



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO ZINCO EM MATERIAIS NATURAIS  
DE COMPARTIMENTOS GEOQUÍMICOS IMPACTADOS POR  
INDÚSTRIA GALVÂNICA: POTENCIAL (DO ZINCO) COMO  
TRAÇADOR DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**

**EDUARDO SANBERG**

Orientador: Prof. Dr. Arí Roisenberg

Porto Alegre – 2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO ZINCO EM MATERIAIS NATURAIS  
DE COMPARTIMENTOS GEOQUÍMICOS IMPACTADOS POR  
INDÚSTRIA GALVÂNICA: POTENCIAL (DO ZINCO) COMO  
TRAÇADOR DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL**

**EDUARDO SANBERG**

**ORIENTADOR – Prof. Dr. Arí Roisenberg**

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ana Maria Pimentel Mizusaki –Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul;**

**Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchineelam - Universidade Federal  
Fluminense;**

**Prof. Dr. Raphael Hypolito – Universidade de São Paulo.**

**Tese de Doutorado apresentada como  
requisito parcial para a obtenção do Título  
de Doutor em Geociências.**

Porto Alegre – 2008

Sanberg, Eduardo

Composição isotópica do zinco em materiais naturais de comportamentos geoquímicos impactados por indústria galvânica: potencial (do zinco) como traçador de contaminação ambiental. / Eduardo Sanberg. - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2008.

[115 f]. il.

Tese (Doutorado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2008.

1. Isótopos estáveis. 2. Isótopos de zinco. 3. Indústria galvanizadora. 4. Impacto ambiental. I. Título.

---

Catálogo na Publicação  
Biblioteca Geociências - UFRGS  
Veleida Ana Blank CRB 10/571

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu pai, minha mãe e aos meus irmãos que sempre estão do meu lado com apoio incondicional;

Ao meu orientador e amigo Arí Roisenberg, por todo incentivo e dedicação;

À CAPES, que financiou minha bolsa de pesquisa tanto no Brasil como na França;

Ao professor Jérôme Viers e todo pessoal do LMTG da Universidade Paul Sabatier pelas análises isotópicas de zinco;

Aos meus colegas da sala 105 da geoquímica da UFRGS pelos valiosos diálogos e momentos de amizade;

Aos meus colegas da ERM, pela compreensão, força técnica e amizade;

E enfim, aos meus amigos, que não esquecem de mim mesmo após longos períodos de ausência e isolamento para realização deste trabalho;

Muito obrigado a todos... Sem vocês tudo seria mais difícil.

*“A imaginação é mais importante que o saber”.*

Albert Einstein.

## RESUMO

O desenvolvimento dos métodos e equipamentos relacionados à determinação de frações isotópicas de metais de transição vem propiciando reconhecer o comportamento isotópico desses elementos. São ainda escassas e relativamente recentes as informações existentes sobre os isótopos de zinco, em especial, sua aplicação nos estudos ambientais.

O presente trabalho visa contribuir para o conhecimento sobre os isótopos estáveis de zinco e testar seu potencial como traçador ambiental. O estudo foi realizado no Município de Nova Santa Rita, RS, onde opera indústria galvânica de zinco de médio porte. As principais fontes de contaminação são emissões atmosféricas a partir da chaminé industrial e efluentes líquidos. Conteúdos totais de zinco, chumbo, cobre e cádmio foram determinados em amostras de solo, material particulado atmosférico, sedimentos de fundo e material em suspensão de águas superficiais com uso de equipamento ICP-MS (*induced coupled plasma mass spectrometer*). As frações isotópicas de zinco e chumbo foram determinadas com espectrômetro MC-ICP-MS (*multiple collector inductively-coupled plasma mass spectrometer*) *Neptune* (*Termofinnigan*) nos laboratórios da Universidade *Paul Sabatier* em Toulouse (França) e da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em Porto Alegre (Brasil).

Os resultados referentes às concentrações totais apontam o zinco como sendo o único metal em teores anômalos em todos os compartimentos naturais. Os teores de cobre e chumbo apresentam pouca variação entre as amostras dos mesmos compartimentos geoquímicos. Os teores de cádmio são inferiores à precisão do método analítico em todas as amostras.

Os dados obtidos em amostras de solos e sedimentos de fundo apontam origem predominantemente geogênica para os isótopos de chumbo indicando a minimização dos efeitos de contaminação por este metal. O cruzamento dos resultados isotópicos de zinco e chumbo mostra que o comportamento dos dois metais segue padrões semelhantes nos solos. Neste compartimento geoquímico os isótopos de zinco constituem uma promissora ferramenta como traçador ambiental.

Nos sedimentos de fundo, os resultados isotópicos de chumbo e zinco são distintos e inconclusivos, apontando para depleção em isótopos pesados de zinco e eventual envolvimento de processos de fracionamento biogeoquímico. Verificou-se um sutil incremento nas frações isotópicas mais pesadas de zinco a partir da emanção atmosférica industrial. Considerando a precisão analítica de 0,1‰ para os isótopos de zinco, os fracionamentos isotópicos por processos naturais podem limitar, em alguns casos, a utilização do método como traçador ambiental.

## ABSTRACT

Since the advent of multiple collector inductively-coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), it becomes possible to learn about the isotope geochemistry of transition metals in natural systems. Modern scientific literature provides information about zinc stable isotope fractionation while the knowledge related to this element in environmental studies remains very poor.

The study objects to improve the knowledge about zinc stable isotopes and additionally to test its potential as a tool tracer. The research was conducted in Nova Santa Rita municipality, RS, in galvanic industry area. Atmospheric vapors from industrial chimney and liquid effluents were identified as main sources of contamination.

Total zinc, lead, copper and cadmium contents were determined in soils, atmospheric particulate material, bottom sediments and stream water suspended material samples using ICP-MS (induced coupled plasma mass spectrometer) equipment. Zinc and lead isotopic fractions were measured in MC-ICP-MS spectrometer (multiple collector inductively-coupled plasma mass spectrometer) Neptune (Termofinnigan) in Paul Sabatier University (Toulouse, France) and in Federal University of Rio Grande do Sul (Porto Alegre, Brazil).

Zinc, lead, copper and cadmium contents indicate that zinc is the only element representatively found in anomalous concentrations. Comparing samples from each natural compartment, copper and lead contents present low range of variation. Cadmium contents were lower than the accuracy of the analytical method for all samples.

Lead isotopic results obtained in soils and bottom sediments samples indicate mainly geogenic origin for lead content. Comparing lead isotopic data with zinc isotopic data, a similar trend was observed for soil samples. The results reinforce that the zinc isotopic method is a potential tool to monitoring soils impacted by industrial activity.

Zinc and lead isotopic data in bottom sediments indicate different isotopic behavior and pointed to depletion of heavier zinc fractions at this compartment, probably related to biochemical processes. The industrial vapors isotopic signatures are slightly different than the natural signature observed in non-contaminated soil. Considering the analytical precision of 0,1‰ for zinc isotopic analyses, natural processes may restrict the potential of zinc stable isotopes as a tool tracer.

## LISTA DE FIGURAS

---

Capítulo 1		
Figura 1.1	Localização da área de estudo .....	3
Figura 1.2	Foto da área industrial .....	4
Figura 1.3	Rede de amostragem .....	13
Figura 1.4	Efeitos do pH na remoção de metais por complexos orgânicos .....	25
Figura 1.5	Adsorção de cátions por matéria orgânica. A adsorção ocorre nas diversas camadas concêntricas de crescimento. A carga negativa da superfície é produto da presença dos grupos funcionais COO <sup>-</sup> e O <sup>-</sup> na superfície .....	28
Figura 1.6	Estrutura de argilomineral com cátions adsorvidos .....	30
Figura 1.7	Processo de incorporação dos metais da atmosfera por águas de chuva ...	33
Figura 1.8	Relações entre teor, volume de material contaminado e distância da área da área fonte em condições de deposição atmosférica .....	34
Figura 1.9	Esquema representativo das reações e fluxo de elementos .....	36
Figura 1.10	Dinâmica dos processos de mobilização e imobilização de metais em solos e vegetais .....	36
Figura 1.11	Absorção de metais em vegetais em relação à concentração no solo .....	37
Figura 1.12	Variação das razões isotópicas do Pb .....	38
Figura 1.13	Concentração de <sup>66</sup> Zn em materiais naturais .....	40
Capítulo 2		
Figure 1	Study area .....	49
Figure 2	General stratigraphic column .....	50
Figure 3	Sampling points .....	52
Figure 4	Graphic A shows lead and copper concentrations vs. distance from source for soil samples. Graphic B shows zinc concentrations vs. distance from source for soil samples. Graphic C shows zinc concentrations for atmospheric material samples. Analysis reflected concentrations smaller than 0.01mg/kgCd for all samples. Atmospheric material samples have shown concentrations smaller than 0.01mg/kg for Pb, Cu and Cd .....	55

Figure 5	Chemical analytical results. Left axis corresponding to zinc concentrations in mg/kg. Right axis corresponding to $^{66}\text{Zn}$ isotopic ratios in per mil notation .....	57
Figure 1	Study area .....	66
Figure 2	Sampling points .....	68
Figure 3	Chemical analytical results. Left axis corresponding to zinc concentrations in mg/kg. Right axis corresponding to $^{66}\text{Zn}$ isotopic ratios in per mil notation .....	71
Figure 4	Chemical analytical results. Left axis corresponding to zinc concentrations in mg/kg. Right axis corresponding to $^{66}\text{Zn}$ isotopic ratios in per mil notation .....	72
Figure 1	Location map of study area .....	83
Figure 2	Sampling net .....	84
Figure 3	Chemical analytical results. Left axis corresponding to zinc concentrations in mg/kg. Analytical precision for Zn, Cu, Pb, and Cd total contents: 0.01mg/kg Right axis corresponding to $\delta^{66}\text{Zn}$ isotopic ratios in per mil notation. Analytical precision for $\delta^{66}\text{Zn}$ : 0.1‰ .....	87
Figure 4	Analytical results for $\delta^{66}\text{Zn}$ isotopic ratios in per mil notation. Analytical precision: 0.1‰ SM: stream waters suspended material. AM: atmospheric material. SS: shallow soils. BS: bottom sediments ...	89
Capítulo 3		
Figura 3.1	Varição das concentrações totais de metais a partir da chaminé industrial em solos superficiais (SS) e material particulado atmosférico (AM). A amostra SS6 representa condição fora da área de influência industrial .....	97
Figura 3.2	Varição isotópica do zinco nos solos superficiais. Eixo da esquerda corresponde às concentrações de zinco em mg/kg. Eixo da direita corresponde às razões isotópicas $\delta^{66}\text{Zn}$ . A amostra SS6 representa condição não influenciada pela atividade industrial .....	98
Figura 3.3	Varição isotópica de zinco no material particulado atmosférico. Eixo da esquerda corresponde à concentrações de zinco em mg/kg. Eixo da direita corresponde às razões isotópicas $\delta^{66}\text{Zn}$ .....	98

Figura 3.4	Variação isotópica de zinco nos sedimentos de fundo. Eixo da esquerda corresponde à concentrações de zinco em mg/kg. Eixo da direita corresponde às razões isotópicas $\delta^{66}\text{Zn}$ .....	99
Figura 3.5	Variação isotópica de zinco nos materiais em suspensão. Eixo da esquerda corresponde à concentrações de zinco em mg/kg. Eixo da direita corresponde às razões isotópicas $\delta^{66}\text{Zn}$ .....	99
Figura 3.6	Variação de $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) nos compartimentos estudados: Material em suspensão (SM), material particulado atmosférico (AM), solos superficiais (SS) e sedimentos de fundo (BS). Precisão analítica 0.1‰ .	100
Figura 3.7	Razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em solos e sedimentos de fundo. Pontos azuis representam amostras de solos, pontos vermelhos, sedimentos de fundo .....	101
Figura 3.8	Comparação das razões $\delta^{66}\text{Zn}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Valores acima das barras vermelhas correspondem à concentrações de zinco em mg/kg, valores acima das barras verdes correspondem à concentrações de chumbo em mg/kg .....	103

**LISTA DE FOTOS**

---

Foto 1.1	Emanação atmosférica produzida a partir dos banhos de zinco .....	9
Foto 1.2	Contato entre materiais de aterro (vermelhos) e sedimentos quaternários (cinza) .....	10
Foto 1.3	Chapa quente utilizada para evaporação .....	18
Foto 1.4	Procedimento de separação de zinco em microcolunas .....	18

## LISTA DE TABELAS

---

Capítulo 1		
Tabela 1.1	Direção dos ventos .....	5
Tabela 1.2	Composição química dos lingotes de zinco. Valores em (%) .....	7
Tabela 1.3	Composição máxima e mínima dos lingotes de zinco .....	7
Tabela 1.4	Procedimento de purificação em colunas para zinco. Coluna de polietileno com 4,3cm de altura e capacidade para 1,6ml; resina AG MP-1, 100-200 mesh .....	18
Tabela 1.5	Efeitos de escassez e excesso de cádmio, cobre, chumbo e zinco em humanos .....	21
Tabela 1.6	Substituições isomórficas mais frequentes de metais .....	27
Tabela 1.7	Concentrações médias de zinco, chumbo, cobre e cádmio em rochas e na crosta terrestre .....	27
Tabela 1.8	Seqüência de adsorção preferencial para substâncias húmicas em pHs definidos .....	29
Tabela 1.9	Características e propriedades de esmectitas, ilitas e caolinitas .....	30
Tabela 1.10	Afinidades geoquímicas de argilominerais .....	31
Tabela 1.11	Ordem de adsorção preferencial de metais em óxidos e hidróxidos .....	32
Tabela 1.12	Concentrações totais (material particulado mais fração solúvel) de Zn, Pb e Cd em águas de chuvas .....	35
Tabela 1.13	$\delta^{66}\text{Zn}$ em diferentes materiais naturais (resultados em per mil) .....	41
Capítulo 2		
Table 1	Precipitation and wind data. Source: 8 <sup>th</sup> District of Meteorology of Rio Grande do Sul State .....	51
Table 2	Analytical results. Accuracy for Zn, Cu, Pb, and Cd, 0.01mg/kg. Precision 0.1‰ with 5% of uncertainly for $\delta^{66}\text{Zn} = [((^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{solution}} / (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC std}}) - 1] * 1000$ .....	56
Table 1	Analytical results. Precision for Zn, Cu, Pb, and Cd: 0.01 mg/kg. Precision 0.1‰ with 5% of uncertainly. $\delta^{66}\text{Zn} = [((^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{solution}} / (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC standard}}) - 1] * 10^3$ .....	70
		80

Table 1	$\delta^{66}\text{Zn}$ data in different natural materials. $\delta^{66}\text{Zn}$ ranges and analytical precision are given in per mil notation .....	
Table 2	Protocol for Cu, Fe and Zn purification by anion exchange .....	81
Table 3	Analytical results. Precision for Zn, Cu, Pb, and Cd total contents: 0.01mg/kg. Precision for $\delta^{66}\text{Zn}$ : 0.1‰ calculated: $\delta^{66}\text{Zn} = [((^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{solution}} / (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC std}}) - 1] * 1000$ .....	87
Capítulo 3		
Tabela 3.1	Resultados analíticos nos compartimentos estudados. Precisão para zinco, cobre, chumbo e cádmio 0,01mg/kg. Precisão para $\delta^{66}\text{Zn}$ : 0,1‰ calculada conforme a equação: $\delta^{66}\text{Zn} = [((^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{solução}} / (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC padrão}}) - 1] * 1000$ . Valores negativos de $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) representam razões isotópicas inferiores às do padrão (JMC). Precisão para dados isotópicos de chumbo ~0,003. NA: Não analisado .....	95

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	iv
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	v
<b>LISTA DE FOTOS</b> .....	viii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	ix
<b>APRESENTAÇÃO</b> .....	xv
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>1.1 Introdução</b> .....	2
<b>1.2 Objetivos</b> .....	2
<b>1.3 Características Gerais da Indústria Galvânica em Estudo</b> .....	3
<b>1.3.1 Situação geográfica</b> .....	3
<b>1.3.2 Dados climatológicos</b> .....	5
<b>1.3.3 Síntese do processo de galvanização</b> .....	5
<b>1.3.4 Histórico da atividade de galvanização</b> .....	8
<b>1.4 Compartimentos Geoquímicos Naturais na Área de Estudo</b> .....	9
<b>1.4.1 Características geológicas da área</b> .....	9
<b>1.4.2 Hidrogeologia</b> .....	11
<b>1.5 Metodologia</b> .....	12
<b>1.5.1 Atividades preliminares</b> .....	12
<b>1.5.2 Amostragem</b> .....	12
1.5.2.1 Solos Superficiais .....	13
1.5.2.2 Material Particulado Atmosférico .....	14
1.5.2.3 Sedimentos de Fundo de Drenagem .....	14
1.5.2.4 Material em Suspensão de Águas Superficiais .....	15
<b>1.5.3 Atividades laboratoriais</b> .....	15

1.5.3.1 Difractometria de Raios-X .....	15
1.5.3.2 Análises Químicas de Metais .....	16
1.5.3.3 Análises Isotópicas de Zinco .....	16
<i>1.5.3.3.1 Digestão e Purificação das Amostras</i> .....	17
<i>1.5.3.3.2 Análises químicas MC-ICP-MS</i> .....	19
1.5.3.4 Análises Isotópicas de Chumbo .....	19
<b>1.6 Geoquímica dos Metais Relacionados à Indústria Galvânica e Isótopos de</b>	
<b>    Chumbo e Zinco em Ambientes Naturais</b> .....	21
<b>1.6.1 Introdução</b> .....	21
<b>1.6.2 Características gerais</b> .....	22
1.6.2.1 Zinco .....	22
1.6.2.2 Chumbo .....	23
1.6.2.3 Cobre .....	24
1.6.2.4 Cádmio .....	25
<b>1.6.3 Zinco, chumbo, cobre e cádmio em minerais e rochas</b> .....	26
<b>1.6.4 Zinco, chumbo, cobre e cádmio nos solos</b> .....	27
1.6.4.1 Interação com a Matéria Orgânica .....	28
1.6.4.2 Interação com Argilominerais .....	29
1.6.4.3 Interação com Óxidos e Hidróxidos .....	31
<b>1.6.5 Zinco, chumbo, cobre e cádmio na atmosfera</b> .....	32
<b>1.6.6 Metais em águas</b> .....	35
<b>1.6.7 Metais no sistema solo-planta</b> .....	36
<b>1.6.8 Aplicação de isótopos estáveis de Pb e Zn em estudos ambientais</b> .....	38
1.6.8.1 Isótopos de Pb .....	38
1.6.8.2 Isótopos de Zn .....	39
<b>CAPÍTULO 2 – ARTIGOS SUBMETIDOS</b> .....	43
<b>2.1 Influence Area of Galvanic Activity Based on Zinc Isotope Data in Soils</b>	
<b>    and Atmospheric Material Deposited by Rain</b> .....	45
<b>1 Introduction</b> .....	46
<b>2 Objectives</b> .....	46
<b>3 Overview About Zinc Isotopic Fractionation</b> .....	47
<b>4 General Description of the Site</b> .....	48

4.1 Historical data .....	48
4.2 Geological settings .....	50
4.3 Wind directions and rain data .....	51
5 Sampling .....	51
5.1 Soil samples .....	51
5.2 Atmospheric particulate material .....	52
6 Chemical analysis .....	53
7 Results and Discussion .....	54
8 Conclusions .....	57
9 Acknowledgements .....	58
10 References .....	58
<b>2.2 Zinc Isotope Data in Bottom Sediments and Stream Water Suspended Material in Industrial Area Impacted by Galvanic Activity .....</b>	<b>62</b>
1 Introduction .....	63
2 Overview About Zinc Isotopic Fractionation .....	63
3 Site Description .....	65
3.1 Historical data .....	65
3.2 Geological settings .....	66
3.3 Industrial processes and generation of liquid effluents .....	67
4 Sampling and Previous Laboratorial Procedures .....	67
4.1 Bottom sediments (BS) .....	67
4.2 Stream water suspended material (SM) .....	68
5 Chemical Analysis .....	69
6 Results .....	70
6.1 Stream water suspended material .....	70
6.2 Bottom sediments .....	71
7 Discussion .....	71
8 Conclusion .....	73
9 Acknowledgements .....	73
10 References .....	74
<b>2.3 An Introduction to Zinc Stable Isotope Analyses as a Tool-Tracer in Environmental Studies .....</b>	<b>77</b>
1 Introduction .....	78

<b>2 Overview About Zinc Isotope Fractionation</b> .....	78
<b>3 Zinc Isotopes Analytical Procedures</b> .....	80
<b>3.1 Sample dissolution and ion exchange purification</b> .....	81
<b>3.2 Mass spectrometry</b> .....	82
<b>4 Case Study: Zinc Isotopic Behavior in Area Impacted by Galvanic Industry</b> .....	82
<b>4.1 Geological settings</b> .....	83
<b>4.2 Sampling</b> .....	84
<i>4.2.1 Atmospheric Particulate Material (AM)</i> .....	84
<i>4.2.2 Shallow Soils (SS)</i> .....	85
<i>4.2.3 Bottom Sediments</i> .....	85
<i>4.2.4 Stream Water Suspended Material (SM)</i> .....	85
<b>4.3 Results</b> .....	86
<b>4.4 Discussion</b> .....	88
<b>5 Conclusion</b> .....	89
<b>6 Acknowledgements</b> .....	90
<b>7 References</b> .....	90
<b>CAPÍTULO 3 – ANÁLISE INTEGRADORA DOS RESULTADOS</b> .....	93
<b>3.1 Distribuição dos Metais e Isótopos de Zinco nos Compartimentos Geoquímicos Estudados</b> .....	94
<b>3.2 Discussão dos Resultados</b> .....	96
<b>3.2.1 Conteúdo de metais e isótopos de zinco nos solos e no material particulado atmosférico</b> .....	96
<b>3.2.2 Conteúdo de metais e isótopos de zinco em sedimentos de fundo e material em suspensão</b> .....	98
<b>3.3 Distribuição do Chumbo e seus Isótopos nos Compartimentos Geoquímicos Estudados</b> .....	101
<b>3.4 Análise Comparada dos Isótopos de Zinco e Chumbo</b> .....	102
<b>3.5 Conclusões</b> .....	105
<b>CAPÍTULO 4 – REFERÊNCIAS</b> .....	107
<b>ANEXO A – Difractogramas de Raios-X</b> .....	115

## **Apresentação**

O presente trabalho de tese é dividido em 4 capítulos.

O primeiro capítulo consiste na introdução. Neste capítulo são apresentados os objetivos propostos, as características gerais da área, a metodologia adotada e uma revisão bibliográfica, compilando o estado da arte sobre os temas pertinentes à pesquisa.

O segundo capítulo apresenta três artigos submetidos à publicação em periódicos de nível internacional. O primeiro artigo, *Influence area of galvanic activity based on zinc isotope data in soils and atmospheric material deposited by rain*, foi submetido à revista *Atmospheric Environment* e refere-se aos dados obtidos com amostras de solos e material particulado atmosférico. O segundo artigo, *Zinc isotope data in bottom sediments and stream water suspended material in industrial area impacted by galvanic activity*, foi submetido ao periódico *Journal of Environmental Management* e apresenta a correlação entre os dados de sedimentos de fundo e material particulado em suspensão de águas superficiais. Finalizando este capítulo, o artigo *An introduction to zinc stable isotope analyses as a tool-tracer in environmental studies* foi submetido aos Anais da Academia Brasileira de Ciências. Este artigo conjuga os dados de isótopos estáveis de zinco com as concentrações totais de metais obtidos em todas as amostras analisadas, introduzindo em nosso País a aplicação dos isótopos estáveis de zinco como ferramenta para identificação de fontes de contaminação.

O terceiro capítulo apresenta a análise integradora de todos os resultados obtidos, incluindo uma comparação com dados isotópicos de chumbo. Ao final deste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas.

Por fim, a tese é encerrada com as referências bibliográficas utilizadas.

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

## **1.1 Introdução**

O entendimento sobre o ciclo geoquímico de elementos e em especial o entendimento do impacto ambiental por atividades antropogênicas é de fundamental importância à qualidade de vida nas áreas urbanas e rurais, pela influência direta na saúde das populações.

O local selecionado para o desenvolvimento do presente trabalho favorece o estudo do comportamento do zinco e de outros metais emitidos ao meio ambiente por uma fonte pontual, representada por indústria metalúrgica do setor de galvanização de zinco. Através do reconhecimento geoquímico em diversos compartimentos naturais (ar, solo, água) pretende-se avaliar o comportamento de metais envolvidos com o uso de isótopos estáveis de zinco e, subsidiariamente de chumbo.

A metalurgia de galvanização de zinco consiste no recobrimento de peças com camada de zinco de espessura controlada. O processo gera resíduos líquidos e gasosos que exigem cuidados no que se refere ao tratamento e disposição, constituindo fontes potenciais de risco de contaminação ambiental por metais (Hypólito, 2005).

## **1.2 Objetivos**

O presente estudo tem como objetivo específico trazer subsídios para desenvolver o conhecimento dos isótopos estáveis de zinco em compartimentos naturais (ar, solo, água), sob forma de uma pesquisa ainda pioneira no Brasil.

Busca-se identificar relações entre razões isotópicas de zinco em diferentes compartimentos geoquímicos e a assinatura isotópica da atividade galvanizadora. Adicionalmente, razões isotópicas de chumbo foram determinadas, visando estabelecer padrões de comparação com os resultados isotópicos de zinco.

Como resultado, pretende-se testar a eficiência da técnica de análise dos isótopos estáveis de zinco como ferramenta de identificação da fonte de contaminação a partir da caracterização dos isótopos em diferentes materiais naturais.

### 1.3 Características Gerais da Indústria Galvânica em Estudo

#### 1.3.1 Situação geográfica

A área de estudo situa-se no Município de Nova Santa Rita, Rio Grande do Sul, localizando-se aproximadamente no Km14 da Rodovia BR-386, trecho Tabai-Canoas (Figura 1.1). A área industrial total é de 45.000 metros quadrados.



FIGURA 1.1 – Localização da área de estudo.

Compõe as instalações da indústria um pavilhão principal de aproximadamente 4.100m<sup>2</sup>, onde se realiza todo o processo de galvanização. Um galpão com cerca de 350m<sup>2</sup> e que serve de depósito para peças e materiais, inclusive tanques para armazenamento de ácidos e efluentes, e outro galpão com 1.200m<sup>2</sup> para manutenção de peças e maquinários. O depósito de gás, com 50m<sup>2</sup>, encontra-se ao lado esquerdo da entrada, distante do estacionamento de visitantes aproximadamente 60 metros. Faz parte da indústria, ainda, um refeitório com 130m<sup>2</sup>. (Figura 1.2)



**FIGURA 1.2** – Foto aérea da área industrial.. FONTE: Google Earth.

A área de entorno da indústria é eminentemente rural e apresenta uma faixa de mata nativa e eucaliptus e outra de pastagens para animais, tendo poucas residências ou moradias. As áreas vizinhas são dominadas por pequenos sítios ou fazendas com extensões de terra consideráveis. Junto à BR-386 e próximo da indústria galvânica opera uma empresa trituradora de calcário de pequeno porte.

A indústria galvânica opera no local desde 1999, em espaço que anteriormente era caracterizado como área verde, com presença de capões de mato e campos abertos de pastagem com banhados e planícies de inundação nas zonas mais baixas.

### 1.3.2 Dados climatológicos

Os dados de precipitação, direção e intensidade dos ventos foram fornecidos pelo Oitavo distrito de meteorologia do Rio Grande do Sul.

Os dados de ventos e chuvas no período 1999-2005 revelam ciclos com dois períodos de características distintas. Durante os meses de março à outubro, precipitações são mais freqüentes e têm maior intensidade (79,2 a 278,5 mm/mês); enquanto que de novembro a fevereiro, os eventos de precipitação são mais raros e de menor intensidade (36,8 to 59,6 mm/mês). Nos anos de 2005 e 2006, dois longos períodos de grandes estiagens foram observados entre novembro e abril propiciando condições muito secas na área. A média de precipitação de 1999-2005 foi de 1324 mm/ano.

A direção dos ventos na área é bastante variável. Quatro direções preferenciais são destacadas, com ampla dominância das direções E-SE and W-SW-S. Destaca-se ainda os períodos de calmaria, comumente observados à noite. (Tabela 1.1).

TABELA 1.1 Direção dos ventos.

Período 1999 – 2005			
Direção do vento	Proporção relativa (%)	Estação	Intensidade (km/h)
E-SE	42,6	Primavera, verão e outono	10 to 55
W-SW-S	25,6	Inverno	Variável 10 – 100
N-NE	13,7	Todas estações (períodos de transição)	30 a 55
NW	9,8	Todas estações (períodos de transição)	Variável 10 a 100
Outros	6,2	Todas estações	Variável 10 a 100
Calmaria	2,1	Todas estações Noites	0

FONTE: Oitavo distrito de meteorologia do Estado do Rio Grande do Sul.

### 1.3.3 Síntese do processo de galvanização

O processo denominado “galvanização a fogo” (*hot dip galvanization*) consiste nas etapas de separação e ordenamento; banhos químicos e acabamento.

#### Separção e Ordenamento

As peças que chegam à indústria, denominadas “peças pretas”, são organizadas e agrupadas de acordo com seus tamanhos e formatos. Após, são amarradas a um trilho aéreo, que conduz aos banhos químicos.

**Banho 1: Banho de desengraxe**

Visando a retirada de resíduos orgânicos as peças são submetidas a banho alcalino de água + soda cáustica + carbonato de sódio. O pH da solução é 14 e a temperatura do banho de aproximadamente 55°C.

Operam nessa fase do processo dois tanques de 55.000 litros cada, com dimensões de 1,5m x 3,0m x 13,0m.

**Banho 2: Banho de lavagem de resíduos alcalinos**

Visando a retirada de resíduos alcalinos incorporados durante o primeiro banho, as peças são submetidas a banho de água em pH próximo ao neutro. A água utilizada nessa fase do processo industrial é proveniente de poço de abastecimento profundo. A temperatura é mantida aproximada de 55°C nos dois tanques de 55.000 litros, com dimensões de 1,5m x 3,0m x 13,0m.

**Banho 3: Banho de decapagem química**

Visando remover as crostas de oxidação é realizado banho de ácido muriático durante 20-45 minutos em três tanques de 100.000 litros.

Com o progressivo uso, os banhos vão ficando enriquecidos em ferro e o ácido vai perdendo sua eficiência. Periodicamente o ácido é monitorado e avaliado e, no caso de verificar-se baixa capacidade de remoção de crostas de oxidação, é acrescentado HCl à mistura.

**Banho 4: Lavagem ácida ou desengraxe pós decapagem**

Esta fase do processo industrial visa remover qualquer forma de ferro residual oxidado que possa estar ainda agregado à peça. O processo é realizado em tanque com capacidade de 100.000 litros e dimensões de 3,0m x 3,0m x 13,0m. As águas com pH da ordem de 1 são progressivamente saturadas em ferro, necessitando de tratamento semanal.

**Banho 5: Banho de fluxagem**

O banho de fluxagem consiste em solução de repouso, antes da peça entrar no banho de zinco, e serve para preservar a peça de oxidação. O banho é composto por cloreto de zinco, cloreto de amônio e água em temperaturas da ordem de 60°C. O tanque possui capacidade para 100.000 litros e dimensões de 3,0m x 3,0m x 13,0m.

### Banho 6: Banho de zinco

A cuba de zinco com dimensões de 12,5m x 1,5m x 3,0m, totalizando aproximadamente 56,5m<sup>3</sup>, contém solução fundida com temperatura aproximada de 450°C. A matéria prima consiste em lingotes de zinco comprados junto a Companhia Mineira de Metais (Grupo Votorantim). A composição básica de todos lingotes é muito semelhante (Tabela 1.2 e Tabela 1.3). A cuba de zincagem tem sistema de tratamento para os vapores metálicos formados durante o processo. A eficiência do sistema de tratamento até 2006 era considerada pouco eficaz.

**TABELA 1.2** Composição química dos lingotes de zinco. Valores em (%).

Data	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Sn	Zn
16/03/2005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	99,998
16/03/2005	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,000	99,996
16/03/2005	00,000	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	99,997
15/08/2005	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	99,996
15/08/2005	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	99,996
15/08/2005	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,000	99,996
17/08/2005	00,000	00,001	0,002	0,001	0,002	0,000	99,996
17/08/2005	00,000	00,001	0,001	0,000	0,003	0,000	99,996
17/08/2005	00,000	00,001	0,001	0,000	0,003	0,000	99,996

FONTE: Grupo Votorantim.

**TABELA 1.3** Composição máxima e mínima dos lingotes de zinco.

Especificação Química	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Sn	Zn
Min. (%)	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	99,995
Max. (%)	0,001	0,003	0,001	0,002	0,003	0,001	100

FONTE: Grupo Votorantim.

### Banho 6: Banho de Resfriamento ou Passivação

O banho de resfriamento é realizado imediatamente após o banho de zinco, sendo a solução composta por água e ácido crômico.

### Acabamento

O acabamento consiste em secagem e zincagem de detalhe com uso de pistola metalizadora nos cantos e em outros locais de difícil acabamento.

### **1.3.4 Histórico da atividade de galvanização**

Os processos industriais nas diferentes fases de produção da indústria geram resíduos que representam fonte potencialmente poluidora do meio ambiente. Durante o trabalho desenvolvido e investigações sobre o histórico da indústria, foram observados alguns procedimentos que podem ter contribuído para gerar impactos ambientais.

Até o final de 2003 a indústria operava no pavilhão industrial menor (atual depósito e manutenção de ferramentas) onde praticava atividade galvanizadora a fogo com cubas menores dimensões, sem sistemas de tratamento de efluentes ou captação de vapores. Tal atividade explica os altos teores de zinco verificados nos fundos do terreno por avaliações anteriores.

Atualmente os resíduos líquidos e sólidos do processo industrial, tais como a borra de galvanização e o resíduo de arraste sobrenadante do banho de zinco são enviados para reciclagem. As crostas de ferro depositadas no fundo dos tanques de desengraxa pós-decapagem são armazenadas em tonéis para posterior envio a aterros industriais.

Eventuais extravasamentos nos tanques de banhos ácidos influenciam a qualidade das águas que percolam pelo sistema pluvial da indústria, que são conduzidas por encanamento subterrâneo até o canal posicionado ao norte do terreno.

O Diagnóstico Ambiental realizado em 2003 para o órgão ambiental do Estado aponta contaminação dos solos da área industrial com concentrações elevadas de zinco nos níveis mais superficiais das proximidades do pavilhão industrial ativo e aos fundos do terreno (norte) junto ao canal.

Atualmente o aporte de contaminantes metálicos é identificado a partir das emissões atmosféricas oriundas dos banhos de zinco. A fumaça observada corresponde aos vapores gerados a partir do contato da peça fria com zinco fundido. Esses vapores passam por estação de tratamento (lavador de gases) e são lançados à atmosfera em concentrações não determinadas (Foto 1.1).



**FOTO 1.1** – Emissão atmosférica produzida a partir dos banhos de zinco.

## **1.4 Compartimentos Geoquímicos Naturais na Área de Estudo**

### **1.4.1 Características geológicas da área**

O substrato da área industrial é constituído por solos de rochas sedimentares Triássicas da Formação Sanga do Cabral (Grupo Rosário do Sul) sobrepostas por sedimentos Quaternários e camadas de aterro.

#### **Formação Sanga do Cabral**

Ocorre como rochas vermelhas a acinzentadas síltico-arenosas a areno-siltosas com matriz argilosa e cimento calcífero local. A origem dominante é fluvial e eólica com estratificações cruzadas e cruzadas acanaladas. São compactas e, em vários locais, praticamente impenetráveis à perfuração com trado mecânico. O aterro proveniente da Formação Sanga do Cabral preserva suas características e, localmente, atinge profundidades de até 2,5 metros.

Estudos realizados com lupa binocular e difratometria de Raios-X mostraram como mineralogia dominante quartzo, com proporções menores de plagioclásio, feldspato alcalino e argilominerais. Estes são representados, principalmente, por minerais do grupo da caolinita com quantidades subordinadas de ilitas, esmectitas e vermiculitas. Uma única amostra revelou a presença de ankerita (carbonato de cálcio, magnésio e ferro). Difratogramas de Raios-X são apresentados no Anexo A.

### **Sedimentos quaternários**

Distribuídos de forma descontínua aparecem sedimentos quaternários de depósitos fluviais e de planície de inundação de cor marrom acinzentado e estrutura variegada. São areias finas a médias mal selecionadas (areias argilosas) a argilas arenosas com pequena quantidade de matéria orgânica. A espessura desta camada atinge até 5,0 metros, mas, em média, situa-se entre 2,0 e 3,0 metros (Foto 1.2).

Resultados de Difratometria de Raios X indicaram a presença dominante de argilominerais do grupo da caolinita com presença subordinada de argilas do grupo das esmectitas, tanto para os materiais de aterro como nos sedimentos cenozóicos.



**FOTO 1.2** – Contato entre materiais de aterro (vermelhos) e sedimentos quaternários (marrom).

Análises granulométricas de sedimentos quaternários apresentaram duas classes granulométricas distintas: areias finas a médias bem selecionadas e com relativamente pequena proporção de silte e argila e argilas siltosas com elevado conteúdo de matéria orgânica (fragmentos de gravetos, raízes e folhas).

A mineralogia dos sedimentos de fundo do canal localizado à norte consiste principalmente em quartzo e argilominerais do grupo da caulinita.

#### **1.4.2 Hidrogeologia**

A área de estudo corresponde ao chamado Sistema Aquífero Sanga do Cabral/Piramboia, representando *Aquíferos com Média a Baixa Possibilidade para Águas Subterrâneas em Rochas e Sedimentos com Porosidade Intergranular* (CPRM, 2005; Roisenberg *et al.*, 2007). Estudos regionais classificam a área como sendo a base do Aquífero Guarani, caracterizando-se por condutividade hidráulica variável de  $10^{-3}$  a  $10^{-7}$  cm/s, em decorrência de alternâncias litológicas. (Giardin & Faccini, 2004)

A Formação Sanga do Cabral representa uma sub-província hidrogeológica que possui camadas intercaladas que se comportam ora como aquífero, ora como aquífero. Isso ocorre devido às variações faciológicas geradas por diferentes ambientes deposicionais, podendo refletir camadas mais arenosas com maior condutividade hidráulica e camadas argilosas selantes. A capacidade hidráulica específica deste aquífero varia entre 0,5 e 1,5 m<sup>3</sup>/h, enquanto a salinidade das águas é da ordem de 100mg/l, passando a mais de 300mg/l nas áreas confinadas.

Na área da indústria o aquífero é definido como freático ou livre, sendo constituído por sedimentos de origem fluvial e de planície de inundação, misturados com porções variáveis de aterros. Tais características imprimem condutividade hidráulicas variável ao aquífero, com valores entre  $10^{-2}$ cm/s (camadas mais arenosas) a  $10^{-5}$ cm/s (camadas siltico-argilosas). A superfície potenciométrica no terreno da indústria é rasa, variando entre 1,0 m e 3,0 m de profundidade. O sentido de fluxo subterrâneo na área industrial é de sudeste para oeste com inflexão local para noroeste. As águas subterrâneas da área fluem para a sanga canalizada e áreas alagadiças posicionadas aos fundos do terreno (norte). A base do aquífero é representada pelos sedimentos bastante consolidados da Formação Sanga do Cabral.

## **1.5 Metodologia**

Visando atingir os objetivos propostos foram adotados os seguintes procedimentos:

### **1.5.1 Atividades preliminares**

Nesta fase da pesquisa foram compilados relatórios técnicos referentes ao licenciamento da indústria e informações preliminares que balizaram o início dos estudos.

Relatórios técnicos apresentaram a área como contaminada por zinco. Não foram encontradas informações referentes à contaminação em terrenos adjacentes à área industrial. Níveis superficiais dos solos e sedimentos de fundo de drenagem são descritos como compartimentos potencialmente impactados pela indústria. Relatórios técnicos apontaram a chaminé industrial e o local de descarga de efluentes líquidos como principais fontes de contaminação.

Foram realizadas visitas às instalações para reconhecimento do processo galvanizador, visando identificar falhas operacionais que porventura poderiam estar contribuindo com substâncias aporte de contaminantes ao ambiente natural.

### **1.5.2 Amostragem**

Quatro grupos de amostras foram coletados nos três compartimentos naturais:

- Solos superficiais (amostras SS);
- Material particulado atmosférico (amostras AM);
- Sedimentos de fundo de drenagem (amostras BS);
- Material em suspensão de águas superficiais (amostras SM).

A escolha dos grupos de amostras foi realizada com base na identificação dos dois principais vetores de contaminação, a chaminé industrial e a descarga de efluentes líquidos. As redes de amostragem foram estabelecidas conforme observações de campo, dinâmica evolutiva e características geoquímicas de cada compartimento. (Figura 1.3)

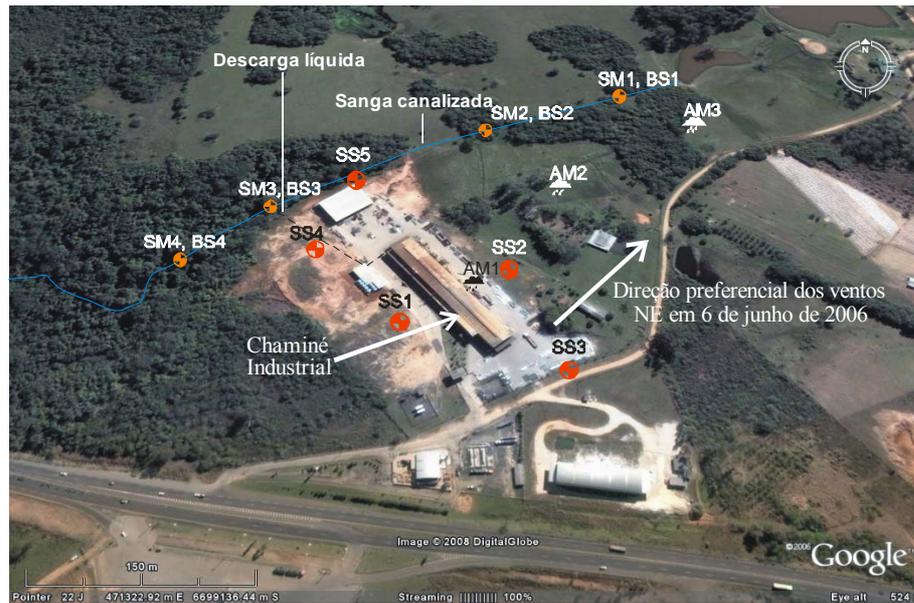


FIGURA 1.3 – Rede de amostragem.

#### 1.5.2.1 Solos Superficiais

Para reconhecimento do subsolo da área, foram realizadas aproximadamente cinquenta sondagens que distam desde poucos metros até quatro km da área industrial. Durante esta fase da pesquisa, foram descritos os grandes compartimentos do sistema estratigráfico local.

Foram coletadas pelo menos três amostras por sondagem com utilização de trado manual e, quando necessário, mecânico. A primeira, entre 00 e 15cm, representativa da camada mais superficial, a segunda, na interface dos materiais de aterro com os sedimentos cenozóicos ou na primeira variação pedológica representativa (interface horizonte O-A ou A-B) e a terceira representativa da zona vadosa, coletada ao primeiro sinal de umidade relacionada ao aquífero freático.

A metodologia de amostragem baseou-se no método proposto por Xinmin *et al.* (2006), sendo conduzida em junho de 2006 com uso de luvas de látex, sendo o material prontamente armazenado em sacos plásticos. A rede de amostragem consistiu em cinco pontos distribuídos no entorno do pavilhão industrial aos quais se soma um ponto distante 2,5 km da indústria e que representa amostra livre de influência da indústria (*background*).

Em laboratório as amostras foram secas a 30°C e peneiradas visando a separação da fração <0,02mm, que foi armazenada em potes de polietileno para posterior análise química e mineralógica.

### 1.5.2.2 Material Particulado Atmosférico

As chuvas são importantes agentes de dispersão de metais. As águas pluviais agem como vetor de carreamento de contaminantes presentes na atmosfera para o nível do solo. Visando a compreensão dos mecanismos de transporte que ocorrem na interface atmosfera/solo foram coletadas amostras de águas de chuva para obtenção de material particulado atmosférico. A metodologia de coleta é adaptada de Erel *et al.* (2002); Al-Momani (2002); Vanz, *et al.* (2003).

Os procedimentos de coleta foram efetuados no dia seis de junho de 2006, durante os primeiros minutos de um evento de precipitação atmosférica. Os pontos de amostragem foram distribuídos em perfil, paralelamente à direção preferencial do vento no dia da amostragem, progressivamente se afastando da fonte de emissão de vapores (Figura 1.3).

Os amostradores (garrafas de polietileno esterilizadas com ácido nítrico e água deionizada) foram posicionados em plataformas em alturas aproximadas de três metros acima do nível do solo. As tampas dos amostradores foram removidas simultaneamente ao primeiro sinal de início da precipitação, evitando assim a influência da deposição seca e excrementos de pássaros. Ao final do evento de precipitação que durou aproximadamente oito minutos as amostras foram coletadas e conduzidas ao laboratório, onde foram evaporadas a 40°C. O resíduo foi encaminhado para análises.

### 1.5.2.3 Sedimentos de Fundo de Drenagem

Os sedimentos de fundo de drenagem são vastamente descritos na literatura como acumuladores de contaminantes presentes em canais. A rede de coletas foi determinada visando representar a influência da descarga líquida na drenagem local, consistindo de quatro pontos, dois representativos de águas superficiais à montante, teoricamente sem influência da indústria, uma amostra coletada junto ao ponto de descarga de efluentes e uma amostra à jusante.

As amostras foram coletadas em maio de 2006 com auxílio de pá de polietileno descartável para cada ponto. Em laboratório as amostras foram secas a 40°C e peneiradas visando separar a fração <0,02 mm, que foi armazenada em potes de polietileno e submetida a análises químicas e mineralógicas.

#### 1.5.2.4 Material em Suspensão de Águas Superficiais

Os pontos de amostragem de material em suspensão de águas superficiais foram selecionados de acordo com os pontos de coleta de sedimentos de fundo. Foram quatro pontos coincidentes com os pontos de coleta de sedimentos de fundo, dois pontos representativos das águas superficiais à montante, uma amostra coletada junto ao ponto de descarga de efluentes e uma amostra coletada à jusante.

A amostragem foi conduzida em maio de 2006, na mesma data de coleta de sedimentos de fundo, utilizando-se frascos de polietileno esterilizados com ácido nítrico e água deionizada. As amostras foram armazenadas a 4°C e conduzidas ao laboratório, onde sofreram evaporação a 40°C. O resíduo do procedimento foi encaminhado para análises químicas.

### 1.5.3 Atividades laboratoriais

#### 1.5.3.1 Difractometria de Raios-X

Os grupos de argilominerais contidos nos solos superficiais e sedimentos de fundo foram determinados por Difractometria de Raios-X (DRX). Este método baseia-se na determinação do espaçamento interlamelar das unidades constituintes das frações <0,2µm. As análises foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com uso de equipamento *Siemens D5000 Diffraktometer* com radiação  $K\alpha Cu$  nas condições de 40kV e 30mA de corrente de filamento.

A preparação das amostras consistiu na secagem sob temperaturas menores que 40°C, e posterior separação da fração <0,02 mm. Foram adicionados 50ml de água deionizada à 5g do material peneirado e submetido ao ultra som na presença de solução de pirofosfato de sódio utilizado como defloculante. A solução resultante foi centrifugada, separando-se a fração <0,2 µm., então depositada em duas lâminas de vidro, posteriormente secas em temperatura ambiente. O procedimento consiste em analisar a fração argilosa da amostra ao natural, da amostra glicolada (etilenoglicol) e da amostra calcinada a 500°C. A combinação dos três difratogramas gerados permite identificar os argilominerais e outras espécies presentes na amostra.

### 1.5.3.2 Análises Químicas de Metais

Concentrações de cádmio, chumbo, cobre e zinco foram determinadas utilizando equipamento ICP-MS (*Elan 6000, Perkin Elmer SCIEX*).nos laboratórios da Universidade Paul Sabatier, em Toulouse, França.

O procedimento de digestão das amostras consistiu nas seguintes etapas:

1. Pesou-se aproximadamente 100mg de amostra.
2. Adicionou-se  $H_2O_2$ , deixando reagir por 24 horas à temperatura ambiente.
3. Após evaporação à  $50^\circ C$ , o resíduo foi submetido à  $HNO_3+HF$  por 36 horas reagindo em chapa quente à  $80^\circ C$ , seguido de digestão por  $HCl$  durante 36 horas à  $80^\circ C$ .
4. A última etapa consistiu na adição de  $HCl-HNO_3$ , durante 36 horas à  $100^\circ C$ .

A validade e reprodutibilidade da digestão ácida e dos resultados foram checadas utilizando padrão GA (Granito, CRPG, França). A diferença relativa entre as concentrações medidas e os valores certificados é próxima de 5%, com precisão de 0,01mg/kg.

### 1.5.3.3 Análises Isotópicas de Zinco

A análise das razões isotópicas de zinco foi conduzida em laboratório com uso de frascos de teflon, mantendo-se condições laboratoriais de pressão positiva para evitar contaminações externas. Todos os reagentes suprapuros utilizados são internacionalmente certificados.

Nas últimas duas décadas, os avanços nas técnicas e metodologias relativas ao espectrômetro de massa com ICP acoplado e multicoletores (MC-ICP-MS) vêm subsidiando análises com maior acuracidade. Devido à sua maior abundância na natureza, o isótopo  $^{66}Zn$  vem sendo preferencialmente utilizado para expressar as variações isotópicas do elemento. (Maréchal *et al.*, 1999). Nos anos 70, os dados com maior precisão eram fornecidos com  $\pm 1,5\%$  de precisão analítica (Rosman, 1972). A precisão de 1,5% não foi suficiente para determinar as variações dos isótopos de zinco na natureza, sugerindo que o fracionamento isotópico do zinco ocorre em proporção inferior. Atualmente a precisão analítica é de  $\pm 0,04\%$ , embora a maior parte dos trabalhos registrados na literatura apresente dados com precisão de  $\pm 0,1\%$ .

Estudos recentes revelam variações naturais das razões isotópicas de zinco em depósitos de minérios, sedimentos e amostras orgânicas, sugerindo que os processos biogeoquímicos são capazes de gerar fracionamento do elemento. (Zhu *et al*, 2000, Maréchal and Albaréde, 2001, Pokrowsky *et. al*, 2005).

#### 1.5.3.3.1 Digestão e Purificação das Amostras

As análises isotópicas e procedimentos relacionados foram realizados em Toulouse, França (*Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie da Universidade Paul Sabatier*) com o equipamento MC-ICP-MS *Neptune (ThermoFinnigan)*.

O processo de digestão e purificação das amostras foi conduzido baseado no método descrito por Maréchal *et al*, (1999). Este procedimento visa obter a dissolução total do zinco contido nas amostras.

Para digestão das amostras seguiu-se o seguinte procedimento:

1. Pesou-se aproximadamente 100mg de amostra.
2. Adicionou-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, deixando reagir por 24 horas à temperatura ambiente.
3. Após evaporação à 50°C, o resíduo foi submetido à HNO<sub>3</sub>+HF por 36 horas, reagindo em chapa quente à 80°C, seguido de digestão por HCl durante 36 horas à 80°C.
4. A última etapa de digestão consistiu na adição de HCl+HNO<sub>3</sub>, durante 36 horas à 100°C.

Após análise da concentração de zinco no ICP-MS, determina-se a quantidade necessária para obter-se 300 nanogramas de zinco da solução digerida.

O próximo passo corresponde segregação e purificação do zinco contido nas amostras em colunas preenchidas por resina 100-200 *mesh* (AG MP-1). Antes do primeiro uso, a resina foi lavada com água deionizada, evitando-se a presença de partículas mais finas nas colunas. Após o preenchimento da coluna com a resina, esta é limpa colocando-se 7ml of HNO<sub>3</sub> 0.5N, alternadamente com 2ml H<sub>2</sub>O por três vezes e posteriormente com 6ml HCl 7N + 0.001% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Após a limpeza da resina, adicionou-se a amostra contendo 300nanogramas de zinco a ser eluída e os reagentes elutantes, de acordo com o procedimento de purificação descrito em Maréchal *et al*. (1999) (Tabela 1.4).

**TABELA 1.4** Procedimento de purificação em colunas para zinco. Coluna de polietileno com 4,3cm de altura e capacidade para 1,6ml; resina AG MP-1, 100-200 mesh.

Reagentes elutantes	Eluição
7N HCl+0.001% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1ml de amostra para eluição
7N HCl+0.001% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10ml de eluição da amostra
7N HCl+0.001% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20ml eluição do cobre
2N HCl+0.001% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10ml eluição do ferro
0.5N HNO <sub>3</sub>	2ml limpeza
0.5N HNO <sub>3</sub>	8ml eluição do zinco.

FONTE: Maréchal *et al.*, 1999.

As Fotos 1.3 e 1.4 ilustram os procedimentos descritos.



**FOTO 1.3** – Chapa quente utilizada para evaporação.



**FOTO 1.4** – Procedimento de separação de zinco em microcolunas.

### 1.5.3.3.2 Análises Químicas MC-ICP-MS

Os resultados isotópicos obtidos no MC-ICP-MS são comumente apresentados na notação de variação  $\delta^{66}\text{Zn}/\delta^{64}\text{Zn}$  com valores de  $^{66}\text{Zn}$  e  $^{64}\text{Zn}$  em relação ao padrão de referência JMC. A solução padrão *Copper NIST 976* foi utilizada como padrão de referência e corre nas leituras alternadamente com as amostras. A variação das composições isotópicas nas amostras é expressa em relação à composição isotópica do padrão de referência em notação por mil (‰) calculada de acordo com a fórmula.

$$\delta^{66}\text{Zn} = [((^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{amostra}} / (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{padrão}}) - 1] * 10^3$$

A precisão analítica alcançada pelo procedimento situa-se entre 0,04 e 1,00‰, calculada de acordo com a variação da oscilação das leituras do padrão de referência. Alguns trabalhos apresentam a razão  $\delta^{68}\text{Zn}/\delta^{66}\text{Zn}$  ao invés de  $\delta^{66}\text{Zn}/\delta^{64}\text{Zn}$ , quando existe a possibilidade de interferências por  $^{64}\text{Ni}$ .

As medidas de  $\delta^{67}\text{Zn}$  e  $\delta^{68}\text{Zn}$  são utilizadas para checar a validade das leituras e para assegurar que os diferentes isótopos apresentam o mesmo comportamento na linha de fracionamento de massa que oscila conforme a evolução das leituras no equipamento. Quando uniforme, a correção do erro nos valores de leituras é corrigido utilizando-se o método estatístico *bracketing* para normalizar os valores das leituras.

### 1.5.3.4 Análises Isotópicas de Chumbo

Os procedimentos para determinação das frações isotópicas estáveis de chumbo foram realizados no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, utilizando-se o equipamento MC-ICP-MS *Neptune*. Os valores obtidos do padrão durante as análises estão em concordância com aqueles do padrão internacional NBS 981 (menor que 0,08% da unidade de massa atômica).

A determinação das razões isotópicas de chumbo foi conduzida em laboratório com pressão positiva, evitando-se contaminações externas.

As amostras de solos superficiais e sedimentos de fundo foram secas a 30°C e peneiradas para separação da fração <0,02mm. Esta fração foi digerida em frascos de teflon. A digestão das amostras foi conduzida de acordo com o procedimento:

1. Adição de 4ml de HNO<sub>3</sub> 7N e 1ml de HF 46%. Os frascos tampados foram submetidos à chapa quente (60°C) por 72 horas e posteriormente evaporados.
2. Adição de 5ml de HCl 6N para dissolução do resíduo e aquecimento em chapa quente (60°C) até evaporação.
3. Adição de 1ml de HBr 0,6N ao resíduo evaporado.

O chumbo contido na solução foi extraído através da separação em microcolunas preenchidas com 200µl de resina de troca iônica AG1X8, 200-400 *mesh*. A resina lavada quatro vezes com 2ml de HBr 0,6N, após foi adicionada a solução da amostra.

O chumbo foi eluído com HCl 6N (duas vezes, 1ml) e coletado. Foi então adicionado 0,05ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,25N à eluição do chumbo. A solução foi conduzida à evaporação. Ao resíduo da evaporação foi adicionado 1-2ml de sílica gel e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

A solução foi conduzida ao MC-ICP-MS. Para cada amostra, foram realizadas 50 leituras do equipamento alternadamente ao padrão SEM 981. As leituras do padrão sofreram oscilações negligenciáveis inferiores a 1% durante todo o processo de medição.

## 1.6 Geoquímica dos Metais Relacionados à Indústria Galvânica e Isótopos de Chumbo e Zinco em Ambientes Naturais

### 1.6.1 Introdução

O desenvolvimento da civilização industrializada implica em desequilíbrios ambientais cujos reflexos são sentidos diretamente pela população em diversas escalas, causando desde efeitos localizados até modificações no clima global.

É amplamente reconhecida na literatura a importância de estudos referentes aos elementos-traço, em especial os metais de transição que exercem influência direta na saúde da população. No caso da indústria galvânica, os principais metais envolvidos são cádmio, cobre, chumbo e zinco, cujos efeitos na saúde humana são apresentados na Tabela 1.5.

**TABELA 1.5** Efeitos de escassez e excesso de cádmio, cobre, chumbo e zinco em humanos.

Elemento	Escassez	Excesso
Cádmio	-	Enfisema pulmonar, câncer de próstata, câncer de pulmão, danos cromossômicos, danos nos rins.
Cobre	Anemia	Envenenamento, vômito, diarreia e morte.
Chumbo	-	Problemas neurológicos, envenenamento.
Zinco	Diabetes em crianças, Retardo no crescimento, retardo no desenvolvimento de gônadas.	Problemas hepáticos, febre, diarreia, paladar adocicado, secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, náusea, vômito.

FONTE: Centeno (2005), Sellinus (2000) e Ferreira (2002).

Pesquisas relacionadas à saúde e ao meio ambiente utilizam-se das concentrações totais de elementos-traço em diferentes materiais visando objetivos variados. Entretanto, dados de concentrações totais nem sempre são suficientes para resolução de todas as questões envolvidas. Neste caso, ferramentas alternativas, como os isótopos estáveis de zinco e chumbo, vêm tendo crescente aplicação em estudos ambientais e estudos médicos. Como exemplo, os isótopos de chumbo são amplamente utilizados como traçadores ambientais (Bindler *et al.* 2001, Outridge *et al.* 2002, Mirlean, *et al.* 2005, Gioia *et al.*, 2006) e o isótopo  $^{67}\text{Zn}$  é aplicado como traçador de processos metabólicos em amostras de sangue (Helal *et al.*, 2002).

No entanto, pouco se sabe sobre o comportamento isotópico de alguns elementos na natureza (p.ex. zinco, cádmio, mercúrio, entre outros). Sabe-se que isótopos de chumbo, via de regra, não são significativamente fracionados por processos supergênicos. Os isótopos de zinco podem ser fracionados em variáveis ordens de grandeza por processos biogeoquímicos.

O presente estudo foi realizado em área impactada por indústria galvânica que utiliza como matéria prima blocos compostos de 99,9% de óxido de zinco com baixas proporções de chumbo, cobre e cádmio. Spatari *et al.* (2002), apresentam a atividade industrial galvanizadora como potencial fonte de contaminação por zinco.

Neste capítulo é apresentada uma síntese dirigida sobre o comportamento dos metais envolvidos e as relações de interação nos diferentes compartimentos naturais. Ao final, são tecidas considerações sobre os isótopos do zinco e do chumbo com base em trabalhos atuais.

## **1.6.2 Características gerais**

### **1.6.2.1 Zinco**

Representa um metal de transição essencial à vida e ao metabolismo das plantas e animais. Dúctil e maleável quando aquecido, funde-se à 419°C, tem número atômico 30, peso atômico 65,39 e densidade de 7,14g/cm<sup>3</sup>.

Ocorre predominantemente na forma livre ou sob a forma de minerais como blenda ou esfalerita (ZnS), smithsonita (ZnCO<sub>3</sub>) e zincita (ZnO). A principal ocorrência de zinco no mundo vem da mineralização de sulfetos de zinco, muitas vezes associados à mineralizações de chumbo, cádmio, cobre e ferro (Smith *et al.*, 1995).

O zinco ocorre nas águas superficiais como cátion divalente Zn<sup>+2</sup> onde forma hidretos iônicos, carbonatos e complexos orgânicos (Kadlec & Knight, 1996 *apud* Anjos, 2003). A sorção é o destino dominante do zinco nos ambientes aquáticos e ocorre por meio de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, argilominerais e matéria orgânica. Observa-se forte tendência de imobilização do zinco sob pH neutro, mas verifica-se intensa mobilização a partir de sensíveis acidificações (Schulin, 1995, Mannings *et al.*, 1996). Nas águas superficiais, o zinco encontra-se ligado a ácidos fúlvicos (fulvatos de zinco) sob uma grande variação de pH, o que favorece à solubilidade e mobilidade no sistema (Petroni, 1999).

Sob condições ácidas o zinco é normalmente encontrado na forma livre, divalente e facilmente mobilizável. Sob pH mais elevados o zinco é biodisponível, tanto através da solubilização de material orgânico como de minerais coloidais (óxidos e hidróxidos). Sob pH 7,0 a 7,5, o zinco participa dos processos de hidrólise formando  $Zn(OH)_2$ . Sob condições redutoras ocorre precipitação de  $ZnS$ .

Nos solos e sedimentos, em condições de levemente alcalinas, é facilmente adsorvido por argilas ou óxidos. Em condições aeróbicas o  $Zn^{+2}$  livre é predominante (Quinágua, 2001).

As concentrações naturais de zinco em solos variam entre 30 e 150mg/kg. Em vegetais, valores entre 10 e 150mg/kg são normais, enquanto 400mg/kg são considerados tóxicos (Mulligan, 2000).

Dentre as principais aplicações industriais do zinco destacam-se as ligas metálicas, tais como latão (Zn-Cu) e ferro galvanizado (Fe-Zn). Além destas ligas, o zinco ainda é largamente utilizado na indústria de galvanoplastia, na indústria de aço galvanizado, na indústria de plásticos, sob forma de sulfeto de zinco, na fabricação de baterias, como cloreto de zinco, na fabricação de preservantes de madeira, como cromato de zinco, na suplementação na dieta de animais, como carbonato de zinco, e na fabricação de materiais à prova de fogo, como borato de zinco (Smith, 1995).

Embora não seja tão tóxico quanto o cádmio, a ingestão de altas doses de zinco pode provocar distúrbios gastrointestinais, diarreia e outros males (Eleutério, 1997).

#### 1.6.2.2 Chumbo

É um metal de transição flexível e maleável com densidade de  $11,35g/cm^3$  e ponto de fusão a  $327,5^\circ C$ . Apresenta baixa mobilidade e alta persistência em sedimentos marinhos. Forma sais com ácidos orgânicos, ácido láctico e acético, além de compostos orgânicos estáveis como o Pb tetraetilico e o Pb tetrametilico (Anjos, 2003).

É comumente encontrado em solos e associações com cádmio, zinco e cobre, sob a forma de minério galena ( $PbS$ ). Pode ser encontrado em maiores concentrações na superfície de solos, normalmente associado à matéria orgânica. A forma divalente é a mais comum, capaz de substituir cálcio, estrôncio, bário e potássio em reações nos solos (Mulligan, 2000).

Todas as rochas da crosta contêm chumbo. A concentração em rochas magmáticas ácidas e em sedimentos argilosos varia entre 10 e 40mg/kg, ao passo que nas rochas ultramáficas e sedimentos calcários variam de 0,1 a 10mg/kg. As fontes naturais de chumbo produzem em torno de 19.000 ton/ano e as fontes antropogênicas (mineração e metalurgia), estimam-se, liberam até 400.000 ton/ano (Malavolta, 1994).

Dentre os principais parâmetros que influenciam na disponibilização do chumbo no meio ambiente estão a textura do solo, pH e presença de matéria orgânica. Argilominerais e matéria orgânica são eficazes na fixação do chumbo (Malavolta, 1994). Condições de pH baixo favorece os mecanismos de solubilidade e disponibilidade.

Nas águas superficiais, o transporte do chumbo em solução ocorre sob baixas concentrações, sendo carregado preferencialmente na forma insolúvel de colóides e material particulado (Smith, 1995).

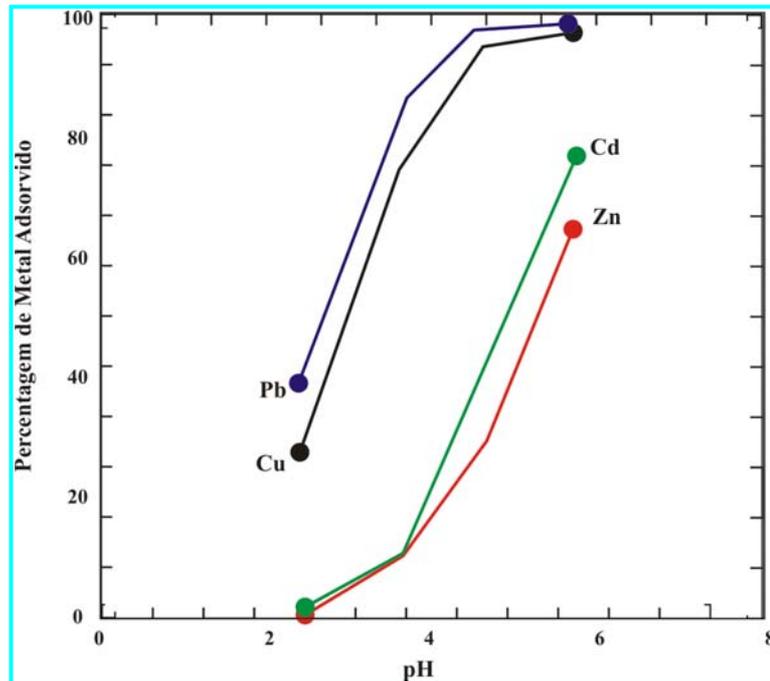
Os efeitos do chumbo em humanos dependem da intensidade e da duração da exposição, podendo causar problemas neurológicos, metabólicos e comportamentais. Crianças são mais vulneráveis aos efeitos do chumbo que adultos (Anjos, 2003).

#### 1.6.2.3 Cobre

É um metal dúctil e maleável, bom condutor elétrico e de calor. Funde-se a 1083°C, possui número atômico 29, peso atômico 63,546 e densidade 8,96g/cm<sup>3</sup>. Ocorre sob forma de vários minerais como calcosita (Cu<sub>2</sub>S), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), cuprita (Cu<sub>2</sub>O) e malaquita (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>). O estado de valência mais comum é o Cu<sup>+2</sup>, podendo ainda assumir as formas Cu<sup>0</sup> e Cu<sup>+1</sup> (Malavolta, 1994; Eleutério, 1997; Figueiredo, 2000; Anjos, 2003).

Sedimentos e rochas sedimentares contêm altas concentrações de cobre, liberados na forma iônica, podendo ser absorvido por matéria orgânica, óxidos de Fe e Mn ou por argilominerais. O cobre forma fortes ligações com matéria orgânica e argilominerais, assim decrescendo em mobilidade no sistema, conforme o aumento da quantidade destas espécies (Eleutério, 1997, Mulligan, 2000).

O cobre, assim como o chumbo, é um metal de baixa mobilidade em função da sua elevada afinidade com os componentes naturais do solo. Solos contendo argilominerais (esmectitas e caolinitas) e óxidos, sob pH alcalino, têm alta capacidade de imobilização de cobre (Smith 1995). As frações dissolvidas de matéria orgânica removem  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+2}$  do sistema por processos de adsorção, precipitação e coprecipitação. Tais processos são bem menos efetivos para  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  (Figura 1.4).



**FIGURA 1.4** – Efeitos do pH na remoção de metais por complexos orgânicos. FONTE: Schulin *et al.* (1995).

Nas águas superficiais o cobre está presente em compostos quelados, complexado e insolúvel, por vezes associado a carbonatos, hidróxidos e complexos orgânicos que podem apresentar relativa solubilidade. As espécies orgânicas podem ser degradadas liberando o elemento nas suas formas monovalente (condições anaeróbicas) e divalente (condições aeróbicas) (Knight, 1996 *apud* Anjos, 2003).

#### 1.6.2.4 Cádmio

É um metal de transição como o zinco e chumbo, apresenta número atômico 48, peso atômico 112,4, densidade  $8,642\text{g/cm}^3$  e classifica-se como o 67º elemento em ordem de abundância no planeta. Elemento altamente tóxico para plantas e animais, raramente encontrado sob a forma livre na natureza, ocorre em geral associado ao zinco, cobre e

chumbo, sob a forma de sulfetos (Cameron, 1992). É freqüentemente encontrado em minerais como greenokita (CdS) e otavita (CdCO<sub>3</sub>). Tem coloração branca prateada, é elástico, dúctil e encontra-se no ambiente associado a O, Cl e S.

As principais fontes de cádmio são minerais sulfetados de associações com Zn, Pb-Zn e Pb-Cu-Zn, dos quais o cádmio é removido nos processos minero-metalúrgicos. Estando sempre associado e apresentando comportamento geoquímico semelhante ao Zn, ambos possuem estrutura atômica e eletronegatividade semelhantes.

O cádmio é liberado no solo, ar e água por atividades antropogênicas, tendo como principais fontes as indústrias automobilística e de tintas. Além disso, é utilizado em baterias, litografia, borrachas e fungicidas.

Existe na água como complexos de íons e hidratos ou como substâncias húmicas (Malavolta 1994), podendo estar presente em altas concentrações em sedimentos hidromórficos (Smith, 1995). O cádmio é relativamente imóvel no perfil vertical do solo (Malavolta, 1994).

Sob pH ácido é muito móvel, enquanto em pH acima de 7,5 é encontrado complexado em óxidos e substâncias orgânicas. A concentração média natural de cádmio em solos é inferior a 1mg/kg. Em plantas, são consideradas normais concentrações entre 0,005 e 0,02mg/kg, sendo tóxicas no intervalo 5 a 30mg/kg (Mulligan, 2000).

### **1.6.3 Zinco, chumbo, cobre e cádmio em minerais e rochas**

Elementos metálicos podem ocorrer em baixas concentrações na estrutura de minerais primários de rochas ígneas ou podem aparecer como minerais independentes, por vezes constituindo minérios de valor econômico. Os metais são incorporados na estrutura cristalina de minerais por substituição isomórfica no lugar de elementos maiores (Tabela 1.6).

**TABELA 1.6** Substituições isomórficas mais frequentes de metais.

<b>Mineral</b>	<b>Elementos Traço</b>
Olivina	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo.
Augita	Ni, Co, Mn, Sc, Li, V, Zn, Pb, Cu, Ga.
Hornblenda	Ni, Co, Mn, Sc, Li, V, Zn, Cu, Ga.
Biotita	Rb, Ba, Ni, Co, Sc, Li, Mn, V, Zn, Cu, Ga.
Apatita	Pb, Sr.
Anortita	Sr, Cu, Ga, Mn.
Oligoclásio	Cu, Ga.
Muscovita	F, Rb, Ba, Sr, Cu, Ga, V.
Magnetita	Zn, Co, Ni, Cr, V.

FONTE: Adaptada de Mitchel (1964) e Selinus, (2005).

Rochas sedimentares compreendem aproximadamente 75% das rochas aflorantes na superfície e as rochas clásticas, por sua origem, apresentam uma clara relação com os solos. A concentração de metais em rochas sedimentares depende essencialmente da mineralogia, das propriedades adsorptivas do material sedimentar e da composição da água envolvida nos processos diagenéticos (Alloway, 1990). Em geral, rochas sedimentares argilosas e ricas em matéria orgânica tendem a apresentar elevadas concentrações de elementos-traço. Folhelhos normalmente contêm altas concentrações de metais, dentre os quais se destacam, Cd, Cu, Pb e Zn (Smith, 1983) (Tabela 1.7).

**TABELA 1.7** Concentrações médias de zinco, chumbo, cobre e cádmio em rochas e na crosta terrestre.

<b>Elementos Traço</b>	<b>Média na Crosta</b>	<b>Basaltos</b>	<b>Granitos</b>	<b>Folhelhos</b>	<b>Carbonatos</b>
Cd	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
Cu	55	100	10	50	5
Pb	12,5	15	20	20	8
Zn	70	100	40	100	25

Valores em mg/kg (Alloway, 1990).

#### **1.6.4 Zinco, chumbo, cobre e cádmio nos solos**

Os metais normalmente concentram-se nos horizontes mais superficiais dos solos (Fränzle, 1997). Tal fato é resultado da ciclagem vegetal, deposição atmosférica e adsorção (Alloway, 1990).

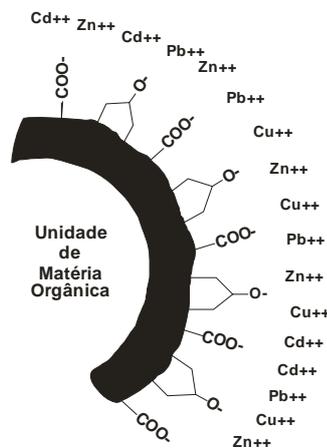
Os principais processos geoquímicos capazes de influenciar no comportamento dos metais nos solos são aqueles relacionados à sorção ou precipitação da fase líquida para a fase sólida, como processos adsortivos, complexação por substâncias orgânicas e precipitação (Gong, 1994).

Constituindo os solos um compartimento geoquímico natural capaz de reter elementos-traço, a adsorção representa o principal mecanismo de retenção de elementos ou moléculas neste compartimento (Dabrowsky, 2001). Dentre os materiais com maior capacidade adsortiva destacam-se, matéria orgânica, argilominerais e hidróxidos. (Deutsch, 1997).

#### 1.6.4.1 Interação com a Matéria Orgânica

A matéria orgânica consiste numa mistura de compostos de origem animal e vegetal, em diferentes estágios de decomposição, além de substâncias sintetizadas química e biologicamente. Os compostos orgânicos mais estáveis no solo são as substâncias húmicas que, por sua vez, podem ser fracionadas em ácido húmico, ácido fúlvico e humina. As substâncias húmicas apresentam um número relativamente grande de grupos funcionais ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) que apresentam elevada afinidade por íons metálicos, podendo formar complexos organo-metálicos (Kabatta- Pendias e Pendias, 1984).

As substâncias húmicas possuem elevada capacidade de troca de cátions, da ordem de 200meq/100g, devido à presença de ácidos carboxílicos ( $\text{COOH}$ ) e fenóis (benzeno- $\text{OH}$ ), gerando cargas negativas na superfície (Deutsch, 1997) (Figura 1.5).



**FIGURA 1.5** – Adsorção de cátions por matéria orgânica. A adsorção ocorre nas diversas camadas concêntricas de crescimento. A carga negativa da superfície é produto da presença dos grupos funcionais  $\text{COO}^-$  e  $\text{O}^-$  na superfície. Adaptado de Deutsch (1997).

A complexação de metais pela matéria orgânica em solos e ambientes aquáticos é considerada um dos principais mecanismos que governam a solubilidade e biodisponibilidade de metais no sistema solo-planta. Sedimentos de fundo de drenagem são acumuladores de materiais orgânicos (Ross, 1994 *apud* Moreira, 2004).

Quando comparada a outros materiais naturais, a matéria orgânica, em razão de suas propriedades singulares, mesmo em quantidades reduzidas, mostra efeitos importantes na química dos elementos-traço. Tais efeitos incluem a complexação, adsorção ou formação de compostos orgânicos, resultando na imobilização dos elementos (Licht, 2001).

Fillep, (1999) sugere a seguinte seqüência de adsorção preferencial para substâncias húmicas em pHs definidos (Tabela 1.8).

**TABELA 1.8** Seqüência de adsorção preferencial para substâncias húmicas em pHs definidos.

<b>pH</b>	<b>Adsorção preferencial</b>
3,7	Hg=Fe>Al>Pb>Cu>Cr>Cd=Ni=Zn>Co>Mn
4,7	Hg=Fe=Pb=Cu=Al=Cr>Cd=Ni=Zn>Co>Mn
5,8	Hg=Fe=Pb=Al=Cr=Cu>Cd>Zn>Ni>Co>Mn
7,0	Al>Cu>Ca>Mn>Zn
8,0	Cu>Zn=Mn>Ca

FONTE: Kerndorf e Shnitzer (1980), Fillep (1999).

#### 1.6.4.2 Interação com Argilominerais

Os argilominerais são as espécies mais abundantes no ambiente superficial, sendo os principais constituintes de solos de clima úmido. Os vários grupos de argilominerais conhecidos possuem propriedades variáveis, que são decorrentes das estruturas cristalinas. A adsorção é uma propriedade de fundamental importância na interação com metais e outros elementos não metálicos. Argilas do grupo das esmectitas são imobilizadores mais efetivos do que caolinitas e ilitas (Sposito, 1989) (Tabela 1.9).

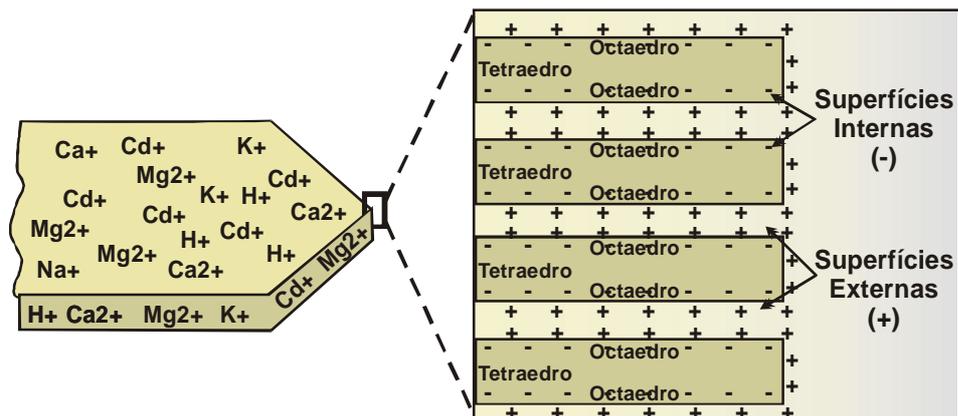
**TABELA 1.9** Características e propriedades de esmectitas, ilitas e caolinitas.

Propriedades	Esmectita	Ilitas	Caolinitas
Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	0,01 – 1,0	0,1 – 2,0	0,1 – 5,0
Substituições iônicas	Alta	Média	Baixa
Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	600 – 800	100 – 120	5 – 20
Superfície externa	Alta	Média	Baixa
Superfície interna	Muito alta	Média	Muito baixa
Capacidade de troca de cátions (meq/100g)	80 – 100	15 – 40	3 – 15

Adaptado de Deutsch (1997).

Os argilominerais apresentam capacidade adsorptiva bem maior que outros materiais clásticos naturais. Assim, a capacidade de troca de cátions em solos argilosos é bem maior que em solos arenosos, nos quais os elementos-traço ficam prontamente disponíveis para absorção por plantas ou para lixiviação (Picarelli, 2003).

As cargas fixas superficiais dos argilominerais são resultados das substituições do alumínio por silício nos tetraedros e de ferro e magnésio por alumínio nos octaedros. A presença de cátions na estrutura é resultado de uma rede eletronegativa na superfície das argilas. Nestes minerais, a atração eletrostática na superfície provoca a adsorção de cátions dissolvidos em solução, determinando um equilíbrio natural no balanço de cargas (Dabrowski, 2001) (Figura 1.6).



**FIGURA 1.6** – Estrutura de argilomineral com cátions adsorvidos.  
Adaptado de Deutsch (1997).

A ordem de adsorção preferencial de metais em argilominerais depende do tipo de argila considerada (Rybicka *et al.* 1995) (Tabela 1.10). Além da espécie de argilomineral, fatores físico-químicos e a concentração relativa dos cátions são decisivos na ordem de adsorção. Em geral, cátions presentes em maiores concentrações são mais rapidamente imobilizados.

**TABELA 1.10** Afinidades geoquímicas de argilominerais.

Adsorvente	Cátions preferenciais
Montmorilonita	Ca>Pb>Cu>Mg>Cd=Zn>Ni
Ilitas	Pb>Cu>Zn>Ca>Cd>Mg
Caolinitas	Pb>Ca>Cu>Mg>Zn>Cd>Ni
Esmectitas e Vermiculita	Zn>Mn>Cd>Hg
Argilas marinhas (glaucônita)	Pb>Cu>Zn=Cd>Ca

Adaptado de Alloway (1990).

#### 1.6.4.3 Interação com Óxidos e Hidróxidos

Óxidos e hidróxidos são produtos do intemperismo químico de rochas e processos pedológicos, exercendo importante papel na imobilização de metais no sistema natural. Quando submetidos a soluções levemente ácidas, como águas de chuva, os metais precipitados ou adsorvidos são facilmente liberados.

Os óxidos e hidróxidos estão presentes nos solos sob forma de diversas espécies minerais e com diferentes graus de cristalinidade, podendo, ainda, recobrir partículas e/ou formar concreções ou nódulos. Dissoluções e precipitações alternadas e freqüentes tendem a manter óxidos de Fe e Mn no estado amorfo com baixo grau de cristalinidade e extremamente reativos. O baixo grau de cristalinidade facilita a adsorção de íons por hidróxidos coloidais (Silveira, 2002).

Os óxidos apresentam grupos funcionais hidrofílicos com superfície altamente reativa. A interação entre os metais e os grupos funcionais de superfície pode se dar por meio da formação de complexos de esfera externa ou complexos de esfera interna. No primeiro caso, há presença de pelo menos uma molécula de água entre o íon e o grupo funcional e, em geral, estão envolvidos mecanismos de ligação eletrostática. No segundo caso, o íon e a superfície ligam-se diretamente por meio de ligações covalentes, o que lhes garante maior estabilidade (Sposito, 1989).

Dentre os diversos tipos de óxidos e hidróxidos presentes nos solos, os óxidos de Fe e Mn têm maior influência no comportamento de metais-traço (Kabatta-Pendias e Pendias, 1984). Óxidos hidratados de Fe e Mn são os principais controladores de fixação de metais pesados no meio ambiente (Jenne, 1968). Em geral, óxidos de ferro mal cristalizados correspondem à forma mais ativa do ponto de vista químico (Chao; Zhou, 1983). Diferentes óxidos e hidróxidos apresentam afinidades específicas com cátions (Tabela 1.11).

**TABELA 1.11** Ordem de adsorção preferencial de metais em óxidos e hidróxidos.

Adsorvente		Cátions preferenciais
Óxidos e hidróxidos de Fe	Hematita	Pb>Cu>Zn>Co>Ni
	Goetita	Cu>Pb> Zn>Co>Cd
Óxidos de Manipulação		Pb>Cu>Mn>Co>Zn>Ni

Adaptada de Alloway (1990).

### 1.6.5 Zinco, chumbo, cobre e cádmio na atmosfera

A presença de metais acrescentados por atividades antropogênicas na atmosfera é danosa à sanidade do meio e pode influenciar diretamente as concentrações de metais em outros compartimentos do sistema (Fränzle, 1997).

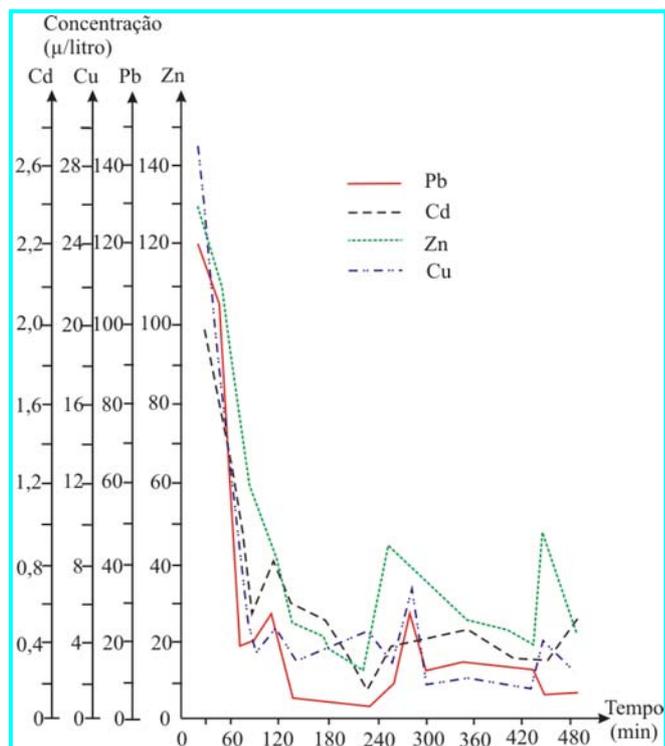
Águas de chuvas da região centro-sul da França são enriquecidas em elementos-traço, especialmente em Cu, Pb, Zn, Cd e Ni, que são lançados na atmosfera por diversos segmentos de atividades humanas das quais se destacam indústrias metalúrgicas e mineração (Roy; Négre, 2000). Os elementos-traço nas chuvas são associados com partículas menores que 2,5µm e seus tempos de residência na atmosfera estão diretamente relacionados às precipitações, que as depositam no solo (Thornton; Eisenreich, 1982).

A remoção de metais presentes na atmosfera pode ocorrer através de dois processos, denominados deposição à seco-DS (*dry deposition*) e deposição úmida-DU (*wet deposition*). Enquanto a DU ocorre durante as precipitações, a DS ocorre predominantemente nos períodos de seca e calmaria de vento, graças à decantação do material particulado (Fränzle, 1997).

Durante a DU, em condições de pH levemente ácido, ocorre solubilização de metais pela chuva, fato que torna as reações químicas mais complexas e dinâmicas. A DS é normalmente lenta e confere elevação dos teores de elementos-traço tão somente nos níveis mais superficiais do solo e folhas dos vegetais superiores.

A concentração absoluta de metais na água da chuva é resultado de fatores como tamanho dos pingos de chuva, intensidade da precipitação, temperatura, pH, composição original da chuva entre outros (Fränzle, 1997).

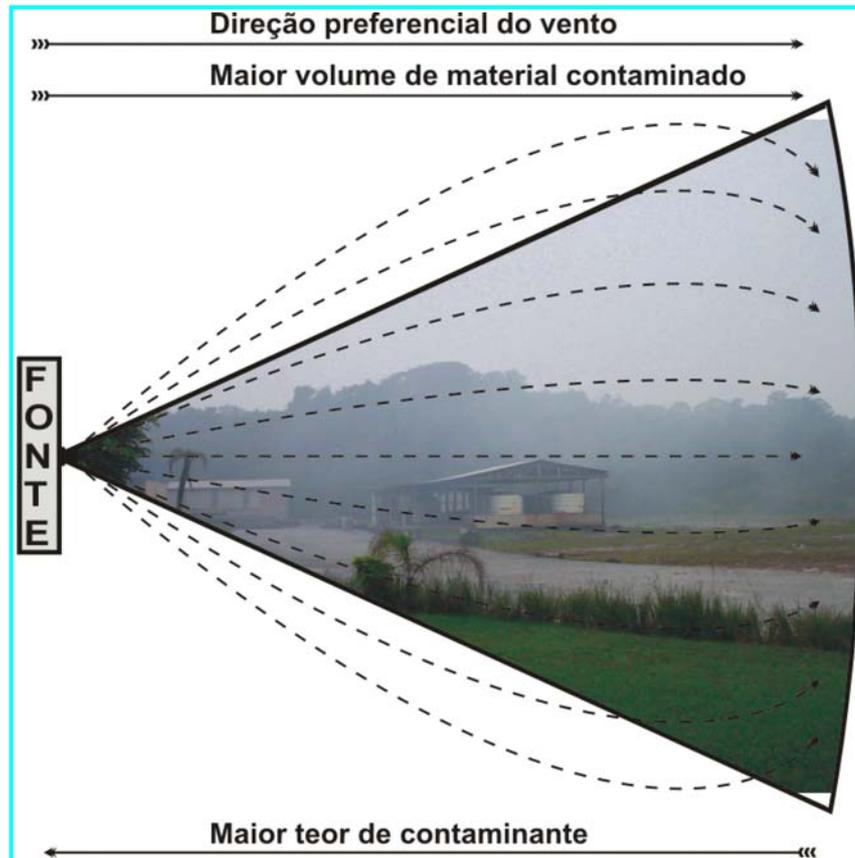
A concentração de zinco, chumbo, cobre e cádmio nas águas de chuvas tende a diminuir dentro de um mesmo evento de precipitação, isto é, os processos de carreamento de metais presentes na atmosfera são extremamente rápidos e eficientes (Schladot; Nurnberg, 1982) (Figura 1.7).



**FIGURA 1.7** – Processo de incorporação dos metais da atmosfera por águas de chuva.

FONTE: Schladot e Nurnberg (1982).

O acompanhamento dos estudos de deposição atmosférica leva a crer que a DS é sempre menos intensa que a DU, na medida em que esta transporta para uma superfície menor de solo concentrações muito maiores de elementos. A área de influência da DS pode alcançar dezenas, por vezes centenas de quilômetros de distância a partir da fonte de emissão de metais. A Figura 1.8 demonstra a inter-relação das principais variáveis envolvidas na deposição atmosférica.



**FIGURA 1.8** – Relações entre teor, volume de material contaminado e distância da área da área fonte em condições de deposição atmosférica.

Duas classes de elementos podem ser identificadas por seu comportamento na deposição atmosférica. A primeira classe compreende elementos facilmente solubilizados na superfície em condições levemente ácidas. (S, Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe e Zn). A segunda classe é atribuída aos elementos de comportamento moderadamente móvel no solo em contato com águas de chuva (Al, Cr, Co, Ni, Cu, Cd e Pb) (Fränzle, 1997).

A Tabela 1.12 mostra teores médios de Zn, Pb e Cd em águas de chuvas observados em alguns estudos. Os teores referem-se a concentrações totais, incluindo digestão de material particulado.

**TABELA 1.12** Concentrações totais (material particulado mais fração solúvel) de Zn, Pb e Cd em águas de chuvas.

Localização	Zn (µg/l)	Pb (µg/l)	Cd (µg/l)
Ontário, Canadá	-	23	0,63
SE dos Estados Unidos	13	8,4	0,55
Área urbana, RhodeIsland. EUA	-	4,5	0,05
NW do Reino Unido	-	60	18
Paris, França	235,2	30	0,65
Região central, França	14,3	50,2	0,44

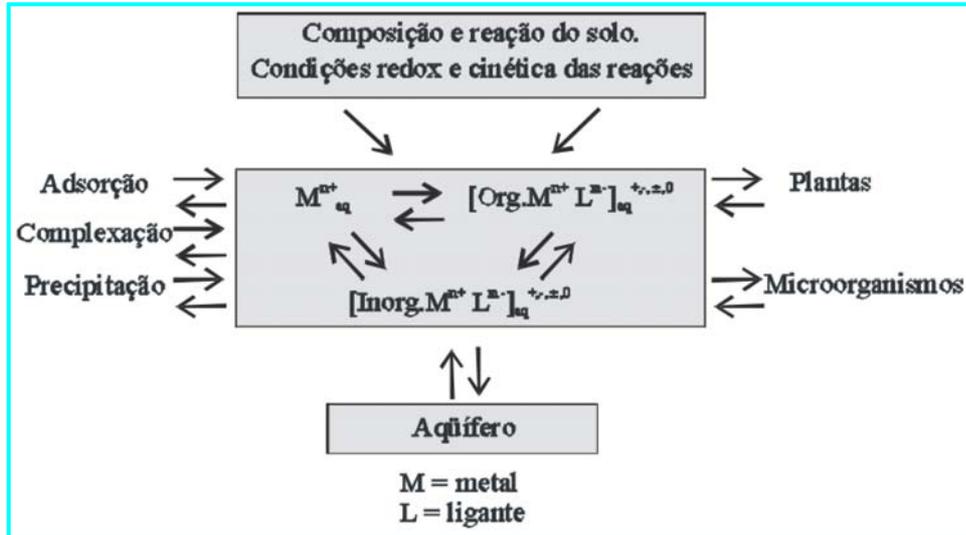
FONTE: Sanderson *et al.* (1988), Lindberg (1982), Heaton *et al.* (1990), Jaworowski *et al.* (1981), Roy e Négrel (2000).

### 1.6.6 Metais em águas

A mobilidade de um elemento pode ser definida como a facilidade com que ele se move num determinado ambiente. A mobilidade de metais na água depende de diversos fatores, entre os quais as oscilações do pH e a saturação da capacidade de retenção de metais no sistema. Este último fator é diretamente relacionado à mineralogia, granulometria e presença ou não de fases orgânicas relacionadas no meio natural (Deutsh, 1997).

As relações de equilíbrio entre minerais e solução são aceitáveis no ambiente natural de superfície apenas para os elementos maiores, já que o comportamento dos elementos-traço é muito mais complexo e controlado por outros mecanismos como co-precipitação, efeitos de superfície e interação com fases orgânicas (Plant; Raiswell, 1983 *apud* Licht, 2001).

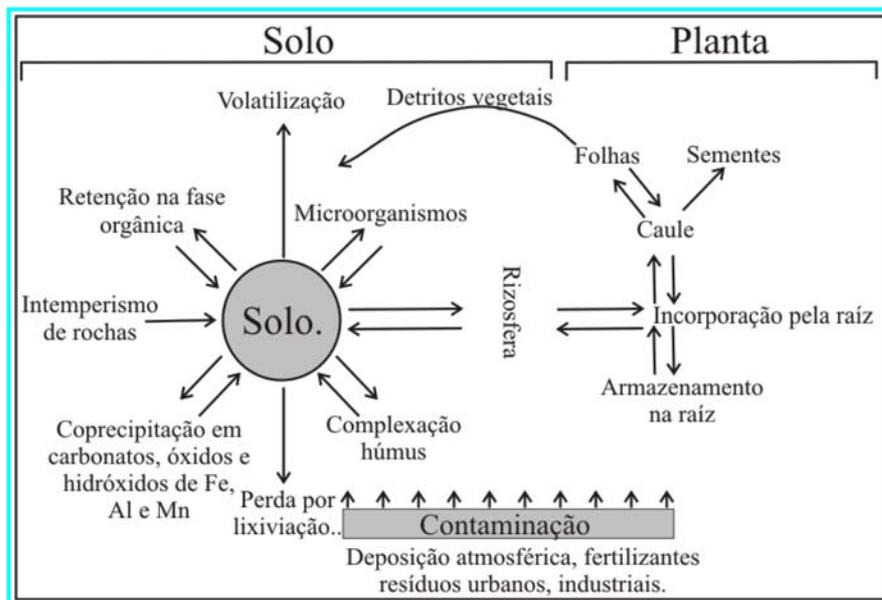
Observando-se a dinâmica de mobilização e remobilização dos metais no meio ambiente e considerando-se apenas os compartimentos de acúmulo (solos, aquíferos e vegetação), pode-se resumir o comportamento dos metais conforme o modelo proposto por Fillep (1999) (Figura 1.9).



**FIGURA 1.9** – Esquema representativo das reações e fluxo de elementos.  
FONTE: Fillep (1999).

### 1.6.7 Metais no sistema solo-planta

O sistema solo-planta consiste em um sistema aberto, capaz de gerar fracionamentos isotópicos, estando sujeito a constantes incrementos e perdas, principalmente em áreas de uso de fertilizantes e pesticidas e zonas de altas taxas de erosão. Concentrações excessivas de elementos metálicos resultam em fitotoxicidade. O comportamento dos metais e a interação com elementos do sistema são apresentados na Figura 1.10.



**FIGURA 1.10** – Dinâmica dos processos de mobilização e imobilização de metais em solos e vegetais. Adaptado de Alloway (1990).

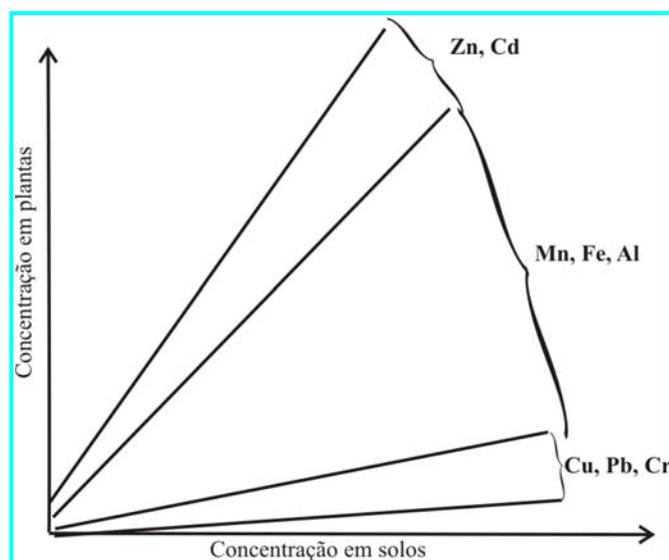
Segundo Fränzle (1997), os principais fatores que controlam a quantidade de metais absorvidos por plantas são a concentração do elemento no solo e o potencial de migração do solo para as raízes (rizosfera).

Os mecanismos de absorção podem variar para diferentes íons, de acordo com condições específicas. Assim, a absorção de zinco é inibida na presença de cobre e  $H^+$ , mas é favorecida pela presença de ferro e manganês (Barber, 1984). Isótopos pesados de zinco são preferencialmente utilizados nos processos relacionados a vegetais. (Pichat *et al.*, 2003).

A rizosfera corresponde à zona localizada entre as raízes das plantas e o solo e recebe considerável quantidade de compostos orgânicos das raízes (Marschner, 1986). Esses compostos constituem a base da atividade microbiológica e bioquímica, proporcionando condições ideais para mobilização de metais adsorvidos no solo, ao promover a acidificação do sistema, mudanças nas condições redox e a formação de complexos orgânicos.

A captação de metais por plantas em níveis significativos pode ocorrer através da absorção foliar. Aerossóis contendo partículas com altos teores de chumbo tendem a aderir na superfície das folhas. Trabalhos relatam a absorção de chumbo a partir da absorção foliar em briófitas (Zimdahl, 1977).

A absorção pelas raízes diminui de acordo com a seguinte ordem:  $Cd > Zn > Cu > Pb$  (Fränzle, 1997). Esta incorporação preferencial é explicitada na Figura 1.11. No entanto, sabe-se que pode variar substancialmente com a espécie vegetal, existindo espécies consideradas bioconcentradoras para metais específicos que podem ser utilizadas como guias de bioprospecção de metais ou como fitoremediadores de solos contaminados.



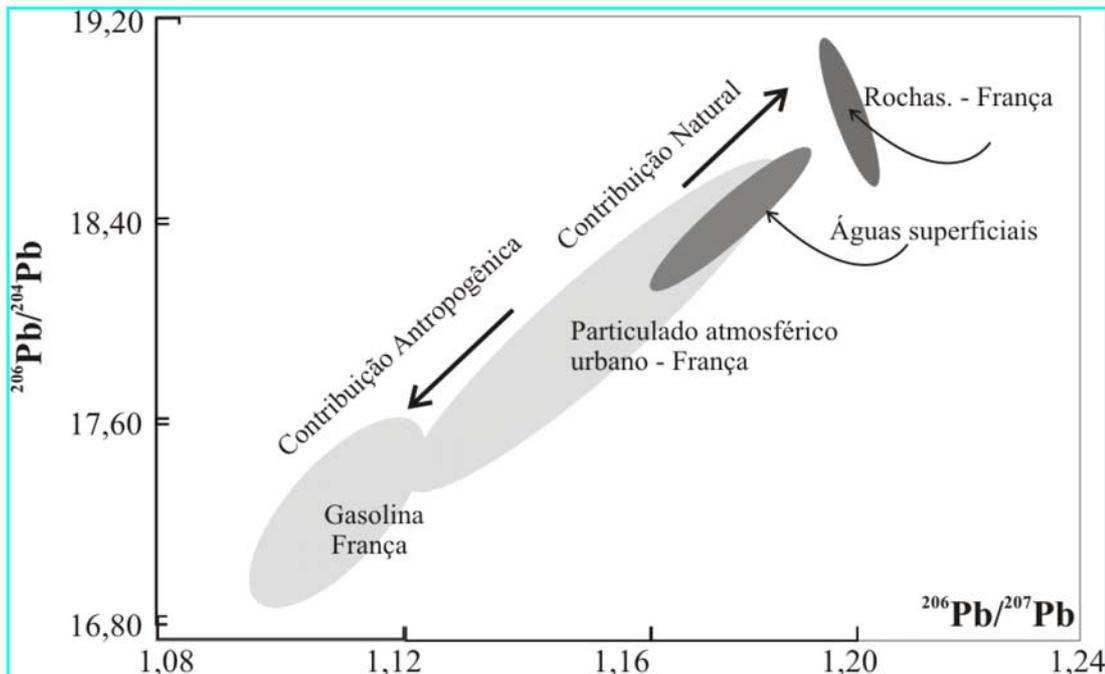
**FIGURA 1.11** – Absorção de metais em vegetais em relação à concentração no solo. Adaptado de Fränzle (1997).

## 1.6.8 Aplicação de isótopos estáveis de Pb e Zn em estudos ambientais

### 1.6.8.1 Isótopos de Pb

O chumbo possui quatro isótopos naturais considerados estáveis, que apresentam a seguinte abundância natural:  $^{204}\text{Pb}$  (1.4%),  $^{206}\text{Pb}$  (24.1%),  $^{207}\text{Pb}$  (22.1%) e  $^{208}\text{Pb}$  (52.4%). Os três últimos ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ ) são produtos finais de uma complexa cadeia de decaimento que inicia com  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , respectivamente. As meias-vidas correspondentes destes decaimentos são  $4.47 \times 10^9$ ,  $7.04 \times 10^8$  e  $1.4 \times 10^{10}$  anos, respectivamente.

Cada isótopo estável é documentado em relação ao  $^{204}\text{Pb}$ , o único isótopo natural radioativo que, devido à sua longa meia-vida, pode ser considerado estável. As escalas de relações isotópicas para a maioria de materiais naturais são 14.0-30.0 para  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , 15.0-17.0 para  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e 35.0-50.0 para  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , embora numerosos exemplos sejam relatados fora destas escalas (Figura. 1.12). O isótopo cosmogênico  $^{210}\text{Pb}$  apresenta tempo de meia vida de 22,3 anos, sendo utilizado para datações dentro de intervalo temporal de 100 anos.



**FIGURA 1.12** – Variação das razões isotópicas do Pb.

FONTE: Monna *et al.*, 1994.

Razões entre os isótopos  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}$  são amplamente empregadas em trabalhos voltados ao meio ambiente, já que as assinaturas isotópicas se mantêm ao longo do tempo. Assim, pode-se afirmar que os processos geoquímicos e biogeoquímicos, via de regra, não fracionam significativamente isótopos de chumbo (Monna, 1994; Gioia *et al.*, 2006).

O aprimoramento do conhecimento científico e das técnicas analíticas dos isótopos ambientais de Pb tem propiciado uma melhor compreensão dos mecanismos de dispersão de metais e a identificação de fontes poluidoras (Monna, 1994; Luck, 2001).

Estudos de contaminação atmosférica realizados em São Paulo revelam que as razões isotópicas de chumbo podem servir como excelente ferramenta para identificação de fontes emissoras de chumbo no ar (Babinsky, 2005). Destaca-se que dificuldades podem ser impostas nos trabalhos de identificação, quando diferentes fontes são envolvidas. Nesse caso, estudos detalhados de cada fonte e cálculos de balanços de massa fazem-se necessários.

#### 1.6.8.2 Isótopos de Zn

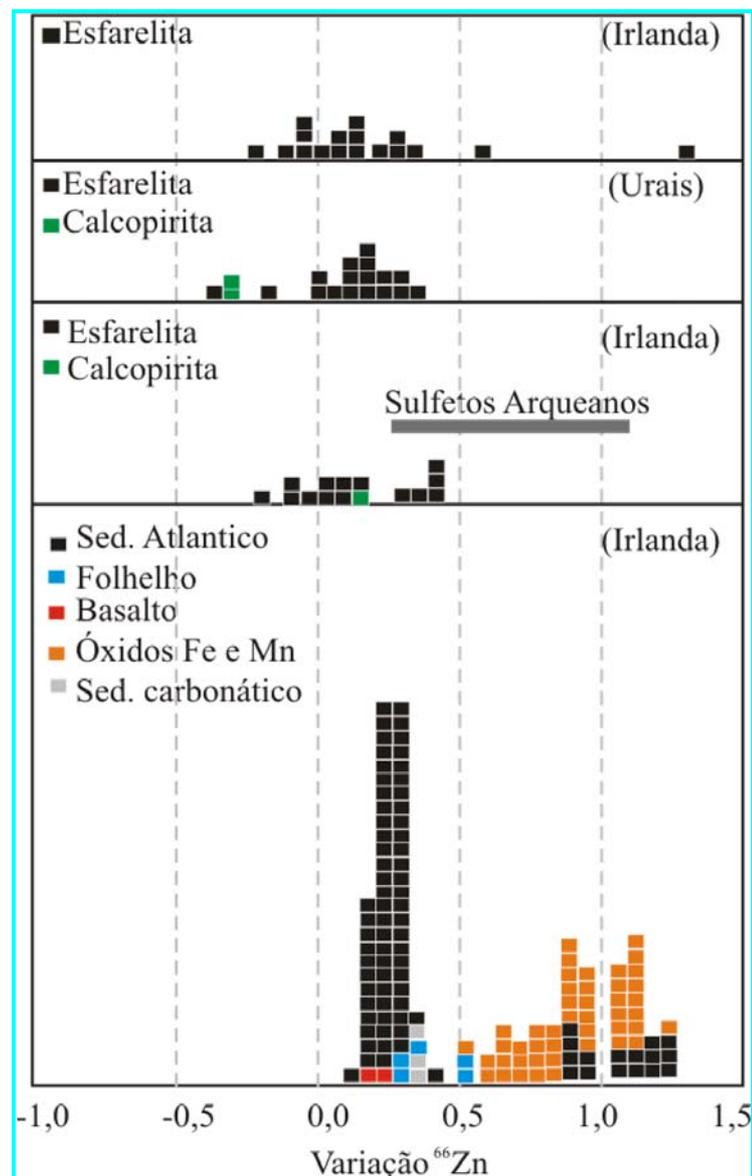
O zinco natural é uma mistura de cinco isótopos estáveis que possuem as seguintes abundâncias relativas:  $^{64}\text{Zn}$  (48,89%),  $^{66}\text{Zn}$  (27,81%),  $^{67}\text{Zn}$  (4,11%),  $^{68}\text{Zn}$  (18,57%) e  $^{70}\text{Zn}$  (0,62%) (Pichat *et al.*, 2003). Os estudos utilizam razões isotópicas em amostras como objeto de comparação da mesma razão em padrão pré-determinado (Maréchal, 1999). A maior parte dos trabalhos publicados apresenta a relação dos isótopos  $^{66}\text{Zn}$  e  $^{64}\text{Zn}$ , dada suas abundâncias relativas.

A evolução da tecnologia com o equipamento MC-ICP-MS (*Multiple Collector Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer*) vem sendo essencial para desenvolver o conhecimento sobre a geoquímica isotópica de elementos no ambiente natural. Entender o comportamento dos isótopos de zinco e quantificar suas relações com os processos biogeoquímicos pode servir de ferramenta para pesquisas relacionadas ao meio ambiente. Entretanto, ainda são escassos os trabalhos que aprofundem o conhecimento no tema, que vem tomando importância nos últimos cinco anos.

Os dados e procedimentos relatados na bibliografia são predominantemente relacionados a depósitos minerais, onde as condições de formação são normalmente bem conhecidas. Em pesquisas ambientais, o reconhecimento dos processos de fracionamento isotópico do zinco ainda é pouco explorado (Mason *et al.*, 2005).

As relações entre os cinco isótopos estáveis são influenciadas por processos geoquímicos e biogeoquímicos (Pichat *et al.*, 2003; Pokrowsky *et al.*, 2005). Pichat *et al.* (2003) apresentam situação de fracionamento de isótopos pesados a partir de processos biológicos.

A Figura 1.13 apresenta histograma de frequência das concentrações de  $^{66}\text{Zn}$  em minerais e sedimentos.



**FIGURA 1.13** – Concentração de  $^{66}\text{Zn}$  em materiais.  
Adaptada de Wilkinson (2005).

Pokrowsky *et al.* (2005) demonstraram que o fracionamento isotópico do zinco durante a adsorção por óxidos e hidróxidos não excede 0,2-0,3‰, desde que não haja influência de processos biogênicos. Por outro lado, o fracionamento isotópico do zinco pode ser maior em sedimentos oceânicos (~1‰) (Pichat *et al.*, 2003) ou em solos de florestas e vegetais (0.65-0.9‰) (Viers *et al.*, 2007). A Tabela 1.13 apresenta um resumo de resultados de  $\delta^{66}\text{Zn}$  para diferentes materiais naturais.

**TABELA 1.13**  $\delta^{66}\text{Zn}$  em diferentes materiais naturais (resultados em per mil).

<b>Materiais</b>	<b><math>\delta^{66}\text{Zn}</math> (precisão analítica)</b>
Sedimentos de fundo oceânico atlântico.	0.17 a 0.33 ( $\pm 0.04$ )
Sedimentos do mar mediterrâneo	0.26 a 0.29 ( $\pm 0.04$ )
Sangue humano	0.41 ( $\pm 0.04$ )
Mexilhões (CRM278)	0.82 ( $\pm 0.04$ )
Minérios de Cu. (esfarelita, calcopirita)	-0.19 a 0.19 ( $\pm 0.04$ )
Raízes de vegetais (tomate, alface e arroz)	0.04 a 0.09 ( $\pm 0.07$ )
Folhas de vegetais (tomate, alface e arroz)	-0.13 a -0.26 ( $\pm 0.07$ )
Raízes e folhas de vegetais	0.42 a 0.76 ( $\pm 0.04$ )
Folhas de vegetais	-0.50 ( $\pm 0.04$ )

FONTE: Maréchal *et al.* (1999), Weiss *et al.* (2004), Viers *et al.* (2007).

Moynier *et al.* (2006), afirmam que os processos de vaporização normalmente são capazes de fracionar isótopos leves. Tal comportamento isotópico é observado em diversos outros elementos, tais como O (Epstein; Taylor, 1972), Si (Clayton *et al.*, 1974; Humayum e Clayton, 1995), Cd (Sands *et al.*, 2001), Mg (Esat e Taylor, 1992; Waren *et al.*, 2005), Ca (Russel *et al.*, 1977) e Fe (Wiesli *et al.*, 2003). Moynier *et al.* (2006) demonstram que as abundâncias isotópicas do zinco em materiais lunares apresentam comportamento similar aos isótopos de cádmio que também é volátil e calcófilo.

Pichat *et al.* (2003) afirmam que o fracionamento isotópico do zinco em sedimentos carbonáticos no leste equatorial do Oceano Pacífico é maior após o fenômeno denominado *bloom* biológico. Tal fenômeno gera depleção do isótopo mais leve nas águas superficiais (~1‰) devido ao preferencial envolvimento dos isótopos mais pesados nas reações biológicas. No mesmo estudo, os autores levantam a hipótese de que a produtividade biológica pode ser monitorada com medidas de isótopos de zinco em sedimentos do fundo oceânico.

Visando compreender o fracionamento isotópico do zinco durante a captação do elemento em plantas, Weiss *et al.* (2005) determinaram os valores de  $\delta^{66}\text{Zn}$  em amostras de arroz, alface e tomate em sementes, raízes e folhas. Os autores observaram enriquecimento de isótopos leves da raiz para as folhas.

Viers *et al.* (2007) determinou a composição isotópica do zinco em diferentes materiais naturais no mesmo perfil de alteração (rocha sã, saprólito, horizontes de solo e diferentes partes vegetais). Este estudo demonstra que os processos biológicos são mais efetivos que os processos abióticos com relação ao fracionamento isotópico do zinco. Vegetais são enriquecidos em isótopos pesados se comparados com os solos do entorno das raízes. Após a captação do elemento, o zinco é translocado dentro da estrutura vegetal. Durante o transporte, processos de difusão e captação preferencial de isótopos pesados favorecem o acúmulo de isótopos mais leves nas partes mais aéreas das plantas.

## **CAPÍTULO 2 – ARTIGOS SUBMETIDOS**

From: Atmos\_env@uea.ac.uk Atmos\_env@uea.ac.uk  
Date: 10/06/2007 19:23  
Subject: Submission Confirmation  
To: edugeologia@gmail.com

Dear Dr Sanberg,

Your submission entitled "Influence area of galvanic activity based on zinc isotope data in soils and atmospheric material deposited by rain" has been received by Atmospheric Environment

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/atmenv/>.

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System  
Atmospheric Environment

## 2.1 Influence Area of Galvanic Activity Based on Zinc Isotope Data in Soils and Atmospheric Material Deposited by Rain

E. Sanberg<sup>1</sup>, A. Roisenberg<sup>1</sup>, J. Viers<sup>2</sup>

1. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil.
2. Université Paul Sabatier, Toulouse, France.

### Abstract

Residual vapour generated by galvanic industrial production is a modern concern for environmental science. Galvanic industrial production occurs in the study area since 1990. The vapor residues generated during the industrial processes are emanated to the atmosphere after passing through filter equipment for vapor treatment which decreases the zinc concentrations in the industrial vapor residue. The industrial production operates throughout the day, and the chronic emanation with zinc concentrations is thrown directly into the atmosphere. Consequently, both processes, wet and dry deposition act, carry different amounts of zinc into the soil decanting in different places according to natural factors such as wind and rain intensity, direction, and frequency. Six soil samples and three rain samples were collected. Rain samples were collected in a line profile, progressively increasing the distance from the industry's chimney to obtain atmospheric material with different amounts of industrial zinc. Zinc and other element concentrations (Pb, Cu, and Cd) and zinc isotopic composition were determined for soils and atmospheric particulate material. Combining these results in soil and atmospheric material is expected to identify which areas are more affected by anthropogenic zinc provided by industrial spray. Non conventional stable isotopes such as zinc may be used as a pollution tracer.

## **1 Introduction**

An important concern about atmospheric pollution is the industrial vapor residues. This paper is focused on the galvanic process and the possibility of identifying its impacts on the environment due to residual vapors enriched by zinc. Considering that zinc is the only element provided in anomalous concentrations by industrial vapor, it is expected that the zinc stable isotopes can be tested as a tool for identification of different sources.

Aiming to determinate the industry's influence area, it is necessary to understand the transport mechanisms for zinc after its emanation. It is known that atmospheric zinc is directly correlated with particulate atmospheric material which decants in different places according to some conditions such as wind direction and rain intensity (dry and wet deposition). (Erel *et al.*, 2002, Luck & Ben Othman, 2001, Wong *et al.*, 2003).

Conventional environmental studies traditionally apply lead stable isotopes to identify contamination sources. (Mirlean *et al.*, 2005). In this study, we tested the zinc isotope composition to determinate the influence area of the galvanic industry. The main target of zinc isotopic application in this study is to verify if it can allow us to identify which areas are more contaminated by the galvanic industrial activity. According to scientific literature, non-conventional stable isotopes can be used as a tool in environmental investigations. (Bacon & Hewitt, 2004).

## **2 Objectives**

In this study, based on zinc isotopes ratios in soils and atmospheric material, we intend to identify which areas are more impacted by industrial spray. Preliminarily technical reports have identified that shallow soils near from industrial chimney are more impacted by industrial zinc. This information is coherent if compared with our data. Based on this, zinc isotopic content was measured in shallow soils and atmospheric material collected during one single precipitation event in a profile following the wind direction. The main objective is to try to correlate zinc concentration with zinc isotopic signature.

Besides that we want to contribute to non conventional stable isotopes knowledge providing more data to the literature.

### 3 Overview About Zinc Isotopic Fractionation

Since the advent of multiple collector inductively-coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), it has become possible to study the isotope geochemistry of transition metals in natural systems. Isotopic variability of terrestrial zinc offers a unique tool for studying the geochemical and biogeochemical cycling of zinc through natural systems. However, to carry out this potential, the mechanisms controlling the isotopic composition of zinc during geosphere-biosphere interactions must be understood (Mason *et al.*, 2005).

Zinc is a ubiquitous metal ion in soil and aquatic environments, and while at background levels it seems no threat to biota and vegetation, being an important nutrient. At elevated concentrations, such as those encountered in ore smelting areas and other anthropogenic processes, zinc becomes toxic (Pokrowsky, *et al.* 2005). Zinc can be toxic for humans in many ways, especially for malignant cancers and development of hepatic inflammations (Takeda *et al.*, 1995).

In nature, zinc has five stable isotopes at mass numbers 64, 66, 67, 68, and 70 and their abundances are 48.6%, 27.9%, 4.1%, 18.8%, and 0.6%, respectively (Helal, 2001). Precision for Zn ratios are typically  $\pm 0.1$  ‰. This has led to the discovery of significant isotope fractionation of this element caused by various geochemical and biogeochemical processes.

Zn is moderately volatile and at least a partly chalcophile element. (Wai; Wasson, 1977). Due to high concentrations and well known formation conditions, ore deposits are particularly suitable for studies of isotope fractionation. Most part of literature provides information on zinc isotope fractionation in ore deposits while the knowledge about zinc fractionation in environmental studies remains very poor (Mason *et al.*, 2005).

Moynier *et al.*, (2006) affirm that the vaporization process normally fractionate light isotopes. This process is well known for several elements such as O (Epstein; Taylor, 1972), Si (Clayton *et al.*, 1974), K (Humayum; Clayton, 1995), Cd (Sands *et al.*, 2001), .Mg (Esat; Taylor, 1992; Waren *et al.*, 2005), Ca (Russel *et al.* 1977), and Fe (Wiesli *et al.*, 2003). Reasoning by analogy, Moynier *et al.* (2006) speculate that isotope zinc abundances in different kinds of lunar samples might show similar patterns to those shown by Cd, which is volatile and chalcophile as well.

It has been argued that fractionation between light and heavy zinc isotopes in particles of carbonate collected in the eastern equatorial Pacific Ocean is stronger after biological blooms with a time lag of a few weeks, likely corresponding to the time required for Zn concentration homogenization. This feature has been interpreted as reflecting the rapid depletion of surface waters in the lightest Zn isotope during biological blooms (~1‰) because of its preferential uptake in biochemical reactions. The variations in the biological fractionation could be recorded in the deep-sea sediments, therefore allowing us to monitor change in biological productivity (Pichat *et al.*, 2003).

Zinc isotopic fractionation during adsorption processes by oxi(hydr)oxides is smaller than 0.2 to 0.3‰. Therefore, purely inorganic processes of Zn adsorption in common oxi(hydr)oxides are very unlikely to provide zinc isotopic fractionation in natural settings (Pokrowsky *et al.*, 2005). On the other hand, the zinc isotopic fractionation can be higher in forest soils and vegetation (0.65 – 0.9‰) (Viers *et al.*, 2004). Zinc isotope fractionation is very low in atmospheric conditions without vegetation influence (Weiss *et al.*, 2005).

## **4 General Description of the Site**

### **4.1 Historical data**

The study area is located in Sanga Funda locality, Nova Santa Rita district, Rio Grande do Sul State, southern Brazil. (Figure 1). The industrial area is 45,000m<sup>2</sup> and the industrial installations are composed by one pavilion where the industrial galvanization process occurs and a deposit area designated to store residual acids. The surrounding area is rural, without any representative metal sources in at least 8 km in any direction.

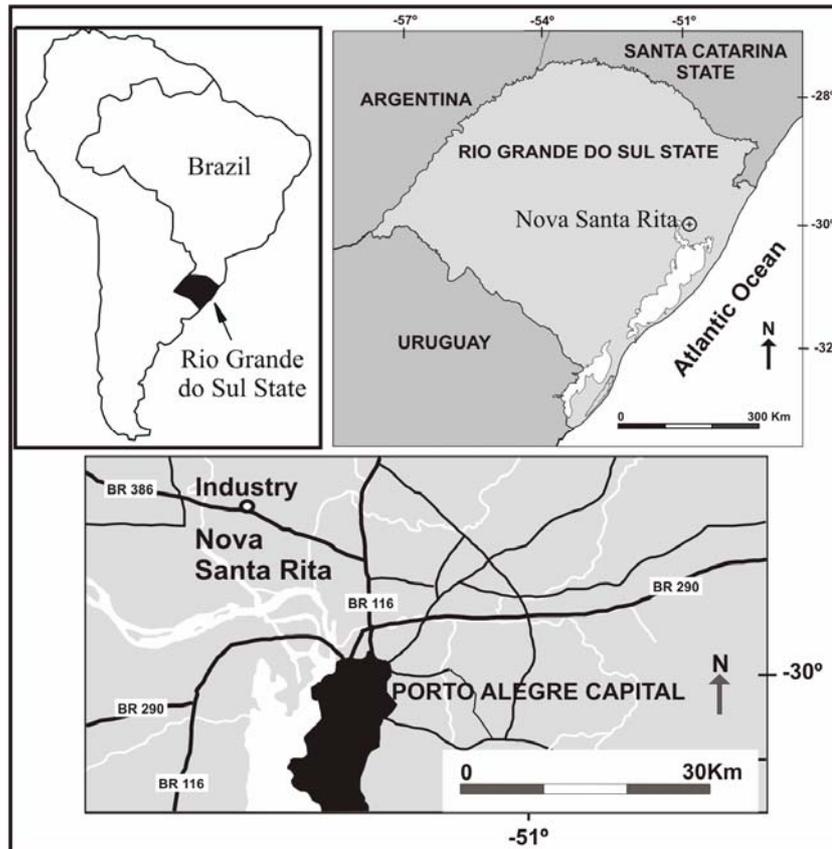


FIGURE 1 – Study area.

Galvanic industrial production occurs in this area since 1999. During the early times, the environmental cares were very low and industrial residues with high zinc concentrations were generated. During the years, some part of liquid effluents were transported and treated in different places while the vapor residues were emanated directly into the atmosphere. The environmental cares were improved only in the last 3 years. The industrial installations became more modern and the liquid residues decreased in volume. The equipment for vapor treatment was installed and amplified. Even though these improvements in industrial installations, high zinc concentrations are still being released directly into the atmosphere. Previous studies carried out in May/2006 showed zinc concentrations around  $64.36 \text{ mg/m}^3$  in the particulate material obtained directly in vapor emanation from the industrial chimney.

Considering the intense industrial activity, it is considered that the industry emanates at least 0.5Kg of zinc per day into the atmosphere which can affect an undetermined spatial area with anomalous zinc concentrations higher than background values in unrecognized natural compartments, especially in superficial soil levels, as proposed in Mirlean *et al.* (2005); Erel *et al.* (2002), Bacon & Hewitt (2004).

#### 4.2 Geological settings

The regional substratum is composed by Triassic sediments of the Sanga do Cabral Formation (SCF), which belongs to the Parana Basin, part of the Guarany Aquifer System. This stratigraphic unit is mainly formed by sandstones and siltstones with fine layers of claystones, rich in organic matter. The clayish fractions related to floodplain deposits work as a geochemical barrier, minimizing the anthropogenic contamination in the SCF aquifer. Locally, Quaternary silty and clayish fluvial deposits with variable amounts of organic matter cover the SCF unit. Nowadays, this deposit is positioned under landfill materials of SCF extracted from adjacent area which were placed as a substratum in the industrial area (Figure 2).

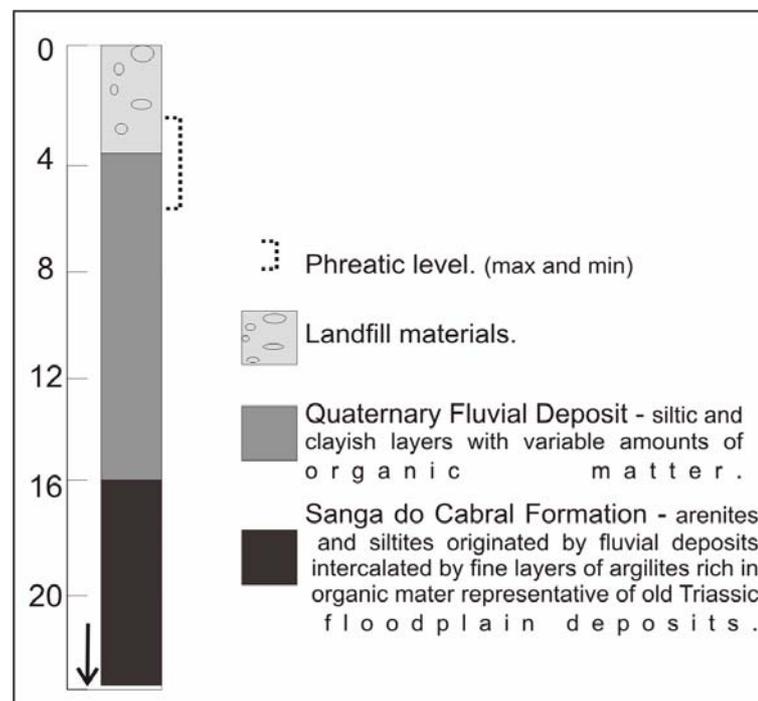


FIGURE 2 – General stratigraphic column.

### 4.3 Wind directions and rain data

The sampling net for soils and particulate material were distributed based on wind direction observed on the day of sampling. The rain and wind data presented were provided by the 8<sup>o</sup> District of Meteorology of Rio Grande do Sul, Brazil, located in the area.

Rain data reflects clearly that the year is divided in two seasons. During March to October precipitation events are common and its intensity are stronger (79.2 to 278.5mm/month); while from November to February, the rain events are scarce and weaker in intensity (36.8 to 59.6mm/month). In the year 2005, a long period without any important rain event happened (six months) causing extremely dry conditions in the study area. Rain average of 1999 to 2005 was 1,324 millimeters.

In the study area, the wind direction is variable, according to Table 1. Four preferential wind directions are registered in the area, with dominance of E-SE and WSW-S. This dynamic wind condition is favorable for zinc spreading in a larger area from the industrial source.

**TABLE 1** Precipitation and wind data. Source: 8<sup>th</sup> District of Meteorology of Rio Grande do Sul State.

Period 1999 – 2005			
Wind direction	Relative percentage	Season (s)	Intensity (km/h)
E-SE	42.6%	Spring, Summer, Autumn	10 to 55
W-SW-S	25.6	Winter	Variable 10 – 100
N-NE	13.7	All seasons (transition)	30 to 55
NW	9.8	All seasons (transition)	Variable 10 to 100
Others	8.3	All seasons	Variable 10 to 100

## 5 Sampling

### 5.1 Soil samples

Soil samples were collected according to the method described in Xinmin *et al.* (2006). Samples were collected from the surface, 15 centimeters in the soil profile at different distances from the industrial chimney emission. Soil samples were hand collected wearing plastic hand gloves, air-dried, grounded to pass through a 0.02 millimeters sieve and stored in polyethylene bottles before chemical analysis.

The sampling points were distributed surrounding the industrial source until a maximum distance of 2.5 Km from the chimney, aiming at different analyses such as metal concentrations (e.g. Cd, Cu, Pb, Zn), and  $\delta^{66}\text{Zn}$  isotopic ratios (Figure 3).

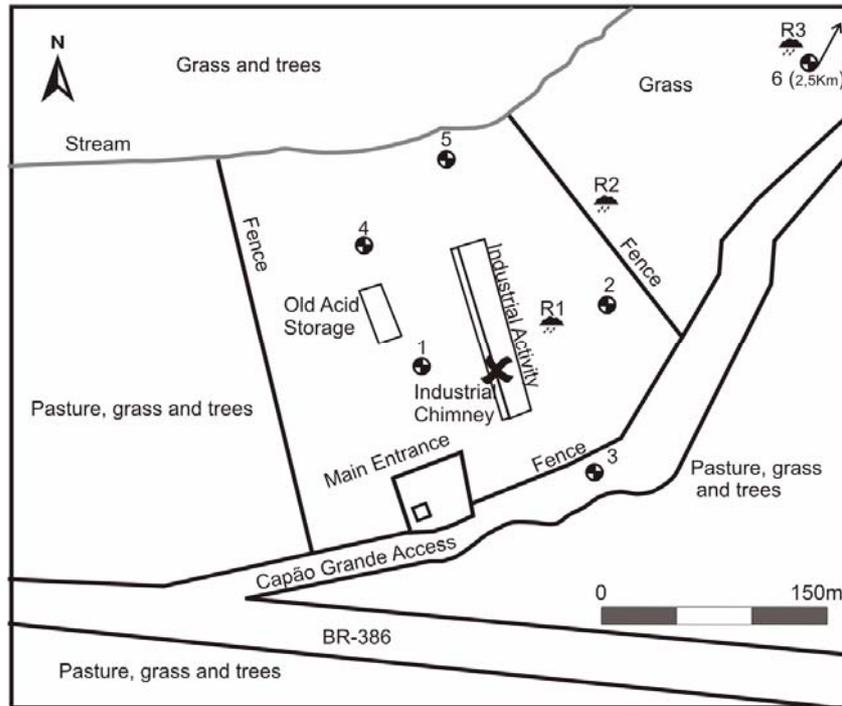


FIGURE 3 – Sampling points.

## 5.2 Atmospheric Particulate Material

Atmospheric materials sampling were obtained after evaporation of rain waters collected using a platform 3m above the ground level. Rain samples were collected at the same precipitation event in strategically spread out points according to daily wind directions, aiming at a representative net of sampling in a profile, progressively increasing the distance from the source of industrial zinc.

The sampler consists in a polyethylene bottle, previously cleaned and sterilized using Mili-Q water and nitric acid. The sampler has a cap removed only during the beginning of the precipitation event, avoiding contaminations due to dry deposition or bird's excrements influence.

## 6 Chemical Analysis

Zinc, lead, copper and cadmium concentrations were measured using a quadrupole ICP-MS (Elan 6000, Perkin Elmer SCIEX). The international geostandards GA (granite, from CRPG, France) was used to check the validity and the reproducibility of both the acid digestion and ICP-MS analyses. The relative difference between our concentrations values and the certified data (given for the international standards) is close to 5%

The isotopic zinc ratios were determined at LMTG laboratories in Toulouse/France using the Neptune MC-ICP-MS (ThermoFinnigan). Zinc was isolated from the solution using the purification procedure described in Maréchal *et al.* (1999) using AGMP-1 anion exchange resin (Bio-Rad, USA). Instrumental mass fractionation was corrected following the bracketing method described by Maréchal *et al.* (1999). A Cu standard (NIST 976) was added to the purified Zn fractions and a Cu (NIST 976) + Zn (JMC3-0749L) standard mixture was run as a bracketing standard (Viers *et al.* 2007).

$$\delta^{66}\text{Zn} = [((^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{solution}} / (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC std}}) - 1] * 10^3$$

An aliquot containing 300 nanograms of zinc was loaded into the polyethylene column filled with anion exchange resin, objecting Zn isotopic analysis. This amount is enough to perform an excellent analysis of  $^{66}\text{Zn}$  isotope fractions in Neptune MC-ICP-MS.

For Zn and Cu concentration of about 300 $\mu\text{g/L}$  and 100 $\mu\text{L/min}$  sample uptake, we obtained intensities of  $\sim 8.6\text{V}$  and  $\sim 5\text{V}$  for the  $^{65}\text{Cu}$  and  $^{66}\text{Zn}$  isotopes respectively. The ratio of the Cu and Zn fractionation factors was found to be constant over a single analytical session (one day of measurements). As already observed by Maréchal *et al.* (1999) and Pichat *et al.* (2003) this instrumental fractionation occurs when the measurement exceeds one day of analysis and the slope of the fractionation line derived from the standard mixture raw data in a  $\text{Log}(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})$  vs.  $\text{Log}(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})$  plot can be used to correct the data on the Zn sample + Cu standard mixtures.

The uncertainly reported for the various measurements corresponds to their external reproducibility ( $\sim 0.1\%$ ). Blank tests were performed to estimate the level of zinc contamination induced by the digestion procedure and were found to be less than 0.1%.

## 7. Results and Discussion

Background concentrations for metallic elements in SCF soils are around 17.8mgkg<sup>-1</sup> (zinc), 0.3mgkg<sup>-1</sup> (lead), 0.8mgkg<sup>-1</sup> (cadmium), and 3.5mgkg<sup>-1</sup> (copper) (unpublished data). The highest concentrations observed in preliminary studies in soil samples at the industrial area, obtained during the dry season (January/2006) were 5061mg/kg (zinc), 23.8mg/kg (lead), <0.1mg/kg (cadmium), and 45.8mg/kg (copper), which configures an increasing of 284 times for zinc, 79.3 for lead, and 13 for copper and negligible for cadmium. This demonstrates the strong contamination in the shallow soil levels due to the industrial activity.

The zinc concentrations in samples 1, 2, 3, 4 and 5 are higher than the background, reflecting the contamination. It is expected that the industrial Zn isotopic ratios may be found overprinted in superficial soils and atmospheric particulate material, especially in sampling points positioned near the source. Fränze (1993) shows that the atmospheric emanation enhanced in zinc will precipitate by gravity in different places. This spatial distribution will be controlled by wind directions and the predominance of wet or dry deposition.

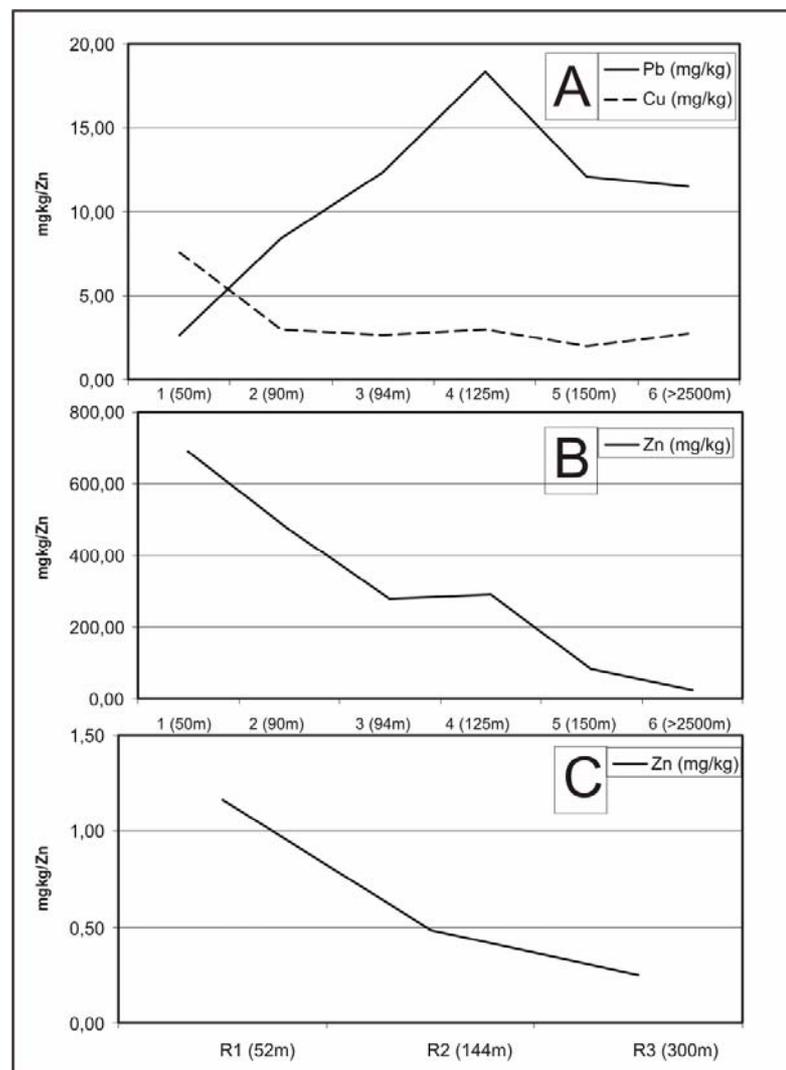
Atmospheric cleansing mechanisms involve atmospheric pollutant deposition in wet and dry forms. According to Franzle, (1993) wet deposition is the predominant cleansing mechanism to remove the ecotoxic metals from the air. The relative significance of wet versus dry deposition may change not only based on evidences of the two mechanisms, but also varies with the location available of precipitation. (Muezzinoglu & Cizmecioglu, 2006). In a small scale, under tropical to subtropical climate conditions, wet deposition is more representative due to the propriety to bring rapidly the atmospheric material from atmosphere to the earth's surface (Luck & Ben Othman, 2002). By analogy, it is expected that the more contaminated areas would be found in the same directions as the main wind directions (E-SE).

The galvanic activity influence in the environment can be checked by the progressive decrease of total zinc content the further in distance from the industrial chimney.

On the other hand, the soil sample collected at point 5 (80mgZnKg<sup>-1</sup>, 150 meters from the source) is less enriched by zinc. This fact can be explained due to the wind direction, which is predominantly E-SE, while the sampling point 5 is located northern from the source. However, the isotopic ratio of this point is similar as the rest of the contaminated points, which preliminarily may indicate the same origin for the zinc content.

Other element concentrations were analyzed (Pb, Cu, and Cd) and none reflect the same patterns as zinc, comparing concentration vs. distance (Figure 4). This fact leads us to believe that the industry's influence is clearly restricted to increasing zinc in the environment. This information seems obvious due to raw material composition melted by the industry which has 99.9% Zn oxide pureness.

The atmospheric material samples reflect the same behavior as soil samples. Zinc concentrations decrease according to distance from the source. Schladot e Nurnberg (1982), affirm that the pollutants in an atmosphere contaminated by metals are rapidly washed by rain into the soil (more than 90% of total atmosphere washout in less than 5 minutes).



**FIGURE 4** – Graphic A shows lead and copper concentrations vs. distance from source for soil samples. Graphic B shows zinc concentrations vs. distance from source for soil samples. Graphic C shows zinc concentrations for atmospheric material samples. Analysis reflected concentrations smaller than 0.01mg/kgCd for all samples. Atmospheric material samples have shown concentrations smaller than 0.01mg/kg for Pb, Cu and Cd.

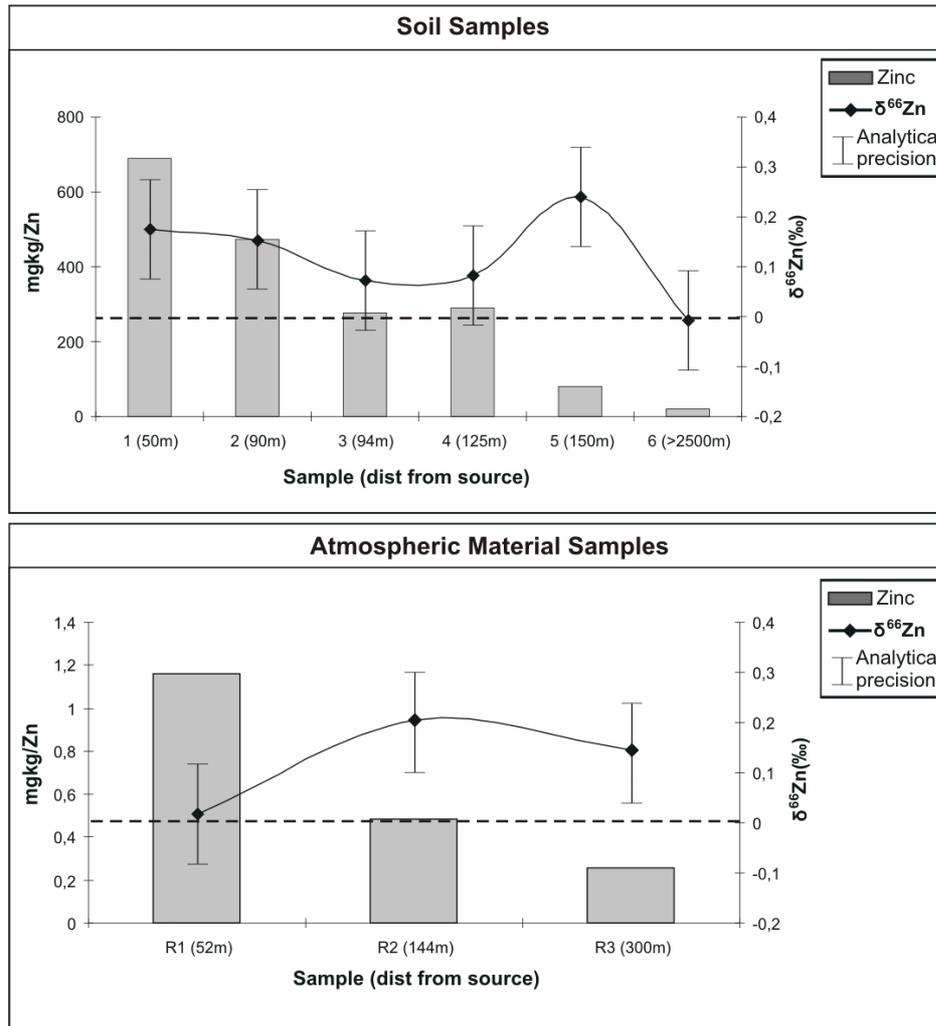
Concerning isotopic ratios, samples 1, 2, 3, 4, 5 and R1, R2, and R3 may reflect the industry's signature. Sample 6 represent background zinc isotopic ratio for regional superficial soils (Figure 5).

Comparing zinc contents of atmospheric material samples *vs.* distance it's possible to affirm that samples collected next to the source shown slightly higher concentrations.  $\delta^{66}\text{Zn}$  ratios in R2 and R3 are similar while  $\delta^{66}\text{Zn}$  ratio in R1 is slightly lower. The  $\delta^{66}\text{Zn}$  ratio in R1 is slightly lower. The R1  $\delta^{66}\text{Zn}$  ratio is higher than isotopic ratio measured at non affected soil collected at point 6 (Table 2).

**TABLE 2** Analytical results. Accuracy for Zn, Cu, Pb, and Cd, 0.01mg/kg. Precision 0.1‰ with 5% of uncertainty for  $\delta^{66}\text{Zn} = [((^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{solution}} / (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC std}}) - 1] * 1000$ .

	Dist.from source (m)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cd (mg/kg)	$\Delta^{66}\text{Zn}$
<b>Soil samples</b>						
1	50	688.9	2.67	7.56	<0.1	0.17
2	90	474.1	8.45	2.98	<0.1	0.15
3	94	276.1	12.3	2.67	<0.1	0.07
4	125	288.4	18.3	3.02	<0.1	0.08
5	150	80.9	12.12	2.03	<0.1	0.24
6	<2500	21.5	11.46	2.73	<0.1	0.00
<b>Atmospheric material samples</b>						
R1	52	1.16	<0.1	<0.1	<0.1	0.01
R2	144	0.48	<0.1	<0.1	<0.1	0.20
R3	300	0.25	<0.1	<0.1	<0.1	0.14

Based on isotopic ratios, it is possible to assume that the industry's raw material is enriched by heavier isotope fraction. This hypothesis is sustained by a manufacturing procedure of oxide bricks during the primary zinc purification, which consists in various fusion/precipitation steps, under high temperatures (~800°C). (Feng *et al.*, 2006) Moynier *et al.*, (2006) point out that the precipitation process captures, preferentially, the heavier isotope fraction. In this special case, we believe that the zinc oxides are richer in heavy isotopic fractions, and, consequently, the industrial residues, even in the vapor form. This pre-enrichment is reflected in Sample R2, collected 10 meters away from the chimney, which also is rich in industrial zinc and presents higher  $\delta^{66}\text{Zn}$  isotopic ratios.



**FIGURE 5** – Chemical analytical results. Left axis corresponding to zinc concentrations in mg/kg. Right axis corresponding to  $^{66}\text{Zn}$  isotopic ratios in per mil notation..

## 8. Conclusions

The results obtained in soils and atmospheric material deposited by rain near a zinc galvanic industry indicates that zinc stable isotopes possibly can be satisfactorily used as pollution tracers in a near future. The industrial isotopic signatures are slightly different than the natural signature observed in non-contaminated soil.

The industrial activity provides enhancement in zinc concentrations. We strongly recommend for next studies oxid bricks (raw materials) analyses measuring its isotopic signature. Sampling net was not sufficient to determine precisely industrial influence area based on the zinc isotopes.

Additional studies are needed to address the speciation of Zn in the soil and plant tissues and further evaluation of Zn human health impact due to galvanic industry. Additional researches are also needed to improve the knowledge on the zinc isotope behavior in different scenarios and natural compartments such as phreatic waters, bottom sediments, stream waters, and anthropogenic activities besides the galvanic industry.

## 9 Acknowledgements

This research was supported by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES-Brazil). We want to thank for all LMTG (Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie) team for kindness and special attention during the laboratorial period. We are grateful for Midugno, R., Sirtoli, M, Birnfeld, H. for helping during the field campaign

## 10 References

- Bacon, J. R., Hewitt I. J., 2004. Heavy metals deposited from the atmosphere on upland Scottish soils: Chemical and lead isotope studies of the association of metals with soil components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 69, Issue 1, pp.19-33.
- Clayton R.N., Mayeda P.K., Hurd J.M., 1974. Loss of oxygen, silicon, sulfur, and potassium from the lunar regolith, Proc 5<sup>th</sup> Lunar Conf., Suppl. 5, *Geochim. Cosmochim. Acta* 2, pp. 1801–1809.
- Epstein S., Taylor Jr H. P., O18/O16, Si30/Si28, C13/C12, and D/H studies of Apollo 14 and 15 samples, Proc. Lunar Sci. Conf. 3<sup>rd</sup>, *Geochim. Cosmochim Acta Suppl.* 3 (1972), pp. 1429–1454.
- Erel, Y., Axelrod, T., Veron, A.Mahrer, Y., Katsafados, P., Dayan, U., 2002. Transboundary atmospheric lead pollution. *Environmental Science & Technology*. Volume.36, pp. 3230-3233.
- Esat, T.M., Taylor S.R.. 1992. Magnesium isotope fractionation in lunar soils, *Geochim. Cosmochim. Acta* Volume 56, pp. 1025–1031.
- Feng, X., Li, G., Qiu G, 2006. A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in Hezhang County, Guizhou, China: Part 2. Mercury contaminations to soil and crop, *Science of The Total Environment*, Volume 368, pp 47-55.

- Fränze, O., 1993. Contaminants in Terrestrial Environments, in Heidelberg, D. B. et al (Eds), Springer Series in Physical Environment, Vol. 13. Ed. Springer Verlag. Berlin, pp 136-139.
- Grantz, D. A., Garner, H. B., Johnson D. W., 2003. Ecological effects of particulate matter. *Environment International*, Volume 29, pp. 213-239.
- Helal, A. I. Zahran., N. F. Rashad A. M., Isotopes and concentrations of Zn in human blood and serum by ICP-MS, *International Journal of Mass Spectrometry*, Volume 213, Issues 2-3, 1 February 2002, Pages 217-224.
- Humayun M., Clayton R.N., 1995. Precise determination of the isotopic composition of potassium: application to terrestrial rocks and lunar soils. *Geochimica. Cosmochimica. Acta* Volume 59, pp. 2115–2130.
- Luck, J. M., Ben Othman, D.. 2002. Trace element and Pb isotope variability during rainy events in the NW Mediterranean: constraints on anthropogenic and natural sources. *Chemical Geology*, Volume 182, Issues 2-4, pp. 443-460.
- Maréchal, C. N., Telouk, P., Albarede, F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, Volume 156, pp. 251-273.
- Maréchal, C. N., Albarède, F., 2002. Ion exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* Volume 66, pp 1499-1509.
- Mason, T. F. D., Weiss, D. J., Coles, B. J., Chapman, J. J., Wilkinson, S. G., Tessalina, S. G., Spiro, B., Horstwood, M.S.A., Spratt, J., 2005. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia, *Chemical Geology*, Volume 221, Issues 3,4,5, pp. 170-187.
- Mirlean, N., Robinson, D. Kawashita, K., Vignol, M.L. Conceição, R., Chemale, F., 2005. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. *Atmospheric Environment*, Volume 39 pp. 6204-6212.
- Moynier, F., Albarède F., Herzog, G.F.. 2006. Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 70, Issue 24, A Special Issue Dedicated to Larry A. Haskin, pp. 6103-6117.
- Muezzinoglu A., Cizmecioglu S. C., 2006. Deposition of heavy metals in a Mediterranean climate area., *Atmospheric Research*, Volume 81, pp. 1-16.
- Pichat S., Douchet, C., Albarède F.. 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 210, Issues 1-2, pp. 167-178.
- Pokrowsky, O. S., Viers, J., Freydier, R., 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 291, pp.192-200.

Russell W.A., Papanastassiou D.A., Tombrello T.A., Epstein S. 1977. Ca isotope fractionation on the Moon, Proc. Lunar Sci. Conf. 8<sup>th</sup>, Geochimica. Cosmochimica. Acta Suppl. 8, pp. 3791–3805.

Sands D.G., Rosman K.J.R., Laeter R.. 2001. A preliminary study of cadmium mass fractionation in lunar soils, Earth Planet. Sci. Lett. Volume 186, pp. 103–111.

Schladot, J.D., Nurnberg, H.W. 1982. *Atmosphärische belastung durch toxische metalle in der bundesrepublik Deutschland*. Emission und Deposition. Ber kernforschungsanlage.

Takeda, A., Tamano, H., Okada, S..1995. Differential hepatic response of <sup>65</sup>Zn distribution between mice bearing experimental tumor and inflammation, Nuclear Medicine and Biology, Volume 22, Issue 1, pp. 133-136.

Viers J., Oliva P., Freydier, R., Dupre B.. 2004. The use of zinc isotopes to constrain the biogeochemical cycling of metals in watersheds. Geochimica. Cosmochimica. Acta Suppl. Volume 68, pp.A413.

Viers, J., Oliva, P., Nonell, A., Gélabert, A., Sonke, J. E., Freydier, R., Gainville, R., Dupré, B.. 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). Chemical Geology Volume 239, pp 124-137.

Xinmin Z., Kunli L., Xinzhang S., Jian'an T., Yilun L.. 2006. Mercury in the topsoil and dust of Beijing City. Science of The Total Environment. Volume 368, pp. 713-722.

Wai C.M., Wasson J.T.. 1977. Nebular condensation of moderately volatile elements and their abundances in ordinary chondrites, Earth Planet. Science. Lett.. Volume 36, pp. 1–13.

Warren, P.H., Tonui, E., Young, E.D., 2005. Magnesium isotopes in lunar rocks and glasses and implications for the origin of the Moon. Lunar Planet. Sci. XXXVI, Abstract 2143.pdf, Lunar Planet. Inst., Houston, TX (CD-ROM).

Weiss, D. J., Mason, T. F. D., Zhao, F. J., Kirk, G. J. D., Coles, B. J., Horstwood, M. S. A.. 2005 isotopic discrimination of zinc in higher plants. New Phytologist. Volume.165:3 pp. 703 – 710.

Wiesli R.A., Beard B.L., Taylor L.A., Johnson, C.M.. 2003. Space weathering processes on airless bodies: Fe isotope fractionation in the lunar regolith. Earth Planet. Science. Lett. Volume 216, pp. 457–465.

Wong C. S. C. Wong, X. D. Li, G. Zhang, S. H. Qi and X. Z. Peng, 2003. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China, Atmospheric Environment, Volume 37, Issue 6, pp. 767-776.

From: Journal of Environmental Management <jem@sfo.com>  
Date: 21/12/2007 00:32  
Subject: Submission Confirmation  
To: edugeologia@gmail.com

Dear Geologist Eduardo Sanberg

Your submission entitled "Zinc isotope data in bottom sediments and stream water suspended material in industrial area impacted by galvanic activity." has been received by Journal of Environmental Management

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/jema/>.

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System  
Journal of Environmental Management

## 2.2 Zinc Isotope Data in Bottom Sediments and Stream Water Suspended Material in Industrial area Impacted by Galvanic Activity

E. Sanberg<sup>1</sup>, A. Roisenberg<sup>1</sup>, J. Viers<sup>2</sup>

1. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil
2. Université Paul Sabatier, Toulouse, France.

### Abstract

The study area is located in Sanga Funda locality, Rio Grande do Sul State, southern Brazil. Galvanic industrial production using hot-dip-galvanizing method occurs in this area since 1999. The industry operates permanently, daily, and the liquid residues generated during the industrial process are released in stream water body positioned next to industrial installations. This residual liquid, with acid character and high concentrations of zinc has been generated, and conducted by the pluvial system where it is mixed with storm waters and released in water channel. Consequently, natural compartments like stream waters and bottom sediments are affected on its regular conditions. Four bottom sediments samples and four stream waters suspended material samples were collected at the same four respective points. Zinc and other element's concentrations (Pb, Cu, Cd) and zinc isotopic composition were determinate for all samples. Combining these results is expected to identify which areas are more affected by anthropogenic zinc provided by industrial liquid discharge. The total concentration of zinc in all samples was compared with its  $\delta^{66}\text{Zn}$  isotopic composition. Biogeochemical factors are able to overprint its isotopic Zn signatures in bottom sediments and streaming waters particulate material, hindering the possibility of source identification applying zinc stable isotopes methodology.

## **1 Introduction**

An important concern about streaming waters pollution is the residual liquids generated during metallurgical activities. This paper is focused on galvanic industry impact of the Sanga Funda locality (southern Brazil) on the local streaming waters system due to industrial residual liquids enriched in metals, special reference to zinc.

Aiming to determinate the industry's influence it is necessary to understand the biogeochemical mechanisms which occur downstream the residual liquid discharge after its release in water body. It is expected that industrial liquid become completely dissolved after its solubilization in streaming waters due to channel's high flow which is normal during rainy periods.

Conventional environmental studies traditionally apply lead stable isotopes in order to identify contamination sources (Gioia *et al.*, 2006). However, recent papers have demonstrated that zinc isotopes may be used as a geochemical tracer for anthropogenic contamination (Cloquet *et al.*, 2006; 2006, Viers *et al.*, 2007).

In this study, we want to test the Zn isotopic composition in order to quantify the level of contamination introduced in a local water system by the galvanic industrial activity. For this, Zn, Pb, Cu and Cd concentrations and Zn isotopic compositions of bottom sediments (BS) and stream water particulate material (SM) samples have been determined. Combining these results it is expected to identify which samples can be considered as polluted by industrial liquid discharge.

## **2 Overview About Zinc Isotopic Fractionation**

Since the advent of multiple collector inductively-coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), it has become possible to study the isotope geochemistry of transition metals in natural systems. Isotopic variability of terrestrial zinc offers a unique tool for studying the geochemical and biogeochemical cycling of zinc through natural systems. However, to carry out this potential, the mechanisms controlling the isotopic composition of zinc during geosphere-biosphere interactions must be understood (Mason *et al.*, 2005).

Zinc is a common metal ion in soil and aquatic environments, and while at background levels it seems no threat to biota and vegetation, being an important nutrient. At elevated concentrations, such as those encountered in ore smelting areas and other anthropogenic processes, zinc becomes toxic (Pokrowsky, *et al.*, 2005). Zinc can be toxic for humans in many ways, especially for malignant cancers and development of hepatic inflammations (Takeda *et al.*, 1995).

In nature, zinc occurs as five stable isotopes at mass numbers 64, 66, 67, 68, and 70 and their abundances are 48.6%, 27.9%, 4.1%, 18.8%, and 0.6%, respectively (Helal, 2002). Precision for Zn ratios are typically  $\pm 0.1\%$ . This has led to the discovery of significant isotope fractionation of this element caused by various geochemical and biogeochemical processes. Zn is moderately volatile and at least a partly chalcophile element. (Wai; Wasson, 1977).

Due to high concentrations and well known formation conditions, ore deposits are particularly suitable for studies of isotope fractionation. Most part of literature provides information on zinc isotope fractionation in ore deposits while the knowledge about zinc fractionation in environmental studies remains very poor (Mason *et al.*, 2005).

Lunar studies have pointed that lunar rocks have the same zinc isotopic composition as the Earth's ocean crust basalts, while lunar rocks and soils are depleted in lightest zinc isotope (Moynier *et al.*, 2006).

The light isotope enrichments seen in the pyroclastic glass associated to lava fountaining or less probably during partial vapor condensation; and the heavy isotope enrichment in the lunar soils were likely created by process combinations which include micrometeorite vaporization and sputtering (Moynier *et al.*, 2006). In the same study, the authors affirm that the vaporization process normally fractionate light isotopes.

This fractionation process is well known for several other stable isotopes such as O (Epstein; Taylor, 1972), Si (Clayton *et al.*, 1974), K (Humayum; Clayton, 1995), Cd (Sands *et al.*, 2001), Mg (Esat; Taylor, 1992; Waren *et al.*, 2005), Ca (Russel *et al.*, 1977), and Fe (Wiesli *et al.*, 2003). Moynier *et al.* (2006) speculate that isotope zinc abundances in different kinds of lunar samples might show similar patterns to those shown by Cd, which is volatile and chalcophile as well.

### **3 Site Description**

#### **3.1 Historical data**

The study area is located in Nova Santa Rita district, Rio Grande do Sul State, southern Brazil. (Figure 1). The industrial area is 45,000m<sup>2</sup> and the industrial installations are composed by one pavilion where the industrial galvanization process occurs and a deposit area designated to store residual acids. The surrounding area is rural, without any representative anthropogenic metal sources in at least 8 km in any direction.

Galvanic industrial production occurs in this area since 1999. During early times, the environmental cares were low and industrial residues (liquid and gas) with high zinc concentrations were displayed in the terrain. During many years, part of liquid effluents were transported and treated in other treatment plants outside the industrial area, while the reminiscent part was directly released on the stream positioned next to the industry. The environmental cares were improved since 2004, when improvements equipments for liquid treatment were installed, decreasing the volume and toxicity of industrial residues.

Even though these improvements, residual waters with high zinc contents are still being released directly into the stream positioned in the northern part of industrial terrain. Technical report related to a monitoring campaign carried out in May/2006 have showed high zinc concentrations (~500mg/kgZn) in BS sampled near the point of industrial liquid discharge.

Considering the intense industrial activity along time, it is known that industrial liquid residues have provided high amounts of zinc to the stream water system which can affect the study area in different degrees.

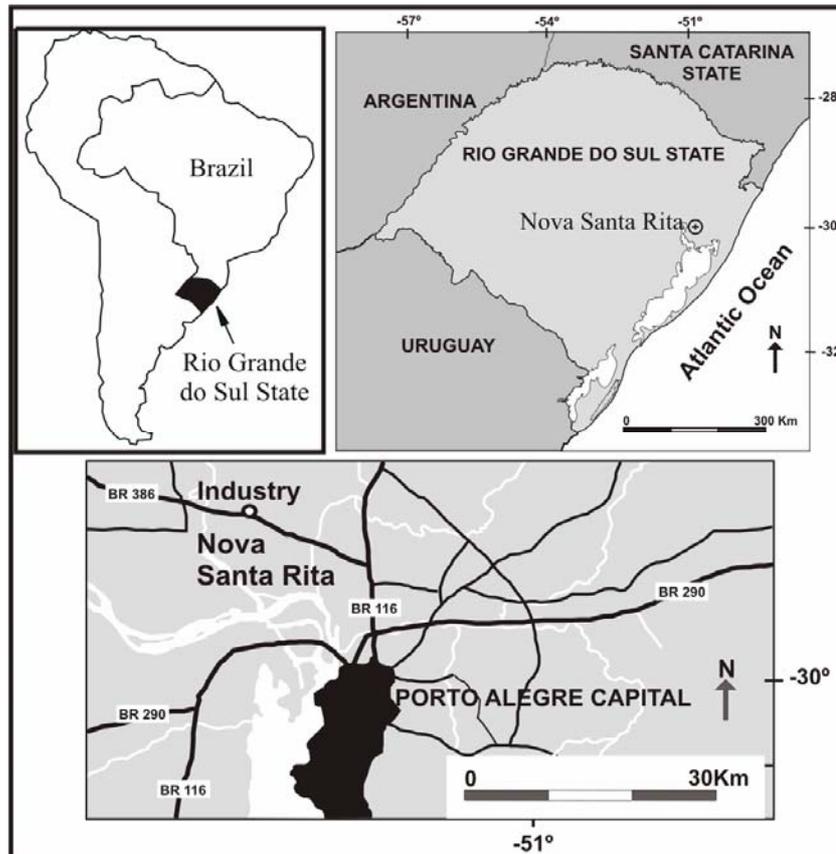


FIGURE 1 – Study area.

### 3.2 Geological settings

The regional substratum is composed by Triassic sediments of the Sanga do Cabral Formation (SCF), which is a part of the Guarany Aquifer System. This stratigraphic unit is mainly formed by sandstones and siltstones with claystone layers rich in organic matter. The clayish fractions related to floodplain deposits correspond to a geochemical barrier, minimizing the anthropogenic contamination in the SCF Aquifer. Locally, Quaternary siltic and clayish fluvial deposits with variable contents of organic matter cover the SCF unit. Nowadays, this deposit is positioned under landfill materials of SCF extracted from an adjacent area.

In the northern direction, close to the industrial area, a canalized stream water body occurs as a part of the Sanga Funda River which flows from eastern to western direction and discharge in the Sinos River. Industrial liquid effluents are released in the canalized stream water body.

### **3.3 Industrial processes and generation of liquid effluents**

Hot-dip galvanizing is a form of galvanization. It is the process for coating metal pieces with a thin zinc layer, by passing the steel through a molten bath of zinc at a temperature of around 460°C. Galvanized steel is widely used in applications where rust resistance is needed, and can be identified by the crystallization patterning on the surface.

The process of hot-dip galvanizing results in a metallurgical bond between zinc and steel with a series of distinct iron-zinc alloys. The resulting coated steel can be used in much the same way as uncoated. Galvanized sheet steel is commonly used in automotive manufacture to enhance corrosion performance of exterior body panels.

Before the melted zinc bath, metal pieces are submitted to different liquid processes (alkaline bath; residual oxidation removal; acid bath, and flux bath).

All bath pools have registered leaks and spills in the past days. The leaked liquid effluents flow to the pluvial system which leads the solution to the studied water channel.

## **4 Sampling and Previous Laboratorial Procedures**

### **4.1 Bottom sediments (BS)**

Samples were obtained according the following method. BS samples were obtained at different distances from the industrial liquid discharge using a polyethylene stove. After sampling, BS were dried at 30°C, grounded to pass through a 0.02 millimeters sieve and stored in polyethylene bags.

The sampling points were located to demonstrate representatively the zinc distribution in BS and its isotopic  $\delta^{66}\text{Zn}$  characterization before and after the liquid discharge source influence. Two samples were collected upstream the liquid discharge (SF01, SF02), one sample was collected at the liquid discharge point (SF3) and one sample collected downstream from the liquid discharge (SF04). Figure 2 presents sampling point positions.

Before chemical analysis, samples were submitted to the digestion procedure described in (Viers, 2007) The digestion procedure started submitting samples to hydrogen peroxide for 24 hours at ambient temperature and, secondly digested in  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ , during 36 hours, at 80°C, then  $\text{HCl}$ , during 36 hours, at 80°C, and finally  $\text{HCl-HNO}_3$ , during 36 hours, at 100°C. Blank tests were performed to estimate the contamination level induced by the acid digestion that was found to be negligible.

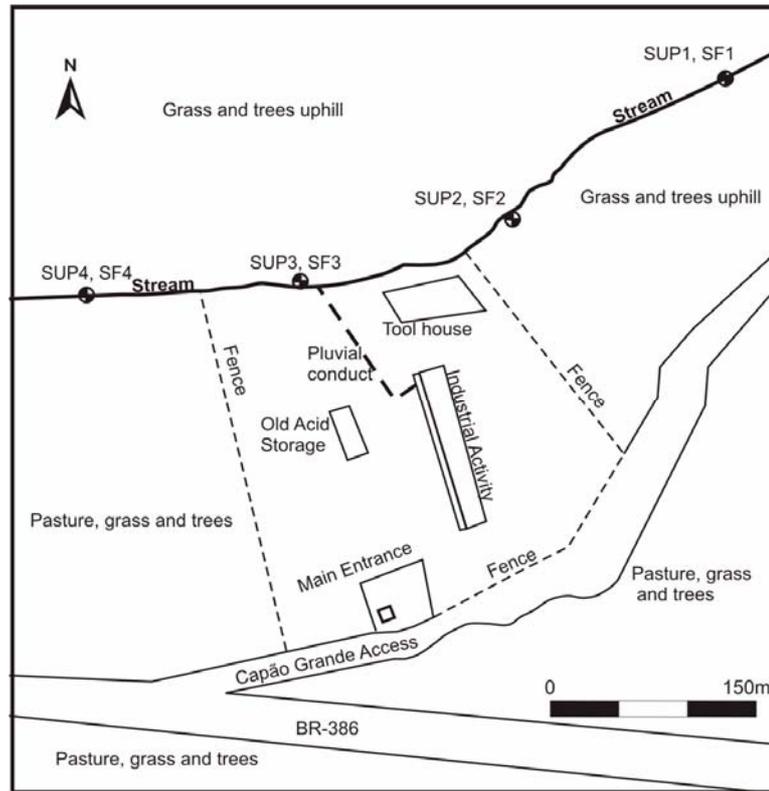


FIGURE 2 – Sampling points.

#### 4.2 Stream water suspended material (SM)

SM samples were obtained after evaporation of stream water samples at low temperatures (40°C). Stream waters were collected at the same in four points as BS samples using polyethylene bottles previously cleaned and sterilized using Mili-Q water and nitric acid. Samples were collected directly from water body, stored under temperatures smaller than 4°C before transportation. At the laboratory, stream water samples were evaporated at 40°C. The residue of this procedure was submitted to digestion.

After evaporation, each sample was digested in hydrogen peroxide for 24 hours at ambient temperature and, secondly digested in HNO<sub>3</sub> + HF, during 36 hours, at 80°C, then HCl, during 36 hours, at 80°C, and finally HCl-HNO<sub>3</sub>, during 36 hours, at 100°C. Blank tests were performed to estimate the level of contamination induced by the acid digestion that was found to be negligible.

## 5 Chemical Analysis

Zinc, copper, lead and cadmium concentrations were measured using a quadrupole ICP-MS (Elan 6000, Perkin Elmer SCIEX). The international geostandards GA (granite, from CRPG, France) was used to check the validity and the reproducibility of the acid digestion and ICP-MS analyses. Relative differences between concentrations values in studied samples and the certified data (given for the international standards) is close to 5%. Indium and rhenium were used as internal standards in order to correct the instrumental drift and potential matrix effects.

Zn isotopes ratios were measured at LMTG (Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie) at Toulouse (France) on the Neptune MC-ICPMS (ThermoFinnigan). Firstly, Zn was isolated from the bulk sample using purification procedures of Maréchal *et al.* (1999) on the AG-MP-1 (100-200 mesh, chloride form) anion exchange resin (Bio-Rad laboratories, CA, USA).

The same procedure was used for BS and SM samples. An aliquot of bulk sample containing about 300 ng of Zn was loaded on a Bio-Rad laboratories polyethylene column. Because isotopic fractionation may occurs during the elemental separation on the ion-exchange resin (Maréchal; Albarède, 2002), isotopic composition was measured only in samples which the anion separation procedure gave a 100% yield within analytical uncertainty. The 62 Nickel ( $^{62}\text{Ni}$ ) signal was measured simultaneously to evaluate the isobaric interference of  $^{64}\text{Ni}$  on the  $^{64}\text{Zn}$  signal; no significant interference was found. Copper was used as an internal standard and instrumental mass fractionation was corrected following the method described by Maréchal *et al.* (1999) and by Mason *et al.* (2004a, 2004b). A Cu standard (NIST 976) was added to Zn purified fractions and a Cu (NIST 976)+Zn (JMC 3-0749L) standard mixture was run as a bracketing standard. For a Zn and Cu concentration of about  $300\mu\text{g/L}$ , and  $100\mu\text{L/min}$  sample uptake, intensities of  $\sim 8.6\text{V}$  and  $5\text{V}$  for the  $^{65}\text{Cu}$  and  $^{66}\text{Zn}$  isotopes were obtained, respectively. The ratio of Cu and Zn fractionation factors (i.e.  $f_{\text{Cu}}/f_{\text{Zn}}$ ) was found to be constant over a single analytical session (one day measurement) for Neptune instruments. As already observed by Maréchal *et al.* (1999) and Pichat *et al.* (2003), the  $f_{\text{Cu}}/f_{\text{Zn}}$  ratio varies day to day. The slope of the fractionation line derived from the standard mixture raw data in a  $\text{Log} (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})$  vs  $\text{Log} (^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})$  plot was used to correct the data on the  $\text{Zn}_{\text{sample}} + \text{Cu}_{\text{standard}}$  mixtures. The Zn isotopic results in this study are given in the recommended delta notation for the  $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$  ratio (Johnson *et al.*, 2004):

$$\delta^{66}\text{Zn} = [((^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}/({}^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{standard}}) - 1] * 10^3 \quad (\text{in } \text{‰})$$

where “s” stands for sample and JMC represents the Zn isotopic standard solution. The JMC 3-0749L solution is not a referenced material but an elemental standard solution used by several laboratories (Maréchal *et al.*, 1999). The  $\delta^{67}\text{Zn}$  and  $\delta^{68}\text{Zn}$  were also used to check the measurement validities and to insure that the different Zn isotopes lie on the theoretical mass-dependent fractionation line.

## 6 Results

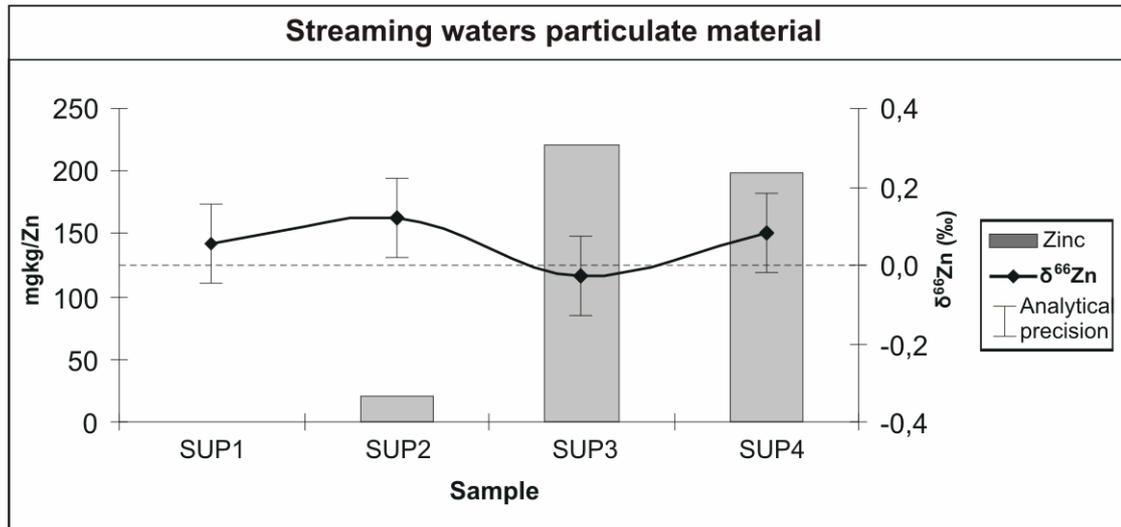
### 6.1 Stream water suspended material

The total zinc content in SM increases since the industrial liquid discharge point (SUP3). At this point zinc concentration enhances at least twenty times compared to SUP01 and SUP02. Similar condition is detected in SUP4 (Table 1). Other metals (Cu, Pb and Cd) have very low contents in this compartment.

The Zn isotopic compositions measured in SUP1, SUP2 and SUP4 are similar while the isotopic  $\delta^{66}\text{Zn}$  of the liquid discharge (SUP3) is slightly lower (Figure 3).

**TABLE 1** Analytical results. Precision for Zn, Cu, Pb, and Cd: 0.01 mg/kg. Precision 0.1‰ with 5% of uncertainty.  $\delta^{66}\text{Zn} = [((^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{solution}}/({}^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC standard}}) - 1] * 10^3$

Sample	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)	pH
SUP1	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	6.5
SUP2	20.46	0.05	<0.01	<0.01	0.11	6.0
DESC	220.76	<0.01	<0.01	<0.01	-0.02	2.5
SUP4	198.68	0.03	<0.01	<0.01	0.08	6.0
SF1	9.41	1.38	6.64	<0.01	-0.08	6.5
SF2	11.60	2.68	6.61	<0.01	-0.08	6.0
SFDESC	10.80	1.77	20.00	<0.01	-0.09	2.5
SF4	108.06	1.70	6.8	<0.01	0.19	6.0



**FIGURE 3** – Chemical analytical results. Left axis corresponding to zinc concentrations in mg/kg. Right axis corresponding to <sup>66</sup>Zn isotopic ratios in per mil notation.

## 6.2 Bottom sediments

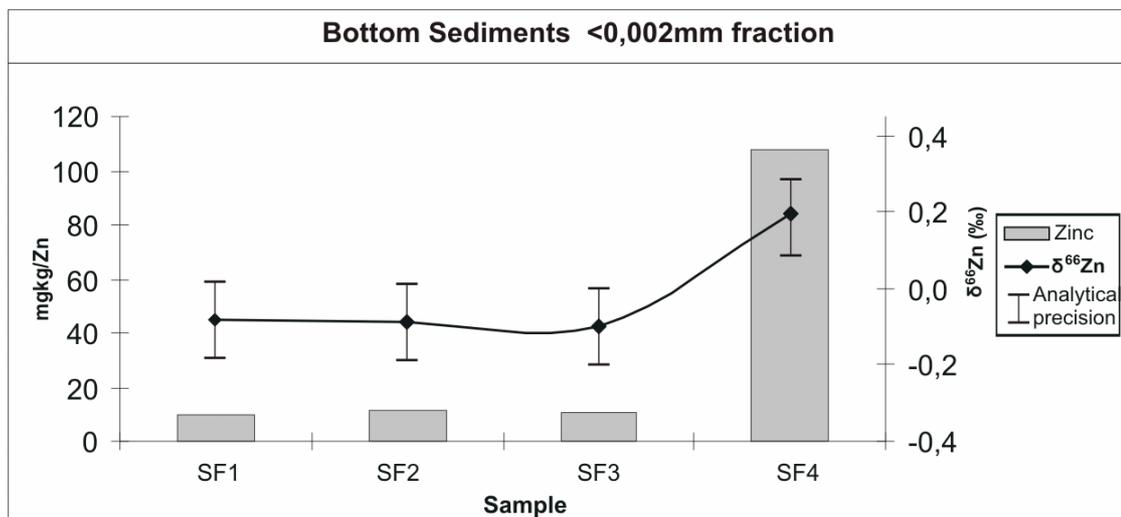
Total zinc contents in BS reflect the galvanic activity influence. At the liquid discharge (SF3) the zinc concentration is similar as SF1 and SF2. At SF4 the zinc concentration is about seven times higher than SF1, SF2 and SF3 (Table 1). Concerning Cu and Pb similar contents were obtained in all samples. Cd concentrations were lower than 0.01mg/kg.

The δ<sup>66</sup>Zn isotopic composition in this compartment is similar at SF1, SF2 and SF3 samples and lower than the standard. At sampling point SF4 the δ<sup>66</sup>Zn isotopic signature is higher (Figure 4).

## 7 Discussion

The results have shown that zinc concentrations are strongly different for SM and BS. In the first compartment, zinc concentrations from 0.04 to 220.76mg/kg (samples SUP1 and SUP3, respectively), while in BS, from 9.41 to 108.06mg/kg (samples SF1 and SF4 respectively). The highest concentration in SM was observed at the SUP3 (liquid discharge). The highest content in BS correspond to SF4 point.

At sampling point SUP3, Zn content is increased only in SM compartment. For BS the zinc concentration remains constant until sampling point SF4, where the value is approximately six times higher than those measured at SF1, SF2 and SF3. The acid character of the liquid discharge lets the zinc preferentially in its soluble form. A few meters downstream from the liquid discharge point, the effluent is mixed with the stream water (pH 6). Neutral pH provides better conditions for zinc precipitation and adsorption by organic material and clay minerals that are registered in BS. Other metal elements (Pb, Cu, and Cd) reflect different behavior concerning the zinc pattern (Figure 4).



**FIGURE 4** – Chemical analytical results. Left axis corresponding to zinc concentrations in mg/kg. Right axis corresponding to  $^{66}\text{Zn}$  isotopic ratios in per mil notation.

The above results show that the industry's influence is clearly restrict to zinc contamination, while Pb, Cu and Cd contents are negligible. This information can be compared to industrial prime matter composition which correspond to 99.9% Zn oxide pureness.

Considering  $\delta^{66}\text{Zn}$  isotopic ratios, higher values were measured in SM (SUP1, SUP2 and SUP4). However, in the particulate material collected at SUP3 (liquid discharge) the  $\delta^{66}\text{Zn}$  is lower. The BS  $\delta^{66}\text{Zn}$  in SF1, SF2 and SF3 are similar and lower than the standard, increasing in SF4.

Lower  $\delta^{66}\text{Zn}$  isotopic values registered in BS may be explained by preferential incorporation of heavier isotopes during the adsorption processes. Viers *et al.* (2007) suggests that humic substances and iron and aluminum oxy/hydroxides adsorb and incorporate preferentially heavier zinc isotopes to its structure.

Based in the present data, it can be establish that lower  $\delta^{66}\text{Zn}$  ratios associated to higher Zn concentrations may indicates industrial effluent contamination. This condition was detected at sample SUP3 collected at the liquid discharge point.

The  $^{66}\text{Zn}$  isotopic ratios are depleted in BS compared to SM, excepting at SF4. In this sample the isotopic ratios and zinc content are higher.

The isotopic ratio measured on sample SUP3, representing the liquid effluent, was not overprinted in SUP4 located downstream. This result let to consider that natural biogeochemical processes may affect zinc isotopic ratios in water system.

After the SUP3, the effluent is mixed with the natural stream water and the effluent's isotopic signature is hidden by the natural isotopic signature.

## 8 Conclusion

This paper introduces the zinc isotopic method as a potential tool to evaluate contamination related to galvanic activity.

Natural isotopic signatures obtained show that the BS generally are depleted in  $^{66}\text{Zn}$ , comparing to SM. Biogeochemical processes and physico-chemical conditions overprint and modify the isotopic signatures on the studied natural water compartments.

The anomalous isotopic signature detected at SUP3 was not reproduced in the downstream sample. New physico-chemical conditions in water chemistry observed after the effluents discharge let us to assume that the  $\delta^{66}\text{Zn}$  ratios are naturally higher if compared to liquid discharge.

Deeper knowledge is need to address the zinc speciation in SM and BS. Special attention must be considered to the sampling net in different compartments.

## 9 Acknowledgements

This research was supported by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES-Brazil). We want to thank the Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG – Toulouse - France) for all analysis. We are grateful for Midugno, R., Sirtoli, M, Birnfeld, H. for helping during the field campaign and

for the group from Hydrogeology Laboratory Federal University of Rio Grande do Sul (UFGRS – Brazil) for their helpful discussions.

### 10 References

- Clayton R.N., Mayeda P.K., Hurd J.M., 1974. Loss of oxygen, silicon, sulfur, and potassium from the lunar regolith, Proc 5<sup>th</sup> Lunar Conf., Suppl. 5, *Geochim. Cosmochim. Acta* 2, pp. 1801–1809.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/peri-urban area of northeastern France. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6594–6600.
- Epstein S., Taylor Jr H. P., O18/O16, Si30/Si28, C13/C12, and D/H studies of Apollo 14 and 15 samples, Proc. Lunar Sci. Conf. 3<sup>rd</sup>, *Geochim. Cosmochim Acta Suppl.* 3 (1972), pp. 1429–1454.
- Esat, T.M., Taylor S.R.. 1992. Magnesium isotope fractionation in lunar soils, *Geochim. Cosmochim. Acta* Volume 56, pp. 1025–1031.
- Gioia, S.M.C.L., Pimentel M.M., Tessler M., Dantas E.L., Campos J.E.G., Guimarães E.M., Maruokaa M.T.S., Nascimento E.L.C. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília–central Brazil. 2006. *Science of the Total Environment.* 356 () 125–142
- Helal, A.I., Zahran, N.F., Rashad, A.M. 2002. Isotopes concentrations of Zn in human blood and serum by ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry.* 213, 217-224.
- Humayun M., Clayton R.N., 1995. Precise determination of the isotopic composition of potassium: application to terrestrial rocks and lunar soils. *Geochimica. Cosmochimica. Acta* Volume 59, pp. 2115–2130.
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Albaréde, F., 2004. Geochemistry of nontraditional stable isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* Mineralogical Society of America, vol. 55. Washington.
- Maréchal, C. N., Albaréde, F., 2002. Ion exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* Volume 66, pp 1499-1509.
- Maréchal, C. N., Telouk, P., Albaréde, F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, Volume 156, pp. 251-273.
- Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Horstwood, M., Parrish, R.R., Russel, S.S., Mullane, E., Coles, B.J., 2004a. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry, Part 1: spectral interferences and their correction. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 209–217.

- Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Horstwood, M., Parrish, R.R., Russel, S.S., Mullane, E., Coles, B.J., 2004b. High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry, Part 2: correcting for mass discrimination effects. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 218–226.
- Moynier, F., Albarède F., Herzog, G.F.. 2006. Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 70, Issue 24, A Special Issue Dedicated to Larry A. Haskin, pp. 6103-6117. Pichat S., Douchet, C., Albarède F.. 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 210, Issues 1-2, pp. 167-178.
- Pokrowsky, O. S., Viers, J., Freydier, R., 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 291, pp.192-200.
- Russell W.A., Papanastassiou D.A., Tombrello T.A., Epstein S. 1977. Ca isotope fractionation on the Moon, *Proc. Lunar Sci. Conf. 8<sup>th</sup>*, *Geochimica. Cosmochimica. Acta Suppl.* 8, pp. 3791–3805.
- Sands D.G., Rosman K.J.R., Laeter R. 2001. A preliminary study of cadmium mass fractionation in lunar soils, *Earth Planet. Sci. Lett.* Volume 186, pp. 103–111.
- Takeda, A., Tamano, H., Okada, S..1995. Differential hepatic response of <sup>65</sup>Zn distribution between mice bearing experimental tumor and inflammation, *Nuclear Medicine and Biology*, Volume 22, Issue 1, pp. 133-136.
- Viers, J., Oliva, P., Nonell, A., Gélabert, A., Sonke, J. E., Freydier, R., Gainville, R., Dupré, B.. 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chemical Geology* Volume 239, pp 124-137.
- Wai C.M., Wasson J.T.. 1977. Nebular condensation of moderately volatile elements and their abundances in ordinary chondrites, *Earth Planet. Science. Lett.*. Volume 36, pp. 1–13.
- Warren, P.H., Tonui, E., Young, E.D., 2005. Magnesium isotopes in lunar rocks and glasses and implications for the origin of the Moon. *Lunar Planet. Sci. XXXVI*, Abstract 2143.pdf, Lunar Planet. Inst., Houston, TX (CD-ROM).
- Wiesli R.A., Beard B.L., Taylor L.A., Johnson, C.M.. 2003. Space weathering processes on airless bodies: Fe isotope fractionation in the lunar regolith. *Earth Planet. Science. Lett.* Volume 216, pp. 457–465.

De: "aabc@abc.org.br" <aabc@abc.org.br>  
Para: edugeologia@gmail.com  
Data: 16/01/2008 22:44  
Assunto: [AABC] - Submission - REF.: 218  
Enviado por: abc.org.br  
To:  
REF.:

Dr. Sanberg, Eduardo

Thank you for submitting your manuscript "An introduction to zinc stable isotope analyses as a tool-tracer in environmental studies" for publication in our journal 'Anais da Academia Brasileira de Ciências' (AABC).

Its reference code is 218. Please always mention this number in any correspondence regarding this manuscript. It will be evaluated and you will be contacted in due course.

At any stage you may check the status of your manuscript logging into the AABC website <http://aabc.abc.org.br>. In case of any doubt, contact our Editorial Office at [aabc@abc.org.br](mailto:aabc@abc.org.br). For more information about AABC style, see latest papers published in [www.scielo.br/aabc](http://www.scielo.br/aabc)

### 2.3 An Introduction to Zinc Stable Isotope Analyses as a Tool-Tracer in Environmental Studies

E. Sanberg<sup>1</sup>, A. Roisenberg<sup>1</sup>, J. Viers<sup>2</sup>

1. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil.
2. Université Paul Sabatier, Toulouse, France.

#### Abstract

Since the advent of multiple collector inductively-coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), it becomes possible to learn about the isotope geochemistry of transition metals in natural systems. Isotopic variability of zinc offers a unique tool to develop the knowledge about geochemical and biogeochemical cycles of zinc through natural systems.

Zinc, lead, copper and cadmium total contents and zinc isotopic ratios were evaluated in four natural compartments (atmospheric material, shallow soils, bottom sediments and stream water suspended material) in area impacted by galvanic activity.

Isotopic data showed that the bottom sediments are generally depleted in  $^{66}\text{Zn}$ , compared to stream water suspended materials, shallow soils and atmospheric materials. Biogeochemical processes are suitable to modify isotopic signatures on natural compartments. Galvanic activity provides enhancement in lightest isotope compared to  $^{66}\text{Zn}$  for environment. Deeper knowledge is needed to address the zinc speciation in natural systems and in different compartments such as vegetation and water soluble fractions. The results reinforce that the zinc isotopic method is a potential tool to monitoring natural systems impacted by industrial activity. Considering the development level of MC-ICP-MS systems it is expected that zinc stable isotopes would be used as an environmental tracer in a near future, allowing to identify contamination sources.

## 1 Introduction

Non-conventional stable isotopes such as zinc, selenium, copper and cadmium may be used as a tool in environmental investigations. Lead stable isotopes are currently being used in the last decade for identification of different anthropogenic sources (Gioia *et al.*, 2006; *et al.*, 2005). In this paper, the analytical method is presented and the distribution of zinc stable isotopes in natural compartments is discussed.

The isotopic variations of zinc in natural system are virtually unknown (Viers *et al.*, 2007). The main targets of zinc isotope application in modern studies explore the improvement of the analytical method (Maréchal *et al.*, 1999 and the collection of isotopic signatures in different materials.

Zinc can be found in all soils, plants, and animals, and is also considered as an essential element for the healthy growth of living organisms (Alloway, 2004 *apud* Viers *et al.*, 2007) together with seven other trace elements (boron, chlorine, copper, iron, manganese, molybdenum and nickel). In this case, zinc plays a role as a regulatory cofactor for a large number of enzymes involved in carbohydrate and protein metabolism (Brown *et al.*, 1993).

## 2 Overview About Zinc Isotope Fractionation

Since the advent of multiple collector inductively-coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), it becomes possible to learn about the isotope geochemistry of transition metals in natural systems. Isotopic variability of terrestrial zinc offers a unique tool to develop the knowledge about geochemical and biogeochemical cycles of zinc through natural systems. However, to carry out this goal, the zinc isotopic behavior during geosphere-biosphere interactions must be understood (Mason *et al.*, 2005).

Zinc is a ubiquitous metal ion in soil and aquatic environments, and while at background levels it seems that does not threat to the biota, being an important nutrient. At high concentration, such as detected in ore smelting areas and other anthropogenic processes, zinc becomes toxic (Pokrowsky, *et al.*, 2005). Zinc can be toxic for human beings in many ways, especially for malignant cancers and development of hepatic inflammations (Takeda *et al.*, 1995).

In nature, zinc has five stable isotopes at mass numbers 64, 66, 67, 68, and 70 and their relative abundances are 48.6%, 27.9%, 4.1%, 18.8%, and 0.6%, respectively (Helal, 2001). The improvement in analytical accuracy has led to the discovery of significant isotope fractionation of this element caused by various geochemical and biogeochemical processes.

Zinc is a moderate volatile element and is considered as a chalcophile element (Wai; Wasson, 1977). Due to high zinc concentrations and well known formation conditions, ore deposits are particularly suitable for isotope fractionation studies. Literature provides information about zinc isotope fractionation in ore deposits while the knowledge in environmental studies remains very poor (Mason *et al.*, 2005).

Moynier *et al.*, (2006), affirm that the vaporization process normally fractionate light isotopes. This is well known for several elements such as O (Epstein; Taylor, 1972), Si (Clayton *et al.*, 1974), (Humayum; Clayton, 1995), Cd (Sands *et al.*, 2001), .Mg (Esat; Taylor, 1992; Waren *et al.*, 2005), Ca (Russel *et al.*, 1977), and Fe (Wiesli *et al.*, 2003). Moynier *et al.* (2006) demonstrate that zinc isotope abundances in lunar materials have similar patterns as those for cadmium, which is a volatile and chalcophile element as well.

It has been argued that fractionation between light and heavy zinc isotopes in carbonate sediments collected in the eastern equatorial Pacific Ocean is stronger after biological blooms with a time lag of a few weeks, likely corresponding to the time required for zinc homogenization. This feature reflects the rapid depletion of the lightest zinc isotope in shallow water levels during biological blooms (~1‰) due to preferential heavier isotope uptake in biochemical reactions. Variations in the biological fractionation could be recorded in deep-sea sediments, therefore allowing to monitoring changes in biological productivity (Pichat *et al.*, 2003).

Aiming to understand the zinc isotope fractionation during its uptake by higher plants Weiss *et al.* (2005) evaluated the  $\delta^{66}\text{Zn}$  in rice, lettuce, and tomatoes seeds, roots, and shoots. The authors observed isotopic enrichment in lighter isotopes from root to shoot. This suggests that plant uptake plays an important isotope fractionation role in zinc biogeochemical cycling.

It was shown that zinc isotope fractionation during metal adsorption onto oxy (hydr)oxides surfaces does not exceed  $\pm 0.2\text{-}0.3\text{‰}$  under abiotic conditions (Pokrowsky *et al.*, 2005). Therefore, purely inorganic adsorption processes are unlikely to provide maximum zinc isotope fractionation suggested in natural settings (Pokrowsky, *et al.* 2005). On the other hand, the zinc isotope fractionation can be higher in oceanic sediments (~1‰) (Pichat *et al.*, 2003) or in forest soils and vegetation (0.65-0.9‰) (Viers *et al.*, 2007). Table 1 summarizes  $\delta^{66}\text{Zn}$  data in different natural materials.

Viers *et al.* (2007) reported the zinc isotopic composition in different soil horizons, parent rocks, litter, and plants from a single pristine watershed. A zinc isotope fractionation in different plant species and tree leaves were described. This study also demonstrate that watershed biotic processes fractionate zinc isotopes more strongly than abiotic processes. Plants are enriched in heavier isotopes during its uptake by roots from soils and during its translocation within the plants. Once in the xylem, the zinc is transported within the plant. At this transport, diffusion and active uptake of heavy isotopes by cells out of the xylem favor the mobility of light isotopes to the most aerial parts.

**Table 1**  $\delta^{66}\text{Zn}$  data in different natural materials.  $\delta^{66}\text{Zn}$  ranges and analytical precision are given in per mil notation.

Material	$\delta^{66}\text{Zn}$ ranges	Reference
Sedimentary material (Atlantic Sea bottom sediments)	0.17 to 0.33 ( $\pm 0.04$ )	Maréchal <i>et al.</i> (1999)
Mediterranean sediments	0.26 to 0.29 ( $\pm 0.04$ )	Maréchal <i>et al.</i> (1999)
Human blood	0.41 ( $\pm 0.04$ )	Maréchal <i>et al.</i> (1999)
Mussel (CRM278)	0.82 ( $\pm 0.04$ )	Maréchal <i>et al.</i> (1999)
Cu ores. (spheralite, chalcopyrite)	-0.19 to 0.19 ( $\pm 0.04$ )	Maréchal <i>et al.</i> (1999)
Vegetable roots (tomato, lettuce and rice)	0.04 to 0.09 ( $\pm 0.07$ )	Weiss <i>et al.</i> (2004)
Vegetable shoots (tomato, lettuce and rice)	-0.13 to -0.26 ( $\pm 0.07$ )	Weiss <i>et al.</i> (2004)
Plant roots and shoots	0.42 to 0.76 ( $\pm 0.04$ )	Viers <i>et al.</i> (2007)
Plant leaves	-0.50 ( $\pm 0.04$ )	Viers <i>et al.</i> (2007)

### 3 Zinc Isotopes Analytical Procedures

Zinc isotopes analyses are conducted under laminar flow hoods in clean conditions, using teflon vials and suprapur reagents. In the last 15 years, the improvement of the multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) has led to more accurate zinc isotope determinations. Because of the higher abundance of the mass,  $^{66}\text{Zn}$  isotope,  $\delta^{66}\text{Zn}$  is preferred to  $\delta^{68}\text{Zn}$  in expressing zinc isotopic variations (Maréchal *et al.*, 1999). Nowadays, the detection limit of  $\pm 0.04\text{‰}$  is considered very accurate. However, a large part of the literature has presented  $\pm 0.1\text{‰}$  precision data.

In the 70's the analytical error were up to  $1.5\text{‰}$  (Rosman, 1972) which hides the zinc mass-dependent fractionation, suggesting that variations lies in the sub-per-mil range.

Recent method improvements in MC-ICP-MS have revealed natural variations of Fe, Cu, and Zn stable isotopes in ores, ferromanganese nodules, sediments, and organic samples (Zhu *et al.*, 2000, Maréchal; Albaréde, 2001).

### 3.1 Sample dissolution and ion exchange purification

Dissolution procedure for sediments, rocks, ores, organic and blood samples are described in Maréchal *et al.* (1999). The following procedure was used in this study, in order to obtain complete zinc dissolution in soils.

The powder sample (between 100 and 200mg of plant, soil, rock) is firstly digested in hydrogen peroxide for 24h at ambient temperature. The second digestion submitted the sample to HNO<sub>3</sub>+HF, during 36h, at 80°C, followed by HCl digestion, during 36h, at 80°C. The last digestion uses HCl-HNO<sub>3</sub>, during 36h, at 100°C. Blank tests should be performed to estimate the contamination level induced by acid digestions and must be found as negligible.

Viers *et al.* (2007) compared results obtained under alkaline fusion and acid digestion, finding good agreement. Zinc contents were measured using a quadrupole ICP-MS (Elan 6000, Perkin Elmer SCIEX).

The next step corresponds to copper and zinc purification in columns filled with resin AG MP-1, 100-200 mesh. The purification method is described in detail by Maréchal *et al.* (1999). Before the first use, the resin is washed and shake at least 10 times in Mili-Q water. The supernatant is thrown away to eliminate the finest resin particles. After this procedure the resin is placed in the column. Prior to each elution, the resin is gently backwashed in approximately 10 ml Mili-Q water. The resin is cleaned three times with 7ml of 2 0.5N HNO<sub>3</sub>, alternating with 2ml H<sub>2</sub>O and after by 6ml of 7N HCl+0.001% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Finally the sample solution is loaded on the column; the matrix is firstly removed in 10ml of 7N HCl+0.001% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, then copper is eluted by the next 20ml of the same solution; iron is eluted by 10ml of 2N HCl+0.001% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and zinc with 10ml of 0.5N HNO<sub>3</sub>. The purification protocol is summarized in Table 2.

**TABLE 2** Protocol for Cu, Fe and Zn purification by anion exchange. (Maréchal *et al.*, 1999).

Elutant	Elution
7N HCl+0.001% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1ml sample loading on the resin
7N HCl+0.001% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10ml elution of the bulk sample matrix
7N HCl+0.001% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20ml Cu eluted
2N HCl+0.001% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10ml Fe eluted
0.5N HNO <sub>3</sub>	2ml rinse
0.5N HNO <sub>3</sub>	8ml Zn eluted
Resin type AG MP-1, 100-200 mesh. Column material quartz or polyethylene. Resin bed dimentions: height: 4.3cm, volume=1.6ml.	

### 3.2 Mass Spectrometry

Isotopic abundances were measured in Toulouse (LMTG) on the Neptune MC-ICPMS (ThermoFinnigan).

The zinc isotopic results are given in the recommended delta notation for the  $\delta^{66}\text{Zn}/\delta^{64}\text{Zn}$  ratio. Copper NIST 976 solution is used as a standard reference and runs alternately with the samples. Isotopic compositions of samples are expressed relatively to the isotopic composition of the standard in a delta (per mil) notation:

$$\delta^{66}\text{Zn} = [((^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{solution}} / (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{std}}) - 1] * 10^3$$

The analytical precision achieved by this procedure is 0.04 to 1.00‰.  $\delta^{68}\text{Zn}/\delta^{66}\text{Zn}$  ratio instead of the  $\delta^{66}\text{Zn}/\delta^{64}\text{Zn}$  may be used when  $^{64}\text{Ni}$  interference is suspected. The  $\delta^{67}\text{Zn}$  and  $\delta^{68}\text{Zn}$  are also used to check the validity of the measurements and to insure that different zinc isotopes lie on the theoretical mass-dependent fractionation line.

### 4 Case Study: Zinc Isotopic Behavior in Area Impacted by Galvanic Industry

The study area is located in the Nova Santa Rita district, Rio Grande do Sul State, southern Brazil (Figure 1). The surrounding area is mainly rural, without any other representative anthropogenic metal source. Local climate is classified as subtropical humid. Rain events are scarce during dry season (summer) while in the winter regularly rains.

Hot dip galvanic industrial production operates in this plant since 1999. In early times, environmental cares were low and industrial residues (liquid and vapor phases) with high zinc content were displayed in nature. Environmental cares were improved since 2004, when new equipments for liquid and vapor treatment were installed. Despite this, vapors and waste waters enriched in zinc continue being released to environment.

Liquid residues are also generated when rainwaters percolate through the industrial floor and discharged in the stream positioned next to the area. Vapor residues are produced after melted zinc bath. In this industrial step, metal pieces are submitted to contact with melted zinc (450°C), causing vapors which are released to the atmosphere containing significant metal contents (zinc-6.436 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; lead-0.019 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; cadmium-0.005 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Acid baths complete the industrial process. Considering the intense galvanic activity, surrounding natural compartments are affected by zinc contamination.

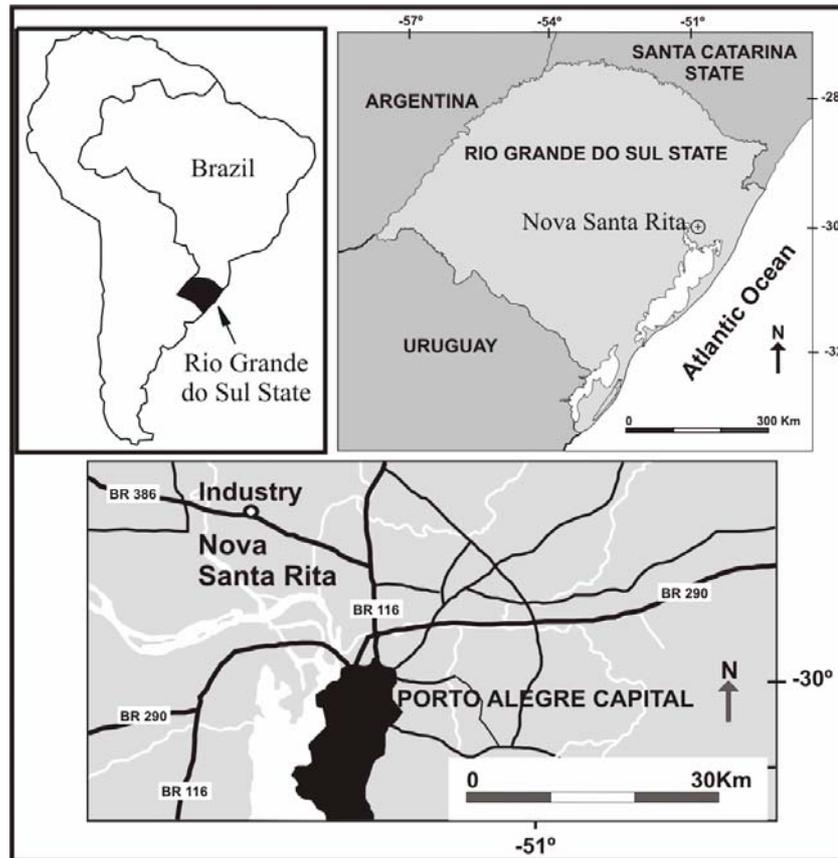


FIGURE 1 – Location map of study area.

#### 4.1 Geological settings

The regional substratum is composed by Triassic sediments of the Sanga do Cabral Formation (SCF), which is a part of the Guarany Aquifer System. This stratigraphic unit is mainly formed by sandstones and siltstones with claystone interlayers rich in organic matter. The clayish fractions are related to floodplain deposits corresponding to a geochemical barrier, which minimize the anthropogenic contamination in the SCF Aquifer. Locally, Quaternary silty and clayish fluvial deposits with variable organic matter content cover the SCF unit. Nowadays, this deposit is positioned under landfill materials of SCF extracted from an adjacent area.

To the northern direction, a stream water canal receives industrial waste waters, flowing from eastern to western direction and discharging into Sinos River.

## 4.2 Sampling

Four natural compartments were sampled according to Figure 2. Atmospheric particulate materials, bottom sediments, stream water suspended materials and shallow soils. All samples were submitted to chemical analyses to evaluate zinc, lead, copper and cadmium total contents and zinc isotopic composition.

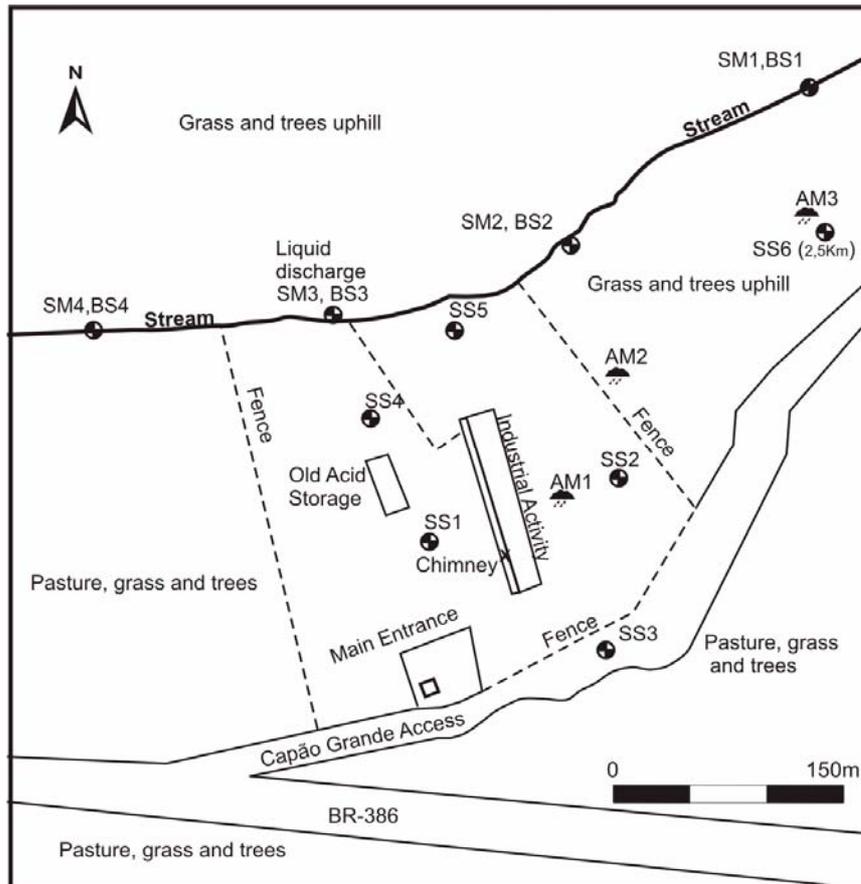


FIGURE 2 – Sampling net.

### 4.2.1 Atmospheric Particulate Material (AM)

AM samples were collected during a single rain event on the 6th June, 2006, aiming to determine wet deposition influence in the area. Sampling point stations were located according to wind direction, progressively increasing the distance from the industrial chimney.

The samplers were disposed 3m above the soil surface, consisting in a polyethylene bottle, previously cleaned and sterilized using Mili-Q water and nitric acid. Sampler's caps were removed only at the beginning of the rain event, avoiding contaminations due to dry deposition or bird's excrements. Immediately after the rain had terminated the samplers were removed. At the laboratory, samples were evaporated at 40°C. The residue of this procedure was submitted to digestion.

#### *4.2.2 Shallow Soils (SS)*

SS samples were hand collected on the 5th June, 2006, wearing plastic gloves. Sampling were conducted according to the method described in Xinmin *et al.* (2006), corresponding to the first 15cm in the soil profile at different distances from the industrial chimney. Samples were air-dried, grounded to pass through a 0.02mm sieve and stored in polyethylene bottles before chemical analysis. Sampling points were distributed surrounding the industrial chimney until a maximum distance of 2.5 km.

#### *4.2.3 Bottom Sediments (BS)*

BS samples were collected at the stream water canal on the 10th May, 2006 using a polyethylene stove. Sampling points were disposed to demonstrate the industrial liquid discharge influence. Two samples were collected upstream the liquid discharge (BS1, BS2), one sample at the pluvial sump discharge point (BS3) and one downstream from the liquid discharge (BS4). BS samples were dried at 40°C, grounded to pass trough a 0.02 millimeters sieve and stored in polyethylene bags.

#### *4.2.4 Stream Water Suspended Material (SM)*

Stream waters were collected on the 10th May, 2006 together with BS samples using polyethylene bottles previously cleaned with Mili-Q water and nitric acid. Samples were stored at ~4°C. At the laboratory, stream water samples were evaporated at 40°C and the residue submitted to acid digestion.

### 4.3 Results

Analytical results are presented in Table 3 and graphically plotted in Figure 3, discriminating samples in different compartments.

Considering all compartments, total zinc content decreases according to distance from industrial source (vapor chimney for AM and SS, pluvial discharge for BS and SM).

In the SS compartment, SS1, SS2, SS3, SS4 and SS5 are enriched in zinc compared to SS6, which reflects the industrial influence.

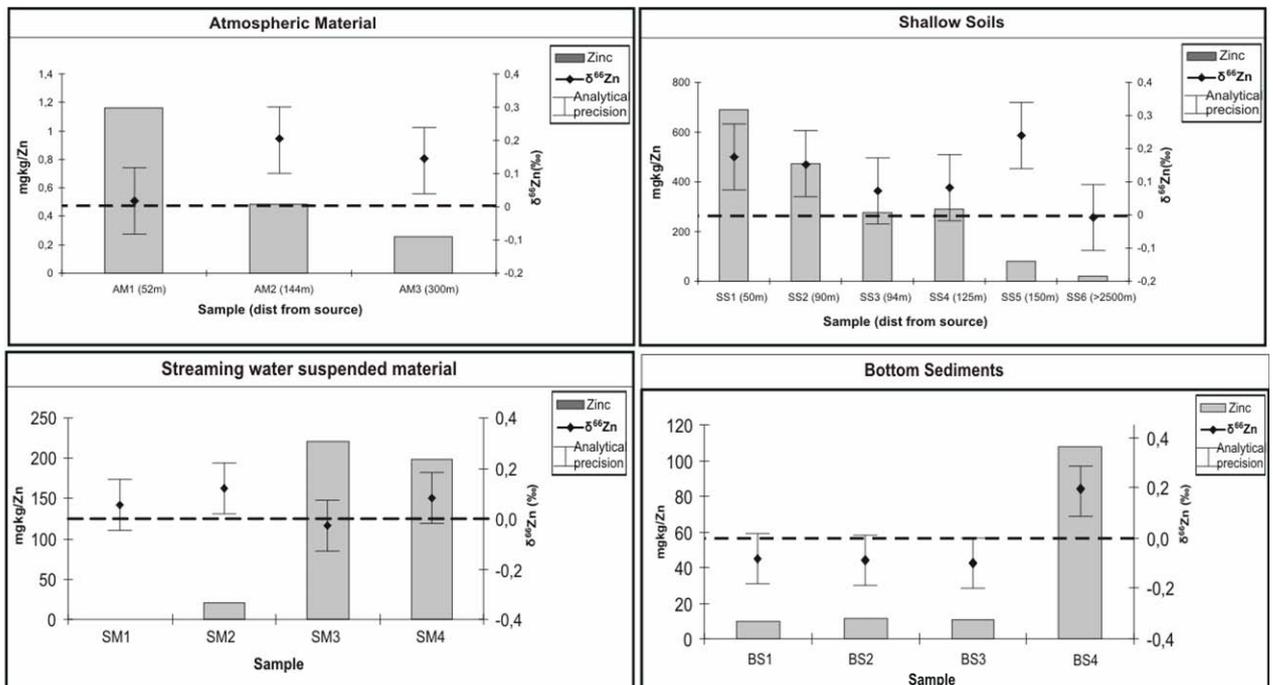
The  $\delta^{66}\text{Zn}$  isotopic composition in SS discriminates two sample groups: SS1, SS2 and SS5 representing higher  $\delta^{66}\text{Zn}$ , compared to SS3, SS4 and SS6. Samples AM2 and AM3 present higher  $\delta^{66}\text{Zn}$  ratios than the AM1 sample.

The total zinc content is similar in BS1, BS2 and BS3 samples, increasing about seven times in BS4. Concentrations of copper and lead are similar in all samples, while cadmium was lower than 0.01mg/kg (Analytical Precision). The  $\delta^{66}\text{Zn}$  isotopic composition in this compartment is similar in BS1, BS2 and BS3 samples, while sample BS4 is enriched in  $^{66}\text{Zn}$ .

In SM compartment, total zinc content slightly decreases from the liquid discharge position (~220mg/kg), in contrast to the upstream sampling points (~0-20mg/kg). Copper, lead and cadmium contents are close to the Analytical Precision (0.01mg/kg).  $\delta^{66}\text{Zn}$  ratios are relatively uniform in all samples at this compartment. However, the lowest value was obtained at the liquid discharge position (SM3).

**TABLE 3** Analytical results. Precision for Zn, Cu, Pb, and Cd total contents: 0.01mg/kg. Precision for  $\delta^{66}\text{Zn}$ : 0.1‰ calculated:  $\delta^{66}\text{Zn} = [((^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{solution}} / (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC std}}) - 1] * 1000$ .

Sample	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)
AM1	1.16	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
AM2	0.48	<0.01	<0.01	<0.01	0.20
AM3	0.25	<0.01	<0.01	<0.01	0.14
SS1	688.9	2.67	7.56	<0.01	0.17
SS2	474.1	8.45	2.98	<0.01	0.15
SS3	276.1	12.3	2.67	<0.01	0.07
SS4	288.4	18.3	3.02	<0.01	0.08
SS5	80.9	12.12	2.03	<0.01	0.24
SS6	21.5	11.46	2.73	<0.01	0.00
SM1	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	0.05
SM2	20.46	0.05	<0.01	<0.01	0.11
SM3	220.76	<0.01	<0.01	<0.01	-0.02
SM4	198.68	0.03	<0.01	<0.01	0.08
BS1	9.41	1.38	6.64	<0.01	-0.08
BS2	11.60	2.68	6.61	<0.01	-0.08
BS3	10.80	1.77	20.00	<0.01	-0.09
BS4	108.06	1.70	6.8	<0.01	0.19



**FIGURE 3** – Chemical analytical results. Left axis corresponding to zinc concentrations in mg/kg. Analytical precision for Zn, Cu, Pb, and Cd total contents: 0.01mg/kg Right axis corresponding to  $\delta^{66}\text{Zn}$  isotopic ratios in per mil notation. Analytical precision for  $\delta^{66}\text{Zn}$ : 0.1‰.

#### 4.4 Discussion

Based on analytical results, we can affirm that zinc is the most abundant element provided by galvanic industrial vapor to AM and SS compartments. This is in accordance to the decrease of total zinc content from the industrial chimney. Copper, lead and cadmium do not show clear pattern distributions.

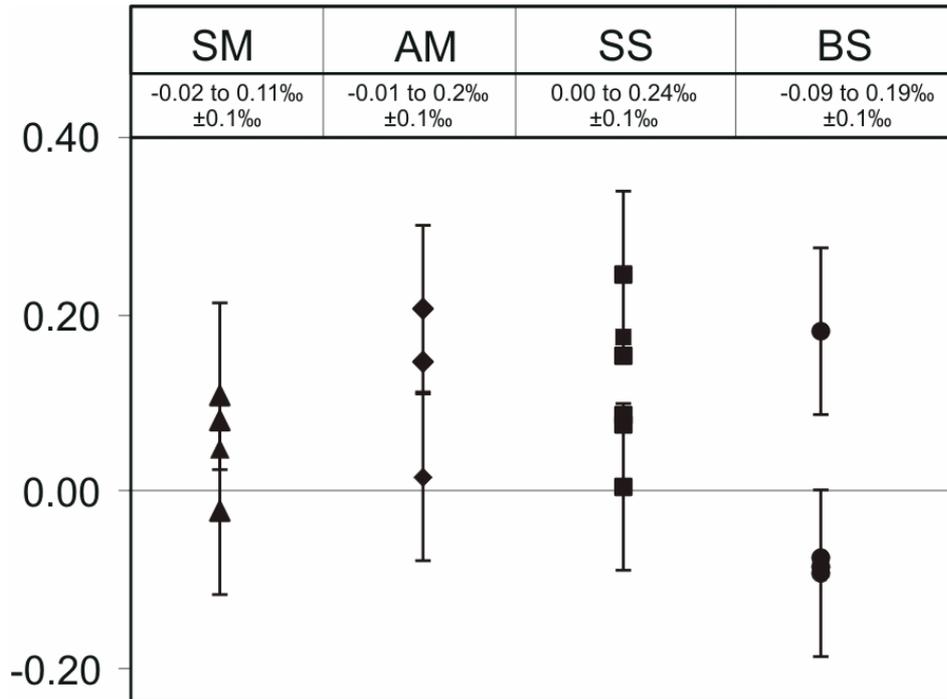
The hot dip galvanic activity operates daily and vapors are released to the atmosphere. Wind direction and rain intensity affect zinc spatial dispersion on soil surface. Considering subtropical climate condition, wet deposition is more important than dry deposition as purposed by Fränzle (1997).

Results pointed out that  $\delta^{66}\text{Zn}$  values vary from 0 and 0.24‰ in SS and AM compartments. Background soil sample (SS6) presents the lowest  $\delta^{66}\text{Zn}$  isotopic ratio. In this case, it can be inferred that the galvanic industry may be responsible by the increasing of  $^{66}\text{Zn}$  in the SS compartment.

Based on total zinc contents in BS and SM compartments, it can be assumed that the industrial pluvial system leads waste waters enriched in zinc to local stream affecting its natural condition. The results show that the industry's influence is clearly restrict to zinc contamination, while lead, copper and cadmium contents are negligible in BS and SM compartments. This information is comparable to the industrial raw material composition which corresponds to 99.9% Zn oxide pureness.

$\delta^{66}\text{Zn}$  values in BS range from -0.09 to 0.19‰ and from -0.02‰ to 0.11‰ in SM. Considering  $\delta^{66}\text{Zn}$  isotopic ratios in SM and BS, the first one presents higher values excepting for BS4. The  $\delta^{66}\text{Zn}$  ratios in BS1, BS2 and BS3 are low and similar, while BS4 sample is enriched in  $^{66}\text{Zn}$ . Isotopic ratios are usually depleted in BS compartment compared to SM, SS and AM (Figure 4).

SM materials are composed basically by oxy/hydroxides in colloidal phase. Pokrowsky (2005) suggests that iron and aluminum oxy/hydroxides adsorb and incorporate preferentially heavier zinc isotopes to its structure. This may explains the preferential incorporation of heavier isotopes during the adsorption processes. The isotopic ratio obtained on sample SM3, representing direct influence of the liquid effluent, was not overprinted in SM4 or BS4 located downstream. This result let to consider that natural biogeochemical processes such as humic interactions, may affect zinc isotopic ratios in water system. In downstream direction, after the liquid discharge position, the effluent is mixed with stream waters and the isotopic signature is hidden.



**FIGURE 4** – Analytical results for  $\delta^{66}\text{Zn}$  isotopic ratios in per mil notation. Analytical precision: 0.1‰ SM: stream waters suspended material. AM: atmospheric material. SS: shallow soils. BS: bottom sediments.

## 5 Conclusion

Isotopic signatures obtained in this study show that the bottom sediments generally are depleted in  $^{66}\text{Zn}$ , compared to stream water suspended material, shallow soils and atmospheric materials. Biogeochemical processes are suitable to modify isotopic signatures on the studied compartments.

The depleted isotopic signature in the effluent discharge sample was rapidly recovered in the downstream sample. This is probably related to extensive mixture with natural stream waters which are enriched in  $^{66}\text{Zn}$ .

Based in the presented data it can be proposed that the galvanic activity provides enhancement in lighter isotopes compared to  $^{66}\text{Zn}$ . The natural  $\delta^{66}\text{Zn}$  signature is higher than the industrial signature and rapidly recovers previous ratios in the studied compartments.

Deeper knowledge is needed to address the zinc speciation in natural systems and in different compartments such as vegetation and water soluble fractions.

The results reinforce that the zinc isotopic method is a potential tool to monitoring natural systems impacted by industrial activity. Considering the actual development level of MC-ICP-MS systems it is expected that zinc stable isotopes would be used as an environmental tracer in a near future, allowing to identify contamination sources.

## 6 Acknowledgements

This research was supported by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES-Brazil). We want to thank for all LMTG team for kindness and special attention during the analyses's period.

## 7 References

- ALLOWAY, B.J., 2004. Zinc in Soils and Crop Nutrition. online book. [www.zinc-crops.org](http://www.zinc-crops.org), 127 pp.
- BROWN, P.H., CAKMAK, I., ZHANG, G., 1993. Form and function of zinc in plants. In: Robson, A.D. (Ed.), Zn in soils and plants. Kluwer Academic Publishers, pp. 93–106.
- CLAYTON R.N., MAYEDA P.K., HURD J.M., 1974. Loss of oxygen, silicon, sulfur, and potassium from the lunar regolith, Proc 5<sup>th</sup> Lunar Conf., Suppl. 5, Geochim. Cosmochim. Acta 2, pp. 1801–1809.
- EPSTEIN S., TAYLOR JR H. P., O18/O16, Si30/Si28, C13/C12, and D/H studies of Apollo 14 and 15 samples, Proc. Lunar Sci. Conf. 3<sup>rd</sup>, Geochim. Cosmochim Acta Suppl. 3 (1972), pp. 1429–1454.
- ESAT, T.M., TAYLOR S.R.. 1992. Magnesium isotope fractionation in lunar soils, Geochim. Cosmochim. Acta Volume 56, pp. 1025–1031.
- FRÄNZLE, O., 1993. Contaminants in Terrestrial Environments, in Heidelberg, D. B. et al (Eds), Springer Series in Physical Environment, Vol. 13. Ed. Springer Verlag. Berlin, pp 136-139.
- GIOIA, S.M.C.L., PIMENTEL M.M., TESSLER M., DANTAS E.L., CAMPOS J.E.G., GUIMARÃES E.M., MARUOKAA M.T.S., NASCIMENTO E.L.C. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília–central Brazil. 2006. Science of the Total Environment. 356 () 125– 142
- HELAL, A.I., ZAHRAN, N.F., RASHAD, A.M. 2002. Isotopes concentrations of Zn in human blood and serum by ICP-MS. International Journal of Mass Spectrometry. 213, 217-224.
- HUMAYUN M., CLAYTON R.N., 1995. Precise determination of the isotopic composition of potassium: application to terrestrial rocks and lunar soils. Geochimica. Cosmochimica. Acta Volume 59, pp. 2115–2130.
- MARÉCHAL, C. N., ALBARÉDE, F., 2002. Ion exchange fractionation of copper and zinc isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta Volume 66, pp 1499-1509.
- MARÉCHAL, C. N., TELOUK, P., ALBARÉDE, F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. Chemical Geology, Volume 156, pp. 251-273.

MASON, T. F. D., WEISS, D. J., COLES, B. J., CHAPMAN, J. J., WILKINSON, S. G., TESSALINA, S. G., SPIRO, B., HORSTWOOD, M.S.A., SPRATT, J., 2005. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia, *Chemical Geology*, Volume 221, Issues 3,4,5, pp. 170-187.

MIRLEAN, N., ROBINSON, D. KAWASHITA, K., VIGNOL, M.L. CONCEIÇÃO, R., CHEMALE, F., 2005. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. *Atmospheric Environment*, Volume 39 pp. 6204-6212.

MOYNIER, F., ALBAREDE F., HERZOG, G.F.. 2006. Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 70, Issue 24, A Special Issue Dedicated to Larry A. Haskin, pp. 6103-6117.

PICHAT S., DOUCHET, C., ALBARÈDE F. 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 210, Issues 1-2, pp. 167-178.

POKROWSKY, O. S., VIERS, J., FREYDIER, R., 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 291, pp.192-200.

ROSMAN, K.J.R., 1972. A survey of the isotopic and elemental abundances of zinc. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 801–819.

RUSSELL W.A., PAPANASTASSIOU D.A., TOMBRELLO T.A., EPSTEIN S. 1977. Ca isotope fractionation on the Moon, *Proc. Lunar Sci. Conf. 8<sup>th</sup>*, *Geochimica. Cosmochimica. Acta Suppl.* 8, pp. 3791–3805.

SANDS D.G., ROSMAN K.J.R., LAETER R.. 2001. A preliminary study of cadmium mass fractionation in lunar soils, *Earth Planet. Sci. Lett.* Volume 186, pp. 103–111.

TAKEDA, A., TAMANO, H., OKADA, S..1995. Differential hepatic response of <sup>65</sup>Zn distribution between mice bearing experimental tumor and inflammation, *Nuclear Medicine and Biology*, Volume 22, Issue 1, pp. 133-136.

VIERS, J., OLIVA, P., NONELL, A., GÉLABERT, A., SONKE, J. E., FREYDIER, R., GAINVILLE, R., DUPRÉ, B.. 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chemical Geology* Volume 239, pp 124-137.

WAI C.M., WASSON J.T. 1977. Nebular condensation of moderately volatile elements and their abundances in ordinary chondrites, *Earth Planet. Science. Lett.*. Volume 36, pp. 1–13.

WARREN, P.H., TONUI, E., YOUNG, E.D., 2005. Magnesium isotopes in lunar rocks and glasses and implications for the origin of the Moon. *Lunar Planet. Sci.* XXXVI, Abstract 2143.pdf, *Lunar Planet. Inst.*, Houston, TX (CD-ROM).

WEISS, D. J., MASON, T. F. D., ZHAO, F. J., KIRK, G. J. D., COLES, B. J., HORSTWOOD, M. S. A.. 2005 isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytologist*. Volume.165:3 pp. 703 – 710.

WIESLI R.A., BEARD B.L., TAYLOR L.A., JOHNSON, C.M.. 2003. Space weathering processes on airless bodies: Fe isotope fractionation in the lunar regolith. *Earth Planet. Science. Lett.* Volume 216, pp. 457–465.

XINMIN Z., KUNLI L., XINZHANG S., JIAN'AN T., YILUN L.. 2006. Mercury in the topsoil and dust of Beijing City. *Science of The Total Environment*. Volume 368, pp. 713-722.

ZHU, X.K., GUO, Y., WILLIAMS, R.J.P., O'NIONS, R.K., MATTHEWS, A., BELSHAW, N.S., CANTERS, G.W., DE WAAL, E.C., WESER, U., BURGESS, B.K., SALVATO, B., 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 200, 47–62.

## **CAPÍTULO 3 – ANÁLISE INTEGRADORA DOS RESULTADOS**

### 3.1 Distribuição dos Metais e Isótopos de Zinco nos Compartimentos Geoquímicos Estudados

A Tabela 3.1 apresenta as concentrações dos metais analisados e isótopos de zinco e chumbo nos compartimentos estudados. A influência da atividade industrial galvânica nos solos é verificada nos pontos SS1, SS2, SS3, SS4 e SS5, que apresentam elevadas concentrações totais de zinco (80,9 a 688,9mg/kg), em contraposição à amostra coletada fora da área de influência da indústria (SS6) que registra teor 21,5mg/kg.

A composição isotópica de zinco ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ) identifica dois grupos de amostras nos solos superficiais, SS1, SS2 e SS5 com  $\delta^{66}\text{Zn}$  mais elevado, enquanto o grupo formado pelas amostras SS3, SS4 e SS6 é depletado no isótopo pesado.

Considerando o material atmosférico particulado atmosférico, a amostra AM1 é enriquecida em zinco com relação às amostras mais distantes AM2 e AM3. Comparadas ao ponto AM1, as amostras AM2 e AM3 possuem valores para  $\delta^{66}\text{Zn}$  mais elevados.

Os sedimentos de fundo registram concentrações totais de zinco relativamente homogêneas nos pontos BS1, BS2 e BS3, aumentando cerca de dez vezes no ponto BS4. As razões isotópicas ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ) são similares nos pontos BS1, BS2 e BS3, enquanto a amostra BS4 apresenta valor consideravelmente maior. Neste compartimento, as concentrações de cobre e chumbo são relativamente homogêneas (Tabela 3.1).

O conteúdo de zinco nos materiais em suspensão na água diminui a partir da amostra SM3 coletada próxima à descarga líquida industrial. Os pontos à montante (SM1 e SM2) possuem concentrações muito inferiores. Embora as razões isotópicas sejam relativamente uniformes em todas as amostras deste compartimento, o menor valor foi obtido no ponto mais próximo da descarga líquida industrial (SM3). Neste compartimento as concentrações de cobre, cádmio e chumbo são próximas à precisão analítica do método (Tabela 3.1).

**TABELA 3.1** Resultados analíticos nos compartimentos estudados. Precisão para zinco, cobre, chumbo e cádmio 0,01mg/kg. Precisão para  $\delta^{66}\text{Zn}$ : 0,1‰ calculada conforme a equação:  $\delta^{66}\text{Zn} = [((^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{solução}} / (^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC padrão}}) - 1] * 1000$ .

Valores negativos de  $\delta^{66}\text{Zn}$  (‰) representam razões isotópicas inferiores às do padrão (JMC). Precisão para dados isotópicos de chumbo ~0,003. NA: Não analisado.

Amostras	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
<b>Solos</b>							
SS1	688,9	2,67	7,56	<0,01	0,17	2,079	1,196
SS2	474,1	8,45	2,98	<0,01	0,15	2,071	1,189
SS3	276,1	12,3	2,67	<0,01	0,07	2,084	1,175
SS4	288,4	18,3	3,02	<0,01	0,08	2,069	1,189
SS5	80,9	12,12	2,03	<0,01	0,24	2,078	1,186
SS6	21,5	11,46	2,73	<0,01	0,00	2,070	1,193
<b>Material particulado atmosférico</b>							
AM1	1,16	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	NA	NA
AM2	0,48	<0,01	<0,01	<0,01	0,20	NA	NA
AM3	0,25	<0,01	<0,01	<0,01	0,14	NA	NA
<b>Sedimentos de fundo</b>							
BS1	9,41	1,38	6,64	<0,01	-0,08	2,065	1,201
BS2	11,60	2,68	6,61	<0,01	-0,08	2,062	1,197
BS3	10,80	1,77	20,00	<0,01	-0,09	2,059	1,206
BS4	108,06	1,70	6,8	<0,01	0,19	2,059	1,206
<b>Materiais em suspensão</b>							
SM1	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	0,05	NA	NA
SM2	20,46	0,05	<0,01	<0,01	0,11	NA	NA
SM3	220,76	<0,01	<0,01	<0,01	-0,02	NA	NA
SM4	198,68	0,03	<0,01	<0,01	0,08	NA	NA

## 3.2 Discussão dos Resultados

### 3.2.1 Conteúdo de metais e isótopos de zinco nos solos e no material particulado atmosférico

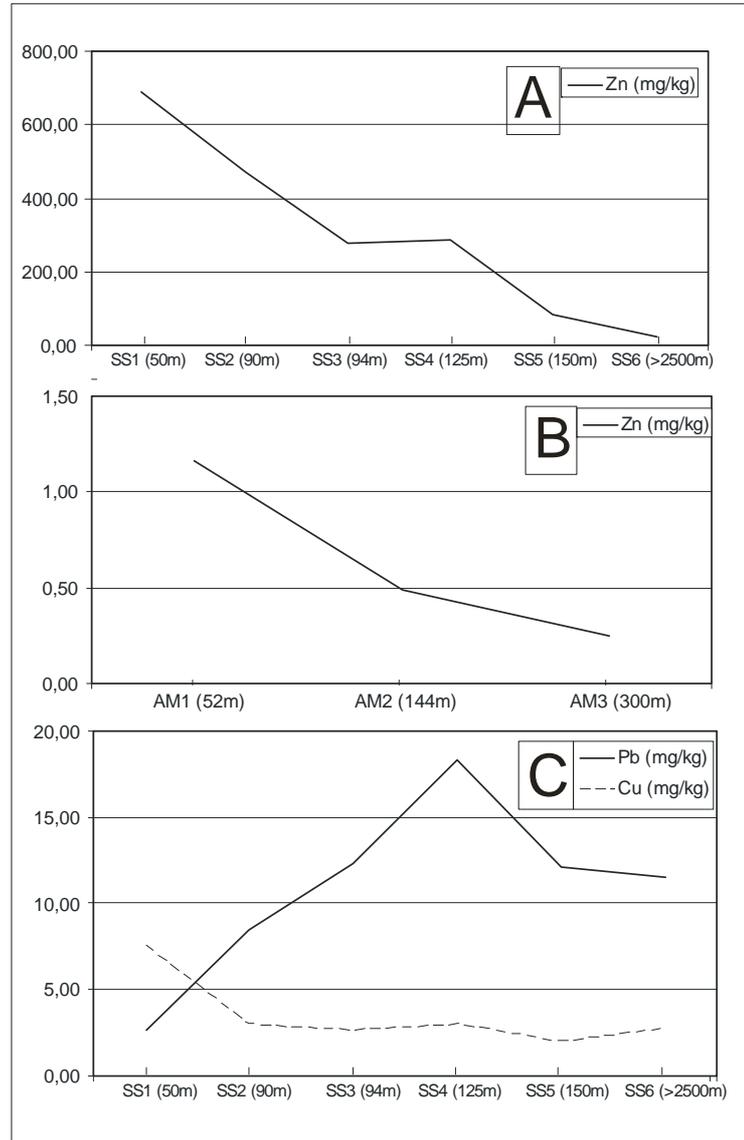
A atividade industrial opera diariamente e os vapores com conteúdo variável de zinco são lançados na atmosfera. A direção do vento e a intensidade das chuvas são os principais fatores que determinam a distribuição espacial do zinco na superfície. Em condições climáticas subtropicais, como as vigentes na área, a deposição úmida é mais efetiva que a deposição seca (Fränzle, 1997).

A condição de dinâmica variável dos ventos favorece a dispersão de contaminantes atmosféricos oriundos da atividade industrial. Durante os períodos de calmaria e chuvas o material particulado atmosférico é depositado nos solos em distâncias variáveis a partir da chaminé industrial. Assim, o conteúdo de metais nos solos decorre do somatório da abundância natural (*background*) somado o aporte atmosférico. Por esta razão, os dois compartimentos serão analisados conjuntamente.

As concentrações totais de zinco em amostras de solo demonstram que este elemento decresce a partir da chaminé industrial (Figura 3.1 A). Comportamento similar é registrado no material particulado atmosférico coletado na área (Figura 3.1 B).

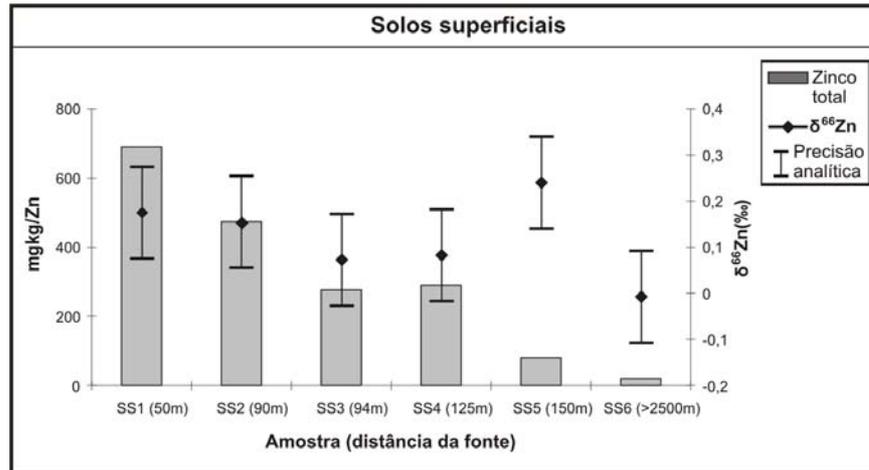
Considerando as características da atividade industrial e os resultados analíticos obtidos, torna-se evidente que o zinco é o principal contaminante oriundo dos vapores industriais. Esta informação é coerente com a composição da matéria prima utilizada pela indústria que é composta por 99,9% de óxido de zinco.

O chumbo registra um crescimento de teor a partir da chaminé (SS1 a SS4), decrescendo na amostra SS5 (Figura 3.1 C). No entanto, o teor de chumbo é extremamente baixo na matéria prima da indústria e a média de valores nos solos é semelhante à da amostra sem influência da atividade industrial (SS6). Em decorrência, pode ser concluído que a variação do teor de chumbo nos solos, aparentemente, não tem relação com a contaminação industrial a partir da emissão atmosférica. Raciocínio similar pode ser feito para o cobre e cádmio.

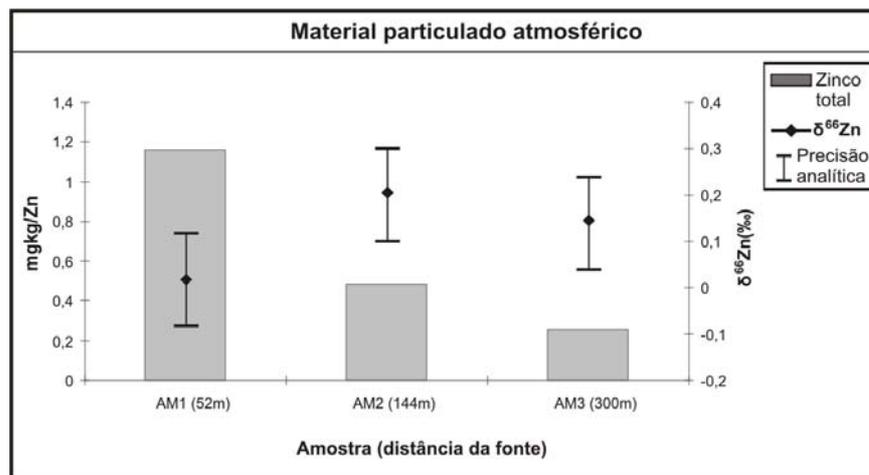


**FIGURA 3.1 A, B, C** – Variação das concentrações totais de metais a partir da chaminé industrial em solos superficiais (SS) e material particulado atmosférico (AM). A amostra SS6 representa condição fora da área de influência industrial.

Os resultados analíticos indicam que os valores de  $\delta^{66}\text{Zn}$  variam entre 0 e 0,24‰ para os solos superficiais e entre 0,01 e 0,20‰ para materiais particulados atmosféricos. Considerando a precisão analítica de 0,1‰, pode-se afirmar que o intervalo isotópico nos dois compartimentos é similar. Ressalta-se que a amostra de solo SS6, representativa de área não influenciada pela indústria apresenta o menor valor para  $\delta^{66}\text{Zn}$ . Neste caso, considera-se que a atividade galvanizadora pode ser responsável pelo acréscimo de isótopos pesados nos compartimentos naturais em questão. (Figura 3.2 e 3.3)



**FIGURA 3.2** – Variação isotópica do zinco nos solos superficiais. Eixo da esquerda corresponde às concentrações de zinco em mg/kg. Eixo da direita corresponde às razões isotópicas  $\delta^{66}\text{Zn}$ . A amostra SS6 representa condição não influenciada pela atividade industrial.



**FIGURA 3.3** – Variação isotópica de zinco no material particulado atmosférico. Eixo da esquerda corresponde às concentrações de zinco em mg/kg. Eixo da direita corresponde às razões isotópicas  $\delta^{66}\text{Zn}$ .

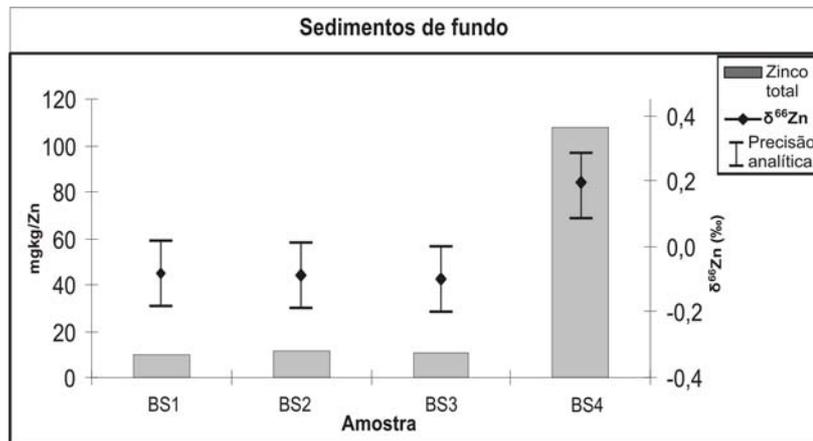
### 3.2.2 Conteúdo de metais e isótopos de zinco em sedimentos de fundo e material em suspensão

Analizando os conteúdos totais de zinco nos sedimentos de fundo e materiais em suspensão de águas superficiais é possível afirmar que o sistema de descarga de efluentes líquidos da indústria conduz águas residuais enriquecidas em zinco para a sanga localizada aos fundos do terreno, alterando suas condições naturais.

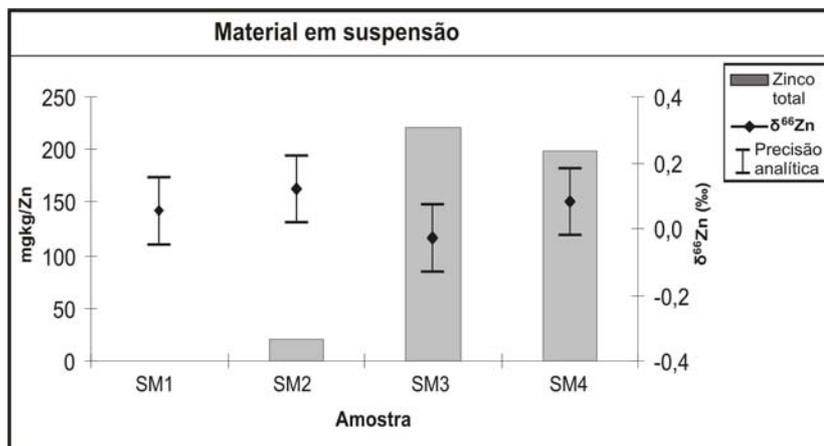
Os resultados mostram que a influência do efluente industrial é restrita ao incremento de zinco no meio, com acidificação localizada, já que as águas do canal rapidamente recuperam o pH próximo de neutro por diluição do efluente.

Os teores de cobre e cádmio neste compartimento são próximos ao limite de detecção do método analítico. O chumbo apresenta teores inferiores ao limite de detecção nas amostras de material em suspensão, enquanto que na amostra de sedimento de fundo, coletada junto à descarga do efluente (BS3), foi verificada concentração anômala se comparada com o restante do conjunto amostral.

Razões isotópicas ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ) nos sedimentos de fundo variam entre -0.09 e 0.19‰, enquanto os materiais particulados em suspensão variam entre -0.02‰ e 0.11‰.(Figura 3.4 e 3.5).

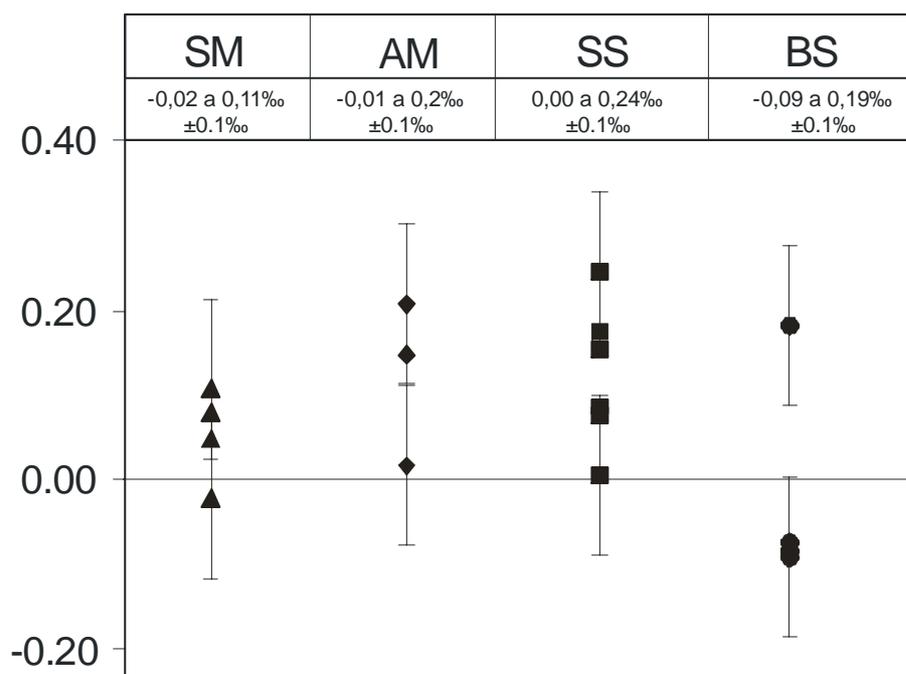


**FIGURA 3.4** – Variação isotópica de zinco nos sedimentos de fundo. Eixo da esquerda corresponde à concentrações de zinco em mg/kg. Eixo da direita corresponde às razões isotópicas  $\delta^{66}\text{Zn}$ .



**FIGURA 3.5** – Variação isotópica de zinco nos materiais em suspensão. Eixo da esquerda corresponde à concentrações de zinco em mg/kg. Eixo da direita corresponde às razões isotópicas  $\delta^{66}\text{Zn}$ .

Comparando as razões isotópicas ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ) no conjunto das amostras observa-se que os sedimentos de fundo (BS) apresentam menores valores de  $\delta^{66}\text{Zn}$  dentre todos compartimentos estudados. As razões  $\delta^{66}\text{Zn}$  obtidas em BS1, BS2 e BS3 são enriquecidas em  $^{64}\text{Zn}$  e semelhantes entre si, em contraste com a amostra BS4, enriquecida em zinco e isótopos pesados (Tabela 3.1 e Figura 3.6).



**FIGURA 3.6** – Variação de  $\delta^{66}\text{Zn}$  (‰) nos compartimentos estudados: Material em suspensão (SM), material particulado atmosférico (AM), solos superficiais (SS) e sedimentos de fundo (BS). Precisão analítica 0,1‰.

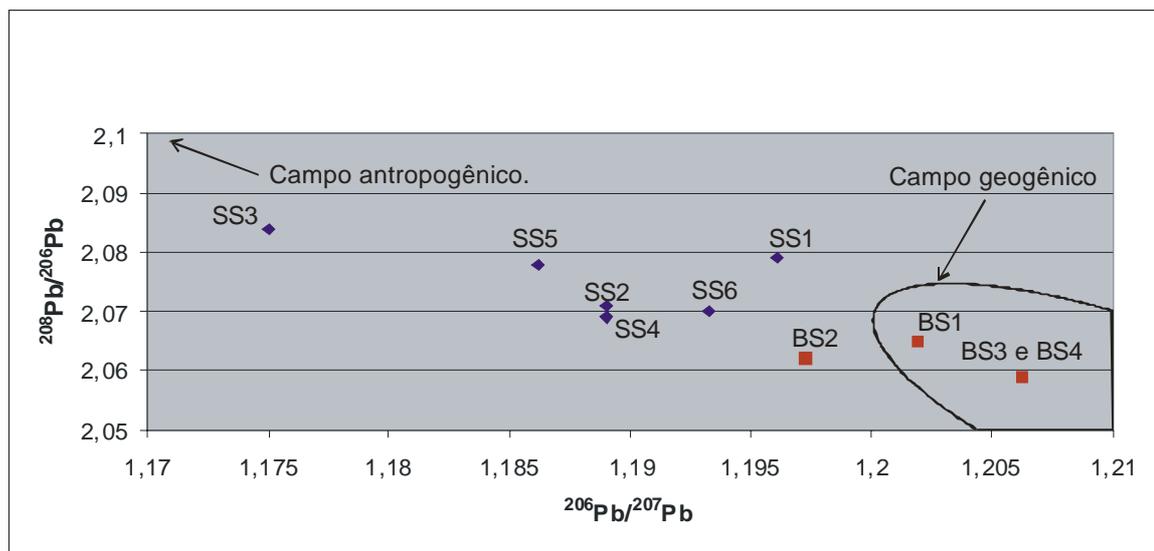
Os sedimentos em suspensão são constituídos por frações coloidais de óxidos e hidróxidos e argilominerais. Pokrowsky *et al.* (2005) sugerem que óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio adsorvem e incorporam preferencialmente isótopos pesados na sua estrutura. Tal situação justifica os maiores valores de  $\delta^{66}\text{Zn}$  nos sedimentos em suspensão quando comparados aos sedimentos de fundo.

As assinaturas isotópicas são fortemente depletadas em isótopos pesados nos pontos SM3 e BS3, que representam as águas mais contaminadas pelo efluente industrial. Os valores obtidos neste ponto não foram reproduzidos em amostras à jusante, indicando que os processos biogeoquímicos tais como, solubilização, interações com biota e substâncias húmicas fracionam os isótopos ao longo do canal.

### 3.3 Distribuição do Chumbo e seus Isótopos nos Compartimentos Geoquímicos Estudados

Visando subsidiar os resultados obtidos com isótopos de zinco, foram determinadas as composições isotópicas de chumbo nas amostras de solos e sedimentos de fundo (Tabela 3.1).

A questão envolve a identificação da origem natural ou antropogênica do chumbo contido nas amostras. Para tanto, utilizou-se razões  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , consideradas eficientes em estudos de meio ambiente (Bindler *et al.*, 2001; Outridge *et al.*, 2002; Gioia *et al.*, 2006). A Figura 3.7 representa a distribuição das razões isotópicas de  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  nas amostras estudadas.



**FIGURA 3.7** – Razões isotópicas  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs.  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  em solos e sedimentos de fundo. Pontos azuis representam amostras de solos, pontos vermelhos, sedimentos de fundo.

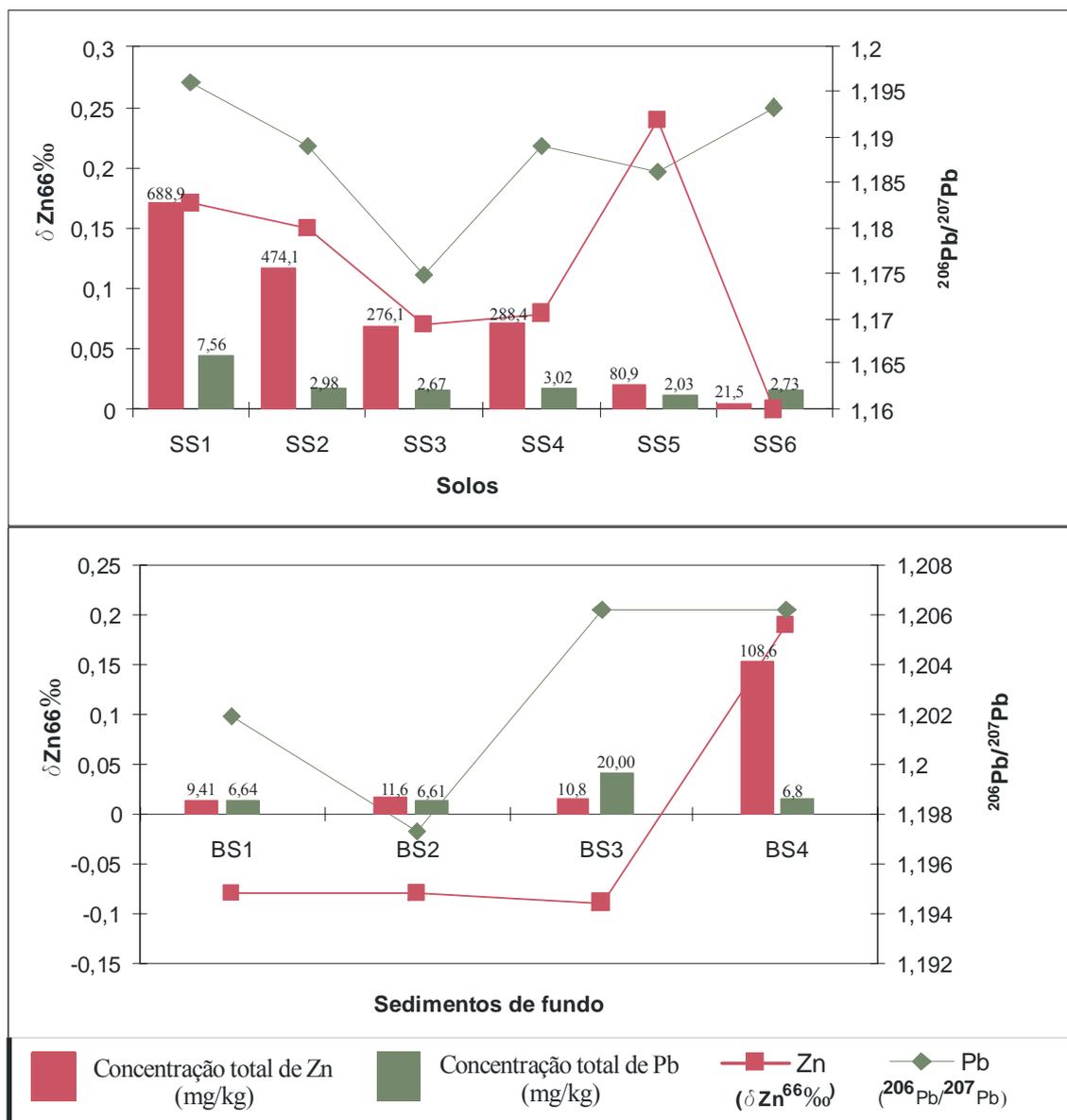
As razões médias de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  são mais elevadas nos sedimentos de fundo, oscilando entre 1,197 e 1,206, enquanto nos solos variam entre 1,175 e 1,196 (TAB. 3.1). Por outro lado, verifica-se que a razão  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  possui uma variabilidade relativamente pequena tanto nos solos como nos sedimentos de fundo, em comparação com a razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Valores similares (1,19-1,25) foram obtidos por Gioia *et al.* (2006) para solos e sedimentos de fundo de Brasília, nos quais identificou que os conteúdos de chumbo caracterizam origem geogênica.

No conjunto de amostras estudadas, aquelas com maior influência da atividade industrial (BS3 e SS1) encontram-se na faixa de variação de seu respectivo compartimento e, no caso da amostra SS1 mostra pouca diferença se comparada a amostra SS6, que não apresenta influência da atividade industrial. Situação similar é observada no caso da amostra SS3 que possui valor de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ligeiramente inferior às demais amostras, enquanto a razão  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  é ligeiramente superior. Esta amostra situa-se em condição intermediária entre o campo geogênico e antropogênico relatado por Gioia *et al.* (2006), que corresponde a valores inferiores a 1,15 ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) e superiores a 2,09 ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ).

Os dados isotópicos obtidos parecem corroborar que o chumbo contido nas amostras analisadas possui pequena ou nenhuma influência de emissões atmosféricas da indústria.

### **3.4 Análise Comparada dos Isótopos de Zinco e Chumbo**

Considerando-se que o conhecimento sobre o comportamento isotópico do chumbo é mais desenvolvido e disseminado na literatura, foram comparados graficamente os resultados isotópicos dos dois elementos em solos e em sedimentos de fundo (Figura 3.8).



**FIGURA 3.8** – Comparação das razões  $\delta^{66}\text{Zn}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Valores acima das barras vermelhas correspondem à concentrações de zinco em mg/kg, valores acima das barras verdes correspondem à concentrações de chumbo em mg/kg.

Os resultados obtidos a partir das amostras de solos mostram que o comportamento isotópico do chumbo e do zinco segue padrões semelhantes. A amostra SS5 apresenta um aumento expressivo de isótopos pesados de zinco em relação à amostra SS4, sem que se registre fato relevante. A posição contrastante dos isótopos de chumbo e zinco na amostra SS6 é decorrente das assinaturas naturais do solo, já que este ponto posiciona-se fora da área de influência da indústria.

Os isótopos de chumbo e zinco apresentam comportamentos aparentemente distintos nos sedimentos de fundo. Enquanto os resultados isotópicos de zinco praticamente mantêm-se estáveis nos pontos BS1, BS2 e BS3, em BS4 aumenta expressivamente. O chumbo, por outro lado, cresce substancialmente nas amostras BS3 e BS4, tendo razões semelhantes em BS1 e BS2. Considerando-se que o ponto BS3 representa o ponto de descarga de efluentes líquidos contaminados, pode ser inferido que o zinco (e seus isótopos) migra a distâncias maiores em relação ao chumbo, que é imediatamente precipitado ou adsorvido na carga transportada mecanicamente no canal. Este comportamento pode ser acompanhado pela distribuição das concentrações totais destes dois metais (Figura 3.8).

Nos solos, verifica-se que não ocorre fracionamento isotópico significativo do zinco. Variações menores são justificadas pela interferência de processos biogeoquímicos locais. Resta ressaltar as variações devidas á precisão analítica dos métodos ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 0,003$ ,  $\delta^{66}\text{Zn} \sim 0,1\%$ ).

Os processos biogeoquímicos que ocorrem na superfície terrestre não são capazes de alterar as razões isotópicas de chumbo, sendo estas modificadas apenas por influência de fontes diversas.

Assim, enquanto os isótopos de chumbo não se fracionam significativamente por processos supergênicos, os isótopos de zinco são susceptíveis a alterações, devido à captação seletiva de processos biogeoquímicos tais como adsorção, dessorção, solubilização e interação com vegetais.

A quantificação da influência de cada processo, seja geoquímico ou biológico nas frações isotópicas de zinco ainda é pouco compreendida, no entanto, é possível afirmar que os processos relacionados à atividade biológica podem ser mais efetivos (Pichat *et al.*, 2003) em relação aos processos geoquímicos, que produzem fracionamentos pouco expressivos (Pokrowsky *et al.*, 2005).

### 3.5 Conclusões

O presente estudo cobriu o espectro de três compartimentos geoquímicos (solo, ar, água) afetados pela contaminação de indústria galvânica. A associação de resultados de concentrações totais de metais e isótopos de chumbo e zinco nos três compartimentos permitiu estabelecer as seguintes conclusões:

1. A contaminação por chumbo é pouco expressiva nos três compartimentos estudados. Em fonte pontual como a estudada, na qual a matéria prima contém 99,9% de óxidos de zinco, a contaminação por outros metais contidos na matéria prima (cádmio, cobre e chumbo) pode ser considerada inexpressiva em todos os compartimentos geoquímicos. Esta constatação é feita com base em conteúdos totais de metais e razões isotópicas de chumbo, que apontam assinaturas geogênicas em todas as amostras analisadas.

2. A dispersão atmosférica do zinco é condicionada pela direção dos ventos e frequência das chuvas, sendo o material particulado decantado nas proximidades da chaminé industrial, tanto pela deposição seca nos períodos de calmaria (comuns à noite), como pela deposição úmida, durante os primeiros minutos dos eventos de precipitação pluviométrica.

3. Os resultados isotópicos de zinco indicam que a atividade galvanizadora provavelmente é responsável pelo acréscimo de isótopos pesados no solo e ar. O processo de beneficiamento e purificação da matéria prima industrial consiste em diversas etapas de fusão e precipitação. Trabalhos prévios têm indicado que os processos de precipitação envolvem preferencialmente os isótopos pesados. Assim, é provável que os vapores gerados nos banhos de zinco fundido sejam enriquecidos em isótopos pesados.

4. A assinatura isotópica  $\delta^{66}\text{Zn}$  do material particulado em suspensão à montante do ponto de descarga líquida é maior que a assinatura do efluente industrial. O valor de  $\delta^{66}\text{Zn}$  medido no local da descarga de efluentes (SM3) não foi reproduzido na amostra de jusante (SM4), indicando a diluição do efluente pelas águas naturais.

5. Assinaturas isotópicas de zinco nos sedimentos de fundo geralmente são menores que as obtidas em amostras de outros compartimentos (solo e ar). A razão  $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$  dos sedimentos de fundo BS1, BS2 e BS3 é a menor dentre todas as amostras dos demais compartimentos.

6. Os resultados obtidos reforçam a potencialidade da aplicação dos isótopos de zinco como ferramenta para o monitoramento de sistemas naturais impactados por atividades industriais, em particular nos solos, nos quais os processos modificadores da assinatura isotópica são minimizados. No material particulado atmosférico os resultados obtidos são promissores, mas a precisão analítica do método ainda é considerável para respostas afirmativas.

7. A comparação dos resultados isotópicos de zinco e chumbo demonstra que nos solos os dois elementos possuem comportamento similar. Nos sedimentos de fundo os resultados não são conclusivos, podendo estar envolvidos processos de fracionamento biogeoquímicos.

8. Recomenda-se a continuidade dos estudos para aprofundar o conhecimento em vários âmbitos, como o fracionamento biogeoquímico de isótopos de zinco, a partição dos isótopos em minerais e espécies vegetais, o desenvolvimento de ensaios *in vitro* e relações entre isótopos de zinco e a saúde humana.

Considerando o atual desenvolvimento dos equipamentos e métodos relacionados ao MC-ICP-MS é esperado que os isótopos estáveis de zinco possam ser utilizados como traçadores ambientais em futuro próximo.

## **CAPÍTULO 4 – REFERÊNCIAS**

ALLAN, R. J. Impact of Mining Activities on the Terrestrial and Aquatic Environment with Emphasis on Mitigation and Remedial Measures. In: SOLOMONS, W.; FORSTNER, U. Heavy Metals: Problems and Solutions. Berlin: Springer, 1995. p.119 - 140.

ALLOWAY. B.J. Heavy metals in soils. London: Blackie Academic & Professional, 1990. 339p. Glasgow: Escócia.

AL-MOMANI, I. F., 2002. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. Atmospheric Environment International – Africa & the Middle East. n. 37 (2003) p.4507–4515.

ANJOS, J. A. S. A. Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça(wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da plumbum em santo amaro da purificação/Ba. São Paulo, 1999. 328p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

BACON, J.R. HEWITT, I.J. Heavy metals deposited from the atmosphere on upland Scottish soils: Chemical and lead isotope studies of the association of metals with soil components. 2004 Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 69, n. 1, pp. 19-33, 2005.

BARBER, S. Soil Nutrient Bioavailability – A Mechanistic Approach. Ed. John Wiley. New York. 1984.

BINDLER R, RENBERG I, ANDERSON NJ, APPLEBY PG, EMTERYD O,BOYLE J. Pb isotope ratios of lake sediments in west Greenland: inferences on pollution sources. Atmos Environ 2001;35:4675– CENTENO, J A. “Speciation” of trace elements and toxic metal ion species. In: Workshop Internacional de Geologia Médica. Anais: CD-ROM. Rio de Janeiro. 2005.

CETESB, COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 2001. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acesso em: 20 maio 2007.

CHANEY, R.L., GIORDANO, P.M. Soils for the managment of organic wastesand waste waters. Eds. Elliot, L.F. Stevenson, F.J. Soil Science Soc Am. Am Soc. Agron & crop Sciu Soc. Am. Madison p.235-279. 1977.

CHAO, T.T.; ZHUO, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. Soil Science Society of America Journal, v. 47, p. 225-232, 1983.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Guia de Coleta e Preservação de Amostras. São Paulo. 1987.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357/2005 (D.O.U. de 17/03/2005).

COSTA, C.N. Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul. 1999. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia. UFRGS, 85p. 2005.

DABROWSKI, A. Adsorption – From Theory to Practice. October, 2001 (Advances in Colloid and Interface Science Volume 93) Pages 135-224. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: jun. 2002.

DAVIS, R.D.; CALTON-SMITH, C. Crop as indicators of the significance of contamination of soil by heavy metals. Tech. Rept. 140 Water Research Centre, Stevenage UK. 1980.

DEUTSCH, W.J. Groundwater Geochemistry Fundamentals and Applications to Contamination. E.U.A. 1997. 221p.

ELEUTÉRIO, L. Diagnóstico da situação ambiental da cabeceira da Bacia do rio Doce, MG, no âmbito das contaminações por metais pesados em sedimentos de fundo. Ouro Preto, 1977. 137p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto.

ELKHATIB, E.A.; HERN, J.L. STALEY, T.E.. A rapid centrifugation method for obtaining soil solution. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 51. p. 578-583. 1987.

EREL, Y.; AXELROD, T.; VERON, A.; MAHRER, Y.; KATSAFADOS, P.; DAYAN, U. Transboundary Atmospheric Lead Pollution. Environment Science Technology. 2002, n. 36, p. 3230-3233.

FERREIRA, T.O. Solos de mangue do rio Crumahú (Guarujá-SP): Pedologia e contaminação por esgoto doméstico. 2002. São Paulo, p. 113. Dissertação (mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

FIGUEIREDO, B. R. Minerais e ambiente. Campinas, ABDR. p. 117 – 125, 2000.

FILLEP, G. Soil chemistry: processes and constituents. Budapeste: Akadémiai Kiadó, 1999. 330p.

FRÄNZLE, O. Contaminants in terrestrial environments. Alemanha: Springer Verlag, 1997.

FUNDAÇÃO DE AMPARO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e metais pesados das águas subterrâneas e instalação de poços de monitoramento na REFAP S.A. 2002. Relatório Técnico.

GAIVIZZO, L.H.B. Fracionamento e mobilidade de metais pesados no solo com descarte de lodo industrial. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia. UFRGS, 123p. 2001.

GALVÂNICA BERETTA WEB SITE. Disponível em: <[www.beretta.com.br](http://www.beretta.com.br)> Acesso em: 20 maio 2007.

GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. Solutions, minerals and Equilibria. New York: Harper & Row, 1965.

GIARDINI, A.; FACCINI, U. Complexidade Hidroestratigráfica e Estrutural do Sistema Aquífero Guarani: abordagem metodológica aplicada ao exemplo da área de Santa Maria – RS, Brasil. 2004. Revista Águas Subterrâneas, n. 18 – ABAS. São Paulo. p. 39-53.

GIOIA, S.M.C.L.; PIMENTEL, M.M.; TESSLER, M.; DANTAS, E.L.; CAMPOS, J.E.G.; GUIMARÃES, E.M.; MARUOKAA, M.T.S.; NASCIMENTO, E.L.C. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília–central Brazil. 2006. Science of the Total Environment. 356 () 125– 142.

GISBERT, G.; ROS, R.; HARO, A.D.; WALKER, D.J.; BERNAL, M.P.; SERRANO, R.; A plant genetically modified that accumulates Pb is especially promising for phytoremediation. Biochem Biophys Commun; 303:440– 445. 2003.

GONG, C.; DONAHOE, J.R. An experimental study of heavy metal attenuation and mobility in sandy loam soils. Applied Geochemistry. v. 12, p. 243-254. 1994.

HAUSMAN, A. Províncias Hidrogeológicas do Estado do Rio Grande do Sul-RS. 1995. Acta Geológica Leopoldensia, Série Mapas n. 2. Escala: 1:50000. Universidade do Vale do Rio dos Sinos-São Leopoldo-RS. P.1-127.

HOLZ, M.; DE ROS, L.F. Geologia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: Instituto de Geociências – UFRGS, 2000.

JAWOROWSKI, Z.; BYSIEK, M.; KOWNACKA, A. Flow of metals into the global atmosphere. Geochim. Cosmochim Acta. v. 45. p. 2185-2199. 1981.

JENNE, E.A. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. Amer. Chem. Soc., v. 73, p. 337-387, 1968. (Advances in Chemistry Series).

KABATA-PENDIA, A.; PENDIAS, H. Soil constituents. In: Trace elements in soils and plants. Florida: CRC Press, 1984.

KADLEC, R. H.; KNIGHT, R. L. Treatment Wetlands. Boca Raton, Lewis Publishers, 893p. 1996.

KRAUSKOPF, K.B. Introduction to Geochemistry. New York: McGraw-Hill, 1997.

LICHT, O.A.B. A geoquímica multielementar na gestão ambiental: Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil. Curitiba - Paraná, 2001, 236p. Tese (Doutorado). Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

LINDBERG, S.E. Factors influencing trace metal, sulfate and hydrogen ion concentrations in rain. Atmospheric Environment. v. 15 p. 1701-1709. 1982.

LUCK, M.L.; BEM OTHMAN, D.B. Trace element and Pb isotope variability during rainy events in the Mediterranean: constraints on anthropogenic and natural sources. *Chemical Geology. Including Isotope Geoscience*. 182 (2002). p. 443-460. 2001.

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo: Produquímica, 1994. 153p.

MANNINGS, S.; SMITH, S. Effect of acid deposition on soil acidification and metal mobilization. *Applied Geochemistry*. v. 11, p. 139-143. 1996.

MARÉCHAL, C. N.; ALBARÉDE, F. Ion exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 66, pp 1499-1509. 2002.

MARÉCHAL, C. N.; TELOUK, P.; ALBAREDE, F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, v. 156, pp. 251-273. 1999.

MARSCHNER, H. Mineral nutrition of higher plants. *Artigo Academico*. London, 1986.

MASON, B.H. Princípios de Geoquímica. Tradução de Rui Ribeiro Franco. Editora Universidade de São Paulo. (USP), 1971.

MIRLEAN, N.; ROBINSON, D.; KAWASHITA, K.; VIGNOL, M.L.; CONCEIÇÃO, R.; CHEMALE, F. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. *Atmospheric Environment*, v. 39, pp. 6204-6212. 2005.

MITCHEL, R.L. Chemistry of the soil. 2<sup>nd</sup> edition. New York: Ed. Bear, F.E. Reinhold. P.320-368. 1964.

MONNA, F.; BEN OTHMAN, D.; LUCK, J. M. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. *The science of the total environment*. 166 (1995) p. 19-34. 1995.

MOREIRA, C. S. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. São Paulo, 2004. 108p. Dissertação (mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

MULLIGAN C.N.; YONG, R.N.; GIBBS, B.F. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. 2000. *Journal of Hazardous Materials*, n. 85, p.145-163. 2001.

OLIVEIRA, L.F.S.; JOÃO, J.J. Contaminação por Zinco em Águas Residuais de Mineração de Carvão. Universidade do Sul de Santa Catarina, Painel exposto no Workshop Internacional de Geologia Médica, 2005. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/pgagem/workshop/paineis/Painel17.pdf>> Acesso em: 20 maio 2007.

OUTRIDGE, P. M.; HERMANSON, M. H.; LOCKHART, W. L. Regional variations in atmospheric deposition and sources of anthropogenic lead in lake sediments across the Canadian Arctic. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002;66:3521–31.

PETRONI, S.L.G. Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa. Potencialidade deutilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes. São Paulo, 1999. 99p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.

PICARELLI, S. Avaliação da contaminação de solos por hidrocarbonetos e metais pesados em diques de contenção. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2003. 95p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais.

PICHAT, S.; DOUCHET, C.; ALBARÈDE, F. Zinc Isotope variations in deep sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175ka. *Earth and Planet. Sci. Lett.* v. 210 1p. 67-178. 2003.

PLANT, J.A.; RAISWELL, R. Principles of environmental geochemistry. In : THORNTHON, I. (ed) *Applied Environmental Geochemistry*. London : Academic Press, p. 1-38. Geology Series. 1983.

POKROVSKY , J.; VIERS, R. Freydier, 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. *In Press*, Corrected Proof. Disponível online desde 15 de junho de 2005 em: <[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=MIimg&\\_imagekey=B6WHR-4GDBTDJ-5-1W&\\_cdi=6857&\\_user=687304&\\_orig=search&\\_coverDate=06%2F15%2F2005&\\_sk=999999999&view=c&wchp=dGLbVzb-SkzV&md5=fae2af235c5a7411dc516a054b5f8808&ie=/sdarticle.pdf](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6WHR-4GDBTDJ-5-1W&_cdi=6857&_user=687304&_orig=search&_coverDate=06%2F15%2F2005&_sk=999999999&view=c&wchp=dGLbVzb-SkzV&md5=fae2af235c5a7411dc516a054b5f8808&ie=/sdarticle.pdf)> Acesso em: 20 maio 2007

QUINÁGLIA, G. A. Estabelecimento de um protocolo analítico de preparação de amostras de solo para determinação de metais e sua aplicação em um estudo de caso. São Paulo, 2001. 164p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Saúde Publica, Universidade de São Paulo.

ROSE, A.W.; HAWKES, H.E.; WEBB, J.S. *Geochemistry in Mineral Exploration*. 2.ed. London: Academic Press, 1979.

ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S.M. (Ed.) *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*, New York: Wiley, 1994. p. 63-152.

ROY, S.; NÉGREL, P. A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif central (France). *The Science of The total Envyronment*. v. 277 p. 225-239. 2001.

RYBICKA, E.H.; CALMANO, W.; BREEGER. 1995. A. Heavy Metals Sorption Desorption On Competing Clay Minerals; An Experimental Study. *Applied Clay Science*. v. 9, p. 369–381. Disponível em: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)> Acesso em: 10 maio 2002.

SANDERSON, M.E.; MARCHAND, D. Lead and cadmium in precipitation in the Essex region of South-western. Ontario. ISHS, v. 150. p. 215-222, 1988.

SCHIANETZ, B. Passivos ambientais: levantamento histórico: avaliação da periculosidade: ações de recuperação. Curitiba: Santa Mônica, 1999. 205p.

SCHLADOT, J.D.; NURNBERG, H.W. Atmosphärische belastung durch toxische metalle in der bundesrepublik Deutschland. Emission und Deposition. Ber Kernforschungsanlage. jul. 1982. Tradução parcial para português.

SCHULIN, G.; GEIGER, G.; FURRER, G. Heavy metal retention by soil organic matter under changing environmental conditions.

SCOLMEISTER, D. Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul. 1999. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia. UFRGS, 78p. 1999.

SELINUS, OLLE. Medical Geology. In: Workshop Internacional de Geologia Médica. Anais: CD-ROM. Rio de Janeiro. 2005.

SILVEIRA, M.L.A. Extração seqüencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em latossolos tratados com biossólido. São Paulo, 2002. 166p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2002.

SMITH, K.A.; SCOTT, A. Soil Analysis. New York: K.A. Smith, 1983. Cap. 3.

SMITH, L. A.; MEANS, J. L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.; CHAPMAN, C. C.; TIXIER JR., J. S.; BRAUNING, S. E.; GAVASKAR, A. R.; ROYER, M. D. Remedial options for metals-contaminated sites. New York: CRC Press, 1995. p. 17-33.

SPATARI, S.; BERTRAM, M.; FUSE, K.; GRAEDEL, T.; SHELOV, E. The contemporary European zinc cycle: 1-year stocks and flows. Resources Conservation & Recycling. v. 39. (2003) p.137-160. 2002.

SPOSITO, G. The chemical forms of trace metals in soils. In: THORNTON, I. (Ed.). Applied environmental geochemistry. London: Academic Press, 1983. p. 123-170. (Geology Series).

SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

STEAD-DEXTER, K.; WARD, N. I. Mobility of heavy metals within freshwater sediments affected by motorway stormwater. Science of the total environment. 334-335, 271-277. 2004.

STIGLIANI, W. M. Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and nonlinear responses. Berlin: Springer, 1995. p. 53-85.

TAVARES, T. M. Avaliação de efeitos das emissões de Cádmio e Chumbo em Santo Amaro da Purificação - BA. São Paulo, 1990. 271p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. v. 51, n. 7, June. p. 844 . 851. 1979.

THORNTON, J. D.; EISENREICH, S. J. Impact of land-use on the acid and trace element composition of precipitation in the North Central U.S. *Atmos. Environ.* v. 16 p. 1945-1955. 1982.

VANZ, A.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P. Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica. *Revista Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 25-29, 2003. Departamento de Geociências. Fundação Universidade do Rio Grande - Rio Grande - RS.

VIERS, J.; OLIVA, P.; NONELL, A.; GÉLABERT, A.; SONKE, J. E.; FREYDIER, R.; GAINVILLE, R.; DUPRÉ, B. 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chemical Geology*, v. 239, pp 124-137.

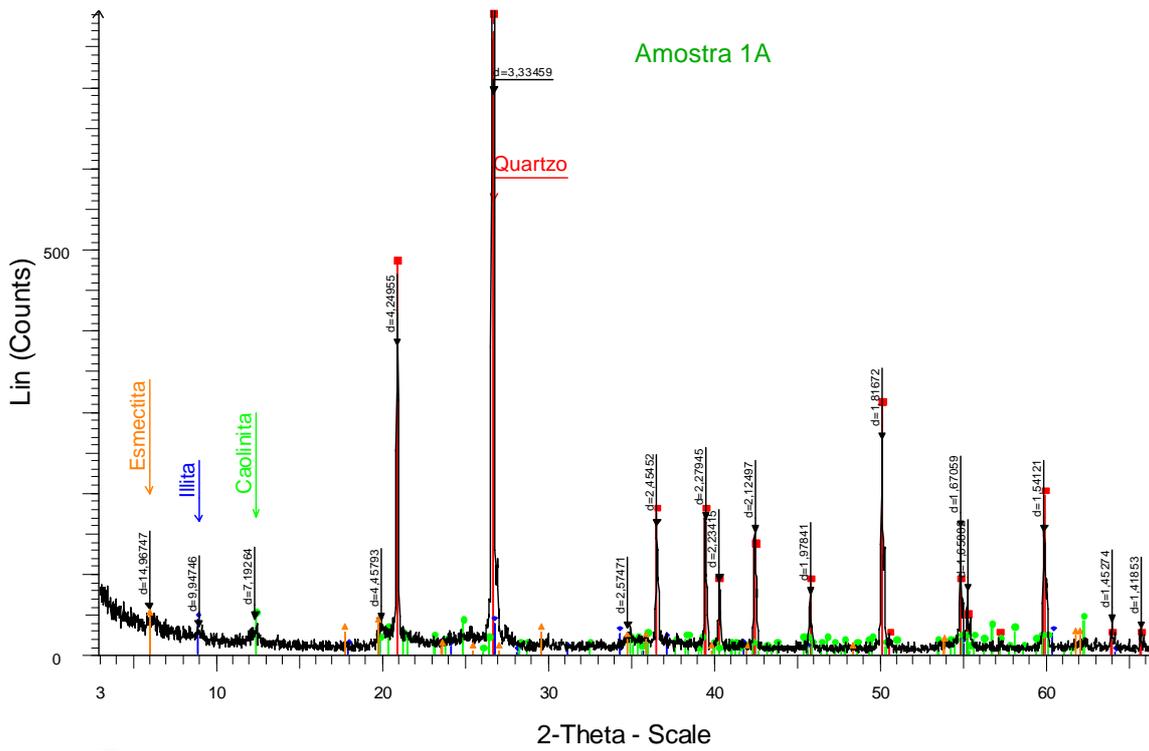
WILKINSON, J. J.; WEISS, D. J.; MASON, T. F. D.; COLES, B. J. Zinc isotope variation in hydrothermal systems: preliminary evidence from the Irish Midlands ore field. *Economic Geology*, v. 100. p. 583-590. 2005.

WOOD, J.M. The biochemistry of toxic elements in aqueous systems. *Biochem Biophys Perspect Mar Biol.* p. 407-431. 1976.

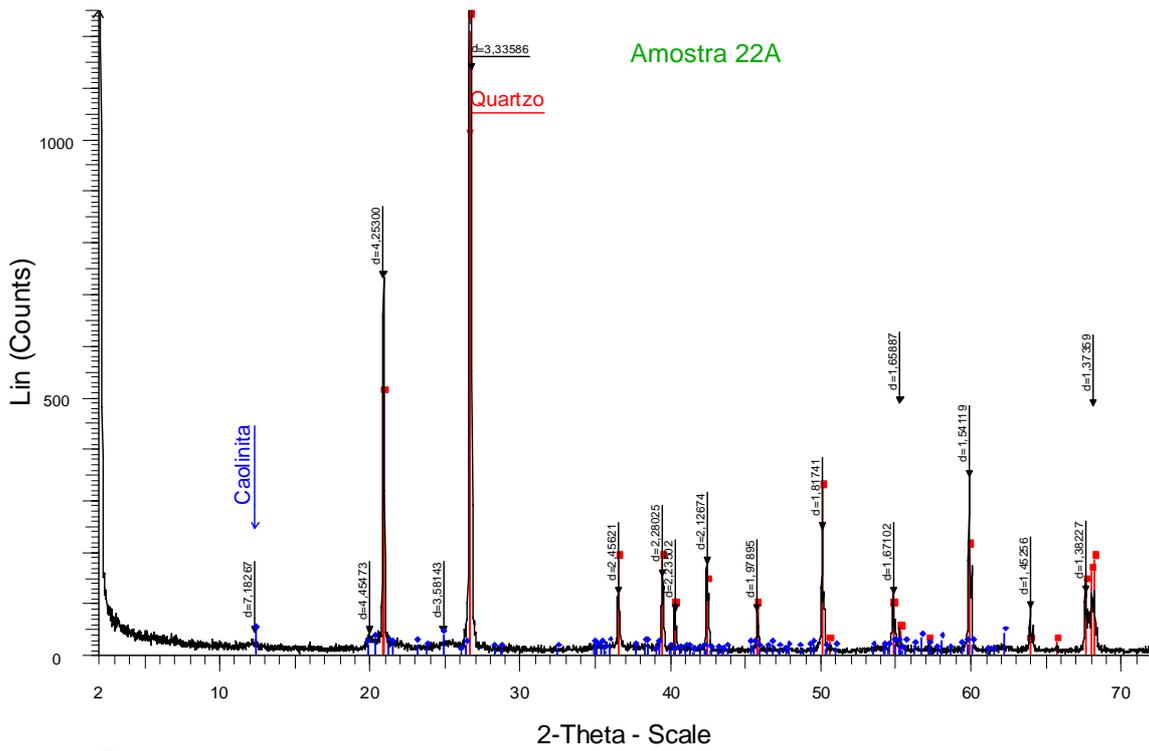
ZHU, X. K.; GUO, Y.; WILLIAMS, R. J. P.; O'NIONS, R. K.; MATTHEWS, A.; BELSHAW, N. S.; CANTERS, G. W.; DE WAAL, E. C.; WESER, U.; BURGESS, B. K.; SALVATO, B. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 200, 47-62.

ZIMDAHL, R. K.; Koeppe, D. E. Lead in the environment. Ed. Bogges, W.R. National Science Foundation, Washington D.C. p. 99-104.1977.

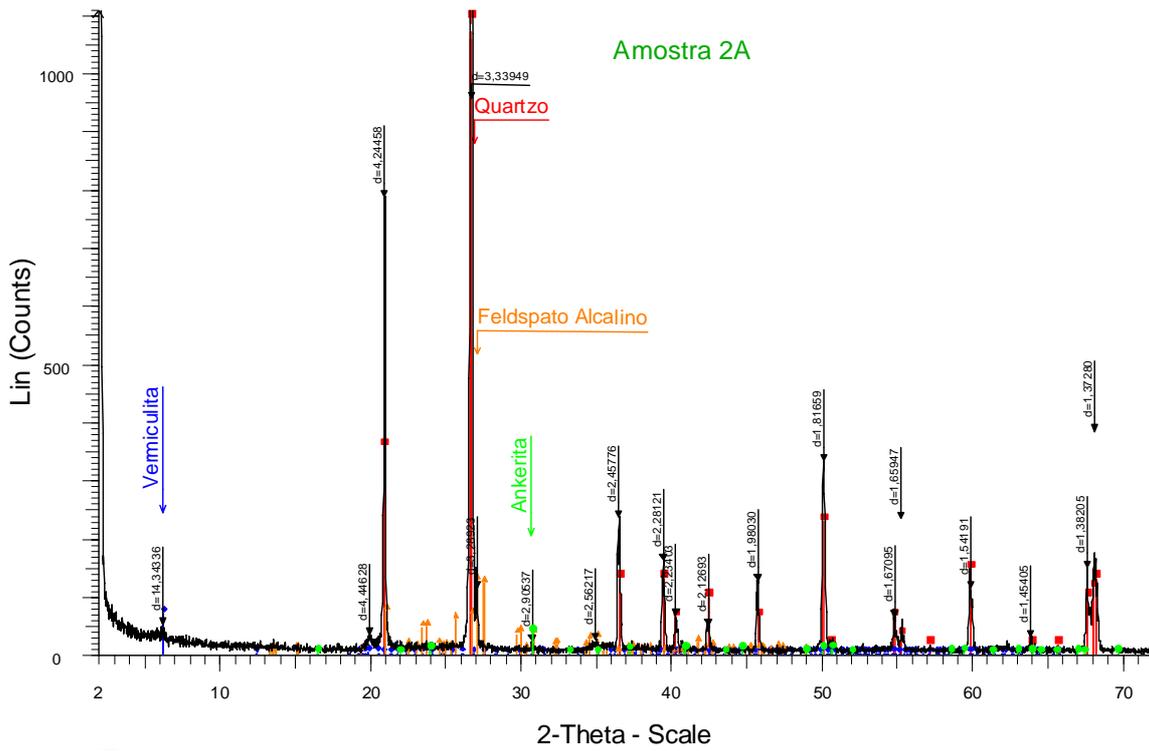
## **ANEXO A – Difractogramas de Raios-X**



Samberg - File: P1A.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: Operations: X Offset -0.058 | Import  
■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 101.07 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Hexagonal - I/c PDF 3.6 -  
■ 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K<sub>0.5</sub>(Al,Fe,Mg)<sub>3</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> - Y: 1.95 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Orthorhombic -  
■ 00-014-0164 (I) - Kaolinite-1A - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 2.11 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Triclinic -  
■ 00-013-0135 (N) - Montmorillonite-15A - Ca<sub>0.2</sub>(Al,Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O - Y: 2.11 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Hexagonal -

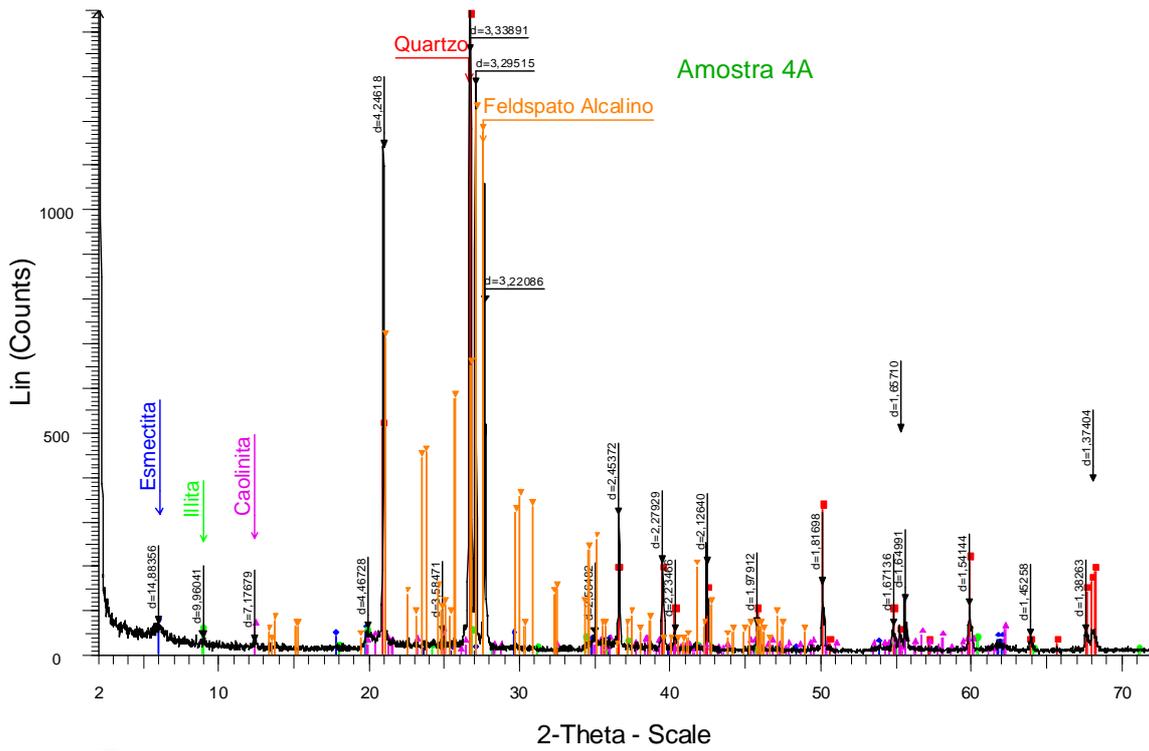


Eduardo Samberg - File: P22A.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.0  
 Operations: X Offset -0.067 | Import  
 ■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 98.41 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Hexagonal - I/c PDF 3.6 -  
 ● 00-014-0164 (I) - Kaolinite-1A - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 1.92 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Triclinic -



Eduardo Samberg - File: P2A\_RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.00  
 Operations: X Offset -0.067 | Import

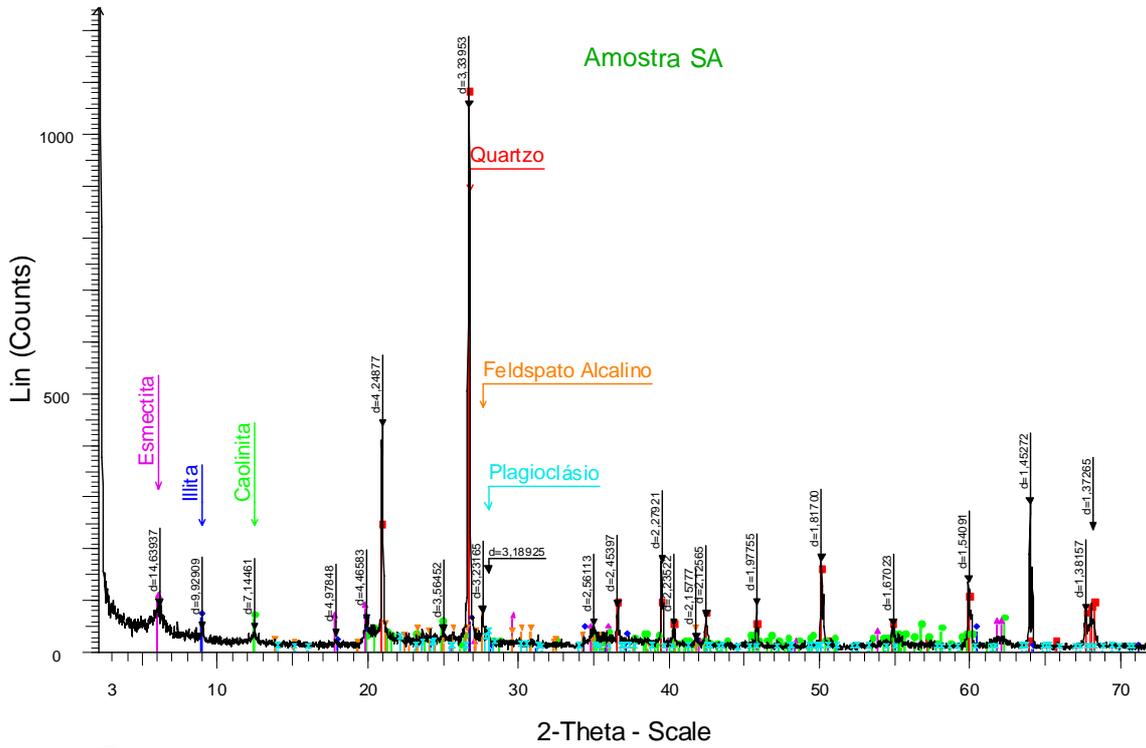
- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 89.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Hexagonal - Ilc PDF 3.6 -
- 01-076-0847 (C) - Vermiculite - Mg<sub>3.41</sub>Si<sub>2.86</sub>Al<sub>1.14</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3.72</sub> - Y: 3.79 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Monoclinic - Ilc PDF 8.6 -
- 01-084-2067 (C) - Ankerite - CaMg<sub>0.27</sub>Fe<sub>0.73</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Y: 2.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Rhombo.R.axes - Ilc PDF 3.2 -
- 00-022-0675 (D) - Microcline, intermediate - KAISB08 - Y: 6.94 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Triclinic -



Samberg - File: P4A.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi:

Operations: X Offset -0.033 | Import

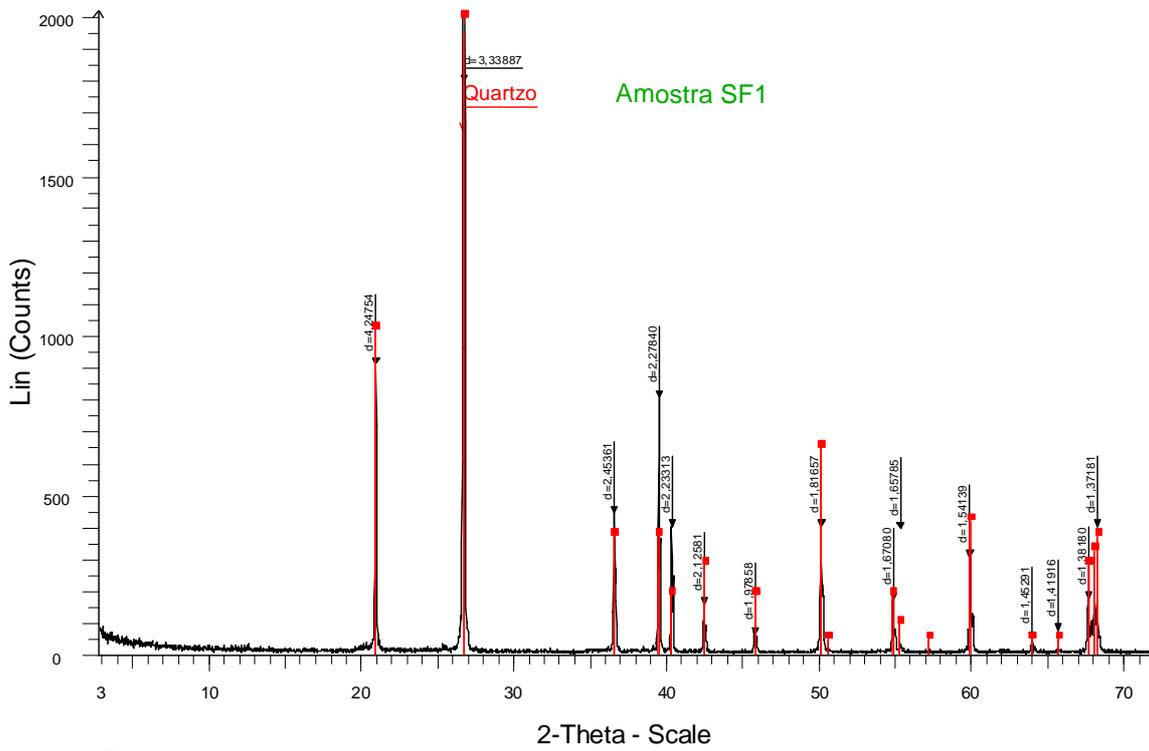
- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 109.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Hexagonal - I/c PDF 3.6 -
- 00-013-0135 (N) - Montmorillonite-15A - Ca<sub>0.2</sub>(Al,Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O - Y: 3.13 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Hexagonal -
- 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K<sub>0.5</sub>(Al,Fe,Mg)<sub>3</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> - Y: 2.30 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Orthorhombic -
- 00-014-0164 (I) - Kaolinite-1A - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 2.88 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Triclinic -
- 00-022-0675 (D) - Microcline, intermediate - KAIS08 - Y: 57.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Triclinic -



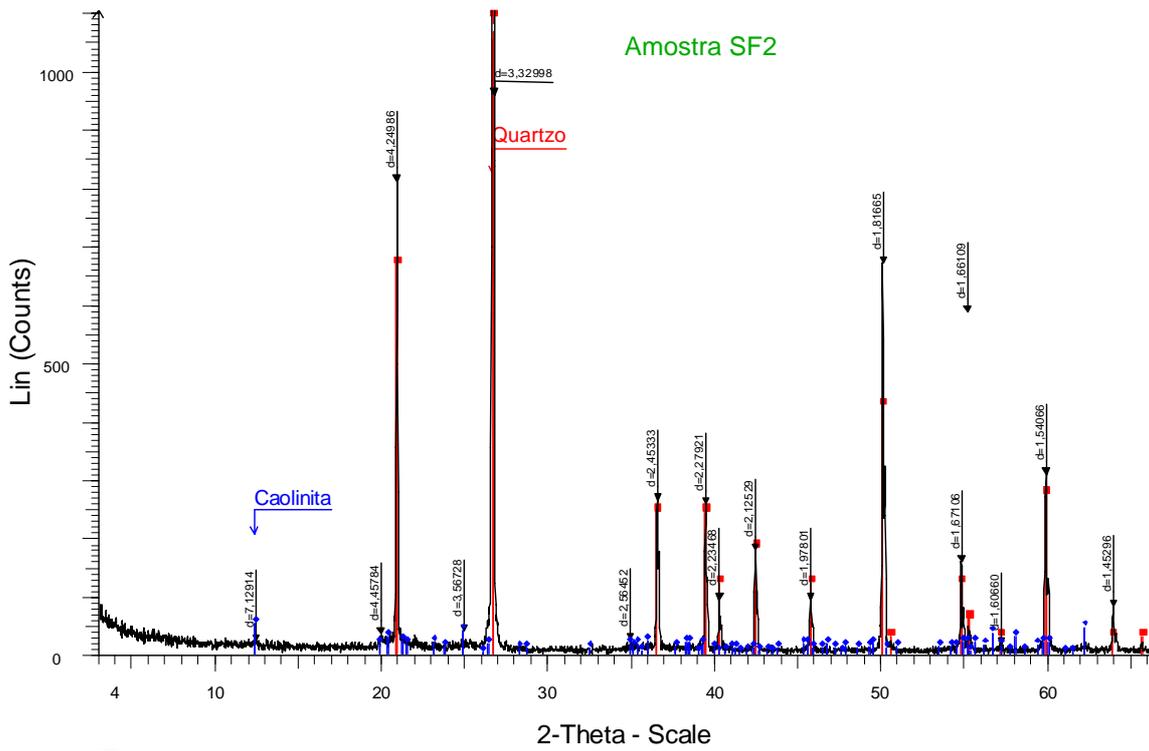
Samberg - File: PSA.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi:

Operations: X Offset 0.050 | X Offset 0.080 | Import

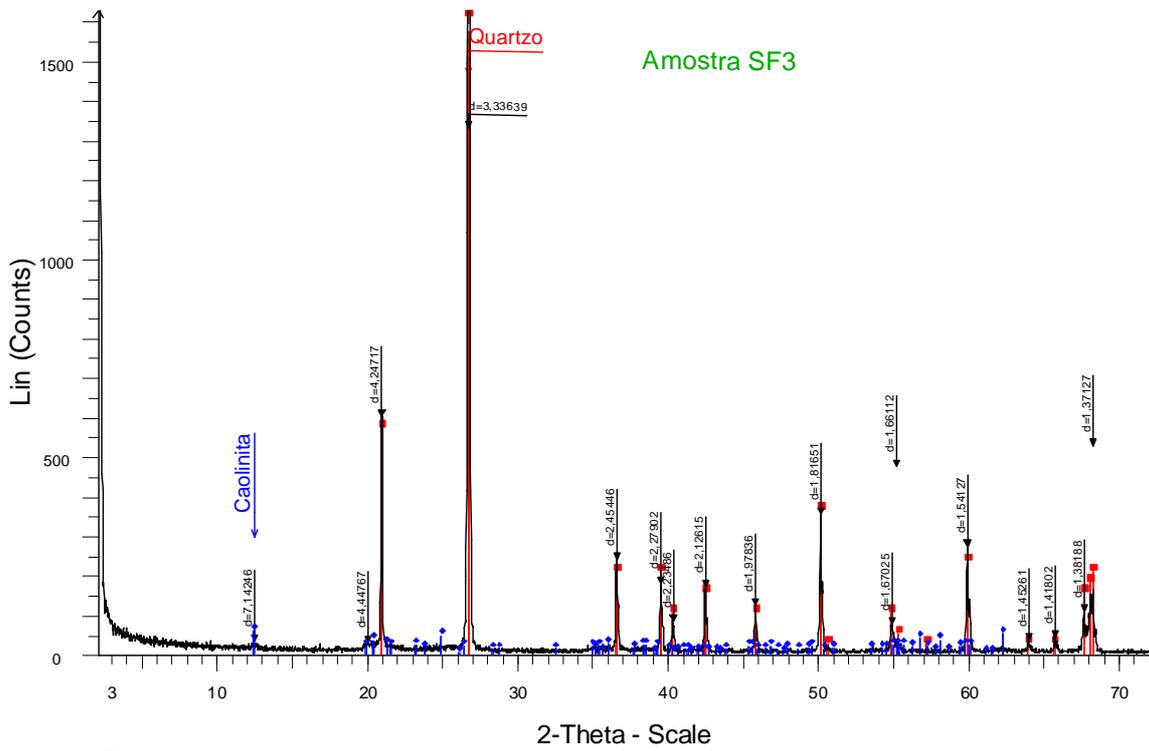
- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 58.82 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Hexagonal - Ilc PDF 3.6 -
- 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K<sub>0.5</sub>(Al,Fe,Mg)<sub>3</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> - Y: 3.46 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Orthorhombic -
- 00-014-0164 (I) - Kaolinite-1A - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 3.41 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Triclinic -
- 00-013-0135 (N) - Montmorillonite-15A - Ca<sub>0.2</sub>(Al,Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O - Y: 5.51 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Hexagonal -
- 00-010-0479 (D) - Microcline, inter - KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 4.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Triclinic -
- 00-020-0554 (D) - Albite, ordered - NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 1.70 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Triclinic -



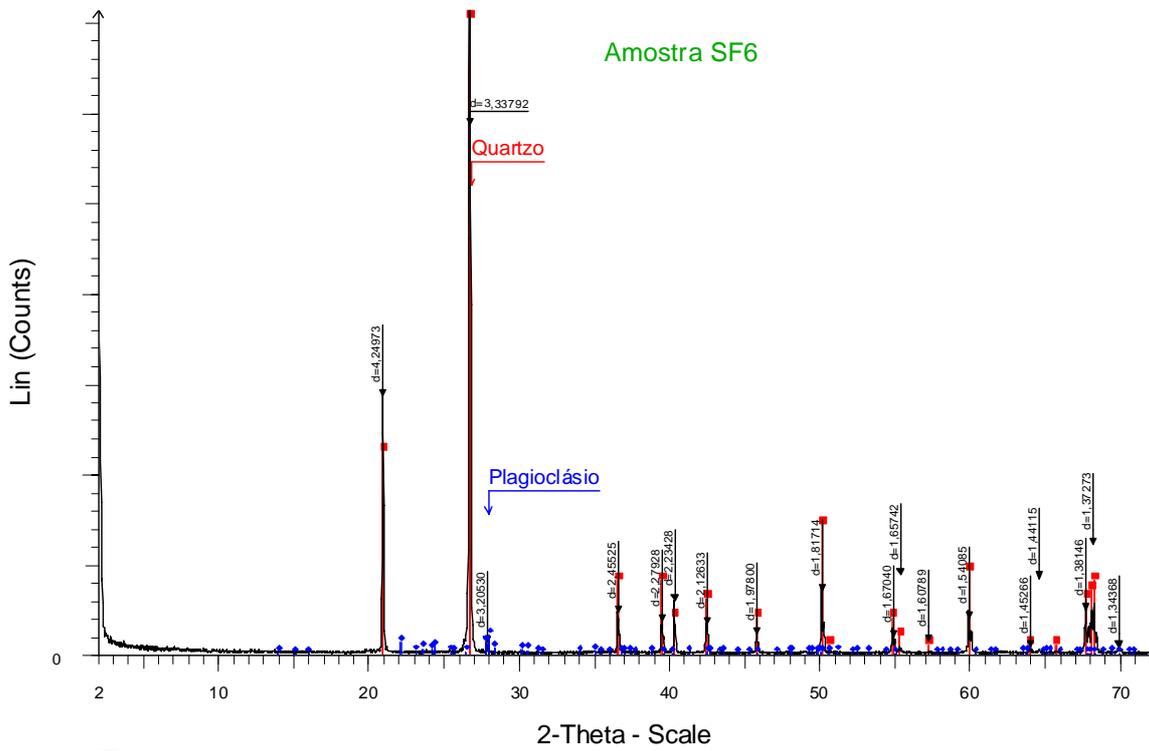
Samberg - File: PSF1.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi  
 Operations: Import  
 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 108.31 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Hexagonal - I/c PDF 3.6 -



Samberg - File: PSF2.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi  
 Operations: X Offset 0.050 | Import  
 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 103.53 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Hexagonal - I/c PDF 3.6 -  
 00-014-0164 (I) - Kaolinite-1A - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 1.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Triclinic -



SAMBERG - File: PFS3.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° -  
 Operations: X Offset 0.067 | Import  
 ■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 100.55 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Hexagonal - I/c PDF 3.6 -  
 ■ 00-014-0164 (I) - Kaolinite-1A - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 2.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Triclinic -

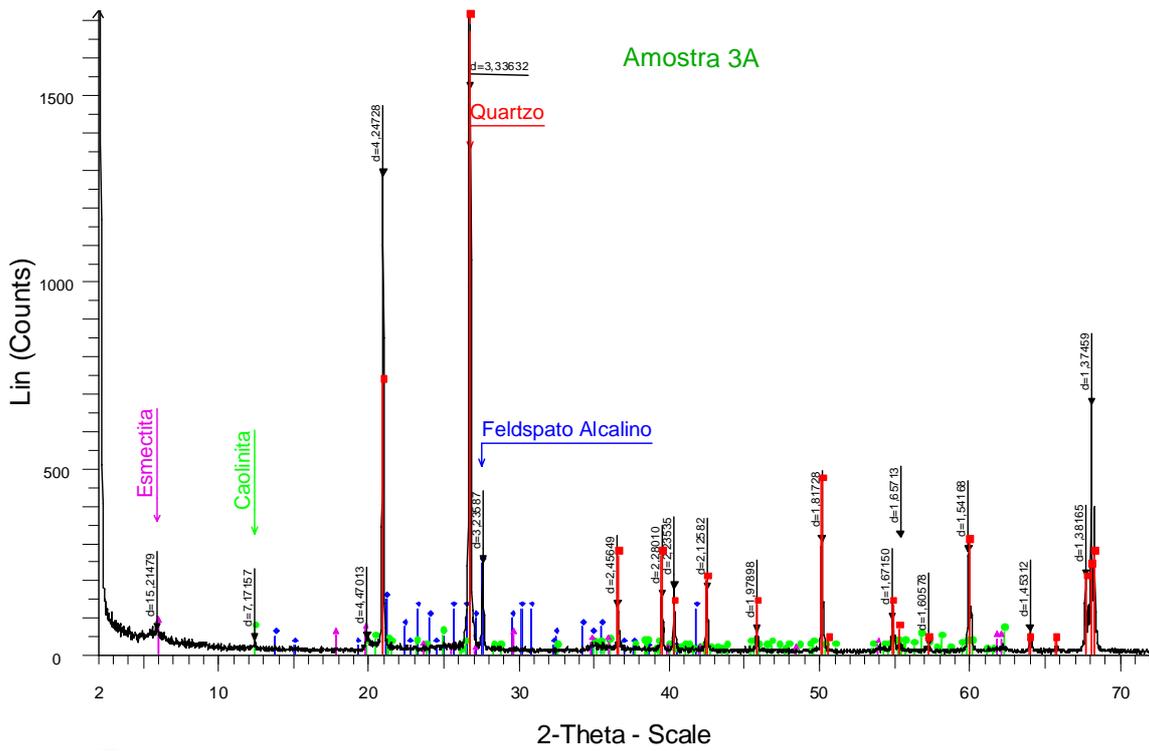


samberg - File: PSF6.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi:

Operations: X Offset -0.025 | Import

00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 99.36 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Hexagonal - I/c PDF 3.6 -

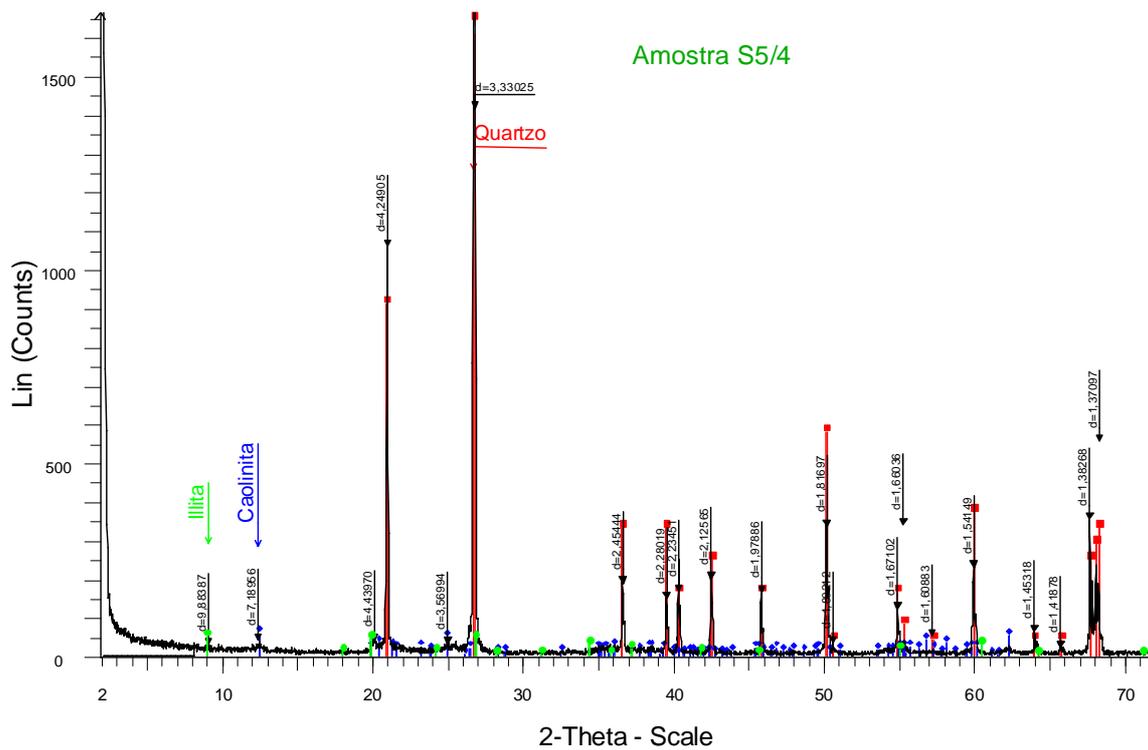
00-020-0554 (D) - Albite, ordered - NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 2.07 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - Triclinic -



Samberg - File: P3A.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi:

Operations: Import

- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 100.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - 0 - I/c PDF 3.6 -
- 00-010-0479 (D) - Microcline, inter - KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 7.38 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - 0 -
- 00-014-0164 (I) - Kaolinite-1A - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 2.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - 0 -
- 00-013-0135 (N) - Montmorillonite-15A - Ca<sub>0.2</sub>(Al,Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O - Y: 2.49 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - 0 -



Samberg - File: PS54R.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 8.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Ph  
 Operations: Import

Eduardo Samberg - File: PFS5-4.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1  
 Operations: X Offset -0.033 | Import

00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 100.82 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - 0 - I/c PDF 3.6 -

00-014-0164 (I) - Kaolinite-1A - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 1.41 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - 0 -

00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K<sub>0.5</sub>(Al,Fe,Mg)<sub>3</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> - Y: 1.20 % - d x by: 1. - WL: 1.5409 - 0 -