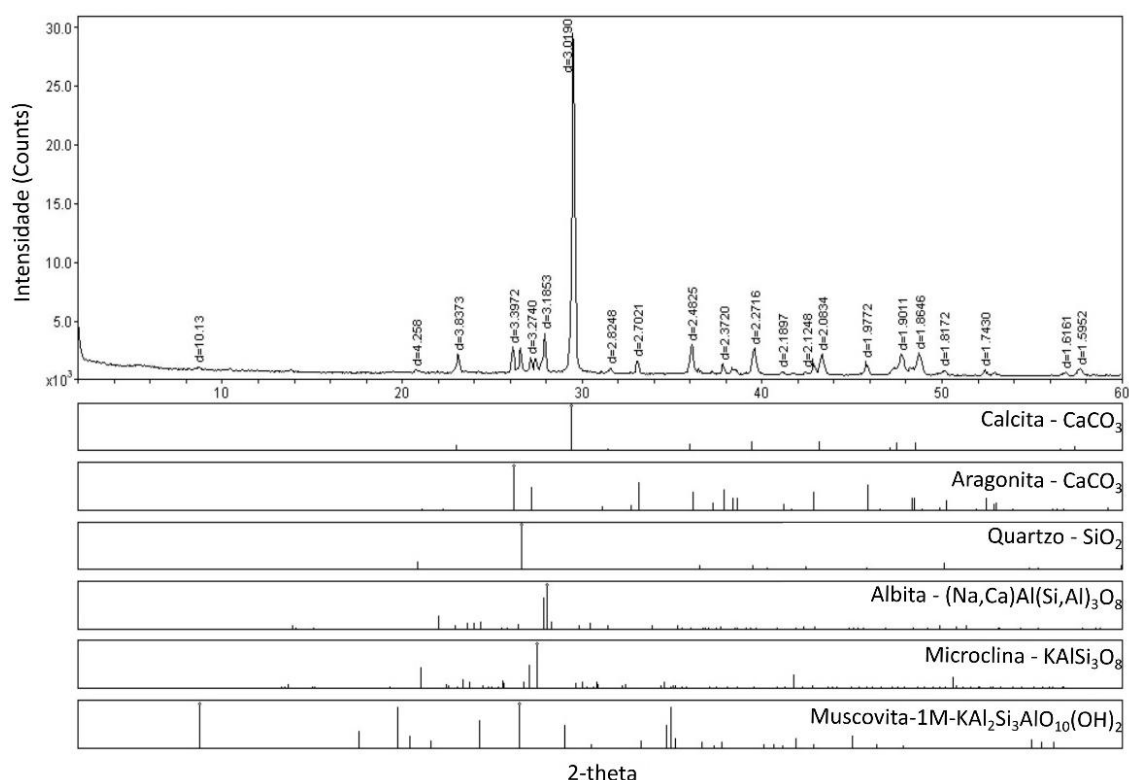


Figura 45. Difratoograma da amostra CARB-3.

Tabela 29. Composição das fases minerais majoritária das amostras de carbonato analisadas por XRF, em %.

Amostra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂
CARB-1	0.4	0.0	0.0	0.2	0.0	42.9	2.3	0.0	0.0	0.1	54.2
CARB-2	0.5	0.0	0.0	0.1	0.0	44.6	1.5	0.0	0.0	0.0	53.4
CARB-3	6.4	0.0	0.2	0.2	0.0	43.9	2.7	0.0	0.0	0.1	46.5

Tabela 30. Anomalias e enriquecimentos estimados dos ETR na região Deck Norte.

Parâmetros	19/08 Seg	20/08 Ter	21/08 Qua	22/08 Qui	23/08 Sex	24/08 Sáb	25/08 Dom	26/08 Seg
La/La ¹	1,15± 0,02	1,19± 0,03	1,14± 0,03	1,21± 0,05	1,15± 0,04	1,17± 0,02	5,9± 0,2	7,6± 0,2
Ce/Ce ²	1,69± 0,03	1,49± 0,04	1,66± 0,04	1,48± 0,07	1,51± 0,04	1,52± 0,01	1,52± 0,05	1,80± 0,03
Ce/Ce ¹	1,66± 0,01	1,46± 0,02	1,64± 0,01	1,45± 0,02	1,51± 0,03	1,47± 0,02	0,49± 0,01	0,44± 0,00
Ce/Ce ³	1,78± 0,04	1,59± 0,04	1,74± 0,04	1,60± 0,07	1,62± 0,05	1,59± 0,02	1,62± 0,05	1,86± 0,05
Gd/Gd ¹	44,4± 3,0	50,1± 2,3	47,5± 2,5	42,5± 2,0	57,5± 2,1	39,2± 2,7	60,6± 4,2	49,2± 3,0
Gd _{ant} ¹ (ng/L)	48,3± 0,3	38,6± 0,7	40,7± 0,2	37,1± 0,6	40,4± 0,4	37,1± 0,4	43,5± 0,1	44,9± 0,2
Gd/Gd ³	62,0± 3,1	84,7± 7,5	75,7± 4,2	69,8± 3,0	112,0± 5,7	60,8± 4,6	109,6± 8,7	100,4± 6,7
Gd _{ant} ³ (ng/L)	48,3± 0,3	38,6± 0,7	40,7± 0,2	37,1± 0,6	40,4± 0,4	37,1± 0,4	43,5± 0,1	44,9± 0,2
Gd/Gd ⁴	58,4± 3,0	67,8± 4,4	63,6± 2,4	56,2± 2,1	78,8± 4,8	50,9± 3,6	87,4± 3,9	71,1± 3,9

Gd _{ant} ⁴ (ng/L)	48,3± 0,3	38,6± 0,7	40,7± 0,2	37,1± 0,6	40,4± 0,4	37,1± 0,4	43,5± 0,1	44,9± 0,2
Yb/Pr	1,16± 0,04	1,58± 0,05	1,40± 0,03	1,45± 0,04	1,38± 0,04	1,32± 0,06	1,64± 0,04	1,37± 0,04
Y/Ho	22,8± 1,2	22,4± 1,1	24,2± 0,6	23,0± 1,2	20,2± 0,7	23,4± 1,6	21,3± 0,6	20,1± 0,4

¹Kulaksiz e Bau, 2013

²Bolhar et al., 2004

³Lawrence et al., 2006

⁴Lawrence e Kamber, 2006

Tabela 31. Anomalias e enriquecimentos estimados dos ETR na coluna de água da região da barragem no Lago Paranoá, no período chuvoso.

Anomalias	Superfície		Profundidade								
			-7 metros		-14 metros		-21 metros		-28 metros		-34,5 metros
	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A
La/La ¹	1,00±	1,10±	1,06±	1,12±	1,44±	1,25±	1,44±	1,29±	1,12±	1,20±	1,23±
	0,05	0,07	0,07	0,05	0,10	0,06	0,10	0,05	0,06	0,08	0,07
Ce/Ce ²	1,34±	0,86±	0,82±	0,80±	1,05±	0,97±	1,20±	1,18±	1,16±	1,17±	1,15±
	0,05	0,04	0,06	0,04	0,10	0,04	0,09	0,04	0,06	0,08	0,06
Ce/Ce ¹	1,32±	0,91±	0,89±	0,84±	1,05±	1,02±	1,21±	1,19±	1,17±	1,16±	1,12±
	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,06	0,02	0,04	0,04	0,04
Ce/Ce ³	1,32±	0,95±	0,92±	0,90±	1,26±	1,15±	1,30±	1,35±	1,23±	1,27±	1,25±
	0,06	0,05	0,06	0,04	0,09	0,04	0,10	0,05	0,07	0,09	0,07
Gd/Gd ¹	28,4±	69,7±	69,9±	70,7±	53,7±	39,4±	16,2±	23,2±	16,7±	15,8±	16,7±
	1,5	5,8	4,0	8,8	4,0	2,0	0,9	1,1	0,9	0,8	1,0
Gd _{ant} ¹ (ng/L)	15,6±	12,1±	27,7±	27,0±	25,7±	17,3±	24,2±	22,1±	20,0±	24,9±	24,8±
	0,5	0,4	0,5	0,4	0,6	0,3	0,9	0,5	0,5	0,9	0,6
Gd/Gd ³	27,9±	65,2±	89,1±	92,9±	70,1±	49,0±	18,3±	26,8±	21,2±	18,9±	20,5±
	2,7	7,6	4,9	14,4	4,7	4,4	1,5	2,0	1,2	1,7	1,5
Gd _{ant} ³ (ng/L)	15,6±	12,1±	27,7±	27,0±	25,7±	17,3±	24,2±	22,1±	20,0±	24,9±	24,8±
	0,5	0,4	0,5	0,4	0,6	0,3	0,9	0,5	0,5	0,9	0,6
Gd/Gd ⁴	27,4±	55,9±	80,1±	72,9±	66,1±	47,2±	19,2±	27,1±	20,6±	19,4±	20,5±
	4,2	4,6	5,2	7,2	3,4	3,5	1,3	1,0	1,1	1,6	1,0
Gd _{ant} ⁴ (ng/L)	15,6±	12,1±	27,7±	27,0±	25,7±	17,3±	24,2±	22,1±	20,0±	24,9±	24,8±
	0,5	0,4	0,5	0,4	0,6	0,3	0,9	0,5	0,5	0,9	0,6
Yb/Pr	0,5±	1,4±	4,3±	2,8±	3,8±	3,8±	1,17±	1,56±	1,20±	1,12±	1,02±
	0,1	0,2	0,5	0,2	0,3	0,4	0,07	0,04	0,08	0,06	0,05
Y/Ho	20,9±	21,7±	19,6±	18,0±	22,2±	22,6±	26,8±	25,4±	26,2±	25,0±	25,4±
	1,8	3,0	1,6	0,5	0,9	1,0	1,5	0,5	0,9	1,1	1,0

¹Kulaksiz e Bau, 2013²Bolhar et al., 2004³Lawrence et al., 2006⁴Lawrence e Kamber, 2006

Tabela 32. Anomalias e enriquecimentos estimados dos ETR na coluna de água da região da barragem no Lago Paranoá, no período de estiagem.

ETR	Superfície		Profundidade							
			-7 metros		-14 metros		-21 metros		-28 metros	
	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B	Coluna A	Coluna B
La/La ¹	0,99±	1,09±	1,25±	1,12±	1,24±	1,55±	1,52±	1,63±	1,92±	1,68±
	0,03	0,04	0,05	0,06	0,05	0,10	0,09	0,12	0,09	0,06
Ce/Ce ²	0,90±	0,78±	0,97±	0,88±	1,68±	0,65±	0,75±	0,62±	0,85±	0,64±
	0,02	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03
Ce/Ce ¹	0,93±	0,80±	1,02±	0,93±	1,59±	0,63±	0,76±	0,58±	0,78±	0,62±
	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01
Ce/Ce ³	0,92±	0,84±	1,14±	0,98±	1,78±	0,79±	0,94±	0,74±	1,09±	0,80±
	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	0,06	0,05	0,05	0,03
Gd/Gd ¹	36,8±	85,4±	59,1±	60,4±	36,7±	72,1±	67,5±	52,8±	76,3±	69,3±
	2,1	6,7	3,5	3,2	1,6	3,6	4,1	5,0	12,4	1,8
Gd _{ant} ¹ (ng/L)	27,0±	29,9±	25,4±	28,6±	25,6±	24,9±	22,9±	15,9±	22,8±	25,0±
	0,4	0,3	0,4	0,5	0,2	0,8	0,7	0,4	0,2	0,4
Gd/Gd ³	52,9±	100,3±	88,0±	92,6±	46,8±	100,8±	132,1±	67,0±	119,6±	117,9±
	7,9	9,0	8,7	7,6	3,1	17,5	16,6	9,0	13,2	17,1
Gd _{ant} ³ (ng/L)	27,0±	29,9±	25,4±	28,6±	25,6±	24,9±	22,9±	15,9±	22,8±	25,0±
	0,4	0,3	0,4	0,5	0,2	0,8	0,7	0,4	0,2	0,4
Gd/Gd ⁴	48,7±	102,5±	87,7±	91,3±	48,4±	95,7±	114,1±	67,2±	115,5±	116,1±
	4,9	7,7	6,2	4,3	1,5	12,0	10,8	7,9	13,2	15,8
Gd _{ant} ⁴ (ng/L)	27,0±	29,9±	25,4±	28,6±	25,6±	24,9±	22,9±	15,9±	22,8±	25,0±
	0,4	0,3	0,4	0,5	0,2	0,8	0,7	0,4	0,2	0,4
Yb/Pr	1,6±	2,3±	3,5±	3,0±	1,50±	3,2±	4,0±	3,3±	4,4±	4,4±
	0,2	0,4	0,1	0,3	0,05	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2
Y/Ho	26,0±	22,5±	26,4±	23,4±	24,2±	22,3±	22,3±	22,0±	23,1±	20,5±
	0,4	0,6	1,2	0,8	0,7	1,8	2,2	1,0	1,0	1,4

¹Kulaksiz e Bau, 2013²Bolhar et al., 2004³Lawrence et al., 2006⁴Lawrence e Kamber, 2006

Tabela 33. Anomalias e enriquecimentos estimados dos ETR nos drenos e piezômetro (Pz) avaliados, nos períodos de chuva e estiagem.

Anomalias	Dreno 1		Dreno 2	Dreno 3		Dreno 4		Dreno 5		Dreno 6		Pz	
	Chuva	Seca	Chuva	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca
La/La ¹	1,06±	0,99±	1,01±	1,52±	1,50±	1,55±	0,82±	1,02±	1,00±	0,90±	0,88±	1,15±	1,03±
	0,01	0,06	0,26	0,04	0,03	0,19	0,07	0,02	0,03	0,04	0,02	0,04	0,03
Ce/Ce ²	6,42±	6,12±	2,63±	3,38±	2,97±	3,15±	0,97±	0,59±	0,64±	0,66±	0,68±	0,55±	0,53±
	0,07	0,34	0,64	0,08	0,07	0,42	0,09	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Ce/Ce ¹	6,27±	6,29±	2,69±	3,30±	2,96±	3,08±	1,09±	0,56±	0,60±	0,72±	0,75±	0,59±	0,61±
	0,04	0,24	0,48	0,05	0,04	0,15	0,07	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Ce/Ce ³	6,46±	6,26±	2,70±	4,07±	3,62±	3,83±	0,99±	0,56±	0,61±	0,69±	0,70±	0,63±	0,63±
	0,08	0,40	0,75	0,10	0,08	0,45	0,10	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
Gd/Gd ¹	2,2±	1,8±	1,1±	1,23±	1,4±	3,9±	10,6±	1,1±	1,1±	1,0±	1,0±	1,1±	1,0±
	0,3	0,1	0,3	0,03	0,0	1,2	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gd _{ant} ¹ (ng/L)	27,0±	36,6±	0,4±	18,9±	23,4±	2,7±	3,0±	15,3±	15,1±	42,4±	49,3±	20,6±	29,2±
	0,4	1,4	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,2	0,9	0,8	0,3	0,4
Gd/Gd ³	1,81±	1,6±	1,5±	1,6±	1,6±	6,9±	13,5±	1,2±	1,2±	1,2±	1,1±	1,1±	1,1±
	0,05	0,1	0,7	0,1	0,0	0,5	2,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Gd _{ant} ³ (ng/L)	27,0±	36,6±	0,4±	18,9±	23,4±	2,7±	3,0±	15,3±	15,1±	42,4±	49,3±	20,6±	29,2±
	0,4	1,4	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,2	0,9	0,8	0,3	0,4
Gd/Gd ⁴	2,26±	2,0±	2,0±	1,41±	1,6±	6,6±	7,8±	1,2±	1,2±	1,2±	1,1±	1,2±	1,1±
	0,04	0,1	0,7	0,03	0,0	0,4	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Gd _{ant} ⁴ (ng/L)	27,0±	36,7±	0,4±	18,9±	23,4±	2,7±	3,0±	15,3±	15,1±	42,4±	49,3±	20,6±	29,2±
	0,4	1,4	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,2	0,9	0,8	0,3	0,4
Yb/Pr	0,40±	0,36±	0,33±	0,74±	0,73±	2,0±	1,20±	0,31±	0,30±	0,82±	0,89±	1,11±	1,09±
	0,01	0,02	0,08	0,02	0,01	0,3	0,08	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03
Y/Ho	26,3±	29,2±	23,4±	40,0±	38,2±	49,5±	29,6±	27,4±	27,3±	30,5±	30,1±	31,3±	29,5±
	0,5	1,2	8,1	0,9	0,7	2,1	1,7	0,5	0,7	0,9	0,6	0,6	0,6

¹Kulaksiz e Bau, 2013²Bolhar et al., 2004³Lawrence et al., 2006⁴Lawrence e Kamber, 2006

DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, **criminal** e disciplinar, consistindo **em grave** violação à ética acadêmica.

Brasília, 08 de setembro de 2025.



Documento assinado digitalmente

ARTUR MORAES DE AMORIM

Data: 07/09/2025 23:15:14-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do/a discente: _____

Programa: Programa de Pós-Graduação em Química_____

Nome completo: Artur Moraes de Amorim_____

Título do Trabalho: Explorando a Quantificação de Elementos Terras

Raras em Rochas Carbonáticas e Águas Naturais: Traçadores de

Processos Geoquímicos, Ambientais e Antrópicos_____

Nível: () Mestrado (X) Doutorado

Orientador/a: Fernando Fabríz Sodré_____