

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

**ISÓTOPOS AMBIENTAIS DE Pb, O E H EM UMA ÁREA DE EXTRAÇÃO DE
CARVÃO E DE USINA TERMELÉTRICA NO SUL DO BRASIL**

ANDRÉ ABREU MARTINS

ORIENTADOR – Prof. Dr. Edinei Koester

Porto Alegre – 2022

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

**ISÓTOPOS AMBIENTAIS DE Pb, O E H EM UMA ÁREA DE EXTRAÇÃO DE
CARVÃO E DE USINA TERMELÉTRICA NO SUL DO BRASIL**

ANDRÉ ABREU MARTINS

ORIENTADOR – Prof. Dr. Edinei Koester

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Anelise Losangela Bertotti

Centro de Tecnologias e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Ari Roisenberg

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Maria Lídia Vignol-Lelarge

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

Porto Alegre – 2022

CIP - Catalogação na Publicação

Abreu Martins, André
ISÓTOPOS AMBIENTAIS DE Pb, O E H EM UMA ÁREA DE
EXTRAÇÃO DE CARVÃO E DE USINA TERMELÉTRICA NO SUL DO
BRASIL / André Abreu Martins. -- 2022.
146 f.
Orientador: Edinei Koester.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de
Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,
2022.

1. Isótopos Ambientais. 2. Validação Metodológica.
3. Águas subterrâneas e superficiais. 4. Carvão. 5.
Candiota. I. Koester, Edinei, orient. II. Título.

Aos meus pais, Laura e
Claudio, aos meus irmãos,
Ricardo e Claudia e à minha
esposa Solange, pelo apoio e
amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço o Programa de Pós-Graduação em Geociências, que por meio do incentivo à qualificação dos servidores da UFRGS, permitiu a realização do meu doutorado.

Agradeço o meu orientador, Prof. Dr. Edinei Koester, não somente pela orientação, mas também pela parceria, conversas, motivação e amizade.

Agradeço à Usina Termelétrica Presidente Médici – Eletrobras CGTEE Eletrosul.

Agradeço à Fundação Luiz Englert.

Agradeço o Dr. Geólogo. Nelson Augusto Flores Machado, coordenador do projeto de monitoramento ambiental vinculado à Eletrobras CGTEE Eletrosul, pela acolhida no projeto, por proporcionar a área de estudo, pela valorosa oportunidade e amizade.

Agradeço aos pesquisadores Biólogo Carlos Eduardo Güntzel; MSc. Biólogo Lisandro Becker Garcia; MSc. Leticia Rosa Frizzo; Dr. Geólogo Fabio Herbert Jones e a Farmaceutica Maria José Cecília Cardoso, equipe de campo, por toda a ajuda, companheirismo e amizade.

Agradeço aos colegas técnicos e professores do Laboratório de Geologia Isotópica - UFRGS que de alguma forma me auxiliaram e me apoiaram durante esses anos de trabalho.

Agradeço o Prof. Dr. Didier Gastmans pelos valorosos ensinamentos e colaboração.

Agradeço o Prof. Dr. Pedro Roehe Antonio Reginato por toda ajuda e parceria.

Agradeço o Prof. Dr. Felipe Padilha Leitzke pela ajuda, parceria e amizade.

Agradeço as colegas Gisela, Mariana, Daniel Triboli, Daniel Escouto, Renato, Aline e Ronaldo Bernardo, pela ajuda e amizade.

Agradeço aos amigos Engenheiro Eletrecista Leandro Rosalino e MSc. Geógrafo Vinicius Santos pela colaboração.

Agradeço aos meus familiares pelo apoio e incentivo, em especial aos meus pais, Claudio e Laura, e aos meus irmãos, Ricardo e Claudia.

Agradeço a todos os meus amigos pelos momentos de lazer e de muita parceria.

Agradeço à minha esposa, Solange, por todo amor, apoio e companheirismo.

RESUMO

O uso dos isótopos ambientais de Pb, O e H em pesquisas científicas são caracterizados como importantes ferramentas de investigação. Devido à pequena diferença de massa entre os isótopos de Pb a composição isotópica não é afetada significativamente por processos naturais físicos e químicos. Assim, a assinatura isotópica em águas reflete a assinatura da fonte que o gerou ou uma mistura de diferentes fontes sendo possível distingui-las. A proporção entre os isótopos estáveis de O e H nas águas são modificadas por processos meteóricos e variam de forma previsível na natureza, contribuindo para o entendimento do fluxo da água no ciclo hidrológico e processos hidroclimáticos associados. No município de Candiota, Sul do Brasil, encontra-se a maior jazida de carvão mineral do país, de onde extrai-se tal recurso para a geração de energia termoelétrica. Ainda, trata-se de uma área exposta à diferentes atividades antrópicas, como, agricultura, indústrias e urbanização. Devido à atuação de uma usina termelétrica, um programa de monitoramento ambiental das águas subterrâneas e superficiais foi criado. Assim, o presente estudo reúne em seu corpo principal três artigos onde são discutidos a validação metodológica das análises de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ em águas no Laboratório de Geologia Isotópica - UFRGS, e a aplicação dos isótopos ambientais de Pb, O e H nas águas subterrâneas e superficiais do entorno de uma usina termelétrica. O objetivo foi verificar quais informações são aportadas pelo uso dos isótopos com vistas ao melhor entendimento da área investigada. No primeiro artigo, a validação metodológica contribuiu para a definição da temperatura ambiente ótima de 20°C para a realização das análises isotópicas de oxigênio e de hidrogênio em águas. Em outras condições as análises realizadas a 18°C e a 22°C sofreram influência da temperatura ambiente, apresentando resultados menos exatos. O controle sistemático dos parâmetros analíticos, bem como, a normalização dos dados brutos para escala VSMOW, contribuiu para a obtenção da qualidade dos dados. No segundo artigo, a origem meteórica das águas, a variação sazonal aliada às fontes de precipitação, interações entre águas subterrâneas e superficiais e processos de evaporação por meio da análise dos valores sazonais de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ e *d-excess*, puderam ser identificados. Uma avaliação espaço-temporal das concentrações de Mn, Fe e P, com o objetivo de identificar as áreas mais contaminadas foi realizado, e, em conjunto com os dados isotópicos contribuiu para o entendimento de altas concentrações de Mn em um poço de água subterrânea. Ainda, através da indicação de diferentes fluxos da água subterrânea contribuiu para a verificação da variação crescente de concentração de Mn a partir de pontos mais altos de nível piezométricos até pontos mais baixos, com inserções de Mn antropogênico ao longo do fluxo. No terceiro artigo, a avaliação dos diagramas das razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ mostraram que as águas subterrâneas são mais influenciadas pelos arenitos como fonte de Pb. Contudo, um grupo de águas subterrâneas apresentou resultados similares aos das amostras de águas superficiais, mais influenciadas pelo carvão, indicando entradas antropogênicas de Pb nesses poços devido as atividades da usina termelétrica. Influências antropogênicas de pesticidas, combustíveis e esgoto doméstico a partir da avaliação da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, foram detectadas.

Palavras-chave: Isótopos ambientais; validação metodológica; águas; Candiota; carvão.

ABSTRACT

The Pb, O, and H isotopes applied in scientific research is essential to environmental discussions. Due to the slight mass difference between Pb isotopes, the isotopic composition is not significantly affected by natural physical and chemical processes. Thus, the isotopic signature in waters reflects the signature of the source that generated it or a mixture of different sources, making it possible to distinguish between them. Meteoric processes modify the ratio between water's stable isotopes of O and H. It varies predictably in nature, contributing to understanding water flow in the hydrological cycle and associated hydroclimatic processes. The municipality of Candiota, southern Brazil, is the largest coal deposit in the country, from which this resource is extracted for thermoelectric power generation. Still, it is an area exposed to different human activities, such as agriculture, industry, and urbanization. Due to the operation of a thermoelectric power plant, an environmental monitoring program of the underground and surface waters was created. Thus, the present study gathers in its main papers where the methodological validation of the analysis of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in waters in the Laboratory of Isotopic Geology - UFRGS, and the application of the environmental isotopes of Pb, O, and H in the groundwater and surface waters around a thermoelectric plant are discussed. The objective was to verify which information is provided by isotopes to understand better the area investigated. In the first paper, methodological validation contributed to the definition of the optimal ambient temperature of 20°C for water's oxygen and hydrogen isotope analyses. In other conditions, the analyses performed at 18°C and 22°C were influenced by the ambient temperature, presenting less accurate results. The systematic control of the analytical parameters, as well as the normalization of the VSMOW scale, contributed to the quality of the data. In the second paper, the meteoric origin of the waters, the seasonal variation sources of precipitation, groundwater-surface water interactions, evaporation of surface water, and evaporation processes through the analysis of the seasonal values of $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, and d-excess, could be identified. A spatio-temporal evaluation of the concentrations of Mn, Fe and P, with the objective of identifying the most contaminated areas was carried out, and, together with the isotopic data, contributed to the understanding of high concentrations of Mn in a groundwater well. Also, the indication of different groundwater flows contributed to the verification of the increasing variation of Mn concentration from higher piezometric levels to lower points, with anthropogenic Mn along the flow. The third paper evaluates the diagrams of the ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ showing that sandstones most influence groundwater as a source of Pb. However, one group of groundwater samples showed similar results to the surface water samples, which were more influenced by coal, indicating anthropogenic inputs of Pb into these wells due to the thermal power plant. Anthropogenic influences of pesticides, fuels, and domestic sewage were detected from the evaluation of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio.

Keywords: Environmental isotopes; methodological validation; waters; Candiota; coal.

SUMÁRIO

ESTRUTURA DA TESE

1 INTRODUÇÃO.....	10
1.1 OBJETIVOS.....	10
1.2 ESTADO DA ARTE.....	12
1.2.1 GEOQUÍMICA DOS ISÓTOPOS AMBIENTAIS.....	12
1.2.1.1 ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE O E H.....	12
1.2.1.1.1 FRACIONAMENTO ISOTÓPICO E A NOTAÇÃO δ (DELTA).....	14
1.2.1.1.2 FRACIONAMENTO ISOTÓPICO: EFEITO TERMODINÂMICO.....	15
1.2.1.1.3 FRACIONAMENTO ISOTÓPICO: EFEITO CINÉTICO.....	16
1.2.1.1.4 FRACIONAMENTO ISOTÓPICO DA ÁGUA NO CICLO HIDROLÓGICO.....	16
1.2.1.2 ISÓTOPOS DE Pb.....	27
1.2.2 ÁREA EM ESTUDO.....	31
1.3 METODOLOGIAS EMPREGADAS.....	35
1.4 METODOLOGIA DE ANÁLISES DOS ISÓTOPOS DE Pb.....	36
1.5 ANÁLISES DAS CONCENTRAÇÕES DE Pb.....	38
1.6 METODOLOGIAS DE ANÁLISES DE $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ EM ÁGUAS.....	39
1.6.1 ANÁLISES DE $\delta^{18}\text{O}$ EM ÁGUAS.....	43
1.6.2 ANÁLISES DE $\delta^2\text{H}$ EM ÁGUAS.....	46
1.7 CONCLUSÃO INTEGRADORA DOS ARTIGOS SUBMETIDOS.....	50
1.8 REFERÊNCIAS.....	53
2 CORPO PRINCIPAL - ARTIGOS SUBMETIDOS.....	59
2.1 <i>STABLE ISOTOPES OF OXYGEN AND HYDROGEN IN WATER: ANALYTICAL METHOD VALIDATION AND THE DETERMINATION OF $\delta^{18}\text{O}$ AND $\delta^2\text{H}$ ON A REFERENCE SAMPLE.....</i>	60
2.2 <i>Environmental isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) and the spatio-temporal variation of Fe, Mn and P in surface and groundwaters in a coal extraction area and thermoelectric power plant, Candiota, South Brazil.....</i>	87
2.3 <i>Pb isotopes in groundwaters and surface waters in an area of coal extraction and thermoelectric power plant in Candiota, South of Brazil.....</i>	122

ESTRUTURA DA TESE

Esta Tese está estruturada em torno de artigos submetidos a periódicos durante o desenvolvimento do Doutorado. Sua organização compreende as seguintes partes principais:

- I) O Capítulo 1 refere-se à *Introdução* da Tese, que apresenta os objetivos e o estado da arte do tema abordado, os métodos de investigação utilizados para o desenvolvimento do estudo, seguidos de uma discussão integradora e, por fim, discriminam-se as referências dos trabalhos citados no texto do primeiro capítulo.
- II) O Capítulo 2 constitui o *Corpo Principal* da Tese, assim compreendido integralmente em três artigos submetidos a diferentes periódicos escritos pelo autor durante o desenvolvimento do Doutorado, com as respectivas cartas de recebimento dos artigos submetidos.

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVOS

O uso dos isótopos em programas de monitoramento ambiental destinados a mensurar alterações nos ambientes decorrentes de atividades humanas, tem se caracterizado como uma importante ferramenta na busca de um melhor entendimento das áreas monitoradas. Nesse contexto, algumas técnicas isotópicas provaram ser úteis para rastrear fontes de poluentes em grandes bacias hidrográficas, pântanos e bacias aéreas, contribuindo para a avaliação e gerenciamento desses ambientes.

Isótopos estáveis de oxigênio (O) e de hidrogênio (H) em águas ajudam a interpretar padrões espaciais e mudanças temporais no ciclo hidrológico, ainda, fornecem informações sobre a origem das águas subterrâneas e superficiais, fontes e sazonalidade das precipitações, períodos de recargas de aquíferos, movimentação das águas subterrâneas, interação entre águas superficiais e subterrâneas, contribuem para o entendimento de processos de evaporação da água e processos hidroclimáticos associados. Isótopos de chumbo (Pb), por sua vez, quando aplicados em estudos ambientais, são utilizados como traçadores para a identificação de fontes de Pb de origem geogênicas e antropogênicas.

Estudos envolvendo a aplicação desses isótopos, em escala regional, contribuem para o entendimento de áreas potencialmente alteradas pela ação do homem, sobretudo em áreas expostas a diferentes atividades antropogênicas. Assim, como objetivo geral, esse projeto de tese buscou responder quais informações relevantes podem ser aportadas, pelo uso dos isótopos de Pb e isótopos estáveis de O e de H, em águas subterrâneas e superficiais, em um contexto de monitoramento ambiental, de uma área de extração de carvão e de usina termelétrica – Candiota, Sul do Brasil.

Para responder essa questão, o presente projeto foi elaborado com base nos seguintes objetivos específicos:

- implementar as metodologias de análises de isótopos estáveis de O e de H em águas no Laboratório de Geologia Isotópica – UFRGS;

- aplicar o estudo de validação dos métodos de análises de O e de H em águas;
- realizar as atividades de campo para coleta das amostras de águas subterrâneas e águas superficiais do entorno de uma usina termelétrica, em quatro campanhas amostrais, nas diferentes estações do ano (primavera, verão, outono e inverno);
- proceder atividade de campo para a coleta de rochas do embasamento para entender a influência geogênica como fonte de Pb nas águas estudadas, e coletas de algumas amostras consideradas potenciais fontes de Pb antropogênico da região;
- realizar as análises isotópicas de O e H nas águas subterrâneas e superficiais das quatro campanhas amostrais;
- executar as análises isotópicas de Pb nas amostras de águas subterrâneas e superficiais, assim como, nas amostras de rochas do embasamento e nas demais amostras de potenciais fontes antropogênicas;
- proceder as análises de concentração de Pb nas amostras de águas subterrâneas e superficiais coletadas e nas rochas do embasamento;
- com o objetivo de qualificar o conhecimento do doutorando acerca dos temas abordados, realizar pesquisas bibliográficas em produções científicas nacionais e internacionais, buscando a consolidação de saberes necessários para o desenvolvimento do estudo;
- a partir disso, proceder a produção de três artigos científicos, discutindo os resultados e as questões que emergiram sobre a área investigada;
- por fim, realizar a produção da tese, sobretudo, do texto integrador dos três artigos discutindo os resultados da pesquisa e sua contribuição para a área de monitoramentos ambientais.

1.2 ESTADO DA ARTE

1.2.1 GEOQUÍMICA DOS ISÓTOPOS AMBIENTAIS

Os isótopos são átomos de um mesmo elemento químico (mesmo número atômico), mas com diferente número de massa, logo, com diferentes números de nêutrons. Isótopos estáveis são assim chamados porque, devido as características intrínsecas do núcleo, não alteram sua massa ao longo do tempo. Tais características fazem com que essa classe de isótopos se diferencie daquelas chamadas de isótopos radioativos que, devido a sua instabilidade nuclear, por decaimento radioativo, alteram a sua massa ao longo do tempo até o momento de sua estabilidade (Faure e Mensing, 2005; Kendall e McDonnell, 2006). Isótopos ambientais são assim chamados devido à importância como ferramenta na identificação das possíveis fontes de contaminação (Kendall e McDonnell, 2006; Vargas, 2016).

Por volta dos anos 1930 isótopos estáveis do hidrogênio e do oxigênio foram descobertos, e o método analítico utilizado para medir as variações desses isótopos na água baseou-se na precisa diferença de densidade entre água pesada e água leve. Essas medidas foram levadas a um estado de grande refinamento, de modo que as diferenças na gravidade específica da ordem de 0,1 γ (uma parte em 10^7) foram detectadas (Gat, 2010).

A partir disso muitos estudos foram desenvolvidos com as mais diversas abordagens de forma que as aplicações dos isótopos estáveis de O e de H em águas, hoje em dia, são amplas. Assim, esse estudo destaca algumas dessas importantes abordagens, como o uso dos isótopos estáveis de O e de H para a determinação da origem das águas subterrâneas, superficiais, fontes e sazonalidade das precipitações, processos de recargas de aquíferos e identificação de contaminantes.

1.2.1.1 ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE OXIGÊNIO E HIDROGÊNIO

Os elementos O e H possuem isótopos radioativos e estáveis. Os isótopos radioativos de oxigênio ^{14}O , ^{15}O , ^{19}O e ^{20}O possuem tempo de meia-vida de apenas alguns segundos e, portanto, não são utilizados em estudos isotópicos. Por outro lado, os três isótopos estáveis de oxigênio, ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O , são empregados (Gat, 2010).

Águas meteóricas e oceânicas, rochas metamórficas, graníticas e basálticas são importantes reservatórios geológicos com a presença de oxigênio (Hoefs, 2015).

A variação representante da composição isotópica relativa do oxigênio, em materiais na natureza, é dada a seguir (material de referência VSMOW, sigla inglesa para *Vienna Standard Mean Ocean Water*) (Meija *et al.*, 2015):

$$\begin{aligned} {}^{16}\text{O} &= 0,99738 - 0,99776 \\ {}^{17}\text{O} &= 0,000367 - 0,000400 \\ {}^{18}\text{O} &= 0,00187 - 0,00222 \end{aligned}$$

Na natureza, existem três isótopos de H, o ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$ chamado de deutério e ${}^3\text{H}$ chamado de trítio. O trítio é instável, com decaimento radioativo β , e meia-vida de 12,23 anos. Em função disso, como este tempo de meia-vida é compatível com o tempo de retenção em muitos reservatórios subterrâneos, o trítio é também amplamente usado em estudos hidrológicos como traçador na hidrologia para medir influência das águas fluviais na plataforma costeira, velocidade de fluxo linear de água e evidência de recarga ativa nas águas subterrâneas (Kendall e McDonnell, 2006; Gat, 2010; Vargas, 2016). A variação representativa da composição isotópica relativa do hidrogênio, em materiais na natureza, é dada a seguir (material de referência VSMOW) (Meija *et al.*, 2015):

$$\begin{aligned} {}^1\text{H} &= 0,99972 - 0,99999 \\ {}^2\text{H} &= 0,00001 - 0,00028 \end{aligned}$$

A geoquímica isotópica do hidrogênio é particularmente interessante, por duas razões: O H é onipresente em ambientes terrestres e ocorrem em diferentes estados de oxidação nas formas de H_2O , H_3O^+ , OH^- , H_2 e CH_4 , mesmo em grandes profundidades no planeta Terra; o H tem a maior diferença de massa entre seus dois isótopos estáveis, assim, o H exhibe as maiores variações nas razões de isótopos estáveis de todos os elementos (Hoefs, 2015).

1.2.1.1.1 FRACIONAMENTO ISOTÓPICO E A NOTAÇÃO δ (Delta)

Isótopos de um mesmo elemento químico se diferenciam entre si pela massa. A partir disso, considerando os isótopos estáveis de O de uma determinada amostra de água, por exemplo, pode-se inferir a presença de uma quantidade inicial de cada isótopo nessa amostra. A relação entre a quantidade do isótopo raro (^{18}O) e a quantidade do isótopo mais abundante (^{16}O) é definida como sendo a composição isotópica (R) dessa amostra. Para os elementos oxigênio e hidrogênio o R é dado por $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^2\text{H}/^1\text{H}$ (ou D/H), respectivamente.

A composição isotópica de uma amostra pode ser alterada por diferentes fenômenos físicos, químicos e/ou biológicos, uma vez que, os isótopos mais leves são mais suscetíveis a determinadas variações físicas e reagem quimicamente com maior facilidade, causando variação na composição. Em outras palavras, isótopos estáveis de um mesmo elemento são fracionados durante mudanças em seus estados de agregação e por reações químicas entre compostos no qual os elementos ocorrem (Faure e Mensing, 2005). Assim sendo, o fracionamento isotópico pode ser definido como o enriquecimento ou empobrecimento de um isótopo relativamente a outro, ou ainda, é a variação na proporção entre os isótopos estáveis em um composto ao passar por um processo físico, químico ou biológico (Martinelli *et al.*, 2009).

Em uma reação entre substrato - produto, $R_{\text{substrato}}$ e R_{produtos} são respectivamente, as razões isotópicas do substrato e do produto. Pelo fato de os isótopos possuírem velocidades de reação levemente distintas devido as suas diferenças de massas, ao final da reação o valor de $R_{\text{substrato}}$ tende a ser distinto do valor de R_{produtos} . A partir disso, é possível definir o Fator de fracionamento (α) (Martinelli *et al.*, 2009):

$$\alpha = (R_{\text{substrato}} / R_{\text{produtos}})$$

A interpretação da composição isotópica de uma determinada amostra é representada por seu desvio em relação à razão R de um padrão. O uso de padrões de referência, no contexto analítico, permite que erros sistemáticos das análises sejam minimizados. A partir disso, McKinney *et al.* (1950), estabelece a notação δ (Delta):

$$\delta = ((R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}) / R_{\text{padrão}}) \times 1000$$

Onde R é a razão isotópica entre o isótopo pesado (raro) e o isótopo leve (mais abundante) da amostra e/ou do padrão. Para os elementos oxigênio e hidrogênio o delta é representado por $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, respectivamente. Os valores numéricos de δ são reportados em per mil (‰).

Os principais fenômenos que culminam em um fracionamento isotópico são explicados pelos seguintes efeitos: efeito termodinâmico e efeito cinético. Todos estes são efeitos dependentes da massa, no sentido de que existe uma diferença quantitativa nas taxas ou extensão do fracionamento isotópico que depende diretamente da diferença de massa entre os átomos ou moléculas envolvidas (Gat, 2010).

1.2.1.1.2 FRACIONAMENTO ISOTÓPICO: EFEITO TERMODINÂMICO

O efeito termodinâmico compete ao fracionamento isotópico em situações de equilíbrio químico. O fracionamento isotópico a partir desse efeito pode ser visto como um subconjunto de reações cinéticas de isótopos onde os reagentes e produtos permanecem em contato em um sistema fechado e misturado, de tal forma que reações posteriores possam ocorrer e o equilíbrio químico possa ser estabelecido (Kendall e McDonnell, 2006).

A maioria dos fracionamentos isotópicos surge a partir de efeitos de equilíbrio, pois se originam dos movimentos translacionais, rotacionais e vibracionais de moléculas em gases, líquidos, e átomos em cristais. A partir disso, os isótopos são trocados com o objetivo de minimizar a energia vibracional, rotacional e translacional do sistema (White, 2015). O termo “troca isotópica” é usado para todas as situações em que não há reação líquida, mas nas quais a distribuição dos isótopos muda, entre diferentes substâncias químicas, entre diferentes fases, ou entre moléculas individuais (Hoefs, 2015).

Isótopos mais pesados possuem maior energia de ligação, ou seja, formam ligações mais fortes do que aquelas estabelecidas por isótopos mais leves. Devido a isso, em fracionamentos isotópicos que são regulados por efeitos de equilíbrio o produto formado tenderá a estar enriquecido no isótopo mais pesado. Além disso, durante as reações de equilíbrio, o isótopo mais pesado geralmente se acumula preferencialmente na espécie ou composto

com o maior estado de oxidação, e como “regra geral”, entre diferentes fases do mesmo composto ou diferentes espécies do mesmo elemento, quanto mais denso for o material, mais ele tenderá a ser enriquecido no isótopo mais pesado. Por exemplo, para as várias fases da água, em equilíbrio, $\delta^{18}\text{O}_l > \delta^{18}\text{O}_s > \delta^{18}\text{O}_v$ (Kendall e McDonnell, 2006).

1.2.1.1.3 FRACIONAMENTO ISOTÓPICO: EFEITO CINÉTICO

O efeito cinético no fracionamento isotópico é relacionado a processos físicos rápidos e unidirecionais, como evaporação, difusão, reações de dissociação e reações biologicamente mediadas (White, 2015). Os efeitos isotópicos resultantes da difusão e da evaporação são explicados pelas diferentes velocidades de reação de um composto contendo moléculas com diferentes formas isotópicas à medida que elas se movem através de uma fase ou através de um limite de fase (Sharp, 2007). Essas diferenças de velocidade podem levar ao fracionamento isotópico. Por exemplo, as moléculas isotopicamente leves podem preferencialmente difundir-se de um sistema e deixar o reservatório enriquecido no isótopo pesado (Sharp, 2007).

As causas para a ocorrência desse tipo de fracionamento estão diretamente ligadas às diferenças de massas entre os isótopos. Isótopos mais leves possuem menor energia de ligação, ou seja, formam ligações mais fracas em relação aquelas que são estabelecidas por isótopos mais pesados. Como consequência, as reações envolvendo isótopos leves são mais fáceis de serem quebradas imprimindo maiores velocidades de reação. Devido a isso, em fracionamentos isotópicos que são regulados por efeitos cinéticos o produto formado tenderá a estar enriquecido no isótopo mais leve (Hoefs, 2015).

1.2.1.1.4 FRACIONAMENTO ISOTÓPICO DA ÁGUA NO CICLO HIDROLÓGICO

A molécula de água é formada por um átomo de oxigênio e dois átomos de hidrogênio. Considerando os isótopos estáveis desses elementos, estes irão formar nove combinações possíveis para moléculas de água, denominadas de isotopólogos que são moléculas que diferem entre si apenas na sua composição isotópica (Mcnaught e Wilkinson, 1997; Groot, 2009). As massas dessas moléculas formadas irão variar entre 18 u.m.a para $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ e 22 u.m.a

para ${}^2\text{H}_2{}^{18}\text{O}$ (Gat, 2010). A Tabela 1 mostra as espécies isotópicas formadas da água e suas abundâncias relativas na natureza.

As espécies formadas, que são objetos de interesse nos estudos dos isótopos de O e H em águas, são: ${}^1\text{H}_2{}^{16}\text{O}$, ${}^1\text{H}_2{}^{17}\text{O}$, ${}^1\text{H}_2{}^{18}\text{O}$ e ${}^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$. As espécies duplamente substituídas (${}^2\text{H}_2{}^{16}\text{O}$, ${}^1\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$, e ${}^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$) e as triplamente substituídas (${}^2\text{H}_2{}^{17}\text{O}$ e ${}^2\text{H}_2{}^{18}\text{O}$) podem ser desconsideradas devido às suas baixas abundâncias.

Tabela 1: Espécies isotópicas de águas e suas abundâncias relativas. Adaptado de Sharp (2017).

Isotopólogos da água	Abundância relativa (%)
${}^1\text{H}_2{}^{16}\text{O}$	99.73098
${}^1\text{H}_2{}^{18}\text{O}$	0.199978
${}^1\text{H}_2{}^{17}\text{O}$	0.037888
${}^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$	0.03146
${}^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$	0.0000006
${}^1\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$	0.0000001
${}^2\text{H}_2{}^{16}\text{O}$	0.00000002
${}^2\text{H}_2{}^{17}\text{O}$	0.00000000001
${}^2\text{H}_2{}^{18}\text{O}$	0.00000000005

Águas e soluções aquosas desempenham um importante papel na formação e desenvolvimento de rochas e minerais, no desenvolvimento de características fisiográficas, padrões meteorológicos e todos os processos vitais (Sharp, 2017). Devido a isso, análises de isótopos estáveis em águas de diferentes reservatórios no planeta Terra estão cada vez mais sendo realizadas.

A água, apesar de sua alta reatividade, possui pequenas variações de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ em grandes e bem misturados corpos d'águas oceânicas ou em grandes rios e lagos (Kendall e McDonnell, 2006). No entanto, em pequenos corpos d'águas, principalmente aqueles que se formaram como resultados de evaporação variam amplamente.

O processo mais significativo na variação da composição isotópica da água está nas mudanças de fase, do vapor ao líquido ou gelo e vice-versa. Assim, é importante compreender as relações entre as composições isotópicas das águas naturais e os processos físico-químicos que as modificam:

evaporação, condensação, mistura e reações de troca (Hoefs, 2015; Gat, 2010).

A água da chuva quando alcança o lençol freático tem sua composição isotópica alterada por diversos fatores, entre outros, o processo de evaporação, reações químicas por interações com rochas e solo, mudanças climáticas e interação com plantas. Devido a isso, a caracterização isotópica das entradas atmosféricas serve de base para a compreensão dos processos atuantes em subsuperfície (Clark e Fritz, 1997; Silveira e Junior, 2002).

Nesse contexto, destaca-se o estudo da água meteórica, definida como sendo uma água líquida ou sólida que cai ou caiu do céu e inclui a chuva, neblina, granizo e neve (Sharp, 2017). O termo “meteórico” aplica-se às águas que fazem parte do ciclo meteorológico e participaram de processos como evaporação, condensação e precipitação. Todas as águas superficiais continentais, como rios, lagos e geleiras, pertencem a essa categoria geral (Hoefs, 2015). Como a água meteórica pode infiltrar-se nos estratos rochosos subjacentes, ela também será encontrada em várias profundidades dentro da litosfera, constituindo todos os tipos de águas subterrâneas continentais. As águas oceânicas, embora receba continuamente o escoamento continental de águas meteóricas, bem como as águas da chuva, não são consideradas como de natureza meteórica (Sharp, 2017). A Figura 1 mostra, resumidamente, o ciclo hidrológico das águas, com seus diferentes reservatórios, bem como, o fracionamento isotópico da água em seus diversos ambientes.

Aproximadamente 90% do vapor de água oceânica se condensam e precipitam de volta no oceano. Os 10% restantes são transportados por ventos sobre os continentes, onde massas de ar captam vapor de água adicional de fontes de água doce da Terra. Em termos isotópicos, a água evaporada do oceano estará enriquecida nos isótopos ^1H e ^{16}O , isso por que, o isotópologo da água de massa 18 ($^1\text{H}_2^{16}\text{O}$) possui maior pressão de vapor do que os isotópologos de massas 19 e 20 ($^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ e $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$, respectivamente).

A água condensada na nuvem de vapor, precipitada sob forma de chuva no oceano, estará enriquecida nos isótopos ^2H e ^{18}O em relação ao vapor, isso decorre do fato de que entre diferentes fases do mesmo composto, quanto mais denso for o material, mais ele tenderá a ser enriquecido nos isótopos mais pesados (Kendall e McDonnell, 2006). Os valores de δ da água da chuva serão

mais positivos do que o vapor que a originou. O vapor remanescente ficará com valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ mais negativos do que anteriormente em função da retirada do ^{18}O e do ^2H . À medida que essa massa de ar avança e esfria, novas precipitações ocorrem, exaurindo continuamente os isótopos mais pesados tornando os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, das águas da chuva e dos vapores remanescentes, cada vez mais negativos (Hoefs, 2015) (Figura 1).

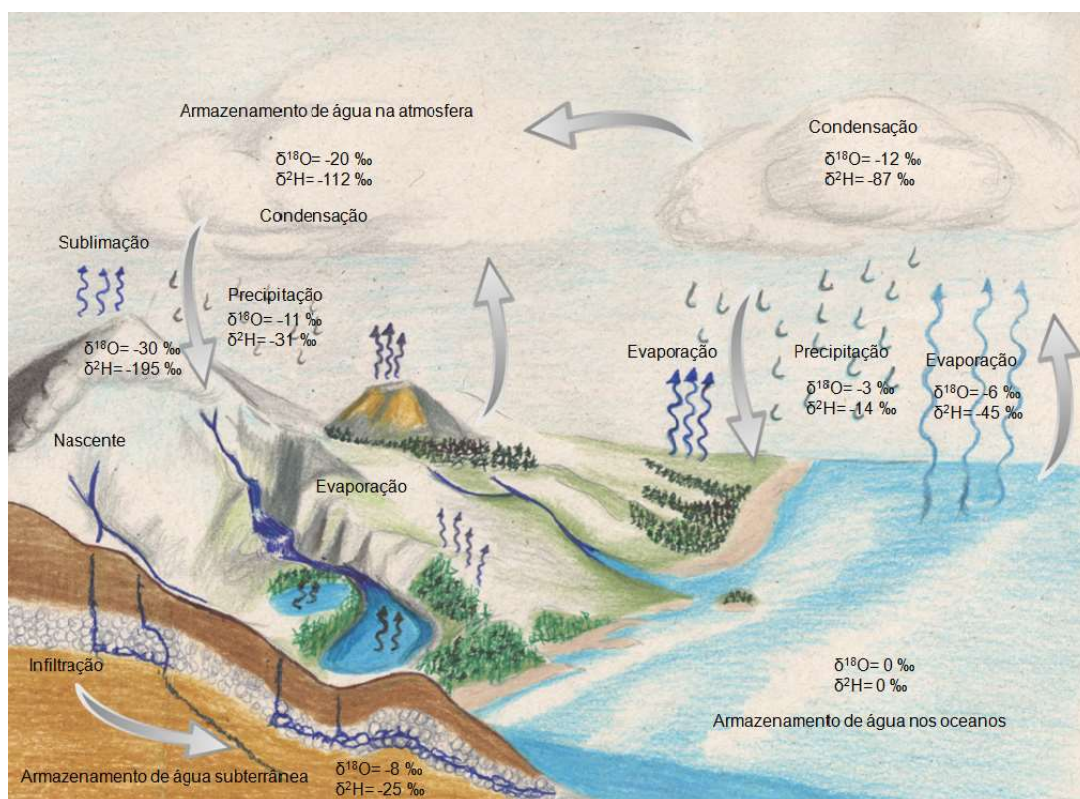


Figura 1: Fracionamento isotópico da água na natureza. Modificado de Sharp (2017).

Contribuições significativas de vapor de águas doce, que entram na atmosfera, são originadas pela transpiração de plantas, mas também pela evaporação de rios e lagos, e em quantidades relativamente pequenas de atividades vulcânicas e de fontes extraterrestres (Sharp, 2017). Estima-se que a composição isotópica da precipitação média mundial é $\delta^{18}\text{O} = -4$ ‰ e $\delta^2\text{H} = -22$ ‰ (Hoefs, 2015).

De acordo com Sharp (2017) Craig em 1961 realizou uma série de análises de isótopos de O e H de águas meteóricas de diferentes fontes. A partir dos resultados das análises, Craig (1961) construiu um gráfico relacionando os valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$, definindo assim a linha de água

meteórica global (LAMG). A equação da reta originada que relaciona os valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ é dada a seguir:

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$$

A Figura 2 mostra o gráfico da linha de água meteórica global. Os valores mais negativos de delta são encontrados em altas latitudes e em altas altitudes. Valores mais positivos de delta são encontrados em regiões tropicais. As águas evaporadas (por exemplo, bacias fechadas) apresentam valores de $\delta^{18}\text{O}$ mais altos (à direita) em relação à linha de água meteórica global. Apesar do fato de que o oceano é a fonte de toda a água meteórica, a linha de água meteórica global não passa pelo valor da água do oceano ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H} = 0 \text{ ‰}$, por definição).

A inclinação da linha de água meteórica global está relacionada com o fracionamento isotópico do H e do O associado à condensação de água em situações de equilíbrio, e cristalização do gelo em situações expostas a efeitos cinéticos. Em situações de equilíbrio ao ocorrer o afastamento das massas de ar (altitude) com vapor d'água a temperatura pode cair até o ponto de supersaturação, assim ocorrerão condensação e possibilidade de precipitação. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ da água da chuva precipitada estarão mais positivos do que o vapor de água que a originou. No entanto, se a temperatura for muito baixa, devido a efeitos cinéticos, a supersaturação pode ocorrer resultando na formação de cristais de gelo em situações de não equilíbrio (Sharp, 2017).

Análises de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ da água meteórica de uma determinada região podem ser realizadas com o objetivo de se construir linhas de águas meteóricas locais (LAML). Essas linhas construídas podem possuir valores de inclinação diferentes da linha de água meteórica global (inclinação = 8). A linha de água meteórica global representa uma média ponderada das linhas de água meteóricas locais com interceptos variando amplamente, como exemplo, com valores variando entre -2 até 15. Tais valores de inclinação das linhas construídas podem ser explicados, por exemplo, em função de que em regiões onde ocorre evaporação significativa, águas de origem meteórica podem apresentar composições isotópicas incomuns (Kendall e McDonnell, 2006). Valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ para águas em regiões áridas geralmente têm uma inclinação de $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ próximos de 5, contrastando com o valor de inclinação

de 8 para a linha de água meteórica global, ou seja, as inclinações de $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ para evaporação das águas são variáveis, e dependem das condições locais de umidade, composição isotópica do vapor de água e fração de água evaporada (Kendall e McDonnell, 2006; Sharp, 2017).

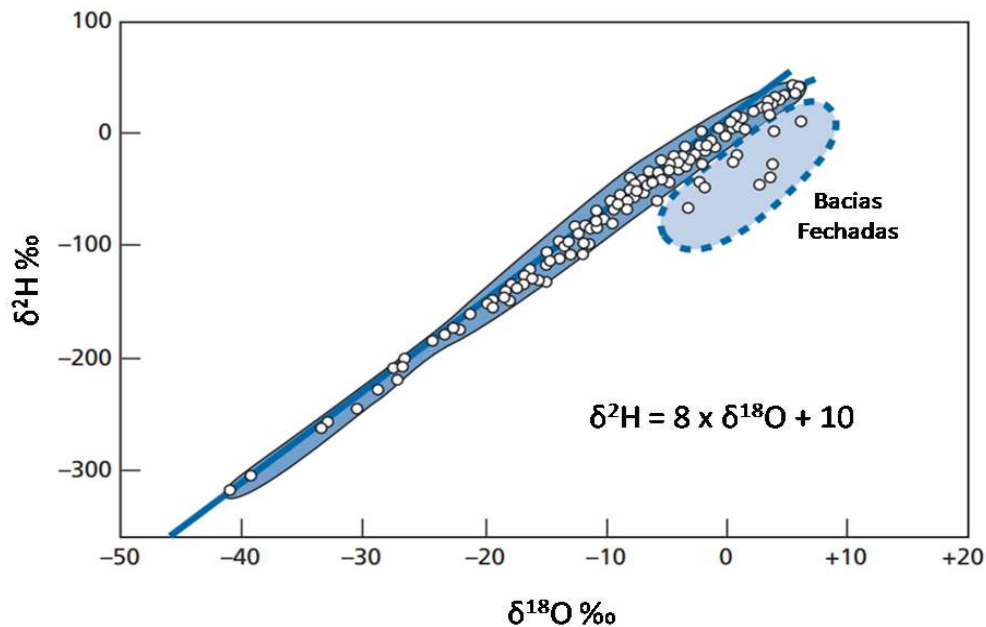


Figura 2: Correlação entre $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da precipitação. Adaptado de Allègre (2008).

Assim, é importante ressaltar que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ da água remanescente do reservatório que está evaporando, aumentam, porém, isso ocorre até certo limite, pois, o sistema se estabilizará em um valor que é protegido pelo valor de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ do ar atmosférico. Para tanto, ocorre uma retro difusão do vapor de água no líquido remanescente compensando a evaporação do isótopo leve da água para o vapor. Em regiões de extrema evaporação, como é observado no deserto do Saara, valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ de +31 ‰ e +129 ‰, respectivamente, foram registrados (Sharp, 2017).

Outro ponto a ser observado é o parâmetro de excesso de deutério (d). Esse parâmetro foi definido por Dansgaard (1964) e expressa matematicamente o quanto uma amostra está distante (acima ou abaixo) da linha de inclinação da linha de água meteórica, para o gráfico $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$. Um valor de 10 ‰ para esse parâmetro ajusta-se aos dados de amostras mundiais modernas (Sharp, 2017). A equação que descreve o parâmetro de excesso de

deutério é definida a partir do rearranjo da equação de reta que relaciona $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ na linha de água meteórica global, conforme descrita abaixo:

$$d = \delta^2\text{H} - 8 \delta^{18}\text{O}$$

Todavia, se por um lado, essa equação tenha sido definida com coeficiente de inclinação igual a 8 (coeficiente numérico), por outro, o coeficiente de inclinação e o parâmetro de excesso de deutério não são constantes, pois ambos dependem dos processos climáticos locais (Hoefs, 2015). O parâmetro de excesso de deutério é controlado principalmente pelos efeitos cinéticos associados à evaporação da água na superfície dos oceanos ou no interior e aumenta com o aumento do déficit hídrico das massas de ar oceânicas (Sharp, 2017). Além disso, o parâmetro de excesso de deutério no vapor de água oceânica também é controlado pela temperatura da superfície e pela velocidade do vento. Valores reduzidos de excesso de deutério nos testemunhos de gelo da Antártica foram interpretados como indicadores de umidade relativa mais alta na área da fonte oceânica, fornecendo a umidade necessária para a precipitação na Antártica (Kendall e McDonnell, 2006; Hoefs, 2015).

A evaporação das águas é considerada um processo cinético unidirecional quando a umidade relativa é baixa, de modo que a troca isotópica de volta entre o vapor que sai e o líquido remanescente é restrita. Assim, se o ar acima do oceano se tornasse saturado, a evaporação líquida cessaria. Dessa forma, as trocas isotópicas entre as fases de líquido e vapor ocorreriam como uma consequência natural dos processos dinâmicos de evaporação e condensação (Kendall e McDonnell, 2006; Allègre, 2008). No entanto, durante a evaporação em ar não saturado os fracionamentos isotópicos do oxigênio e do hidrogênio dependem não apenas das pressões de vapor dos diferentes isotopólogos da água, mas dependem também da umidade relativa do ar, da turbulência no líquido, e das taxas relativas de difusão de isótopos de hidrogênio e oxigênio de camadas mais profundas no líquido (Kendall e McDonnell, 2006; Allègre, 2008; Sharp, 2017).

A condensação da água é considerada um processo de equilíbrio e, na natureza, ocorrem em sistemas abertos (Kendall e McDonnell, 2006). A água condensada e precipitada sob forma de chuva a partir do vapor terá valores de

$\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ mais elevados do que os da fase vapor. A consequência disso é que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ do vapor se tornarão mais negativos ainda em função da retirada do ^{18}O e ^2H para a água condensada. Nesse sentido, à medida que o vapor remanescente se expor a condições de obtenção de novas condensações (temperaturas mais baixas) esse fracionamento isotópico novamente ocorrerá, tornando cada vez mais negativos os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ do vapor e da água da chuva.

Existem diferentes fatores que controlam a composição isotópica na precipitação. Entre eles estão a temperatura, a distância ou efeito da continentalidade, efeito da latitude, efeito da altitude, efeito da quantidade e o efeito sazonal. Todos esses fatores de controle ou efeitos sobre a composição isotópica da água meteórica são expressões diferentes que levam ao entendimento do fracionamento isotópico da água (Kendall e McDonnell, 2006; Allègre, 2008; Hoefs, 2015; Sharp, 2017).

A temperatura exerce um importante efeito no fracionamento isotópico da água, pois o fator de fracionamento (α) é dependente da temperatura. Um exemplo desse efeito é considerar que uma massa de ar carrega certa quantidade de vapor. Essa quantidade dependerá, entre outros, da temperatura, ou seja, em temperaturas mais altas a massa de ar carrega, potencialmente, mais vapor, e em temperaturas mais baixas pode haver condensação e precipitação. Consequentemente, em temperaturas mais baixas haverá fracionamento isotópico e diminuição do reservatório de vapor. Assim, a precipitação torna-se isotopicamente mais leve com o avanço das massas de ar, uma vez que essas massas passam por mais ciclos de precipitação. Nesse sentido, o efeito da continentalidade está diretamente ligado à temperatura, pois obrigatoriamente tem que haver uma variação de temperatura entre a fonte de vapor atmosférico e o ponto de precipitação. Esse comportamento é o mesmo para o efeito da latitude. Por outro lado, embora as diminuições dos valores de δ sejam regulares eles não são lineares para o efeito da latitude, isso porque, os padrões de circulação em escala global diferem nos oceanos e continentes, e nas margens leste e oeste. Além disso, condições meteorológicas topográficas e locais também estão em operação no processo de precipitação (Sharp, 2017).

Em relação ao efeito de altitude os valores de δ da composição isotópica da água ficam mais negativos devido à diminuição da temperatura e consequente condensação. Isso pode ocorrer quando uma massa de ar é desviada para cima de uma montanha, ocorre descompressão, onde essa esfria adiabaticamente e ocorre a precipitação (Kendall e McDonnell, 2006).

As mudanças sazonais na temperatura influenciam todos os fatores discutidos acima, afetando a composição isotópica da precipitação. Nesse sentido, a quantidade de precipitação em uma estação do ano pode ser maior do que em outras, de modo que o efeito da quantidade, que é relação entre os valores médios de δ e quantidade de precipitação mensal em regiões tropicais, pode ter um efeito importante sobre a composição isotópica da precipitação (Sharp, 2017).

O efeito sazonal é atenuado durante o trânsito e armazenamento da água no solo. Essa redução do efeito sazonal varia com a profundidade e com as características geológicas de superfície e do leito rochoso, mas em geral as águas subterrâneas profundas não apresentam variações sazonais nos valores $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ e possuem uma composição isotópica próxima dos valores de precipitação média anual ponderada pela quantidade. Segundo a Associação Brasileira de Águas Subterrâneas (ABAS), águas subterrâneas são definidas como sendo toda a água que ocorre abaixo da superfície da Terra, preenchendo os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, ou as fraturas, falhas e fissuras das rochas compactas, e que sendo submetida a duas forças (de adesão e de gravidade) desempenha um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos.

As águas subterrâneas cumprem uma fase do ciclo hidrológico, uma vez que constituem uma parcela da água precipitada. De acordo com Gat (1971) os principais mecanismos que podem causar variações isotópicas entre a precipitação e as águas subterrâneas recarregadas são: recarga de corpos d'água parcialmente evaporados; recarga que ocorreu em períodos passados de clima diferente quando a composição isotópica da precipitação foi diferente; processos de fracionamento isotópico que resultam de um movimento diferencial da água através do solo ou do aquífero, ou devido a reações cinéticas e/ou de troca dentro de formações geológicas.

Através de resultados combinados de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ é possível avaliar fontes e caminhos de fluxo das águas subterrâneas. Além disso, em áreas com aquíferos profundos os valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ podem ser completamente diferentes dos valores relacionados a precipitações modernas, podendo assim, fornecer informações paleoclimáticas importantes (Hoefs, 2015). Assim, essas diferenças na composição isotópica das águas, nos diferentes compartimentos na natureza, são exploradas em estudos ambientais, hidrológicos e hidrogeológicos.

Fontes de vapor de umidade foram determinadas a partir da análise da composição isotópica de O e de H de precipitações na planície de Jiaolai na China (Wang *et al.*, 2022). Para a determinação dessas fontes os dados isotópicos da precipitação foram comparados com resultados isotópicos de variações sazonais da precipitação de estações localizadas ao longo de diferentes caminhos de transporte de vapor na região (Wang *et al.*, 2022). Os resultados mostraram que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ das águas da chuva são principalmente afetados pela temperatura e a quantidade de precipitação e menos afetadas pela altitude (Wang *et al.*, 2022).

Ainda, dados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ serviram para identificar fontes de umidade atmosférica sobre uma área desértica na China (Rao *et al.*, 2018). Os resultados mostraram que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ exibiram variações sazonais, e que a temperatura atmosférica foi o fator predominante que controlou a composição isotópica da água (Rao *et al.*, 2018).

No Brasil, um estudo apresentou uma caracterização hidrológica baseado na análise de variações isotópicas sazonais (precipitação, águas subterrâneas e superficiais) e dados hidrométricos (Santarosa *et al.*, 2021). Os resultados indicaram que a composição isotópica da água designa um regime de vazão sazonal marcado pela mistura de águas superficiais e subterrâneas na descarga subterrânea durante a estação seca. Os resultados apresentados indicaram a forte conexão sazonal entre os insumos atmosféricos e o movimento da água em toda a bacia (Santarosa *et al.*, 2021).

Isótopos de O e de H em conjunto com dados de temperatura e teor de Cl^- foram utilizados para estudar a interação entre as águas superficiais, subterrâneas e da precipitação no aquífero Varazdin, Croácia (Karlovic *et al.*, 2022). O objetivo desse estudo foi entender como ocorria a recarga do

aquífero, uma vez que as águas subterrâneas apresentavam alto teor de Nitrato, levando a uma preocupação pública (Karlovic *et al.*, 2022). Os dados isotópicos foram utilizados como traçadores para um modelo de mistura para estimar a taxa de contribuição de cada fonte de recarga (Karlovic *et al.*, 2022).

Em outro estudo na Espanha, dados isotópicos de O e de H foram utilizados para estudar a interação entre águas subterrâneas e águas salinas do Lago Petrola (águas expostas à intensa pressão antropogênica), com vistas à compreensão dos processos de recarga de águas subterrâneas por fluxo orientado por densidade (Valiente *et al.*, 2022). A modelagem das mudanças isotópicas permitiu inferir o padrão temporal de recarga salina, coincidindo com a estação do verão, quando a perda de água por evaporação é mais significativa (Valiente *et al.*, 2022).

Ainda, no sul de Mali, África, dados isotópicos de O e de H foram utilizados em conjunto com modelos interpretativos de recarga para identificar o mecanismo de recarga dominante e explorar como as variações locais nos materiais geológicos influenciam as características de recarga (Henry *et al.*, 2022).

Durante os últimos anos os isótopos estáveis de O e de H tem sido utilizados como marcadores ambientais para identificar fenômenos de contaminação de águas subterrâneas quando submetidas à interação com lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos, com significativa quantidade de matéria orgânica (Andrei *et al.*, 2021). Um estudo de caso na Itália mostrou que contaminações de águas subterrâneas de aterros municipais de resíduos sólidos levaram a um considerável fracionamento isotópico do H nas águas próximas aos poços de armazenamento de lixiviados (Andrei *et al.*, 2021).

Outro estudo, no México, utilizou dados de isótopos estáveis de O e de H em conjunto com dados de isótopos de S para caracterizar fontes e processos responsáveis por concentrações elevadas de sulfatos, e outros constituintes, em águas subterrâneas de aquíferos no estado de Colima ao longo da Costa do Pacífico no México (Horst *et al.*, 2011). Os dados isotópicos mostraram que as águas eram de origem meteórica e que os processos de recarga eram relativamente uniformes com apenas pequenos efeitos locais de evaporação (Horst *et al.*, 2011). Os dados isotópicos de O e de S indicaram que as concentrações elevadas desses contaminantes no ambiente se deveu

principalmente à dissolução de evaporitos e exalações vulcânicas (Horst *et al.*, 2011).

Ainda, um estudo na França, aplicou isótopos de O e de H em águas subterrâneas de uma área industrial de uma planta eletroquímica (Negrel *et al.*, 2017). O estudo mostrou que o processo de eletrólise realizado na indústria levava a um forte fracionamento do H (+425,00 ‰) (Negrel *et al.*, 2017). Assim, foram identificadas altas concentrações de ClO_3^- e ClO_4^- e resultados de $\delta^2\text{H}$ enriquecidos, nas águas subterrâneas, em um local próximo a um vazamento de um tanque de armazenamento do produto. Passado um período após o conserto do vazamento os valores de concentração de ClO_3^- e ClO_4^- e resultados de $\delta^2\text{H}$ voltaram aos padrões normais da área (Negrel *et al.*, 2017).

1.2.1.2 ISÓTOPOS DE Pb

A aplicação dos isótopos estáveis de Chumbo (Pb) com o objetivo de se determinar fontes geogênicas e/ou antropogênicas de contaminação em diferentes ambientes tem se caracterizado como uma importante ferramenta de investigação em estudos ambientais (Landmeyer *et al.*, 2003; Cheng e Hu, 2010; Grezzi *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2013; Vecchia *et al.*, 2017a; Vecchia *et al.*, 2017b). Dentre os metais pesados, o Pb é comumente encontrado, em nível traço, em solos, plantas e águas ao redor de áreas urbanizadas (Rieuwerts *et al.*, 1999; Ahlberg e Wedel, 2006; Cheng e Hu, 2010).

Além disso, por tratar-se de um elemento bioacumulativo, a ingestão acidental de Pb oriundo de materiais contaminados, afeta diferentes sistemas no corpo humano, entre eles, o sistema neurológico, hematológico, gastrointestinal, cardiovascular e renal (Wani *et al.*, 2015; Sakellari *et al.*, 2016; OMS, 2022; Guan *et al.*, 2022). As crianças são particularmente vulneráveis aos efeitos neurotóxicos do Pb, mesmo quando expostas a baixos níveis de concentração, causando sérios, e em muitos casos irreversíveis, danos neurológicos (Maravelias *et al.*, 1989).

Fontes antropogênicas de Pb são associadas, entre outros, a gases emitidos de escapamentos de veículos, aerossóis industriais, fundições, tintas contendo chumbo em edificações, inseticidas, esgotos domésticos, efluentes industriais e mineração (Mirlean *et al.*, 2005; Gioia *et al.*, 2005; Komarek *et al.*, 2008; Cheng e Hu, 2010; Souto-Oliveira *et al.*, 2018).

Em geral, no solo, aquíferos e na matéria orgânica, o Pb encontra-se imobilizado por processos de adsorção e de precipitação de minerais. Ainda, o Pb é afetado por condições redox do ambiente, isto é, em condições oxidantes tende a formar $\text{Pb}(\text{OH})_2$ e em ambientes redutores tende a formar sulfetos, ambos com negligenciável solubilidade em água (Deutsch, 1997). Essa alta capacidade de imobilização do Pb resulta em uma acumulação na superfície do solo, aumentando o risco de ingestão.

A espécie predominante em águas, na fração dissolvida, é o Pb^{2+} , e sua ocorrência se dá em pH em torno de 7,0. Todavia, a solubilidade do Pb e sua consequente mobilidade, pode ser facilitada em ambientes ou com pH menor ou igual a 3,1, ou através da formação de complexos orgânicos, como exemplo, com o uso de solventes orgânicos em tintas contendo Pb (Deutsch, 1997). Assim, a imobilidade do Pb em ambientes sujeitos a altos níveis de contaminação será relacionada a capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes (por exemplo, matéria orgânica e óxidos de Fe-Mn) e na capacidade de neutralização do ambiente nos casos de fluxos de resíduos ácidos (Deutsch, 1997).

O Pb possui quatro isótopos estáveis que ocorrem naturalmente, ^{204}Pb (1%), ^{206}Pb (24%), ^{207}Pb (23%), e o ^{208}Pb (52%) (Komarek *et al.*, 2008). Os isótopos ^{206}Pb , ^{207}Pb , e o ^{208}Pb , são classificados como isótopos primordiais, e como radiogênicos, pois são produtos finais de uma complexa série de decaimento radioativo do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , respectivamente (Faure e Mensing, 2005). Essa particularidade torna a concentração desses isótopos variável com o passar do tempo na natureza. O isótopo ^{204}Pb é considerado exclusivamente primordial, pois não se origina a partir do decaimento radioativo de outros elementos, tendo, portanto, sua concentração considerada constante na natureza (Faure e Mensing, 2005; Komarek *et al.*, 2008; Cheng e Hu, 2010).

Devido à pequena diferença de massa entre os isótopos de Pb, a composição isotópica não é afetada significativamente por processos naturais físico-químicos, ou seja, o fracionamento isotópico dependente da massa não é significativo (Zhu *et al.*, 2001; Komarek *et al.*, 2008). Assim, a assinatura isotópica do Pb em diferentes matrizes reflete a assinatura isotópica da fonte que o gerou ou uma mistura da composição isotópica de diferentes fontes

sendo possível, em muitos casos, distingui-las (Gioia *et al.*, 2005; Komarek *et al.*, 2008).

Em ciências ambientais a composição isotópica do Pb normalmente é expressa com as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ sendo $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ o mais utilizado porque pode ser determinado analiticamente com mais precisão devido a menor diferença de massa entre os isótopos e abundância semelhante na natureza (Komarek *et al.*, 2008). Contudo, o uso apenas da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ como indicador de Pb antropogênico pode resultar em avaliações incorretas, pois em alguns casos a distinção entre diferentes fontes antropogênicas pode não ser alcançada (e.g., Zhu *et al.*, 2001), assim, o uso de outras razões isotópicas, como, as normalizadas a partir do ^{204}Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) deve ser utilizada, pois produz maior variabilidade entre os reservatórios (Komarek *et al.*, 2008).

O interesse na composição isotópica de Pb em sistemas ambientais surgiu a partir de tentativas de datar a idade da Terra pelo método Pb/Pb (Dickin, 2005). Assim, o primeiro estudo com isótopos de Pb com objetivo de rastrear fontes e distribuição de Pb antropogênico foi feito por Chow e Johnstone (1965) (Dickin, 2005). Para esse estudo foram realizadas medições de isótopos de Pb na neve para, então, rastrear as possíveis fontes de contaminação desse elemento. A partir dessas medições, os autores do estudo descobriram que a assinatura do isótopo Pb da neve de Lassen era quase idêntica à de partículas atmosféricas recuperadas de filtros do laboratório em Pasadena (Los Angeles) e também apresentaram valores dentro da faixa de composições de isótopos de Pb presentes na gasolina.

Em estudo recente na China, isótopos de Pb foram aplicados no solo em uma cidade fortemente industrializada com mineração de metais não ferrosos, para rastrear as fontes de metais pesados e explorar os comportamentos ambientais desses elementos na área ao redor de Baiyin (província de Gansu, China). As razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ apresentaram assinaturas distintas entre a área de mineração e de atividades de fundição (1,1494) e o fundo do solo (1,1992), e mostraram que a contribuição antrópica relativa diminuiu rapidamente de 88,3 % na área de mineração para 30,6 % na área de irrigação do rio Yellow. Esses resultados, em conjunto com dados de concentração de metais pesados, considerando as áreas afetadas, e a

diminuição das concentrações desses elementos com o distanciamento da área de mineração, foram interpretados como sendo de origem antropogênica e que essas contaminações poderiam ser transportadas por longas distâncias nos sistemas fluviais (He *et al.*, 2019).

No sul de Lousiana (EUA), a composição isotópica de Pb de solos contaminados e não contaminados por efluentes de uma refinaria de petróleo, foram medidos. Os resultados mostraram que a assinatura isotópica da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ do contaminante foi relativamente constante ($1,275 \pm 0,008$) e que esses valores radiogênicos eram típicos de minérios do sudeste do Missouri. Os resultados da relação entre $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ do solo sugeriram uma mistura de fontes entre a contaminação gerada e fontes geogênicas. Cálculos de misturas realizados indicaram que o efeito da contaminação ocorre de forma generalizada e atinge centenas de metros a partir da fonte antropogênica. Além disso, os resultados de concentração de Pb apontaram baixas concentrações em algumas amostras de solo, contudo, os dados isotópicos mostraram que quantidades significativas do Pb medido nessas amostras são derivados da fonte poluente (Marcantonio *et al.*, 2000).

Em um estudo de caso, isótopos de Pb foram aplicados, em sete perfis de solos e em águas subterrâneas de oito poços, para avaliar o impacto das atividades humanas no ambiente de superfície em Domizio-Flegreo, litoral italiano. Os resultados isotópicos mostraram que a fonte de Pb ao longo dos perfis de solo é de origem geogênica. Contudo, as amostras de solos superficiais em áreas urbanizadas foram influenciadas principalmente por fontes antrópicas, como gases expelidos por veículos motores. Nas águas subterrâneas, os resultados mostraram que o uso de pesticidas, a influência de aerossóis e a presença de descarte ilegal de resíduos, possivelmente influenciaram a qualidade das águas na área investigada (Grezzi *et al.*, 2010).

No Brasil, isótopos de Pb foram utilizados em sedimentos para se obter informações sobre a atuação dos elementos radioativos de U e Th, naturalmente presentes na área investigada, relacionada com o Complexo Minerado do Planalto de Poços de Caldas (CIPC). A análise dos resultados obtidos a partir da utilização dos diagramas $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $1/\text{Pb}$ permitiram avaliar o impacto ambiental causado pelo lançamento do efluente ácido tratado pelo CIPC em sedimentos da Represa de

Águas Claras e do Ribeirão das Antas. Para tanto, as assinaturas dos sedimentos foram comparadas com rochas preservadas coletadas dentro e fora da cava da mina Osamu Utsumi (registro do ambiente geogênico). O estudo mostrou que o ambiente sofre influências antrópicas em U e de fontes geogênicas (Vecchia *et al.*, 2017a).

A partir da avaliação desses estudos é possível verificar as potencialidades do uso dos isótopos de Pb como ferramenta de investigação de fontes geogênicas e antropogênicas de Pb, sobretudo, quando aplicadas em áreas expostas à intensas atividades antrópicas. Essas avaliações são importantes, pois o conhecimento obtido sobre as fontes e áreas de contaminação é essencial, para a gestão dessas áreas, e para o desenvolvimento e desenho de programas de monitoramentos ambientais (Horst *et al.*, 2011).

Cabe ressaltar nesse estudo, que cada trabalho citado contribuiu para o estabelecimento de procedimentos e parâmetros adotados à metodologia empregada. Além disso, serviu para fundamentar o autor para a produção dos artigos científicos que compõe a tese.

1.2.2 ÁREA EM ESTUDO

A área de estudo é o entorno da planta de geração de energia da usina termelétrica no município de Candiota, RS (Figura 3), situada na coordenada geográfica 31° 33' 00''S e 54° 40' 53''W.

O arcabouço geológico é representado pela Bacia do Paraná, caracterizada pela Formação Rio Bonito, sendo composta predominantemente por arenito arcoseano e carvão e, subordinadamente, por siltito, siltito carbonoso, quartzo arenito, folhelho carbonoso, tonstein, diamictito com matriz carbonosa e marga, marcadores de um ambiente pretérito flúvio-deltáico, litorâneo e marinho plataformar. Secundariamente, ocorrem rochas Pré-Cambrianas representadas por mármore do Complexo Porongos, e depósitos quaternários marcados por sedimentos arenosos aluviais (CPRM, 2007).

A região de estudo é caracterizada pelo Aquífero Palermo - Rio Bonito, um aquífero granular, não-confinado e dominado por arenitos de coloração creme (CPRM, 2018).

Sob ponto de vista geomorfológico, a área de estudo encontra-se inserida como Depressão Ibicuí-Rio Negro. Já as áreas da Bacia do Arroio Candiota e a Bacia do Rio Jaguarão são compostas por relevo ondulado, conhecido como coxilhas (CPRM, 2018).

A área de estudo tem suas drenagens associadas à Bacia Hidrográfica Mirim-São Gonçalo, tendo sua porção mais meridional no contato com a Bacia Hidrográfica do Rio Camaquã. O principal rio ao norte de Candiota é o Rio Camaquã, que recebe aporte hídrico e sedimentar dos arroios Torrinhas e Velhaco. O Rio Camaquã deságua na Laguna dos Patos e é um dos maiores corpos d'água que influenciam a dinâmica hídrica e sedimentológica da laguna. Na porção sul a bacia é drenada pelo Rio Jaguarão, que recebe aporte hídrico e sedimentar do Arroio Basílio e deságua no Canal de São Gonçalo (Ilha, 2019).

O clima da região, segundo a classificação de Köppen, é do tipo "Cfa", subtropical com verões quentes e precipitação pluviométrica distribuída ao longo do ano (Farias *et al.*, 2015). A pluviosidade média anual é 1122 mm e a chuva tende a ser bem distribuída ao longo do ano, porém nos meses de março e maio a quantidade de chuvas é menor, nos meses de fevereiro, junho e novembro há picos de chuva, havendo pouca variação espacial na pluviometria da região (INMET, 2022).

As águas estudadas nessa região fazem parte da Bacia Hidrográfica do Arroio Candiota que está inserida entre os municípios de Candiota, Pedras Altas e Pinheiro Machado. Essas águas são expostas a intensas atividades antrópicas, entre elas, agricultura, silvicultura, pecuária extensiva, mineração de carvão, calcário, indústrias de fabricação de cimento e de produção de energia elétrica por meio da combustão do carvão (Strek *et al.*, 2004). Tais atividades realizadas na região somadas à urbanização criam um cenário delicado em relação à gestão e proteção desse recurso, sendo fundamental a obtenção e avaliação de parâmetros físicos, químicos e biológicos para mensurar a variação do estatus ecológico da região. Assim, com o objetivo de demonstrar os efeitos no ambiente originados a partir de atividades antrópicas, alguns estudos realizados na região de Candiota são mencionados abaixo.

Um estudo realizado, em Candiota, no ano de 2015, mostrou que a taxa média de corrosão para amostras de aço em contato com o carvão pulverizado

foi de 0,15 mm/ano, enquanto nas amostras expostas à atmosfera de usina industrial foi de 0,30 mm/ano. A corrosão ocorrida nessas amostras, nesses ambientes, foi interpretada como sendo devido ao contato com o material particulado, em suspensão na atmosfera, produzido pela extração de carvão a céu aberto. Nesse caso, essas partículas retidas nas superfícies de estruturas metálicas expostas à atmosfera podem absorver gases como CO, CO₂, SO₂ e NO, que combinadas com a umidade do ar forma substâncias corrosivas, como HNO₃ e H₂SO₄ (Cagliari *et al.*, 2015)

Outro estudo descreveu as características morfométricas do relevo e da rede de drenagem, assim como, os usos do solo presentes na Bacia Hidrográfica do Arroio Candiota, sendo, em sua maior parte, principalmente a sua metade leste, ocupada por vegetação natural. As atividades de mineração e silvicultura estão mais associadas às regiões próximas às nascentes dos riachos enquanto agricultura e campo degradado se distribuem mais próximas ao curso principal do Arroio Candiota. Este estudo demonstra que as características morfométricas e os usos do solo variam espacialmente na bacia hidrográfica do Arroio Candiota e a distribuição de algumas atividades antrópicas está relacionada a características naturais, como relevo e disponibilidade hídrica (Farias *et al.*, 2015).

Em 2004, um estudo investigou a composição química de amostras de precipitação na região de Candiota. Os resultados mostraram que o pH das amostras eram levemente ácidas com valor médio de 5,4. Além disso, os resultados indicaram altas concentrações de NH₄⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, Na⁺ e Cl⁻, e através de análises estatísticas aplicada às variáveis foi possível identificar as principais fontes associadas a três grupos: Mg, Na, Cl e Ca relacionados ao solo e sais marinhos; NH₄⁺, K⁺, SO₄²⁻ e NO₃⁻, relacionadas a fontes antrópicas locais (combustão de carvão, agricultura, combustão de biomassa); H⁺ e F⁻, relacionadas às atividades da usina (Migliavacca *et al.*, 2004).

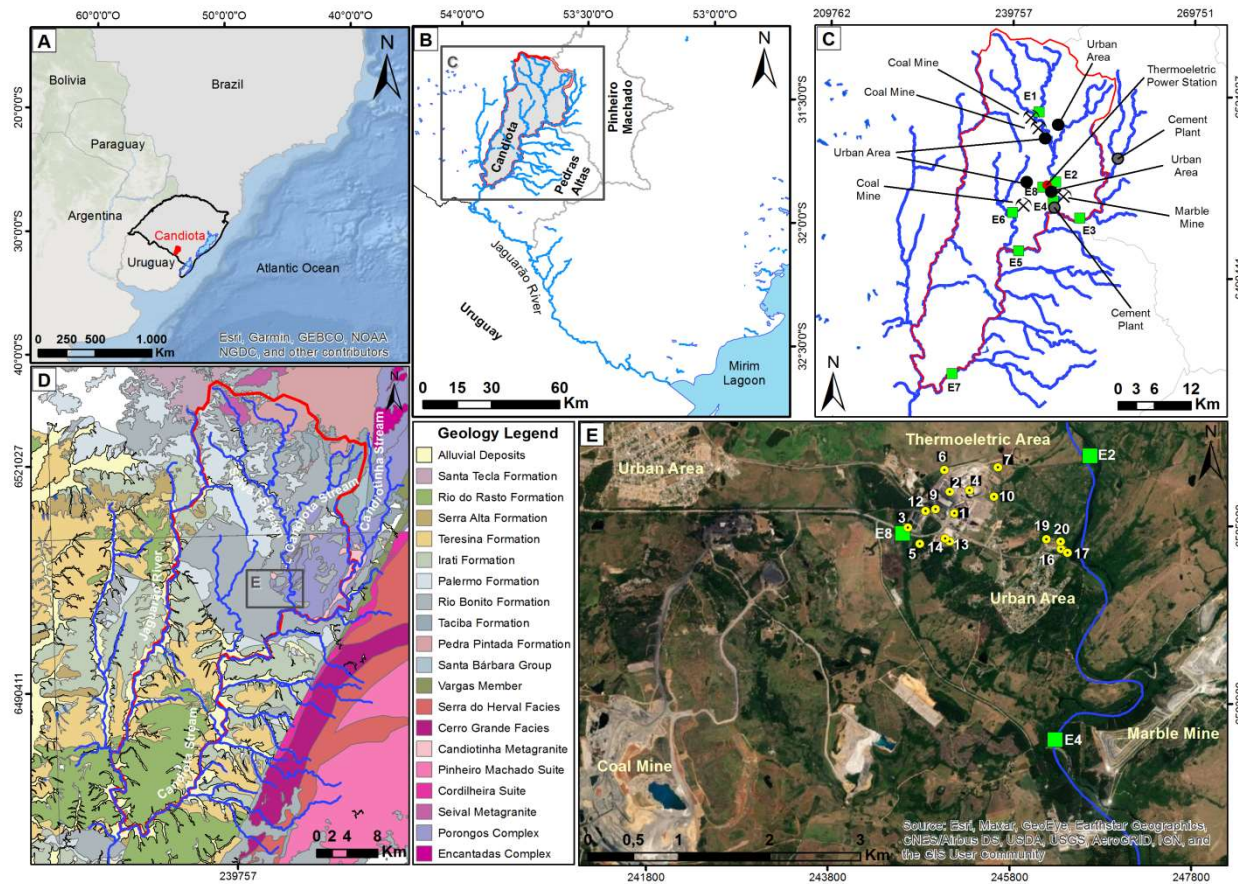


Figura 3: Mapas de localização e de aspectos fisiográficos da região de Candiota e do entorno da usina termelétrica. A) Mapa de localização do município de Candiota no sul do estado do Rio grande do Sul. (B) Mapa do município de Candiota e sua rede hidrográfica. C) Mapa com o detalhe das estações amostrais de águas superficiais, áreas urbanas e atividades antrópicas da região. D) Mapa geológico da região de Candiota (CPRM, 2007). (E) Imagem de satélite *Google Earth* com o destaque da área da usina termelétrica, detalhes das estações amostrais de águas subterrâneas, da área de mineração de carvão e de mármore, das áreas urbanas e de três estações amostrais de águas superficiais que se localizam próximo à usina.

1.3 METODOLOGIAS EMPREGADAS

A metodologia de trabalho empregada nesta tese objetiva aprimorar os conhecimentos acerca dos temas abordados, e das diferentes metodologias de análises utilizadas nos diferentes tipos de amostras. Assim, a execução da metodologia de trabalho empregada seguiu diversas etapas:

- Revisão bibliográfica realizada no decorrer do desenvolvimento da tese, potencializando o aprendizado, por meio do material utilizado, da utilização dos isótopos estáveis de O, H e isótopos de Pb em amostras ambientais;
- implantação e implementação metodológica de análises de isótopos estáveis de O e de H em águas em um IRMS *Delta V Advantage*, no LGI-UFRGS;
- validação do método de análises de isótopos estáveis de O e de H em águas, implementada no LGI, e a determinação dos valores de Delta de uma amostra de referência;
- realização dos trabalhos de campo para as coletas das amostras de águas subterrâneas, águas superficiais, sedimentos, carvão, cinza de carvão, arenitos, meta-arenito, mármore, pesticidas e fertilizante, organizadas em quatro saídas – primavera, 2018; verão, 2019; outono, 2019 e inverno, 2019. Ainda, foram realizadas medidas das profundidades, níveis estáticos e altimetria (GPS) dos poços de águas subterrâneas para o cálculo de nível piezométrico dos mesmos;
- preparo das amostras no laboratório para a realização das análises de concentração e isotópica de Pb;
- realização das análises isotópicas de Pb por *Thermo Ionization Mass Spectrometer (Multicollector)* – TIMS – TRITON, nas amostras de águas subterrâneas e superficiais da terceira campanha amostral (outono, 2019), amostras de carvão, cinza de carvão, arenito, meta-arenito, mármore, sedimentos, pesticidas e fertilizante;
- realização das análises de concentração de Pb por *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* – ICP - MS - Element 2, nas

amostras de águas subterrâneas e superficiais da terceira campanha amostral (outono, 2019), amostras de carvão, cinza de carvão, arenito e meta-arenito;

- realização das análises de isótopos estáveis de O e de H por *Isotope Ratio Mass Spectrometer* – IRMS – *Delta V Advantage*, nas amostras de águas subterrâneas e superficiais das quatro campanhas amostrais;
- Por fim, foi realizada uma avaliação final da compilação dos dados obtidos para cada tipo de amostra e interpretação dos mesmos na implicação direta da área estudada.

Assim, para o desenvolvimento dessa tese, foi fundamental a utilização dos espectrômetros de massa (TIMS - TRITON, IRMS - *Delta V Advantage* e ICP - MS - ELEMENT 2), bem como, a utilização da estrutura física do Laboratório de Geologia Isotópica (LGI) do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) - Instituto de Geociências – UFRGS.

Para a realização de análises isotópicas e de concentração elementar são necessário ambientes com controles rigorosos de fontes de contaminações, uma vez que esses equipamentos são, em geral, muito sensíveis, exibindo baixos limites de detecção e de quantificação. Assim, a menor adição de contaminação irá influenciar os resultados de concentração e/ou das razões isotópicas medidas. A descrição das metodologias de análises utilizadas será apresentada nos itens 1.4, 1.5 e 1.6 dessa Tese.

1.4 A METODOLOGIA DE ANÁLISES DOS ISÓTOPOS DE Pb

A espectrometria de massas é uma importante técnica analítica utilizada para a determinação da concentração de elementos, especialmente na faixa de traços e ultratraços, análises isotópicas, e para a análise estrutural de compostos orgânicos e bio-orgânicos (Becker, 2007). Essa técnica analítica se caracteriza, entre outras, por exibir baixos limites de detecção, resultados com alta precisão e reprodutibilidade.

As razões isotópicas de Pb das amostras estudadas foram determinadas em um *Thermal Ionization Mass Spectrometry* (TIMS), *multicollector* TRITON – *Thermo Scientific*, do Laboratório de Geologia Isotópica – LGI (Figura 4).



Figura 4: *Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS), multicollector TRITON – Thermo Scientific, do Laboratório de Geologia Isotópica – LGI.*

O TIMS trabalha com íons positivos ou negativos de elementos ou espécies moleculares em um sistema de ultra vácuo (10^{-7} a 10^{-9} mbar), e pode ser dividido em três partes fundamentais: fonte de íons; o analisador de massas; e sistema de detecção (Sato e Kawashita, 2002).

A fonte de ionização é equipada com um amostrador com 21 posições que são ocupadas por amostras e/ou padrões analíticos. Para as análises isotópicas de Pb, as amostras a serem ionizadas são depositadas em um filamento simples de Re (99,98 % de pureza, previamente degasados (limpos), expostos a uma corrente final de 4,7 A, por 30 minutos). A eficiência da ionização dos elementos estudados pode ser alterada com uso de reagentes e pela forma de deposição. No caso do Pb, a eficiência da ionização é aumentada com uma mistura de 3 μL de 0,25 M de H_3PO_4 e 3 μL de 0,4 % em água de silicagel (LUDOX AS-40 *colloidal sílica – 40 wt.% suspension in H₂O*) (Sato e Kawashita, 2002; Huyskens *et al.*, 2012; Li Chaofeng *et al.*, 2019).

Os íons formados por ionização térmica na superfície dos filamentos são focalizados e acelerados a 10 KV em direção ao setor magnético, onde ocorre a separação das massas do feixe de íons. Os íons são separados em função de sua razão massa/carga ao serem expostos a um campo magnético de intensidade específica para cada metodologia de análise. Após a separação, os

íons correspondentes às diferentes massas são direcionados para os coletores (copos de Faraday) onde são detectados. O uso de multicoletores aumenta a precisão analítica. Contudo, a reprodutibilidade e acurácia das medidas são dependentes da calibração e dos ganhos dos coletores (Sato e Kawashita, 2002).

Para cada amostra ou padrão são realizadas 80 medidas das razões isotópicas, no modo estático multi-coletor. A velocidade do aumento da corrente no filamento de Re é de 200 mA/min. A temperatura de ionização do Pb é em torno de 1250 – 1320°C. Análises do branco de Pb para os procedimentos apresentam resultados menores do que 200 pg.

A precisão das medidas das razões isotópicas de todas as amostras para as razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ foram 0,082 %, 0,096 %, 0,059 % e 0,008 % u.m.a⁻¹, respectivamente, determinadas a partir de repetidas análises (n= 80) do material de referência NBS 981.

1.5 ANÁLISES DAS CONCENTRAÇÕES DE Pb

As análises de concentrações de Pb foram realizadas em um *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* – ICPMS - *Thermo Finnigan® Element 2 Sector Field*, do Laboratório de Geologia Isotópica – LGI (Figura 5).

O gás utilizado como fonte de plasma e para amostragem foi Argônio (*Argon Pure Liquid 99.9%, Air Products, Guaíba, Brasil*). Após otimização dos parâmetros do equipamento, os valores de leitura para ^7Li , ^{115}In e ^{238}U foram respectivamente $1,2 \times 10^5$ cps, $2,5 \times 10^5$ cps e $3,5 \times 10^5$ cps.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram obtidos através das leituras dos brancos operacionais (contendo apenas os ácidos utilizados na digestão das amostras) e apresentaram os valores de 0,019 µg/L e 0,065 µg/L, respectivamente. Os valores das concentrações de Pb foram obtidos através de curvas de calibração. Tais curvas foram confeccionadas por regressão linear dos dados de leitura de soluções padrão com diferentes concentrações.



Figura 5: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer – ICPMS - Thermo Finnigan® Element 2 Sector Field*, do Laboratório de Geologia Isotópica – LGI.

1.6 AS METODOLOGIAS DE ANÁLISES DE $\delta^{18}\text{O}$ E DE $\delta^2\text{H}$ EM ÁGUAS

As medidas de $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ em H_2O , são importantes aplicações do IRMS. Pesquisas com isótopos de H e O em água contemplam, entre outros, desde estudos da variação da abundância natural do ciclo hidrológico, origem das águas, interações entre águas subterrâneas e superficiais, circulação oceânicas, fontes de precipitação, dinâmica das nuvens, estudos glaciológicos, até o controle de autenticidade de bebidas ou o uso de marcadores enriquecidos em ^2H e ^{18}O em estudos de metabolismo humano e animal (Hilkert e Avak, 2004; Sharp, 2007).

De maneira geral, um IRMS separa átomos e moléculas carregadas com base em suas massas e seus movimentos em campos magnéticos e/ou elétricos (Hoefs, 2015). Geralmente, um espectrômetro de massas pode ser separado em cinco partes fundamentais: um sistema de entrada; uma fonte de íons; o analisador de massas; o detector de íons; e um sistema de registro. A Figura 6 demonstra uma representação esquemática de um espectrômetro de massas de fonte gasosa.

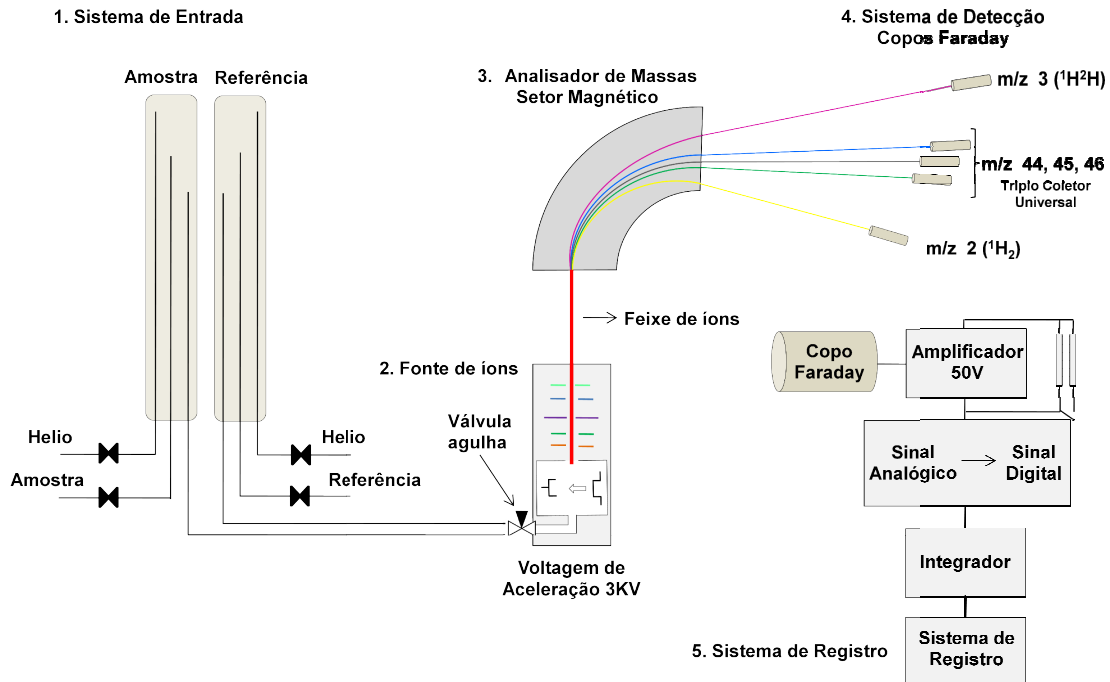


Figura 6: Representação esquemática de um espectrômetro de massas de fonte gasosa para a medição de isótopos estáveis. Modificado de *Thermo Fischer Scientific* (2015).

Em um IRMS o sistema de entrada pode ser de fluxo contínuo ou duplo. No sistema de fluxo contínuo utiliza-se um gás carreador (He - ultrapuro) que irá conduzir o CO_2 ou H_2 que entrou em equilíbrio isotópico com a amostra ou padrão até a fonte de íons. O sistema duplo de entrada permite que a composição isotópica de dois gases - o de referência e o da amostra - sejam medidos de forma consecutiva (Hilkert e Avak, 2004).

A partir do sistema de entrada, o gás após o equilíbrio ou o gás de referência é introduzido diretamente na fonte de íons (fonte de ionização de elétrons). A fonte de ionização de elétrons é aplicada para a formação de íons de gases ou de amostras voláteis que prontamente formam gases antes ou durante a introdução no espectrômetro de massa (Becker, 2007). Um esquema básico da fonte de ionização de elétrons é mostrado na Figura 7. Elétrons são emitidos de um filamento (cátodo) de rênio (Re) ou tungstênio (W) aquecido (temperaturas entre 1500 – 2000K). Os elétrons emitidos são acelerados em direção ao ânodo, que se encontra em posição oposta ao cátodo, formando um feixe de elétrons. Os átomos ou moléculas de gás, ao passar pela fonte de íons, são ionizados e fragmentados pelas colisões com os elétrons.

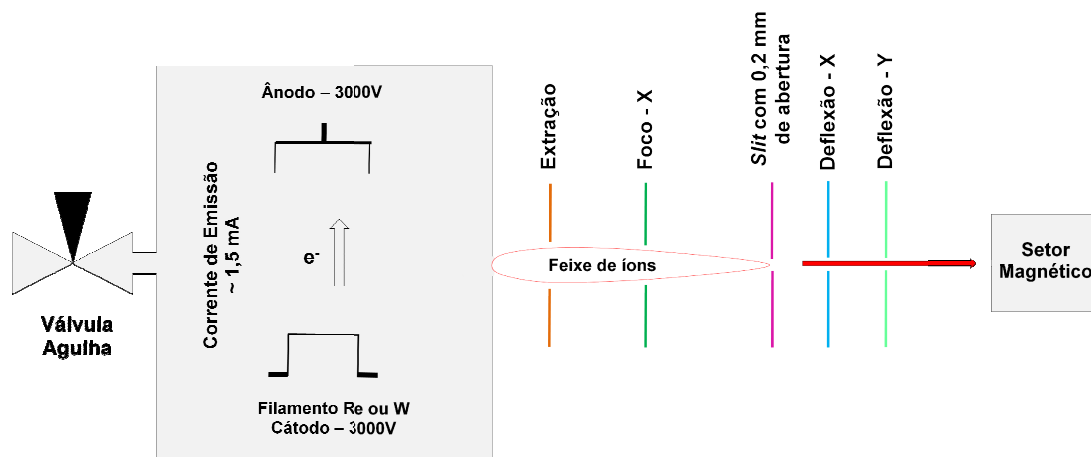


Figura 7: Princípios da fonte de ionização de elétrons. Entrada dos gases, sistema de emissão de corrente, lentes de focalização e o feixe em direção ao setor magnético. Modificado de *Thermo Fischer Scientific* (2015).

Após a ionização, o gás é focalizado em um feixe ao passar pelos pares lentes de Extração e Foco – X para produzir um ponto focal na abertura do *Slit* (Divisor), assim, as lentes definem a intensidade do feixe. Os seguintes pares de lentes (Deflexão – X e Deflexão – Y) são utilizados para ajustar, de maneira precisa o feixe nos planos X e Y, respectivamente (*Thermo Fisher Scientific*, 2015).

Assim, o feixe é focalizado e acelerado em direção ao setor magnético onde é exposto a um campo magnético de intensidade específica (intensidade máxima de 0,75T) onde sofrerão um desvio segundo sua razão massa/carga (Figuras 6 e 7). Os íons mais leves são desviados mais fortemente do que os mais pesados com a mesma carga (Sharp, 2007).

Após a separação, os íons correspondentes às diferentes massas são direcionados para os coletores (copos de Faraday) onde serão detectados. Os sistemas de coletores (IRMS Delta V *Advantage*) abrangem a faixa de razão massa/carga entre 10 e 80 a 3KV de tensão de aceleração (*Thermo Fischer Scientific*, 2015). A intensidade de cada feixe detectado, nos diferentes copos de Faraday, é proporcional a concentração de cada isotópologo na amostra ou no gás de referência. Devido à baixa intensidade de sinal gerada e a diferença de concentração de cada isotópologo em uma amostra ou gás de referência esses diferentes sinais são amplificados (no amplificador) com diferentes ganhos de intensidade de sinal para que fique na mesma ordem de grandeza para serem medidos. Em outras palavras, a corrente elétrica que parte de cada

coletor é amplificada de modo diferente e transformada em tensão no amplificador, após, esse sinal, analógico, é transformado em sinal digital, em seguida, passa pelo integrador que irá integrar o sinal em determinadas variações de tempo (conforme metodologia) (Figura 6). O sinal originado dessa integração é direcionado ao software de aquisição do equipamento onde os valores de delta são calculados automaticamente.

O software utilizado no IRMS *Delta V Advantage* é o Isodat 3.0. Através deste, os parâmetros para a operação do equipamento são controlados e monitorados.

As análises de isótopos estáveis de O e H em águas, realizadas no Laboratório de Geologia Isotópica – LGI são efetuadas em um IRMS – *Delta V ADVANTAGE*, com ua interface de fluxo contínuo com injeção de loop acoplado ao espectrômetro de massa e assistida por amostrador automático, *GasBench II* (Figura 8).



Figura 8: IRMS – *Delta V ADVANTAGE*– *GasBench II* do LGI.

A função do *Gasbench II* é realizar a extração dos gases CO_2 e H_2 que entraram em equilíbrio isotópico com as amostras de água, para análises de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, respectivamente.

De acordo com o exemplo da Figura 9, após o H_2O (amostra) entrar em equilíbrio isotópico com o H_2 o gás He de arraste entra no tubo forçando a

saída do H₂ equilibrado que será analisado. Assim, o H₂ sai do tubo e passa pelo primeiro sistema de remoção de água residual.

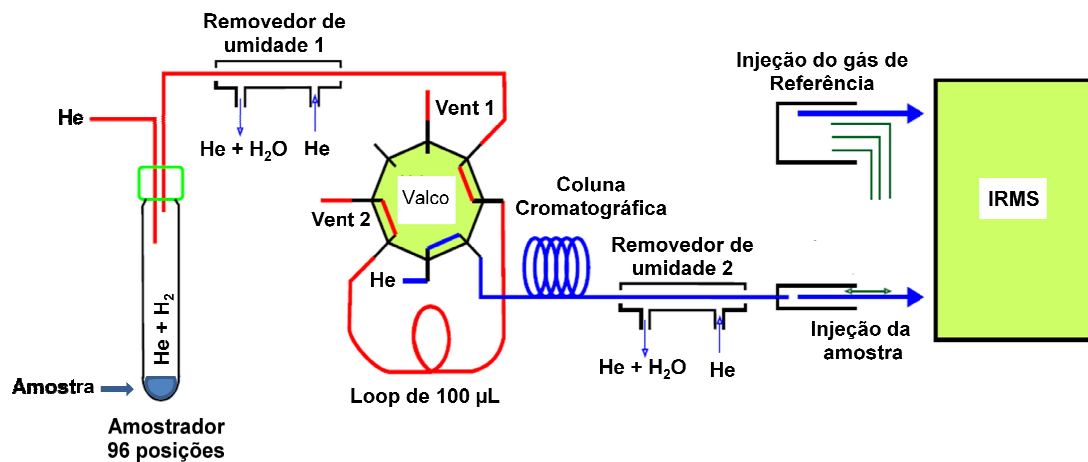
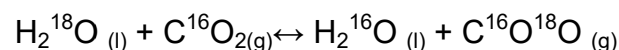


Figura 9: Diagrama esquemático do *GasBench II* (posição *load*). Modificado de Thermo Fischer, 2011.

Após, o gás passa para o sistema de injeção de *loop* com capacidade de 100 µL com saída no *vent* até o total preenchimento do *loop* com o gás que será analisado (posição *load*). Em seguida, a válvula (Valco) que faz a comunicação entre o sistema de injeção de *loop* com a coluna cromatográfica por um lado e com o sistema de fluxo de He por outro, é acionada (posição *inject*). O H₂ passa pela coluna para separá-lo de quaisquer outros gases que ainda possam existir. Após, o H₂ passa pelo segundo sistema de remoção de H₂O residual, para posteriormente entrar no espectrômetro de massas e ser analisado. No decorrer da análise o sistema de injeção vai alternando as posições *load-inject*, gerando os pulsos no cromatograma.

1.6.1 ANÁLISES DE δ¹⁸O EM ÁGUAS

Para a realização das análises δ¹⁸O em águas no LGI utiliza-se o método do equilíbrio químico entre CO₂ - H₂O. No equilíbrio, uma pequena quantidade de CO₂ no espaço do topo de um frasco (*headspace*) de amostra é isotopicamente equilibrada com a amostra líquida de água dentro do frasco, segundo a reação (Gat, 2010):



A quantidade pequena de CO₂ no *headspace* garante a transferência completa da informação de ¹⁸O durante o equilíbrio (CO₂ : H₂O < 1 : 3000) (Hilkert e Avak, 2004). A Tabela 2 mostra os gases necessários para a realização das análises de δ¹⁸O em águas. Além disso, mostra as especificações de pureza, pressão de trabalho e fluxo dos gases.

Tabela 2: Gases utilizados e especificações para análises de δ¹⁸O em águas.

Gases utilizados para as análises de δ ¹⁸ O em Águas				
Tipo	Gás	Pressão de trabalho	Especificação	Fluxo
Referência	CO ₂	1,3 bar	4,5 - 99,99 %	
Arraste	He	1,7 bar	5,0 - 99,999 %	
Flush	He + CO ₂	5,0 Kgf/cm ²	0,5% de CO ₂ 4,5 em He 4,6	100 - 150 mL/min

Para a realização das análises de δ¹⁸O em águas são empregados os seguintes passos:

- 1) Em um tubo *vial* de 10 mL é adicionado, com o auxílio de uma pipeta automática, um volume de 500 µL de amostra que será analisada. Após fecha-se o tubo com a tampa contendo um septo de silicone. Essa tarefa é realizada em todas as amostras e padrões a serem analisados.
- 2) Após, as amostras e os padrões a serem analisados são organizados no amostrador (*autosampler tray*). O amostrador possui 96 posições que poderão ser ocupadas. Para se obter maior precisão nas medidas é necessário ter o controle da temperatura do amostrador mantendo-o a 25°C ± 0,1°C (controle de temperatura automático). O fator de fracionamento α do equilíbrio $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{CO}_2(\text{g})}/^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}$ é 1,0412 a 25°C (Hut, 1987), e a dependência da temperatura é 0,2‰/°C, sendo assim, o controle de temperatura de 0,1°C está adequado para medidas mais precisas. A temperatura da sala onde se encontra o equipamento deve estar aproximadamente 5°C mais baixo do que a temperatura do amostrador.
- 3) Após a organização dos tubos é necessário realizar o procedimento de *flush*. Esse procedimento é realizado com o objetivo de substituir o ar atmosférico de dentro dos tubos que contém as amostras pela mistura de gás especial CO₂/He (0,5% de CO₂ 4,5 em He 4,6). Essa etapa é realizada em um fluxo de gás entre 100 e 150 mL/min durante 5 minutos, por tubo.

- 4) Após a realização do *flush*, é necessário fechar o gás de *flush* e esperar 18 horas para que a reação de equilíbrio ocorra.
- 5) Em seguida, a sequência automática de análises no espectrômetro é realizada. Os resultados gerados são armazenados no sistema de registro. Por fim, os dados são avaliados através de tratamentos estatísticos (médias e desvio padrão), e são corrigidos por meio de curvas de calibração que são construídas a partir de padrões analíticos analisados junto com as amostras.

As análises no espectrômetro são realizadas em batelada. Isso significa dizer, que um lote é preparado e todas as amostras daquele lote são expostas as mesmas condições durante todas as etapas da análise, e são analisadas sequencialmente. Entre as amostras de um determinado lote deverão conter, obrigatoriamente, padrões analíticos que são materiais de referência que servirão para a calibração e posterior correção dos resultados. É sempre possível determinar diferenças relativas nas composições isotópicas da água, desde que as amostras e os padrões sejam tratados exatamente da mesma maneira (em relação à temperatura de equilíbrio, razões relativas de CO₂ e H₂O, tempo e outros) (Sharp, 2007).

A Figura 10 apresenta uma curva calibração construída no LGI a partir da análise de uma batelada contendo o padrão SLAP (*Standard Light Antarctic Precipitation*) e outros dois padrões de trabalho (M1 e LGI1). Os respectivos valores de $\delta^{18}\text{O}$ dos padrões de trabalho são: -37,16 ‰ e -4,52 ‰ (VSMOW).

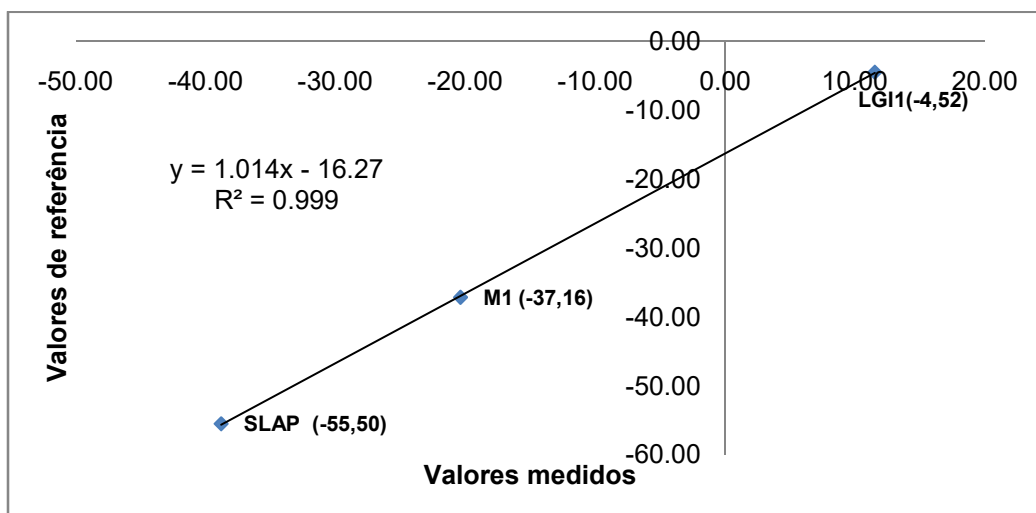
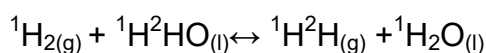


Figura 10: Curva de calibração para análises de $\delta^{18}\text{O}$ em águas – LGI.

Através da equação de reta originada a partir da construção da curva de calibração, é possível promover as correções dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ das amostras analisadas. Para tanto, segundo a equação e o gráfico realizado, no eixo X estão os valores de $\delta^{18}\text{O}$ dos padrões medidos no IRMS, no eixo Y estão os valores de $\delta^{18}\text{O}$ de referência. Através da interpolação entre os valores medidos dos padrões em X e os valores de referência dos respectivos padrões em Y é traçada uma reta. A partir dos cálculos de regressão linear calcula-se a equação da reta construída. O $R^2 = 0,999$ indica que a reta traçada é linear. Tal indicação agrega qualidade e confiabilidade aos resultados. Diante disso, utiliza-se a equação da reta para a correção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ das amostras, inserindo os valores de $\delta^{18}\text{O}$ (medido no espectrômetro) de cada amostra na variável X da equação. Os valores de Y calculados serão os valores de $\delta^{18}\text{O}$ corrigido das amostras. Como todos os padrões utilizados nesse caso foram calibrados em relação ao VSMOW, os resultados também serão. De acordo com Gat (2010) a incerteza das medidas deve ser $\pm 0,1\text{‰}$ para análises de $\delta^{18}\text{O}$.

1.6.2 ANÁLISES DE $\delta^2\text{H}$ EM ÁGUAS

Para a realização das análises $\delta^2\text{H}$ em águas no LGI utiliza-se o método do equilíbrio químico entre H_2 - H_2O . No equilíbrio, uma pequena quantidade de H_2 no espaço do topo (*headspace*) de um frasco de amostra é isotopicamente equilibrada com a amostra líquida de água dentro do frasco, segundo a reação (Gat, 2010):



A quantidade pequena de H_2 no *headspace* garante a transferência completa da informação de ^2H durante o equilíbrio ($\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O} < 1:1000$) (Hilkert e Avak, 2004). A Tabela 3 mostra os gases necessários, especificações de pureza, pressão de trabalho e fluxo dos gases, para a realização das análises de $\delta^2\text{H}$ em águas.

Tabela 3 : Gases utilizados e especificações para análises de $\delta^2\text{H}$ em águas

Gases utilizados para as análises de $\delta^2\text{H}$ em Águas				
Tipo	Gás	Pressão de trabalho	Especificação	Fluxo
Referência	H ₂	1,9 bar	5,0 - 99,999 %	
Arraste	He	1,3 bar	5,0 - 99,999 %	
Flush	He + H ₂	3,5 Kgf/cm ²	2,0 % de H ₂ 5,0 em He 4,6	100 - 110 mL/min

Para a realização das análises de $\delta^2\text{H}$ em águas são empregados os seguintes passos:

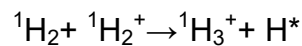
- 1) Em um tubo *vial* de 10 mL é adicionado, com o auxílio de uma pipeta automática, um volume de 200 μL de amostra que será analisada. Após, é necessário colocar dentro do tubo, em contato com a amostra, o catalisador de platina, isto é feito para evitar a formação de H₂S e para remover as moléculas de água adsorvidas no carbono orgânico dissolvido (DOC). Em seguida, fecha-se o tubo com a tampa contendo um septo de silicone. Essa tarefa é realizada em todas as amostras e padrões a serem analisados.
- 2) Após, as amostras e os padrões são organizados no amostrador (*autosampler tray*). O amostrador possui 96 posições que poderão ser ocupadas. Para se obter maior precisão nas medidas é necessário ter o controle da temperatura do amostrador mantendo-o a $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ (controle automático de temperatura). A temperatura da sala, onde se encontra o equipamento, deve estar a 20°C .
- 3) Após a organização dos tubos é necessário realizar o procedimento de *flush*. Esse procedimento é realizado com o objetivo de substituir o ar atmosférico de dentro dos tubos que contém as amostras pela mistura de gás especial H₂/He (2 % H₂ 5,0 em He 4,6). Essa etapa é realizada em um fluxo de gás entre 100 e 110 mL/min durante 5 minutos, por tubo.
- 4) Após a realização do *flush*, é necessário fechar o gás de *flush* e esperar 40 minutos para que a reação de equilíbrio ocorra.
- 5) Em seguida, a sequência automática de análises no espectrômetro é realizada. Os resultados gerados são armazenados no sistema de registro. Por fim, os dados são avaliados através de tratamentos estatísticos (médias

e desvio padrão), e são corrigidos por meio de curvas de calibração que são construídas a partir de padrões analíticos analisados junto com as amostras.

Com o *GasBench II* amostras de água com quantidades maiores do que 200 µL podem ser analisadas rotineiramente com precisão e exatidão < 1 %.

Análises isotópicas do gás H₂ por espectrometria de massas está baseada na medida de corrente dos íons de massas 2 e 3, simultaneamente. A corrente de íon de massa 2 está relacionada com a espécie ¹H₂⁺, enquanto que a corrente de íons de massa 3 está relacionada com as espécies ¹H²H⁺ e ¹H₃⁺ (Gat, 2010).

O íon ¹H₃⁺ é também produzido na fonte através de colisões entre ¹H₂ e o íon ¹H₂⁺ conforme reação abaixo:



A produção do íon ¹H₃⁺ é uma consequência da utilização de H₂ (como gás de referência) para a realização dessas medidas. Nesse caso, a diferenciação entre os íons ¹H₃⁺ e ¹H²H⁺, ambos de massa 3, não é alcançada, transformando o íon ¹H₃⁺ em uma interferência isobárica, requerendo correção uma vez que o sinal da massa 3 m/z pode estar enriquecido em até 30 % (30 ppm/mV) de ¹H₃⁺ produzido na fonte.

Em medições de razões isotópicas convencionais, tanto a amostra quanto o gás de referência entram na fonte de íons como H₂. As pressões da fonte de íons são tipicamente 10⁻⁶ mbar ou menor durante estas medições, e o H₂ é a única espécie neutra presente em quantidades significativas. Sob estas condições, as colisões entre ¹H₂ e o íon ¹H₂⁺ é a principal fonte de produção do íon ¹H₃⁺. Sendo assim, a concentração de ¹H₃⁺ é proporcional ao produto das concentrações entre ¹H₂⁺ e ¹H₂, conforme equação abaixo (Sessions *et al.*, 2001):

$$\begin{aligned} [{}^1\text{H}_3^+] &\propto [{}^1\text{H}_2^+][{}^1\text{H}_2] \\ [{}^1\text{H}_3^+] &= K [{}^1\text{H}_2^+][{}^1\text{H}_2] \end{aligned}$$

A constante de proporcionalidade (K) é normalmente conhecida como ³H Fator (Sessions *et al.*, 2001). O K é determinado através das medidas da razão dos íons de (massa 3)/(massa 2), do gás de referência, em uma determinada faixa de pressão. Após a realização dessas medidas, nas diferentes pressões,

e como o número de íons $^1\text{H}_3^+$ e $^1\text{H}_2^+$ são proporcionais a pressão de H_2 dentro da fonte de íons, pode-se calcular o ^3H Factor. Uma vez calculado o valor é inserido no método de análise e os resultados são corrigidos automaticamente pelo software.

A Figura 11 apresenta uma curva calibração construída no LGI a partir da análise de uma batelada contendo três padrões de trabalho (SP1, SP2 e SP3 cedidos pela Universidade de São Paulo - USP). Os respectivos valores de $\delta^2\text{H}$ desses padrões são: 2,20 ‰, -26,7 ‰ e -70,4 ‰ (VSMOW).

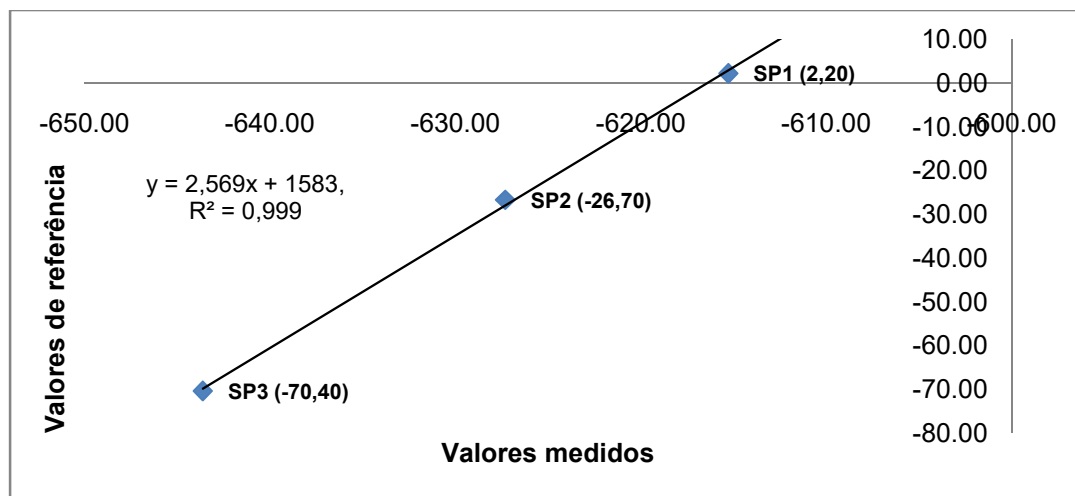


Figura 11: Curva de calibração para análises de $\delta^2\text{H}$ em águas – LGI.

A correção dos valores de $\delta^2\text{H}$ das amostras é realizada de forma idêntica às correções realizadas para análises de $\delta^{18}\text{O}$. Para tanto, utiliza-se a equação de reta originada a partir da construção da curva de calibração. Segundo a equação e o gráfico realizado, no eixo X estão os valores de $\delta^2\text{H}$ dos padrões medidos no IRMS, no eixo Y estão os valores de $\delta^2\text{H}$ de referência. Através da interpolação entre os valores medidos dos padrões em X e os valores de referência dos respectivos padrões em Y é traçada uma reta. A partir dos cálculos de regressão linear calcula-se a equação da reta construída onde, através dessa, os valores de $\delta^2\text{H}$ das amostras são corrigidos. De acordo com Gat (2010) a incerteza das medidas deve ser $\pm 1,0\text{‰}$ para análises de $\delta^2\text{H}$.

1.7 CONCLUSÃO INTEGRADORA DOS ARTIGOS SUBMETIDOS

O objeto de investigação da presente tese buscou potencializar o aprendizado sobre os isótopos ambientais de Pb, O e H. Além disso, por meio da aplicação desses isótopos em águas subterrâneas e superficiais, do entorno de uma usina termelétrica, em uma área de mineração de carvão, e expostas à diferentes atividades antropogênicas, buscou responder as seguintes questões: Apesar da ação antrópica de mineração e de combustão de carvão associados aos valores de *background* natural, é possível identificar fontes ou potenciais fontes de contaminação nas águas subterrâneas e superficiais originadas a partir de outras atividades antrópicas na região? Quais informações relevantes podem ser aportadas, a partir do uso dos isótopos ambientais, as quais possam contribuir para um programa de monitoramento ambiental desenvolvido na área?

Os três artigos que compõem o corpo principal representam a proposta inicial. Para tanto, o primeiro artigo descreve a implementação e validação das metodologias de análises isotópicas de O e H em águas, no segundo artigo enfatiza o uso dos isótopos O e H nas águas subterrâneas e superficiais, e o terceiro artigo destaca o uso dos isótopos de Pb na área estudada. Assim uma análise integradora destes trabalhos se faz necessária de modo a evidenciar a interrelação entre eles, buscando, através disso, resultados que permitam uma melhor compreensão da área estudada.

O artigo intitulado “*STABLE ISOTOPES OF OXYGEN AND HYDROGEN IN WATER: ANALYTICAL METHOD VALIDATION AND THE DETERMINATION OF $\delta^{18}\text{O}$ AND $\delta^2\text{H}$ ON A REFERENCE SAMPLE*” descreve a implementação e validação das metodologias de análises dos isótopos de O e H em águas. A obtenção de resultados analíticos confiáveis e de qualidade impõe diferentes desafios aos laboratórios de análises. Assim, os estudos de validação de métodos contribuem para a identificação de efeitos que afetam a precisão dos métodos, sendo estes removidos e/ou modificados com vistas à produção de resultados, precisos e exatos (repetíveis e reproduzíveis).

Ainda, o controle sistemático dos parâmetros analíticos como a estabilidade e linearidade do equipamento, determinação do ^3H Factor para análises de hidrogênio, monitoramento dos sinais de massas interferentes,

monitoramento do *background* dos sinais de massas de interesse, controle de vácuo, controle das diferentes temperaturas (coluna de extração, *autosampler tray* e ambiente), aliados ao uso de padrões analíticos calibrados corretamente e dados brutos normalizados para escala VSMOW, contribuem para a obtenção da qualidade dos dados.

A aplicação do estudo de validação contribuiu para a definição da temperatura ambiente ótima de 20°C para a realização das análises isotópicas de oxigênio e de hidrogênio em águas, pelo método de equilíbrio. Em outras condições as análises realizadas a 18°C e a 22°C sofreram influência da temperatura ambiente, apresentando resultados ou menos precisos, ou menos exatos (valor médio), quando comparados com os resultados das análises em outro laboratório.

No artigo intitulado “*Environmental isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) and the spatio-temporal variation of Fe, Mn and P in surface and groundwaters in a coal extraction area and thermoelectric power plant, Candiota, South Brazil*”, o uso dos isótopos estáveis de O e de H nas águas subterrâneas e superficiais estudadas, em conjunto com uma avaliação espaço-temporal das concentrações de Mn, Fe e P, contribuiu para uma melhor compreensão da área, sobretudo, a respeito do movimento das águas no ciclo hidrológico da região e identificação de áreas mais afetadas pela contaminação desses elementos.

A partir disso, a origem meteórica das águas, a variação sazonal aliada às fontes de precipitação, a verificação de interações entre águas subterrâneas e superficiais, sugerindo diferentes fluxos das águas subterrâneas, bem como, processos de evaporação por meio da análise dos valores de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ e *d-excess*, puderam ser identificados.

Ainda, a avaliação espaço-temporal das concentrações de Mn, Fe e P possibilitou a verificação das áreas mais afetadas pela contaminação desses elementos, nas águas subterrâneas e superficiais. As contaminações nas áreas mais afetadas por Mn foram associadas à origem antropogênica relacionadas às atividades da usina, sobretudo, pelo manuseio do carvão e as atividades de mineração do carvão; as contaminações por Fe foram associadas à fontes geogênicas (carvão) e antropogênicas; as contaminações por P foram relacionadas ao esgoto doméstico e com o despejo de efluentes industriais.

Ainda, a aplicação dos isótopos de O e H contribuiu para entender as altas concentrações de Mn nas águas de um poço de água subterrânea em função do fracionamento isotópico observado. Além disso, através da indicação de diferentes fluxos, possibilitou a verificação da variação crescente de concentração de Mn a partir de pontos mais altos de nível piezométricos até pontos mais baixos, com inserções de Mn antropogênico ao longo do fluxo. Ainda, por meio da aplicação dos isótopos foi possível verificar os diferentes valores de *d-excess* das águas superficiais influenciadas pela existência de uma barragem.

No artigo intitulado "*Pb isotopes in groundwaters and surface waters in an area of coal extraction and thermoelectric power plant in Candiota, South of Brazil*", isótopos de Pb foram aplicados com o objetivo de se identificar fontes geogênicas e antropogênicas de Pb, considerando o caráter multi-uso da bacia hidrográfica de Candiota.

A avaliação dos diagramas de três isótopos para as razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ mostraram que, sob o ponto de vista do *background* da região (geogênico), as águas subterrâneas são mais influenciadas pelos arenitos como fonte de Pb. Contudo, um grupo de águas subterrâneas apresentou resultados similares aos das amostras de águas superficiais, mais influenciadas pelo carvão como fonte de Pb. Essa característica indica entradas antropogênicas de Pb nesses poços devido as atividades da usina termelétrica de estoque e manipulação do carvão e dos resíduos oriundos da combustão contendo cinzas.

Ainda, as amostras de sedimentos apresentaram certa variabilidade demonstrando que para determinados pontos são mais influenciados pelos arenitos, um grupo intermediário, influenciado por uma mistura de duas fontes, arenitos e carvão e um terceiro grupo apresentou maior influência do carvão como fonte de Pb geogênico.

Os resultados isotópicos das amostras de mármore, apesar de apresentarem significativa variabilidade, demonstraram influenciar a composição isotópica das águas subterrâneas e superficiais. No entanto, essa influência é antropogênica, uma vez que, os mármore são mobilizados da área de extração para diferentes usos, estando expostos, em determinadas áreas, de forma não natural.

Ainda, os resultados mostraram que a composição isotópica das águas subterrâneas é influenciada pelo uso de pesticidas na região. Além disso, os poços 20, 16 e 17 apresentaram assinaturas isotópicas distintas se comparadas com as demais amostras de águas subterrâneas e amostras de matriz geogênicas. A avaliação da área de localização dos poços, área da antiga usina termelétrica e próxima à área urbana, em conjunto com os dados das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mostraram que essas amostras são influenciadas por entradas antropogênicas de Pb, tais como, combustíveis e esgoto doméstico.

Por fim, o estudo mostrou que apesar do *background* da região, das atividades de mineração de carvão e de produção de energia elétrica, por usinas termelétricas, outras fontes de Pb antropogênicos puderam ser identificadas.

As informações obtidas nessa tese são relevantes para programas de monitoramento, uma vez que, a mudança ambiental refere-se aos efeitos coletivos e cumulativos da ação humana. Assim, os efeitos antropogênicos devem ser detectados considerando a variabilidade natural. Dessa forma, é possível determinar condições de fundo de longo prazo e as variações naturais dessas condições.

1.8 REFERÊNCIAS

- Ahlberg, G.; Wedel P.O. 2006. Leaching of metals from sewage sludge during one year and their relationship to particle size. *Envir. Pollut.*,144, 545–53. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.022>
- Allègre, C. J. 2008. *Isotope Geology*. CAMBRIDGE, 512p.
- Andrei, F.; Barbieri, M.; Sappa, G. 2021. Application of H-2 and 18-O isotopes for tracing Municipal Solid Waste Landfill Contamination of Groundwater: Two Italian Case Histories. *Water*, 13, 8, 1065.
- Becker, J.S. 2007. *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Research Center Jülich, Germany, 483p.
- Cagliari, A.; Vargas, N. S.; Rodrigues, L. M. 2015. Corrosiveness of Brazilian Candiota Coal. *REVISTAMATÉRIA*, 20(4), 832-839.
- Cheng, H.; Hu, Y. 2010. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. *Environmental Pollution*, 158, 1134-1146.
- Chow, T. J.; Johnstone, M. S. 1965. Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles Basin, California. *Science* 147, 502-503.

- Clark, I.; Fritz, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. New York, CRC Press. 328p.
- Craig, H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1803.
- Dansgaard, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus XVI*, 4, 436-468.
- Deutsch, W. J. 1997. *GROUNDWATER GEOCHEMISTRY Fundamentals and Applications to Contamination*. New York. Lewis Publishers, 221p.
- Dickin, A. P. 2005. *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge University Press, 492p.
- Faure, G.; Mensing, T. M. 2005. *ISOTOPES PRINCIPLES AND APPLICATIONS*. 3 Ed. JOHN WILEY & SONS, INC. 897p.
- Gat, J.R. 2010. *Isotope Hydrology: A Study of the Water Cycle*. Imperial College Press -ICP, 175p.
- Gat, J. R. 1971. Comments on the Stable Isotope Method in Regional Groundwater Investigations. *Water Resources Research*, 7:980-993.
- Gioia, S. M. C. L.; Pimentel, M. M.; Tessler, M.; Dantas, E. L.; Campos, J. E. G.; Guimarães, E. M.; Maruoka, M. T. S.; Nascimento, E. L. C. 2006. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília-central Brazil. *Science of the Total Environment*, 356, 125-142.
- Gioia, S.; Ruiz, R. I.; Babinski, M.; Pimentel, M. M.; 2005. Determination of lead isotopic compositions in fuels by thermal ionisation mass spectrometry (TIMS). In: XIV Semana da Geoquímica/VIII Congresso dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro, Portugal, p. 737-740.
- Grezzi, G.; Ayuso, R. A.; De Vivo, B.; Lima, A.; Albanese, S. 2011. Lead isotopes in soil and groundwaters as tracers of the impact of human activities on the surface environment: The Domizio-Flegreo Littoral (Italy) case study. *Journal of Geochemical Exploration*, 109, 51-58.
- Groot, P. A. 2009. *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques Volume 2*. Elsevier Science, 1399p.
- Guan, R.; Wang, T.; Dong, X.; Du, K.; Li, J.; Zhao, F.; Xu, J.; Li, B.; Zheng, G.; Shen, X.; Cao, B.; Wang, J.; Aschner, M.; Liu, M.; Chen, R. 2022. Effects of co-exposure to lead and manganese on learning and memory deficits. *J. Envir. Sci.*, 121, 65-76. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.09.012>.
- He, B.; Zhao, X.; Li, P.; Liang, J.; Fan, Q.; Ma, X.; Zheng, G.; Qiu, J. 2019. Lead isotopic fingerprinting as a tracer to identify the pollution source of heavy metals in the southeastern zone of Baiyin, China. *Science of The Total Environment*, 660, 348-357.
- Henry, C.; Allen, D. M.; Kirste, D. 2022. Characterizing Recharge in Southern Mali Using a Combination of Modeling and Stable Isotopes. *Frontiers in Water*, 4, 778957.
- Hilkert A.W., Avac H. 2004. Finnigan Gas Bench II: 18O-Equilibration on Water, Fruit Juice, and Wine. Application Note: 30048. Thermo Electron Corporation, Bremen, Germany.
- Hoefs, J. 2015. *Stable Isotope Geochemistry*. 7Ed. Springer, 385p.

- Horst, A.; Mahlkecht, J.; Lopez-Zavala, M. A.; Mayer, B. 2011. The origin of salinity and sulphate contamination of groundwater in the Colima State, México, constrained by stable isotopes. *Environmental Earth Sciences*, 64, 7, 1931-1941.
- Karlovic, I.; Markovic, T.; Vujnovic, T. 2022. Groundwater Recharge Assessment Using Multi Component Analysis: Case Study at the NW Edge of the Varazdin Alluvial Aquifer, Croatia. *WATER*, 14, 1, 42.
- Kendall, C.; McDonnell, J. J. 2006. *Isotope in Catchment Hydrology*. Elsevier Science, Amsterdam, 849p.
- Komárek, M.; Ettler, V.; Chrástný, V.; Mihaljevic, M. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, 34, 562-577.
- Maravelias, C.; Hatzakis, A.; Katsouyanni, K.; Trichopoulos, D.; Koutselinis, A.; Ewers, U.; Brockhaus, A. 1989. Exposure to Pb and Cd of children living near a Pb smelter at Lavrion, Greece. *Science of the Total Environment*, 84, 61–70.
- Marcantonio, F.; Flowers, G. C.; Templin, N. 2000. Lead contamination in a wetland watershed: isotopes as fingerprints of pollution. *Environmental Geology*, 39, 1070-1076.
- Martinelli, L. A.; Ometto, J. P. H. B.; Ferraz, E. S.; Victoria, R. L.; Camargo, P. B.; Moreira, M. Z. 2009. *Desvendando Questões Ambientais com Isótopos Estáveis*. São Paulo: Oficina de textos, 144p.
- McKinney, C.R.; McCrea, J.M.; Epstein, S.; Allen, H.A.; Urey, H.C. 1950. Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Review of Scientific Instruments* 21, 724-730.
- Mcnaught A.D., Wilkinson A. 1997. *International Union of Pure and Applied Chemistry –IUPAC - Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Science, Oxford, 2nd ed.
- Meija, J.; Coplen, T.B.; Berglund, M.; Brand, W.A.; Bièvre, P.D.; Gröning, M.; Holden, N.E.; Irrgeher, J.; Loss, R.D.; Walczyk, T.; Prohaska, T. 2015. Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) *Pure and Applied Chemistry*, 88(3), 293- 306 IUPAC Technical Report.
- Migliavacca, D.; Teixeira, E. C.; Pires, M.; Fachel, J. 2004. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. *Atmospheric Environment*, 38(11),1641-1656.
- Mirlean, N.; Robinson, D.; Kawashita, K.; Vignol, M. L.; Conceição, R.; Chemale, F. J. 2005. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. *Atmospheric Environment*, 39, 6204-6212.
- Negrel, P.; Ollivier, P.; Flehoc, C.; Hube, D. 2017. An innovative application of stable isotopes ($\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$) for tracing pollutant plumes in groundwater. *Science of Total Environment*, 578, 495-501.
- Organização Mundial da Saúde (OMS) – Programa Internacional de Segurança Química. https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/lead/en/.
- Rao, W. B.; Zhang, W. B.; Young, B.; Tan, H. B.; Meredith, K, T.; Jin, K.; Zheng, F. W.; Wang, S. 2018. Identifying, the source of atmospheric moisture over arid

deserts using stable isotopes (H-2 and 18-O) in precipitation. *Hydrological Processes*, 32, 3, 436-449.

Rieuwerts, J.S.; Farago, M.; Cikrt, M.; Bencko, V. 1999. Heavy metal concentrations in and round households near a secondary lead smelter. *Environmental Monitoring and Assessment*, 58, 317–35.

Sakellari, A.; Karavoltsos, S.; Kalogeropoulos, N.; Theodorou, D.; Dedoussis, G.; Chrysohoou, C.; Dassenakis, M.; Scoullou, M. 2016. *National Library of Medicine*, 568, 263-270. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.018.

Santarosa, L.V.; Gastmans, D.; Sánchez-Murilo, R.; Santos, V.; Batista, L.V.; Betancur, S.B. 2021. Stable isotopes reveal groundwater to river connectivity in a mesoscale subtropical watershed. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 57, 236-253.

Sharp, Z. 2007. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Prentice Hall, 359p.

Sharp Z. 2017. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*, 2Ed, 385p.

Silveira, C. S.; Junior, G. C. S. 2002. O Uso de Isótopos Ambientais em Estudos Hidrológicos no Brasil: Uma Resenha Crítica. *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ*, 25, 25-43.

Souto-Oliveira, C. E.; Babinski, M.; Araújo, D. F.; Andrade, M. F. 2018. Multi-isotopic fingerprints (Pb, Zn, Cu) applied for urban aerosol source apportionment and discriminations. *Science of the Total Environment*, 626, 1350-1366.

Strek, C.D.; Teixeira, E.C.; Ortiz, L.S.; Sanchez, J.D. 2004. Estudo da contaminação aquática e estimativa de fluxos de elementos metálicos na região de Candiota/RS. *Estudos Ambientais em Candiota: carvão e seus impactos*. Porto Alegre, FEPAM/FINEP/PDACT/CIAMB/ FAPERGS, Cadernos de planejamento e gestão ambiental, nº 02, 113-125.

Thermo Fisher Scientific. 2011. DELTA V Advantage Operating Manual. P/N 1174000, Revision B.

Thermo Fisher Scientific. 2015. DELTA V Advantage Manual de Operação. Revisão A – 1385120. 320p.

Valiente, N.; Dountcheva, I.; Sanz, D.; Gomez-Alday, J. J. 2022. Using Stable Isotopes to Assess Groundwater Recharge and Solute Transport in a Density-Driven Flow-Dominated Lake-Aquifer, System. *Water*, 14, 10, 1628.

Vargas, T. 2016. Aplicação da geoquímica multielementar e isotópica para a gestão de bacias de captação utilizadas no abastecimento público do município de Caxias do Sul, RS. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 105p.

Vecchia, A. M. D.; Rodrigues, P. C. H.; Ladeira, A. C. Q. 2017a. Investigações isotópicas de Pb no diagnóstico referente à qualidade dos sedimentos circunvizinhos a região mineradora de urânio do Planalto de Poços de Caldas. *Geonomos*, 25(1), 14-23.

Vecchia, A. M. D.; Rodrigues, P. C. H.; Rios, F. J.; Ladeira, A. C. Q. 2017b. Investigations into Pb isótopo signatures in groundwater and sediments in a uranium-mineralized área. *Brazilian Journal of Geology*. 47(1), 147-158.

Wang, C.; Wang, J.; Yang, Z.; Mao, C.; Ji, J. 2013. Characteristics of lead geochemistry and the mobility of Pb isotopes in the system of pedogenic rock-pedosphere-irrigated riverwater-cereal-atmosphere from the Yangtze River delta region, China. *Chemosphere*, 93, 1927-1935.

Wang, Y.; Cui, B. L.; Li, D. S.; Wang, X. Y.; Yu, W. X.; Zong, H. H. 2022. Stable Isotopes Reveal Water Vapor Sources of Precipitation over the Jiaolai Plain, Shandong Peninsula, China. *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 58, 2, 227-241.

Wani, A. L.; Ara, A.; Usmani, J. A. 2015. Lead toxicity: a review. *Interdisciplinary Toxicology*, 8(2), 55-64.

White, W.M. 2015. *Isotope Geochemistry*. Wiley Works, 54p.

Zhu, B.Q., Chen, Y.W., Peng, J.H., 2001. Lead isotope geochemistry of urban environment in the Pearl River Delta. *Applied Geochemistry* 16, 409–417.

CAPÍTULO 2
ARTIGOS SUBMETIDOS

Submission Confirmation

🖨️ Print

Thank you for your submission

Submitted to

Química Nova

Manuscript ID

QN-2022-0240

Title

STABLE ISOTOPES OF OXYGEN AND HYDROGEN IN WATER: ANALYTICAL METHOD VALIDATION AND THE DETERMINATION OF $\delta^{18}\text{O}$ AND $\delta^2\text{H}$ ON A REFERENCE SAMPLE

Authors

Martins, André

Koester, Edinei

Rosalino, Leandro Rufino

Bernardo, Ronaldo

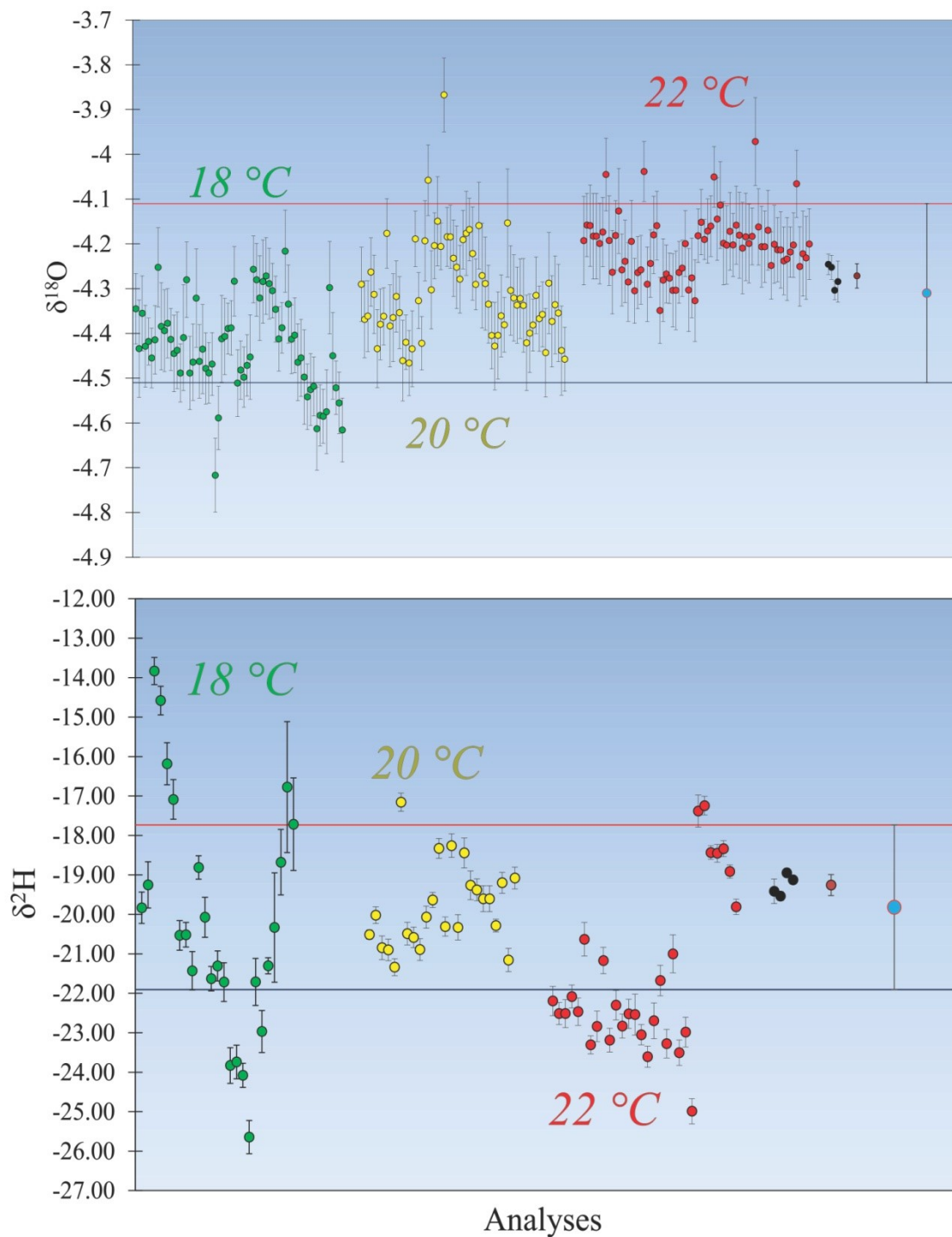
Leitzke, Felipe Padilha

Date Submitted

22-Aug-2022

Author Dashboard

Graphical Abstract



The graphical abstract shows the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ data acquired on a reference water sample at different ambient temperature conditions, using the equilibrium method. At 20° C, analyzes performed at the LGI reference sample presented satisfactory repeatability and reproducibility

**STABLE ISOTOPES OF OXYGEN AND HYDROGEN IN WATER:
ANALYTICAL METHOD VALIDATION AND THE DETERMINATION OF
 $\delta^{18}\text{O}$ AND $\delta^2\text{H}$ ON A REFERENCE SAMPLE**

André Abreu Martins^{a,f,*}, Edinei Koester^b, Leandro Rufino Rosalino^c,

Ronaldo Bernardo^d, Felipe Padilha Leitzke^{e,f}

^a Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Bento Gonçalves Avenue, 9500, zip code 91500-000, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.

^b Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Bento Gonçalves Avenue, 9500, zip code 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.

^c SENS-Representações Comerciais Ltda, Rua Dr. Abelardo V. Cesar, 555, CEP 04635-080, São Paulo; SP, Brazil

^d Centro Polar Climático, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Bento Gonçalves Avenue, 9500, zip code 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.

^e Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Gomes Carneiro St. 02, zip code 96010-610, Pelotas, RS, Brazil.

^f Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq), Bento Gonçalves Avenue, 9500, zip code 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.

Manuscrito com material suplementar

Manuscrito sem material suplementar

*e-mail: andre.martins@ufrgs.br

STABLE ISOTOPES OF OXYGEN AND HYDROGEN IN WATER: ANALYTICAL METHOD VALIDATION AND THE DETERMINATION OF $\delta^{18}\text{O}$ AND $\delta^2\text{H}$ ON A REFERENCE SAMPLE

Validation studies contribute to the identification of variables that can affect the accuracy and precision of analytical methods. This study describes the analysis of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in water samples by the equilibrium method at the Isotope Geology Laboratory (LGI), Center for studies in Petrology and Geochemistry (CPGq) of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS). For that, six batches of analyzes were carried out under different ambient temperature conditions. For the reproducibility tests, four aliquots of the reference material were analyzed at the Polar Climate Center (CPC). Results showed that ambient temperature did not significantly affect the accuracy of the oxygen analysis. However, the mean result at 20 °C showed greater accuracy and acceptable precision. Hydrogen analyzes at a room temperature of 18 °C showed an external standard deviation and an internal precision exceeding the recommended, while at 20 and 22°C the results were statistically acceptable, being the first more accurate. From that, it is possible to conclude that the analyzes of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in water at the LGI, employing the equilibrium method at an ambient temperature of 20°C, showed satisfactory repeatability and reproducibility, being a precise and accurate analytical technique.

Keywords: stable isotopes, H and O, method validation, water

INTRODUCTION

There are three stable isotopes of oxygen and two stable isotopes of hydrogen in nature, ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^1H , and ^2H , respectively, so that there will be nine possible combinations for the formation of water molecules, called isotopologues^[1]. The mass variation of the isotopologues will be from 18 amu for $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ to 22 amu for $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ ^[2]. The water species that are relevant to O and H stable isotope studies are: $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ and $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ (Table 1). The double or triple labeled water species ($^2\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$, $^2\text{H}_2^{17}\text{O}$ and $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$) are not relevant due to their low abundance in nature (Table 1).

Stable isotopes of oxygen (O) and hydrogen (H) in water are important tools with different applications in Earth Sciences. The isotope composition of water does not change as a result of rock/water interactions at low temperatures^[3]. On the other hand, the water isotope composition is affected by the natural hydrological cycle, climatological parameters such as precipitation and temperature, and geological parameters such as altitude, latitude and continentality^[4]. In environmental studies, these isotopes can help to understand the origin and movement of water throughout the hydrological cycle, sources of precipitation, aquifer recharge, seasonal variations in hydrological processes, contaminant tracking, and associated hydroclimatic processes^[2-8]. In addition, the isotope composition of a sample can be altered by different physical, chemical and/or biological phenomena, since lighter isotopes are more susceptible to certain physical variations and chemically react more easily, causing compositional variation^[9].

The application of O and H isotope data in water is also used as markers of geographic origin since, in general, groundwater has an isotope composition similar to the annual average precipitation of a given area, which, in turn, depends on geographic factors such as altitude, latitude, distance from the oceans or continentality^[10]. This has recently become important also in forensic studies, because the application of O and H isotopes can also be used as markers of geographic origin for unknown human samples (e.g., bones, teeth, hair and nails); residence patterns of unidentified humans, or to determine the origin and provenance of food^[11-13].

Isotope analyzes are possible using different mass spectrometry techniques. Thus, due to the importance that the use of these isotopes assume in scientific research, it is

important for laboratories to guarantee the quality of the data acquired and the understanding of the different stages of this process^[14-18]. Therefore, the objective of this study is to describe the analytical methods applied to acquiring O and H isotope data in water samples at the Isotope Geology Laboratory (LGI), Center for studies in Petrology and Geochemistry (CPGq) of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS). In addition, we describe the method validation of these analyses, as well as the definition of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values on a reference sample, used as one of the quality controls of the method.

Table 1. Isotope species of waters and their relative abundances (adapted from ^[19]).

Water Isotopologs	Relative Abundance (%)
$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$	99.73098
$^1\text{H}_2^{18}\text{O}$	0.199978
$^1\text{H}_2^{17}\text{O}$	0.037888
$^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$	0.03146
$^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$	0.0000006
$^1\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$	0.0000001
$^2\text{H}_2^{16}\text{O}$	0.00000002
$^2\text{H}_2^{17}\text{O}$	0.00000000001
$^2\text{H}_2^{18}\text{O}$	0.00000000005

MATERIALS AND METHODS

Stable isotopes of O and H in water and the Delta notation

The ratio between the amount of the rare isotope and the amount of the most abundant isotope in a given water sample is defined as the isotopic composition (R). For oxygen and hydrogen, R is given by $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^2\text{H}/^1\text{H}$ (or D/H), respectively.

Thus, in a substrate-product reaction, $R_{\text{substrate}}$ and R_{products} are, respectively, the isotope ratios of the substrate and the product. Because the isotopes have slightly different reaction rates, due to their mass differences, at the end of the reaction, $R_{\text{substrate}}$ tends to be different from the value of R_{products} . From this, it is possible to define the Fractionation factor (α):

$$\alpha = (R_{\text{substrate}} / R_{\text{products}})$$

The interpretation of the isotope composition of a given sample is represented by its deviation from the R ratio of a standard^[31]. The use of standard reference materials, in the analytical context, allows minimizing systematic errors during the analysis. From this the δ (Delta) notation is given by^[32]:

$$\delta = ((R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}) \times 1000$$

where R is the isotope ratio between the heavy (rare) isotope and the light (most abundant) isotope of the sample and/or standard. For oxygen and hydrogen, delta is represented by $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$, respectively. Numerical values of δ are reported in per thousand (‰). Positive delta values mean that the isotope ratio between the heavy isotope and the light isotope of the sample is greater than the isotope ratio between the heavy isotope and the light isotope of the standard reference material. Likewise, negative delta values mean that the isotope ratio between the heavy isotope and the light isotope of the sample is less than the isotope ratio between the heavy isotope and the light isotope of the standard reference material^[2,19].

Isotope ratio mass spectrometry - IRMS

Mass spectrometry is an important analytical technique used for the determination of element concentration, especially in the trace (ppm) and ultra-trace (ppb) range, isotope ratio measurements, and structural analysis of organic and bioorganic compounds. This analytical technique exhibits low detection limits and results with high precision and reproducibility^[22].

A spectrometer separates charged atoms and molecules based on their masses and their movements in magnetic and/or electric fields^[20]. Generally, a mass spectrometer can be separated into five fundamental parts: an input system; an ion source; the mass analyzer; the ion detector; and a registry system.

In an IRMS applied to O and H isotope measurements, the input system can be continuous or dual flow. In the continuous flow system, a carrier gas (He - ultrapure) is employed, which will lead, to the ion source, the CO_2 or H_2 that has reached isotope equilibrium with the sample or standard reference material. The dual input system allows the isotope composition of two gases - the reference and the sample - to be measured progressively, providing more accurate results^[21].

From the inlet system, the gas, after equilibrated, or the reference standard gas is introduced directly into the electron ionization source. The ion source is applied for the

formation of gas ions or volatile samples that readily form gases before or during the introduction into the mass spectrometer^[22]. Electrons are emitted from a heated rhenium (Re) or tungsten (W) filament (cathode), with temperatures ranging between 1500 – 2000 K. The emitted electrons are accelerated towards the anode, which is in opposite position to the cathode, forming an electron beam. The atoms or gas molecules, as they pass through the ion source, are ionized and fragmented by collisions with electrons.

After ionization, the gas is focused into a beam and accelerated through the flight tube (analyzer). Afterwards, the beam is exposed to a magnetic field of specific intensity, according to the masses to be analyzed, where the ions will undergo a deviation according to their mass/charge ratio. Lighter ions are deflected more strongly than heavier ions of the same charge^[23]. After separation, ions corresponding to different masses are conducted to collectors (Faraday cups) where they will be detected. The intensity of each detected beam, in the different Faraday cups, is proportional to the concentration of each isotope in the sample or in the reference gas. Due to the low signal intensity generated and the difference in concentration of each isotope in a sample, these different signals are amplified with different steps of signal enhancement. In summary, the electric current that comes from each collector is amplified differently and transformed into voltage in the amplifier, after which this analog signal is transformed into a digital signal, and then passes through the integrator that will integrate the signal in certain variations of time (according to methodology). The signal originated from the integration step is directed to the equipment acquisition software^[22]. Analyzes in the spectrometer are performed in batches. A batch is prepared and all samples from that batch are exposed to the same conditions during all stages of the process, and are analyzed sequentially. Among the samples of a given batch, analytical reference standards must be included, which are necessary for the calibration and subsequent normalization of the results. In addition to the standards, it is suggested to place one reference (control) sample for every six unknown samples.

Measurements of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in water are reported by comparing the obtained data to the VSMOW reference standard which, by definition, has $\delta^{18}\text{O} = 0 \text{ ‰}$ and $\delta^2\text{H} = 0 \text{ ‰}$. Because of the relatively large range of isotope compositions in the hydrological cycle, which often exceeds the linearity, a number of standards were prepared and are reported, such as GISP ($\delta^{18}\text{O} = -24,79 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^2\text{H} = -189,7 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$) and SLAP ($\delta^{18}\text{O} = -55,5 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^2\text{H} = -428,0 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$)^[2].

Furthermore, for operational reasons, different laboratories and/or research centers prepare their own standards calibrating them with the VSMOW standard. An example of this are the ULW working standards ($\delta^{18}\text{O} = -4.33 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^2\text{H} = -25.37 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$), Deplat ($\delta^{18}\text{O} = -12.37 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^2\text{H} = -91.94 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$) and Brasília ($\delta^{18}\text{O} = -3.37 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^2\text{H} = -13.92 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$), which were prepared and calibrated by the Polar Climate Center of the Federal University of Rio Grande do Sul and available for this study.

Analysis of $\delta^{18}\text{O}$ in waters at the LGI

The method applied in this study involves the $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ equilibrium and the equipment used is the Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) – Delta V ADVANTAGE – GasBench II, from Thermo Fisher Scientific ®. Table 2 shows the specifications of purity, working pressure and gas flows used for the $\delta^{18}\text{O}$ analysis in water.

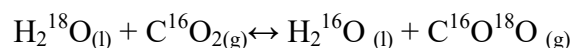
Table 2. Gases used and specifications for analysis of $\delta^{18}\text{O}$ in water.

Type	Gas	Working pressure	Specification	Flow
Reference	CO_2	1.3 bar	4.5 - 99.99%	
Carrier	He	1.7 bar	5.0 - 99.999%	
Flush	He + CO_2	5.0 Kgf/cm^2	0.5% CO_2 4.5 in He 4.6	100-150 mL/min

To carry out the $\delta^{18}\text{O}$ analysis in waters, the following steps are performed:

- 1) Add 500 μL of sample to a 10 mL borosilicate vial tube (Labco®). The tube is then closed with the cap containing a silicone septum. This step is performed on all samples and standards.
- 2) Afterwards, the samples and standards are placed in the autosampler tray. To obtain greater precision, it is necessary to control the temperature of the sampler, keeping it at $25 \text{ °C} \pm 0.1 \text{ °C}$. The fractionation factor α of the equilibrium $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{CO}_2(\text{g})}/^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}$ is 1.0412 at 25 °C ^[24], and the temperature dependence is 0.2 ‰/°C, so the temperature control of 0.1 °C is suitable for more precise measurements. According to the equipment manufacturer, the recommendation is that the room temperature is 5 °C lower than the temperature of the sampler^[25].

- 3) The next step is to flush the system to replace the atmospheric air inside the tubes with a special gas mixture of CO₂/He (0.5 % of CO₂ 4.5 in He 4.6). This step is performed with a gas flow between 100 and 150 mL/min for 5 minutes, per tube.
- 4) Afterwards, it is necessary to wait 18 hours to reach equilibrium. According to^[2] the equilibrium is given according to the following reaction:



- 5) After the equilibration time, the control parameters of the equipment are reviewed, which are given below (Table 3).
- 6) After validating the equipment control parameters, the automatic sequence of analyzes in the spectrometer is performed. The results are stored in the registry system and evaluated through statistical treatments (mean and standard deviation). The raw data are normalized to the VSMOW scale through calibration curves that are constructed from analytical standards analyzed together with the samples.

Table 3. Equipment control parameters evaluated before performing the $\delta^{18}\text{O}$ analysis in water (Temp. = temperature).

Equipment: IRMS Delta V Advantage – GasBench II		
Control	Acceptance Criteria	Corrective Measures
Stability	Difference between the values of 46/44 ratio SD \leq 0.06	Adjust He source and/or flow parameters
Linearity	Ampl. 44 vs $\delta^{18}\text{O}$ (graph: $y=ax+b$; $x \leq 0.066$ ‰/V)	Adjust He source and/or flow parameters
Signal of mass 44	1V - 15V	Check the concentration of the H ₂ reference gas
Background CO ₂ (44)	\leq 20 mV	Search for leaks
Intensity H ₂ O (18)	1000 mV - 5000 mV	Check for humidity traps
Intensity Ar (40)	\leq 50 mV	Search for leaks
Vacuum	1 - 3 x 10 ⁻⁶ mbar	Search for leaks
Temp. Sampler tray	25°C	Correct the temperature
Ambient temp.	20°C	Correct the temperature
Temp. Gasbench column	70°C	Correct the temperature

Analysis of $\delta^2\text{H}$ in waters at LGI

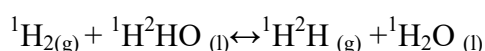
The method applied in this study involves the H₂ – H₂O equilibrium and the equipment used is the Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) – Delta V ADVANTAGE – GasBench II, from Thermo Fisher Scientific ®. Table 4 shows the specifications of purity, working pressure and gas flows used for the $\delta^2\text{H}$ analysis in water.

Table 4. Gases used and specifications for $\delta^2\text{H}$ analysis in water.

Type	Gas	Working pressure	Specification	Flow
Reference	H_2	1.9 bar	5.0 – 99.999%	
Carrier	He	1.3 bar	5.0 – 99.999%	
Flush	He + H_2	3.5 Kgf/cm ²	2% H_2 5.0 in He 4.6	100 - 110 mL/min

To carry out the $\delta^2\text{H}$ analysis in water, the following steps are used:

- 1) Add 200 μL of sample to a 10 ml borosilicate tube (Labco®). Afterwards, the platinum catalyst is added to prevent the formation of H_2S and to remove the water molecules adsorbed on the dissolved organic carbon (DOC). Then, the tube is closed with the cap containing a silicone septum.
- 2) Afterwards, the samples and standards are placed in the autosampler tray. To obtain greater measurement precision, it is necessary to have the temperature control of the sampler fixed at $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$, since the temperature dependence is 6 %/°C for hydrogen analysis^[26].
- 3) The next step is to flush the system. This procedure is carried out by replacing the atmospheric air inside the sample tubes with the special gas mixture H_2/He (2 % H_2 5.0 in He 4.6). This step is performed in a gas flow between 100 and 110 mL/min for 5 minutes, per tube.
- 4) After, it is necessary to wait 40 minutes for reaching equilibrium. The equilibrium reaction occurs according to the equation below^[2]:



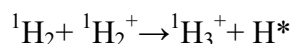
- 5) After the equilibration period, the equipment control parameters are reviewed, given below (Table 5).
- 6) After validating the equipment control parameters, the automatic sequence of analyzes in the spectrometer is performed. The results are stored in the registry system, evaluated through statistical treatments (mean and standard deviation), and normalized through calibration curves using the VSMOW scale.

Table 5. Equipment control parameters evaluated before performing the $\delta^2\text{H}$ analysis in water. (Temp. = temperature).

Equipment: IRMS Delta V Advantage - GasBench2		
Control	Acceptance Criteria	Corrective Measures
Stability	Difference between the values of 3/2 ratio $SD \leq 0.4$	Adjust He source and/or flow parameters
^3H Factor determination	Ampl. 2 vs 3(area)/2(area) (graph: $y=ax+b$; $x=^3\text{H}$ factor)	Adjust He source and/or flow parameters
Linearity	After ^3H Factor determination, SD of analysis ≤ 0.4	Adjust source parameters
Signal of mass 2	1 V - 15V	Check the concentration of the H_2 reference gas
Background H_2 (2)	≤ 150 mV	Search for leaks
Intensity H_2O (18)	1000 mV - ≤ 5000 mV	Check for humidity traps
Intensity Ar (40)	≤ 50 mV	Search for leaks
Vacuum	$1 - 3 \times 10^{-6}$ mbar	Search for leaks
Temp. Sample tray	25°C	Correct the temperature
Ambient temp.	20°C	Correct the temperature
Temp. Gasbench column	70°C	Correct the temperature

Isotope analysis of H_2 by mass spectrometry is based on measuring the current of ions with mass 2 and 3, simultaneously. The mass 2 ion current is related to the $^1\text{H}_2^+$ species, while the mass 3 ion current is related to the $^1\text{H}^2\text{H}^+$ e $^1\text{H}_3^+$ species^[2].

The $^1\text{H}_3^+$ ion is also produced at the source through collisions between $^1\text{H}_2$ and the $^1\text{H}_2^+$ ion according to the reaction below:



The formation of $^1\text{H}_3^+$ is a consequence of the use of H_2 (as reference gas) to carry out these measurements. In this case, the differentiation between the $^1\text{H}_3^+$ e $^1\text{H}^2\text{H}^+$ ions, both of mass 3, is not achieved, transforming the $^1\text{H}_3^+$ ion into an isobaric interference, requiring additional correction, since the signal of mass 3 m/z can be enriched by up to 30 % (30 ppm/mV) of $^1\text{H}_3^+$ produced at source.

In conventional isotope ratio measurements, both the sample and the reference gas enter the ion source as H_2 . Ion source pressures are typically 10^{-6} mbar or less during these measurements, and H_2 is the only neutral species present in significant amounts. Under these conditions, collisions between $^1\text{H}_2$ and the $^1\text{H}_2^+$ ion are the main source of $^1\text{H}_3^+$ ion production. Therefore, the concentration of $^1\text{H}_3^+$ is proportional to the product of the concentrations between $^1\text{H}_2^+$ and $^1\text{H}_2$, according to the equation below^[27]:

$$\begin{aligned} [^1\text{H}_3^+] &\propto [^1\text{H}_2^+][^1\text{H}_2] \\ [^1\text{H}_3^+] &= K [^1\text{H}_2^+][^1\text{H}_2] \end{aligned}$$

The proportionality constant (K) is commonly known as the ^3H Factor^[27]. The K is determined by measuring the ratio of (mass 3)/(mass 2) ions in the reference gas in a given pressure range. After carrying out these measurements, at different pressures, and as the number of $^1\text{H}_3^+$ and $^1\text{H}_2^+$ ions are proportional to the pressure of H_2 inside the ion source, the ^3H Factor can be calculated. In practice, the procedure to calculate the ^3H Factor is the acquisition of the hydrogen reference gas with pulses of different intensities generating the chromatogram shown in Figure 1. From the resulting $^3\text{H}_2/{}^2\text{H}_2$ ratio (mass area 3 / mass area 2) for each pulse versus the $^2\text{H}_2^+$ signal intensity (mV), a linear regression can be performed (Fig. 2), and the slope of the line is the ^3H Factor.

Thermo Scientific ® isotope ratio mass spectrometers such as the Delta V Advantage generally operate with a ^3H Factor < 10 ppm/mV^[25]. To reach this value it is necessary to follow some procedures:

- 1) Keep the extraction lens at extraction voltage values greater than 90%. This reduces the residence time of hydrogen ions inside the ionization chamber, repelling them before interacting with other neutral elements^[25];
- 2) Adjust the ionization energy (electron energy), since values greater than 100 eV can generate double charged He ions (He^{2+}). As these ions have a mass difference ($\Delta m = 0.5\%$) in relation to $^2\text{H}_2^+$, this can lead to distortion of the hydrogen peak plateau^[25].

From the evaluation of the $^3\text{H}_2/{}^2\text{H}_2$ versus mass 2 signal amplitude (Figure 2), coupled to the data in Table 6, it is possible to observe the increase in the precision of the analysis after using the ^3H Factor. The black line in Figure 2 is a linear regression through the $^3\text{H}_2/{}^2\text{H}_2$ data of the reference gas acquired at different pressures, used for calculating the ^3H Factor. In Table 6, the $R^3\text{H}_2/{}^2\text{H}_2$ values corrected for isobaric interferences ($^1\text{H}_3^+$) are shown, which represent more precise $\delta^2\text{H}$ ($d^2\text{H}/{}^1\text{H}$) values. The red line in Figure 2 shows the same data points, but after applying the ^3H Factor.

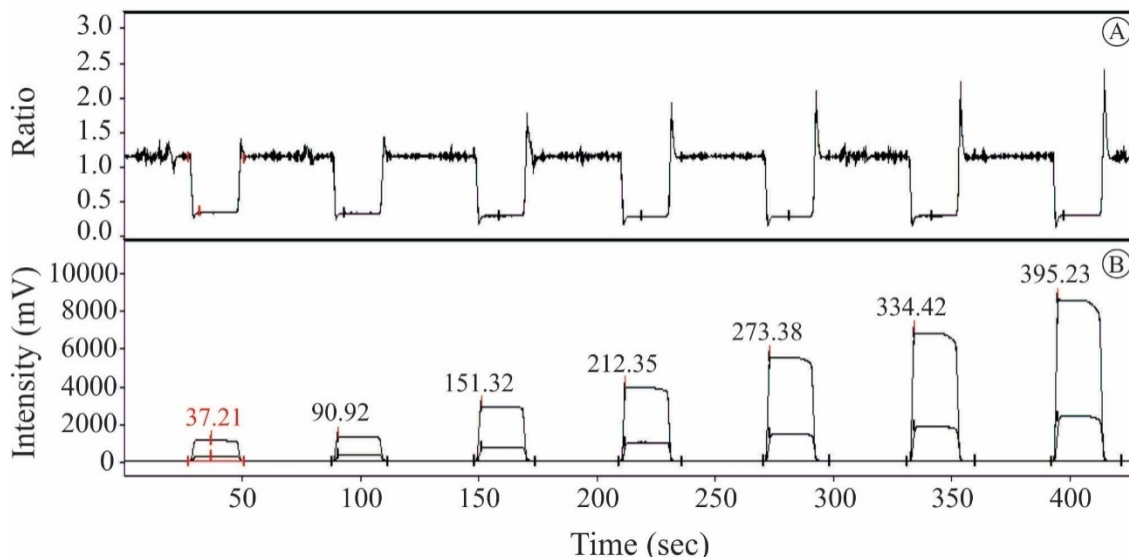


Figure 1. Typical chromatogram for ^3H Factor determination. The graph on top (A) shows the isotope ratio of masses 2 and 3 ($3/2$) over time. Bottom graph (B) shows the Intensity (mV) of mass 2 and 3 signals over time varying the pressure of the reference gas H_2 , with the upper plateau being mass 2 and bottom plateau mass 3.

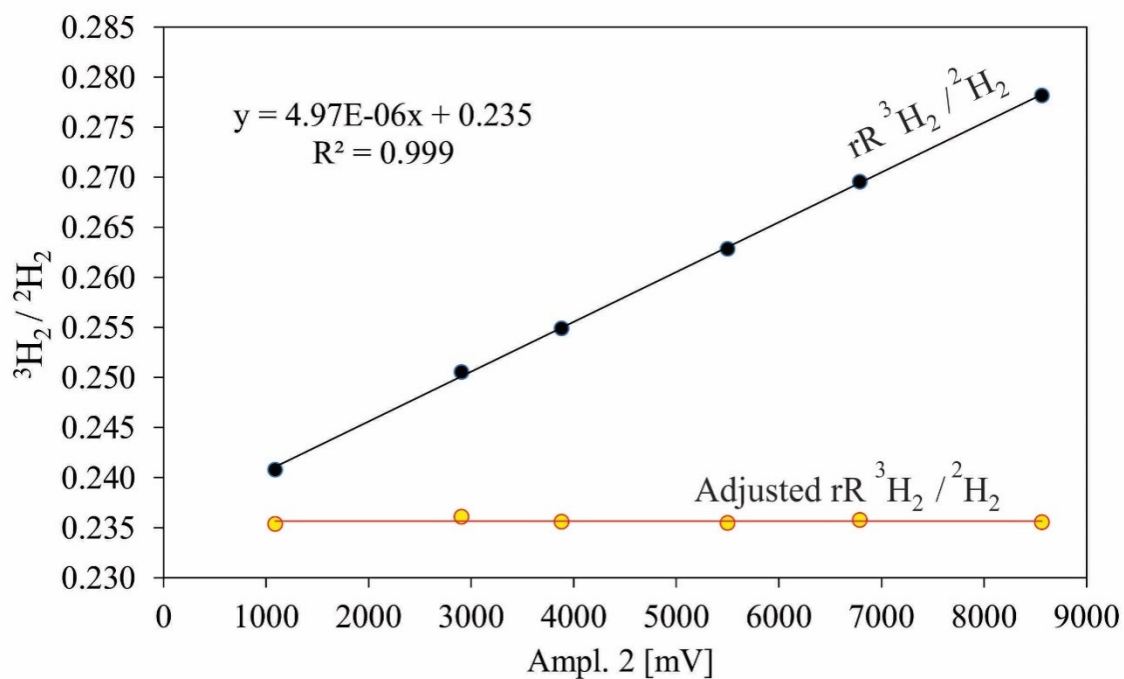


Figure 2. Graph of $^3\text{H}_2/{}^2\text{H}_2$ isotope ratio versus mass 2 signal amplitude for ^3H Factor determination.

With a ^3H Factor of 4.97 ppm/mV, it was possible to reduce the standard deviation from 17.31 to 0.86 in the $\text{d}^2\text{H}/{}^1\text{H}$, showing the sensitivity and interference of ${}^1\text{H}_3^+$ (Table 6).

Table 6. Results obtained applying the ^3H Factor in an analysis. In red are the adjusted results after correcting for isobaric interference.

Peak Nr.	Ampl. 2 [mV]	r Area 2 [mVs]	r Area 3 [mVs]	rR $^3\text{H}_2/{}^2\text{H}_2$	Adjusted rR $^3\text{H}_2/{}^2\text{H}_2$	$\text{d}^2\text{H}/{}^1\text{H}$ [per mil] vs. VSMOW	Adjusted $\text{d}^2\text{H}/{}^1\text{H}$ [per mil] vs. VSMOW
1	1090	21012	5060	0.24081	0.2353931	-701.55	-700.53
2*	1944	24299	5282	0.24208	0.2358061	-700	-700
3	2906	55554	13919	0.25055	0.2360945	-689.5	-699.26
4	3882	73903	18839	0.25492	0.2356061	-684.08	-699.63
5	5501	103954	27325	0.26286	0.2354946	-674.25	-699.28
6	6790	127751	34437	0.26956	0.2357899	-665.94	-698.46
7	8565	159850	44465	0.27817	0.2355646	-655.28	-698.04
Calculated H3-Factor: 4.97E-06 [ppm/nA]					Average	-681.51	-699.31
					SD	17.31	0.86

The effect of ambient temperature

Considering the importance of identifying parameters that affect the analysis of stable isotopes of oxygen and hydrogen in water, a study was carried out with the objective of validating the methods of analysis assessing the stability of the IRMS, and the repeatability and reproducibility, as a function of ambient temperature.

For that, an amount of Milli-Q water was separated and fractionated in 12 mL borosilicate tubes with a lid and silicone septum, labeled as “LGI reference sample”. The tubes were completely filled (free from atmospheric air). Repeated analyzes of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ of this sample were performed, with a total of six batches, labeled 1, 2, 3, 4, 5 and 6.

The equipment manufacturer recommends that the ambient temperature where the analyzes are carried out should be 5 °C below the temperature of the autosampler tray (25°C for O and H analysis). In order to verify the stability of the equipment and the ability of the autosampler tray to maintain a stable temperature during the analyses, the different batches were analyzed under different ambient temperature conditions. Batch 1 was set to 18 °C, 2 to 20 °C and 3 to 22 °C for oxygen analysis, and batch 4 to 18 °C, 5 to 20 °C and 6 to 22 °C, for hydrogen analysis. All batches of analyzes were performed on the same equipment, same method and with the same operator. The ambient temperature was stabilized for a period of 24 hours before running the different batches.

With the objective of evaluating the reproducibility of the analyses, four aliquots of the sample were also sent to the Laboratory of Stable Isotopes of the Polar Climate Center (CPC), so that different conditions of laboratory, equipment, operator, procedures, method, observer, instruments, conditions of use, location and time were analyzed.

The standards used in the experiment were ULW ($\delta^{18}\text{O} = -4.33 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^2\text{H} = -25.37 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$), Deplat ($\delta^{18}\text{O} = -12.37 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^2\text{H} = -91.94 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$), Brasília ($\delta^{18}\text{O} = -3.37 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^2\text{H} = -13.92 \text{ ‰}_{\text{VSMOW}}$) and VSMOW ($\delta^{18}\text{O} = 0.00 \text{ ‰}$, $\delta^2\text{H} = 0.00 \text{ ‰}$). The delta values of the ULW, Deplat and Brasília standards were determined by the CPC and made available for this study.

RESULTS

The results for oxygen and hydrogen isotope analyzes in this study are presented in Appendix A and B (Supplementary Material), respectively. The average results for the $\delta^{18}\text{O}$ analysis of the LGI reference sample from different batches, and the results of the CPC analysis, for reproducibility tests, are compiled in Table 7. Figure 3 shows the control chart of the $\delta^{18}\text{O}$ analysis using data of this study.

Table 7. Results of the $\delta^{18}\text{O}$ analyzes of the different batches performed at the LGI, and the results of the analyzes performed at the CPC.

Isotope Geology Laboratory - LGI					
Batch	T °C Block	T °C Room	n	$\delta^{18}\text{O}$ (Average)‰	External SD ‰
1	25	18	66	-4.43	0.10
2	25	20	65	-4.31	0.11
3	25	22	72	-4.20	0.07
Climate Polar Center - CPC					
Sample LGI	T °C Room	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	Internal SD ‰	$\delta^{18}\text{O}$ Average ‰	External SD ‰
1	20°C	-4.25	0.02	-4.27	0.02
2		-4.25	0.02		
3		-4.3	0.03		
4		-4.28	0.05		

Batch 1 showed a slightly more negative mean value of $\delta^{18}\text{O}$ compared to subsequent batches ($\delta^{18}\text{O} = -4.43 \text{ ‰}$). The external standard deviation (1 sigma) of the measurements was 0.10 ‰ and the internal precision among the 10 pulses analyzed per run ranged from 0.05 – 0.12 ‰. The results of batch 2 showed a mean value of $\delta^{18}\text{O}$ 0.12 ‰ more positive than the mean value of batch 1. In addition, it has an external

standard deviation similar to batch 1 (0.11 ‰). The internal precision among the 10 pulses analyzed per run also varied between 0.05 – 0.12 ‰.

The $\delta^{18}\text{O}$ analysis of batch 3 showed an average result 0.11 ‰ more positive than the average value of batch 2. In addition, the external standard deviation of the analysis of this batch was the smallest compared to the previously analyzed (0.07 ‰). The internal precision among the 10 pulses analyzed per run varies between 0.04 – 0.10 ‰. The samples analyzed in the CPC showed mean value and an external standard deviation of -4.27 ‰ and 0.02 ‰, respectively.

From these data, a control chart for the analysis of $\delta^{18}\text{O}$ was created (Fig. 3). Therefore, it was established that the $\delta^{18}\text{O}$ value of the reference sample is the representative mean values of batch 2 (4.31 ‰) and a confidence range of acceptable $\delta^{18}\text{O}$ values for the reference sample (Fig. 3). This range was established from the external precision data calculated for the batch 2 analyzes performed at a 95% confidence interval ($\delta^{18}\text{O}_{\text{bat. 2 mean}} \pm 2 \text{ Sigma}$)^[18]. Therefore, the reference value of the sample plus the confidence interval are $\delta^{18}\text{O} = -4.31 \text{ ‰} \pm 0.22 \text{ ‰}$ (Fig. 4).

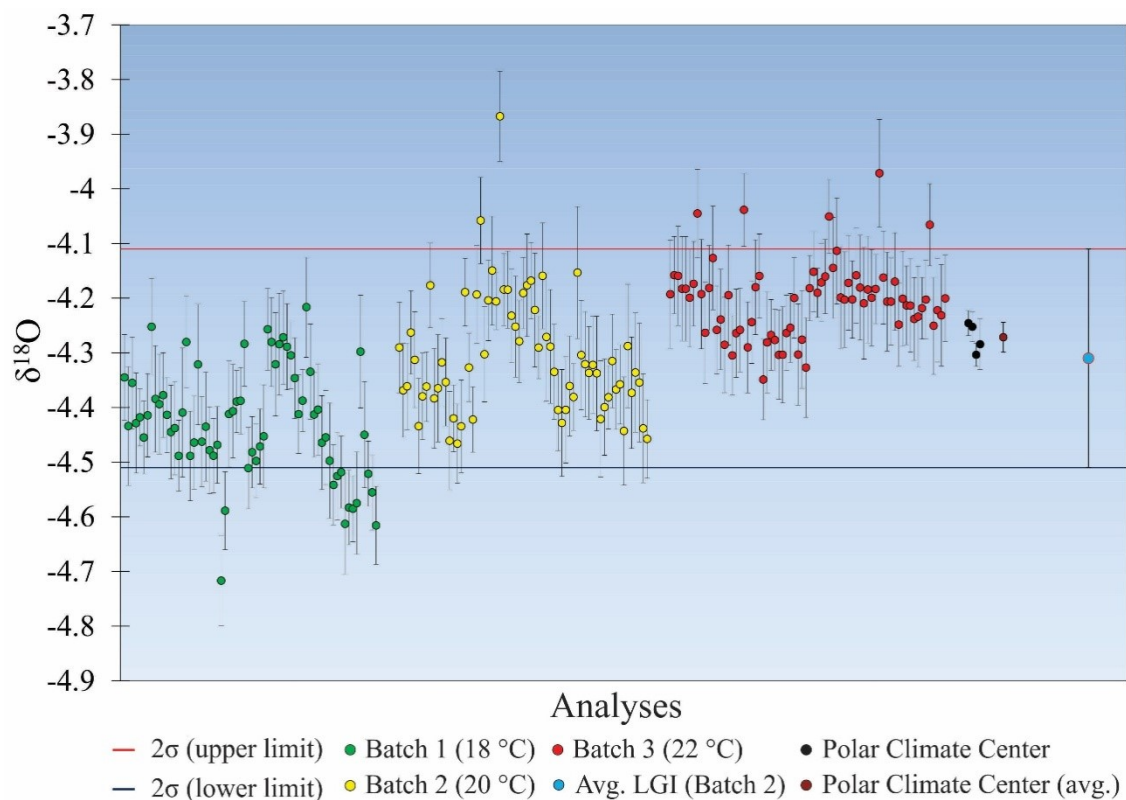


Figure 3. Diagram of $\delta^{18}\text{O}$ values versus the number of analyzes in the reference sample - Control chart.

The averages results for the $\delta^2\text{H}$ analysis of batches 4, 5 and 6 of the reference sample, and the results of the CPC analysis, for reproducibility tests, are compiled in Table 8.

Figure 4 shows the control chart of the analysis of $\delta^2\text{H}$ from the data of this study.

Table 8. Results of the $\delta^2\text{H}$ analysis of the different batches on the reference sample at the LGI and at the CPC.

Isotope Geology Laboratory - LGI					
Batch	T °C Block	T °C Room	n	$\delta^2\text{H}$ (Average)‰	External SD ‰
4	25	18	25	-20.83	2.95
5	25	20	24	-19.82	1.04
6	25	22	30	-21.61	2.04
Climate Polar Center - CPC					
SampleLGI	T °C Room	$\delta^2\text{H}$ ‰	Internal SD ‰	$\delta^2\text{H}$ Average ‰	External SD ‰
1	20°C	-19.42	0.31	-19.26	0.27
2		-19.54	0.11		
3		-18.95	0.11		
4		-19.13	0.07		

According to the results of this study, the average value of the analysis of batch 4 is close to the average value between the subsequent batches (5 and 6). However, it showed the highest external standard deviation (2.95 ‰) compared to the other batches. The internal precision among the 10 pulses analyzed per run ranged from 0.30 – 1.18 ‰.

The values for $\delta^2\text{H}$ of batch 5 showed an average of 1.01 ‰ more positive than the average value of batch 4, the smallest external standard deviation between batches (1.04 ‰), and the average value closest to the average value of the batches aliquots analyzed by the CPC ($\delta^2\text{H} = -19.26 \text{ ‰} \pm 0.27 \text{ ‰}$). The internal precision among the 10 pulses analyzed per run ranged between 0.12 – 0.38 ‰. Results for the $\delta^2\text{H}$ of batch 6 showed the most negative mean result among all batches (-21.61 ‰) and an external standard deviation of 2.04 ‰. The internal precision among the 10 pulses analyzed per run ranged from 0.17 – 0.52 ‰.

In a similar fashion to the $\delta^{18}\text{O}$, a control chart using the $\delta^2\text{H}$ data of the reference sample was drawn (Fig. 4). Therefore, it was established that the $\delta^2\text{H}$ value of the reference sample is the representative value of the average batch 5 analysis, with the associated acceptable range of $\delta^2\text{H}$ values. This range was established from the external precision data calculated from this batch at a 95% confidence interval ($\delta^2\text{H}_{\text{bat. 5 average}} \pm$

2 sigma)^[18]. Therefore, the reference value of the sample plus the confidence interval are $\delta^2\text{H} = -19.82 \text{‰} \pm 2.08 \text{‰}$ (Fig. 4).

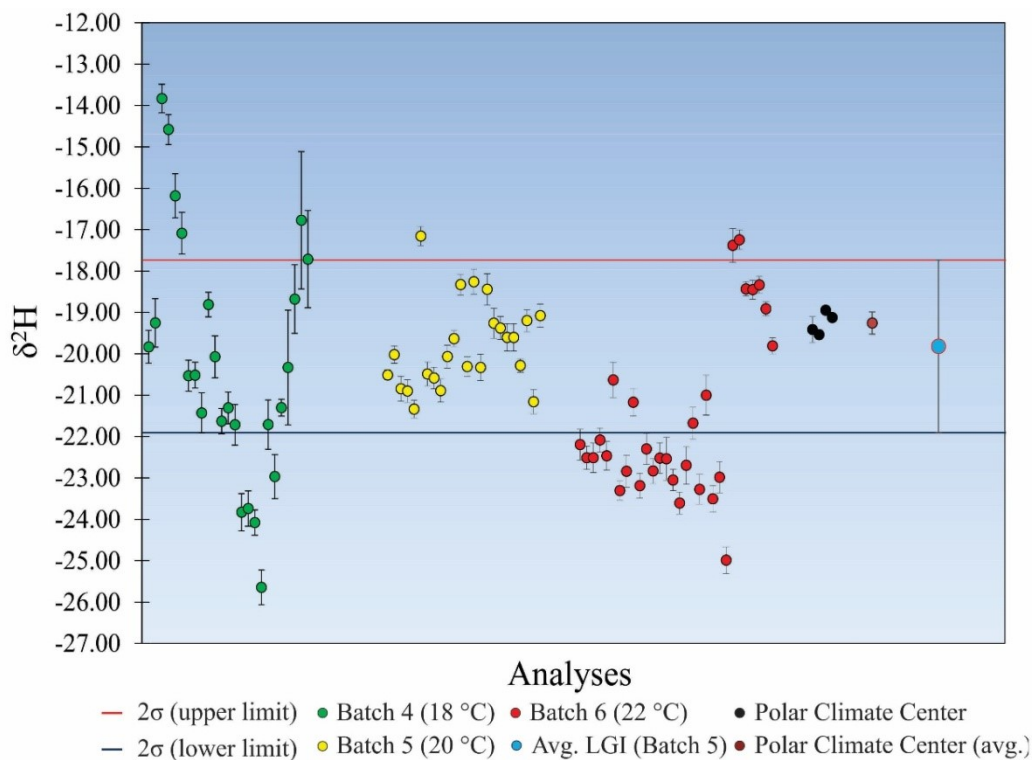


Figure 4. Diagram of $\delta^2\text{H}$ values versus the number of analyzes in the LGI reference sample - Control chart.

DISCUSSION

The implementation and validation of analytical methods are important steps in the search for reliable and quality analytical results. Effectiveness of methods produces standard operating procedures that incorporate a set of instructions for performing a measurement, and defines parameter values that must remain stable during the analysis process. Therefore, validation studies, such as the one presented here, have the ability to provide data on the general and individual factors that can be sources of uncertainties of the methods routinely in use. In addition, these validation studies can be performed through interlaboratory studies, or following internal validation protocols^[28].

Precision measures (repeatability and reproducibility) and verification of linearity are important parameters to be considered in a method validation. Linearity is an important factor for measurements over a concentration range and is generally not quantified but verified, and can be corrected by using calibration functions or by choosing a narrower concentration range^[17].

The main measures of accuracy estimated within a laboratory or by interlaboratory studies include: the standard deviation of repeatability and reproducibility. The first one indicates the variability observed within a laboratory, over a short period of time, in analyzes performed with the same operator, same equipment, same location and operating conditions; while the second indicates the variability obtained when the same samples are analyzed under different operating conditions, equipment, methods, reference, instruments, operator, place and time^[14,15,17,18,28,29]. These are important parameters, as they identify counter effects that need to be eliminated before the analysis, either by modifying the method, or by reducing the variation caused by the effect. For example, the minimization of these effects is done by establishing a control range, specifying a certain operating temperature or temperature range that reduces the variation^[28].

Temperature is a critical factor for isotope analysis of oxygen and hydrogen by the equilibrium method. Temperature variations influence the stability and linearity of the IRMS, impairing the focus of the beams, causing ion deviations in the collectors^[10]. Furthermore, the stability temperature for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ analysis by the equilibrium method is ± 0.1 °C, since the fractionation resulting from the temperature oscillation is approximately 0.2 ‰/°C for oxygen and 6.0 ‰/°C for hydrogen^[21,24,26]. Thus, maintaining the laboratory's ambient temperature constant is required^[10].

Considering the results obtained under three different conditions (18 °C, 20 °C and 22 °C) of laboratory ambient temperature, no significant variation was observed in the external standard deviation for the oxygen data (Table 7 and Fig. 3). Therefore, regardless of the ambient temperatures used in this study, the three batches analyzed, in general, met the external deviations of the manufacturer's specification (≤ 0.10 ‰). The fractionation was far below what would be expected for a temperature variation of 4° C (18 °C – 22 °C). If the autosampler tray did not remain with a stable temperature during the analyses the oxygen results would tend to fractionate 0.8 ‰. Thus, the ambient temperature variation did not interfere significantly for the oxygen analyses.

Furthermore, the average $\delta^{18}\text{O}$ results of all analyzes (-4.31 ‰), at different temperatures, reproduces the results obtained by the Polar Climate Center (average $\delta^{18}\text{O}$ at 20 °C = -4.27 ‰) (Table 7), with a slightly difference of only 0.04‰ among these mean values. Thus, the method used in the LGI, in addition to presenting repeatability, proved to be reproducible, since the analyzes performed presented results statistically consistent with those performed under different conditions, such as laboratory,

equipment, operator, procedures, method, observer, instrument, conditions of use, location and time^[15,28].

It is important to highlight also that results were satisfactory at the different ambient temperatures analyzed and the average result of batch 2 was the closest to the average result analyzed by the CPC (Table 7). Although the results of batch 3 were statistically more accurate, the average result was less accurate (Table 7). From these data, we can consider that the optimal working ambient temperature (the best balance between repeatability and reproducibility) was 20 °C, in agreement with the manufacturer's guidelines^[25].

Considering the results obtained under three different conditions (18 °C, 20 °C and 22 °C) of ambient laboratory temperature, a significant variation was observed in the results of the hydrogen analysis of batch 4 (Table 8, Fig. 4). This variation resulted in an external standard deviation of 2.95 ‰, a value higher than that recommended by the equipment manufacturer (external SD \leq 2 ‰ for hydrogen isotopic analysis), and internal deviations, for some analyzes, above 1 ‰, values also higher than recommended by the manufacturer (internal SD \leq 0.4 ‰)^[25]. However, the average value of $\delta^2\text{H}$ of batch 4 was the closest to the average value of all analyzes performed at different temperatures (average $\delta^2\text{H}$ of batches = 20.75 ‰) (Table 8).

The average $\delta^2\text{H}$ value of batch 6 (-21.61 ‰) is the most negative among the batches, and the external standard deviation showed a satisfactory result (2.04 ‰), considering the manufacturer's recommendation. The internal standard deviation of the individual analyzes presented, in general, satisfactory results, despite presenting values greater than 0.4 ‰ for some samples.

The average $\delta^2\text{H}$ result from batch 5 was the most positive among batches (-19.82 ‰). In addition, it presented the lowest external standard deviation (1.04 ‰) and the lowest internal standard deviations considering the individual analyzes (\leq 0.4 ‰). Also, the average result of batch 5 was the closest to the average result analyzed by the CPC (Table 8; Fig. 4) with a difference of 0.56 ‰. Thus, the optimal working ambient temperature, that is, the one that resulted in the best balance between repeatability and reproducibility of the data, was also 20 °C, in agreement with the manufacturer's determination^[25].

Even though the results of batch 4 were discrepant in relation to the other batches, the fractionation was far below what would be expected for a temperature change of 4 °C (18 °C – 22 °C). For this temperature variation, the hydrogen results would tend to

fractionate 24 ‰ if the autosampler temperature did not remained stable, since the expected fractionation is 6.0 ‰/°C for hydrogen^[26]. Thus, the results showed that the method used in the LGI for determining $\delta^2\text{H}$, in addition to presenting repeatability, is also reproducible, since the analyzes performed in the LGI presented results statistically similar to those performed under different conditions^[15,28].

Although temperature controls and analytical parameters (gas flows, control of isobaric interferences, stability and linearity) are essential to obtain reliable and reproducible results, the use of standards correctly calibrated by laboratories and data normalization also play an important role^[30]. For this study, calibration curves obtained from the analysis of standards (VSMOW, ULW, Deplat and Brasília) were used together with unknown samples for later normalization of the raw data, by linear regression, for the VSMOW scale. This feature is important, as it reduces associated sources of errors and make calibrating the reference gases unnecessary, since small changes in the gas composition, over time, do not affect the analytical results^[10, 30].

CONCLUSIONS

Obtaining reliable and quality analytical results poses different challenges for analysis laboratories. Thus, method validation studies, such as the one presented in this article, contribute to the identification of effects that can affect the accuracy of methods, which are removed and/or modified to produce accurate and precise results (repeatable and reproducible). Different factors can contribute to obtaining quality data, including systematic control of analytical parameters such as stability and linearity of the equipment, determination of the ^3H Factor for hydrogen analysis, monitoring of interfering mass signals, background monitoring of masses of interest, vacuum control, temperature control (extraction column, autosampler tray and environment). In addition, the use of calibrated analytical standard reference materials, as well as raw data normalized to VSMOW scale is also important to obtain quality data.

The application of this validation study contributed to the definition of the optimal ambient temperature of 20 °C for carrying out the isotope analyzes of oxygen and hydrogen isotopes in water, using the equilibrium method. Under different conditions, the analyzes performed at 18 °C and 22 °C were influenced by the ambient temperature, presenting average values that were either less accurate or less precise, when compared with the results of the CPC analyses.

Thus, at an ambient temperature of 20 °C, analyzes performed at the LGI reference sample presented satisfactory repeatability and reproducibility results. From this, we can conclude that the methods of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ analysis in water, by the equilibrium method, performed in the LGI, are safe and valid analytical techniques.

Supplementary material

The data for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ obtained for each batch of analysis can be found in the Supplementary material.

Acknowledgments

We acknowledge the staff at the LGI-UFRGS for assistance and the Polar Climate Center for providing the standard reference materials.

References

1. Mcnaught, A.D.; Wilkinson, A. *International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC - Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Science, Oxford, 2nd ed. **1997**.
2. Gat, J.R. *Isotope Hydrology: A Study of the Water Cycle*. Imperial College Press - ICP, 175p. **2010**.
3. Sidle, W.C. Environmental isotopes for resolution of hydrology problems. *Environmental Monitoring Assessment* **1998**, 52, 389-410.
4. Bowen, G.J.; Winter, D.A.; Spero, H.J.; Zierenberg, R.A.; Reeder, M.D.; Cerling, T.E.; Ehleringer, J.R. Stable hydrogen and oxygen isotope ratios of bottled waters of the world. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2005**, 19, 3442-3450. <https://doi.org/10.1002/rcm.2216>
5. Negrel, P.; Ollivier P.; Flehoc, C.; Hube, D. An innovative application of stable isotopes ($\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$) for tracing pollutant plumes in groundwater. *Science of Total Environment* **2017**, 578, 495-501.
6. Cherry, M.; Gilmore, T.; Mittelstet, A.; Gastmans, D.; Santos, V.; Gates, J.B. Recharge seasonality based on stable isotopes: Nongrowing season bias alters by irrigation in Nebraska. *Hydrological Processes* **2019**, 34, 1575-1586.
7. Hatvani, I.G.; Erdélui, D.; Vreca, P.; Kern, Z. Analysis of the Spatial Distribution of Stable Oxygen and Hydrogen Isotopes in Precipitation across the Iberian Peninsula. *Water* **2020**, 12, 481, 17p.

8. Santarosa, L.V.; Gastmans, D.; Sánchez-Murilo, R.; Santos, V.; Batista, L.V.; Betancur, S.B. Stable isotopes reveal groundwater to river connectivity in a mesoscale subtropical watershed. *Isotopes in Environmental and Health Studies* **2021**, *23*:1-19.
9. Faure, G.; Mensing, T.M. *Isotopes principles and applications*. John Wiley & Sons, inc. 897p. 3ed. **2005**.
10. Ferreira, A.I.A.J.V. *Espectrometria de massas de razões isotópicas*. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências. Universidade de Lisboa. 348p. **2008**.
11. Boner, M.; Forstel H. Stable isotope variation as a tool to trace the authenticity of beef. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, *378*, 301-310. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2347-6>.
12. Ehleringer, J.R.; Thompson, A.H.; Podlesak, D.W.; Bowen, G.J.; Chesson, L.A.; Cerling, T.E.; Park, T.; Dostie, P.; Schwarcz, H. A Framework for the Incorporation of Isotopes and Isoscapes in Geospatial Forensic Investigations. *Isoscapes* **2009**, *1*, 357-387. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3354-3_17.
13. Dotsika, E. Correlations between $\delta^{18}\text{O}_w$ and $\delta^{18}\text{O}_{en}$ for estimating human mobility and paleomobility patterns. *Nature portfolio. Scientific Reports* **2020**, *10*:15439.
14. Pauwels, J.; van der Veen, A.; Lamberty, A; Schimmel, H. Evaluation of uncertainty in reference materials. *Accreditation and Quality Assurance* **2000**, *5*,95-99.
15. Ramsey, M.H.; Ellison, S.L.R. (Editors). **2007**. Measurement uncertainty arising from sampling. *Eurachem /Citac /Guide*, 100p.
16. Kane, J.S; Potts, P.J. ISO Guides for ISO Best Practices in Reference Material Certification and Use in Geoanalysis. *Geostandards & Geoanalytical Research* **2007**, *31*, 361-378.
17. Ellison, S.L.R.; Williams, A. (Editors). Quantifying uncertainty in analytical measurement. *Eurachem/Citac Guide*, 3 Ed, **2012**. 132p.
18. Magnusson, B.; Näykki, T.; Hovind, H.; Krysell, M.; Sahlin, E. *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories*. Nordtest Report, 4 Ed., 49 pg. **2017**.
19. Sharp Z. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. 2Ed, 385p. **2017**.
20. Hoefs J. *Stable Isotope Geochemistry*. 7ed. Springer, 385p. **2015**.
21. Hilkert A.W.; Avac H. *Finnigan GasBench II: ^{18}O -Equilibration on Water, Fruit Juice, and Wine*. Application Note: 30048. Thermo Electron Corporation, Bremen, Germany. **2004**.

22. Becker, J.S. *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Research Center Jülich, Germany, 483p. **2007**.
23. Sharp, Z. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Prentice Hall, 385p. **2007**.
24. Hut, G. *Consultants' group meeting on stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations*. International Atomic Energy Agency **1987**, Vienna. Internal Report, 42, 1, 40 - 43.
25. Thermo Fisher Scientific *DELTA V Advantage Operating Manual*. P/N 1174000, Revision B. **2011**.
26. Avak, H.; Brand, W.A. The Finnigam MAT HDO-Equilibrators: A Fully Automated H₂O/Gas Phase Equilibration System for Hydrogen and Oxygen Isotope Analysis. Finnigam MAT, *Application News*, **1995**, 11, 18p.
27. Sessions, A.L.; Burgoyne, T.W.; Hayes, J.M. Determination of the H₃ factor in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **2001**, 73,200- 207.
28. Ellison, S.L.R.; King, B.; Rösslein, M.; Salit, M.; Williams, A. (Editors). Traceability in chemical measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement. *Eurachem/Citac Guide*, 32p. **2003**.
29. Pauwels, J.; Lambert A.; Schimmel, H. The determination of the uncertainty of reference materials certified by laboratory intercomparison. *Accreditation and Quality Assurance* **1998**, 3,180-184.
30. Nelson, S.T. A Simple, practical methodology for routine VSOMW/SLAP normalizations of water samples analyzed by continuous methods. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2000**, 12, 1044-1046.
31. Martinelli, L.A.; Ometto, J.P; Ferraz, E.S.; Victoria, R.L.; Camargo, P.B.; Moreira, M.Z. **2009**. *Desvendando Questões Ambientais com Isótopos Estáveis*. São Paulo: Oficina de textos, 144p.
32. McKinney, C.R.; McCrea, J.M.; Epstein, S.; Allen, H.A.; Urey, H.C. Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Review of Scientific Instruments* **1950**, 21, 724-730.

Supplementary material – Appendix A and B

Appendix A – $\delta^2\text{H}$

Bat 4 (n=25) 18°C		Bat 5 (n=24) 20°C		Bat 6 (n=30) 22°C	
$\delta^2\text{H}$	Internal SD	$\delta^2\text{H}$	Internal SD	$\delta^2\text{H}$	Internal SD
-19.83	0.39	-20.51	0.12	-22.19	0.37
-19.25	0.59	-20.02	0.21	-22.51	0.28
-13.83	0.35	-20.85	0.30	-22.51	0.35
-14.58	0.36	-20.90	0.27	-22.08	0.29
-16.18	0.53	-21.34	0.21	-22.47	0.35
-17.09	0.50	-17.16	0.23	-20.63	0.43
-20.53	0.38	-20.49	0.29	-23.30	0.23
-20.52	0.31	-20.58	0.26	-22.84	0.39
-21.43	0.49	-20.89	0.28	-21.17	0.33
-18.81	0.30	-20.07	0.28	-23.19	0.30
-20.07	0.51	-19.63	0.19	-22.30	0.37
-21.63	0.31	-18.33	0.25	-22.83	0.31
-21.31	0.38	-20.31	0.24	-22.52	0.37
-21.72	0.49	-18.26	0.30	-22.54	0.52
-23.83	0.45	-20.33	0.32	-23.05	0.26
-23.74	0.43	-18.44	0.38	-23.61	0.27
-24.08	0.31	-19.26	0.36	-22.70	0.45
-25.65	0.42	-19.38	0.28	-21.68	0.39
-21.71	0.60	-19.60	0.33	-23.28	0.36
-22.97	0.53	-19.60	0.33	-21.00	0.48
-21.30	0.20	-20.29	0.16	-23.50	0.32
-20.33	1.39	-19.20	0.27	-22.98	0.38
-18.68	0.83	-21.16	0.30	-24.99	0.32
-16.77	1.66	-19.08	0.27	-17.38	0.41
-17.71	1.18			-17.24	0.23
				-18.43	0.17
				-18.45	0.23
				-18.34	0.20
				-18.92	0.17
				-19.81	0.19
Bat 4		Bat 5		Bat 6	
Average	External SD	Average	External SD	Average	External SD
-20.14	2.96	-19.82	1.04	-21.61	2.04

Appendix B – $\delta^{18}\text{O}$

Bat 1 (n=66) 18°C				Bat 2 (n=65) 20°C				Bat 3 (n=72) 22°C			
$\delta^{18}\text{O}$	Internal SD	$\delta^{18}\text{O}$	Internal SD	$\delta^{18}\text{O}$	Internal SD	$\delta^{18}\text{O}$	Internal SD	$\delta^{18}\text{O}$	Internal SD	$\delta^{18}\text{O}$	Internal SD
-4.35	0.08	-4.48	0.07	-4.29	0.08	-4.18	0.09	-4.19	0.10	-4.18	0.06
-4.43	0.11	-4.50	0.07	-4.37	0.09	-4.17	0.07	-4.16	0.07	-4.15	0.07
-4.36	0.08	-4.47	0.07	-4.36	0.08	-4.22	0.10	-4.16	0.09	-4.19	0.04
-4.43	0.09	-4.45	0.09	-4.26	0.08	-4.29	0.06	-4.18	0.10	-4.17	0.07
-4.42	0.05	-4.26	0.07	-4.31	0.09	-4.16	0.10	-4.18	0.10	-4.16	0.07
-4.45	0.07	-4.28	0.08	-4.43	0.09	-4.27	0.12	-4.20	0.09	-4.05	0.07
-4.41	0.08	-4.32	0.09	-4.38	0.08	-4.29	0.10	-4.17	0.08	-4.14	0.09
-4.25	0.09	-4.28	0.09	-4.36	0.06	-4.33	0.09	-4.05	0.08	-4.11	0.10
-4.38	0.10	-4.27	0.09	-4.18	0.08	-4.40	0.07	-4.19	0.10	-4.20	0.09
-4.39	0.09	-4.29	0.08	-4.38	0.09	-4.43	0.10	-4.26	0.09	-4.20	0.09
-4.38	0.08	-4.30	0.06	-4.36	0.10	-4.40	0.10	-4.18	0.08	-4.17	0.09
-4.41	0.07	-4.35	0.07	-4.32	0.08	-4.36	0.09	-4.13	0.10	-4.20	0.07
-4.44	0.09	-4.41	0.07	-4.35	0.08	-4.38	0.06	-4.26	0.08	-4.16	0.09
-4.44	0.09	-4.39	0.06	-4.46	0.09	-4.15	0.12	-4.24	0.09	-4.18	0.10
-4.49	0.07	-4.22	0.09	-4.42	0.06	-4.30	0.10	-4.29	0.09	-4.21	0.10
-4.41	0.12	-4.33	0.09	-4.47	0.07	-4.32	0.10	-4.19	0.09	-4.18	0.10
-4.28	0.08	-4.41	0.08	-4.43	0.08	-4.34	0.08	-4.30	0.07	-4.20	0.09
-4.49	0.08	-4.40	0.08	-4.19	0.06	-4.32	0.09	-4.26	0.08	-4.18	0.06
-4.46	0.09	-4.46	0.09	-4.33	0.06	-4.34	0.10	-4.26	0.08	-3.97	0.10
-4.32	0.11	-4.45	0.09	-4.42	0.06	-4.42	0.11	-4.04	0.07	-4.16	0.09
-4.46	0.08	-4.50	0.11	-4.19	0.09	-4.40	0.09	-4.29	0.08	-4.21	0.09
-4.44	0.10	-4.54	0.07	-4.06	0.08	-4.38	0.06	-4.24	0.08	-4.21	0.08
-4.48	0.08	-4.53	0.08	-4.30	0.09	-4.31	0.09	-4.18	0.09	-4.17	0.09
-4.49	0.07	-4.52	0.07	-4.20	0.07	-4.37	0.07	-4.16	0.08	-4.25	0.08
-4.47	0.07	-4.61	0.09	-4.15	0.10	-4.36	0.07	-4.35	0.07	-4.20	0.09
-4.72	0.08	-4.58	0.07	-4.21	0.05	-4.44	0.10	-4.28	0.09	-4.21	0.07
-4.59	0.07	-4.59	0.06	-3.87	0.08	-4.29	0.11	-4.27	0.06	-4.21	0.09
-4.41	0.10	-4.58	0.09	-4.18	0.07	-4.37	0.10	-4.28	0.06	-4.24	0.08
-4.41	0.09	-4.30	0.10	-4.18	0.07	-4.34	0.11	-4.30	0.08	-4.23	0.09
-4.39	0.06	-4.45	0.10	-4.23	0.09	-4.35	0.11	-4.30	0.09	-4.22	0.06
-4.39	0.06	-4.52	0.06	-4.25	0.09	-4.44	0.10	-4.26	0.07	-4.20	0.07
-4.28	0.08	-4.56	0.07	-4.28	0.08	-4.46	0.07	-4.25	0.06	-4.07	0.08
-4.51	0.07	-4.62	0.07	-4.19	0.07			-4.20	0.07	-4.25	0.09
								-4.30	0.09	-4.22	0.09
								-4.28	0.09	-4.23	0.09
								-4.33	0.09	-4.20	0.08
Bat 1				Bat 2				Bat 3			
Average		External SD		Average		External SD		Average		External SD	
-4.43		0.10		-4.31		0.11		-4.20		0.07	



Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Dear André Martins,

Thank you for your submission.

Submission ID	222930781
Manuscript Title	Environmental isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) and the spatio-temporal variation of Fe, Mn and P in surface and groundwaters in a coal extraction area and thermoelectric power plant, Candiota, South...
Journal	Isotopes in Environmental and Health Studies

You can check the progress of your submission, and make any requested revisions, on the **Author Portal**.

Thank you for submitting your work to our journal.

If you have any queries, please get in touch with journalshelpdesk@taylorandfrancis.com.

Kind Regards,
Isotopes in Environmental and Health Studies Editorial Office

Environmental isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) and the spatio-temporal variation of Fe, Mn and P in surface and groundwaters in a coal extraction area and thermoelectric power plant, Candiota, South Brazil

André Abreu Martins ^a, Edinei Koester ^b, Didier Gastmans ^c, Pedro Roehne Antonio Reginato ^d, Nelson Augusto Flores Machado ^e, Felipe Padilha Leitzke ^{b,f}, Fábio Herbert Jones ^a, Vinícius Santos ^c

^a *Geosciences Postgraduate Program, Geosciences Institute, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Bento Gonçalves Avenue, 9500, zip code 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil*

^b *Geosciences Institute, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Bento Gonçalves Avenue, 9500, zip code 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil*

^c *Environmental Studies Center, São Paulo State University (UNESP), Av. 24A, 1515, Bela Vista, zip code 13506-900, Rio Claro, São Paulo, Brazil*

^d *Hydraulics Research Institute, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Bento Gonçalves Avenue, 9500, zip code 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil*

^e *Biosciences Institute, Ecology Center, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Bento Gonçalves Avenue, 9500, zip code 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil*

^f *Engineering Center, Federal University of Pelotas (UFPEL), Domingos Rodrigues Square, Centro, Pelotas, Brazil, 96010-450*

Correspondence to: André A. Martins (andre.martins@ufrgs.br)

Abstract

In the municipality of Candiota, southern Brazil, some of the largest coalfields in the country are found which are exploited for energy production. In the area surrounding a thermoelectric plant, high concentrations of Fe, Mn and P are reported. In order to identify the areas that are most contaminated by these elements, a spatio-temporal assessment of concentrations in surface and groundwaters was carried out. O and H isotope data were acquired to identify the origin of water and its movement along the hydrological cycle, which contributed, in some cases, to a better understanding of the contamination area. The samples were collected in four campaigns between November 2018 and August 2019 (spring, summer, fall, and winter), with a total of sixteen groundwater wells and eight surface water sampling stations. The isotopic data enabled to identify the seasonality linked to the precipitation sources, the meteoric origin of the waters and the interaction between surface and groundwaters. The spatio-temporal evaluation identified four groundwater wells that were most affected by Mn contamination of anthropogenic origin related to the plant's activities; one well for Fe of geogenic origin related to coal; and two wells for P of anthropogenic origin associated with domestic sewage. In surface waters, three areas most affected by Fe contamination with geogenic and anthropogenic origins were identified; one station affected by Mn of anthropogenic origin associated with coal mining activities; and three areas most affected by P of anthropogenic origin associated with industrial effluents. By identifying the groundwater flow, it was possible to verify the anthropogenic Mn inputs along the flow from higher to lower piezometric levels in different seasons. The use of isotopes contributed to understanding the high concentrations of Mn in a groundwater well and the identification of evaporation processes that happened in the process of the power plant.

Keywords: Environmental isotopes O and H, environment management, environmental chemistry, groundwater monitoring, Candiota, coal.

Introduction

The study of stable oxygen (O) and hydrogen (H) isotopes, and their application as tools for the understanding of water flow throughout the hydrological cycle, and associated hydroclimatic processes, has been contributing to the progress in scientific research, above all in geosciences [1]. In this context, several applications can be observed in environmental studies, adding to water studies, and aiding in the understanding and protection of water resources, such as studies on the hydrological cycle [2]; aquifer recharge [3]; precipitation sources [4]; climate reconstruction [5]; contaminant tracking [6]; and seasonal variations in hydrological processes [7].

The proportion between O and H stable isotopes in water is modified through meteoric processes, and it varies predictably as the elements move through the several compartments in an ecosystem [8]. Thus, the isotopes are used as trackers for determining the origin and flow of groundwater, considering that the isotopic composition does not change as a result of rock/water interactions in low temperatures [9]. Due to these characteristics, information such as the definition of the period for aquifer recharge and the interaction between surface and groundwater are possible by analyzing these isotopes, and contribute to the understanding of the investigated area.

A detailed study of waters is paramount in regions where water resources are limited, as well as in watersheds in which there are different and extensive uses of water, as in mineral exploration activities, farming, industrial activities, and urbanization [6]. Such activities usually affect the environment with a heavy load of chemical effluents, domestic sewers, and agrochemical residue. Thus, the application of stable isotopes, as a main or complementary tool to water studies, is fundamental to water management. However, despite their potential, few studies use stable isotopes in order to better understand potentially contaminated areas e.g. [6, 10,11].

The municipality of Candiota, in the state of Rio Grande do Sul, Brazil is a region characterized by intense anthropic activities such as mineral coal and marble mining, thermoelectric power plants, industrial sites for the manufacturing of cement, farming, and urbanization. These activities generally introduce a series of contaminants into the environment, and it is common to find high concentration of Fe, Mn, Mg, Al, Zn, Cu, among others [12,13,14,15]. In this sense, an environmental monitoring program was created in Candiota, financed by the Presidente Médici Thermoelectric Power Plant – CGT Eletrosul which, through chemical, physical, and biological

variables, aims to measure changes in the ecological status of the region due to the activity in the power plant, as a geographical center of the sampling area. The monitoring of surface water and groundwater is performed every season with the analysis of several elements (e.g. As, Cd, Cr, Ni, Pb, Cu, Hg, Zn, Al, Fe, P and Mn).

In this context, the present study aims, through the application of stable isotopes of O and H, to obtain information about the origin and movement of groundwater and surface water, and, through the analysis of delta values, discuss to what extent this information can contribute to the assessment of potentially contaminated areas. In addition, the present contribution aims to identify, through a spatio-temporal evaluation, the area's most affected by the contamination of Fe, Mn and P, since high concentrations of these elements were found in the groundwater and surface waters of the investigated area e.g. [14, 15, 16]. The identification of these areas is important for the protection of aquifers, by understanding the mechanisms through which pollutants can reach underground flow systems and improving the quality of surface waters, since sources of pollution can be identified and mitigated [17]. Thus, by coupling isotope data to the concentration of Fe, Mn and P, the pH and electrical conductivity of surface and groundwaters, this study identified the most affected areas and the possible sources of contamination around the thermoelectric plant.

Study Area

The study area is the region surrounding the plant energy generation of the thermoelectric power plant in Candiota, south Brazil (Figure 1), situated at geographical coordinates 31° 33' 00"S and 54° 40' 53"W.

The geological framework is represented by the Paraná Basin, characterized by the Rio Bonito Formation, composed mostly of arkose sandstone and coal, and, subordinately, of siltstone, carbonaceous siltstone, quartz arenite, carbonaceous shale, tonstein, diamictite with carbonaceous and marl matrix, marks of a preterit fluviodeltaic, coastal and marine platform environment. Subordinately, there are Precambrian rocks represented by marble from the Porongos Complex, and quaternary deposits marked by sand alluvial sediments [18]. Regarding hydrogeology, the area is located at the Palermo–Rio Bonito Aquifer, a granular aquifer, unconfined and dominated by cream-colored sandstones [19].

Regarding geomorphology, the study area is located at the Ibicuí-Rio Negro Depression. The areas of the Basin of the Candiota Stream and Jaguarão River Basin are composed of a wavy relief, known as *coxilhas* [19].

The study area has its drainage associated with the Mirim-São Gonçalo River Basin, having its southern most portion in contact with the Camaquã River Basin. The main river to the north of Candiota is the Camaquã River, which receives hydrological and sedimentary input from the Torrinhas and Velhaco streams. The Camaquã River drains in Lagoa dos Patos and is one of the largest water bodies to influence the hydrological and sedimentological dynamics of the lagoon. In the south portion, the basin is drained by the Jaguarão River, which receives hydrological and sedimentary input from the Basílio Stream and drains into the São Gonçalo Channel [20].

The region's climate, according to the Köppen classification, is one of the “Cfa” kind, subtropical with hot summers and precipitation levels distributed throughout the year [21]. The average annual rainfall is 1122 mm and precipitation is usually well distributed throughout the year; in March and May, however, rainfall levels are lower, while there are peak levels in February, June, and November, with little spatial variation in the region precipitation [22]. Studies carried out in the rocks of the region show that the average concentrations of Mn and Fe, from the Candiota coal, are 213.85 mg.kg⁻¹ for Mn and 2.42 % Fe, respectively, and that concentrations vary from 26.96 to 433.47 mg.kg⁻¹ for Mn, and from 0.89 to 10.30 % for Fe [23]. Average Mn and Fe concentrations, in the Rio Bonito Formation sandstone, are lower than 0.01 % for Mn (> 100.0 mg.Kg⁻¹ for Mn) and 0.97 % for Fe, the Fe concentrations varied from 0.56 to 2.93 % [24]. Moreover, the average concentrations of Mn and Fe, in the calcite marble from the Cambaí Complex, are 109.75 mg.kg⁻¹ for Mn and 0.22 % in Fe, respectively; and the concentrations vary from 31.0 to 299.0 mg.kg⁻¹ for Mn and from 0.05 to 0.65 % for Fe [25].

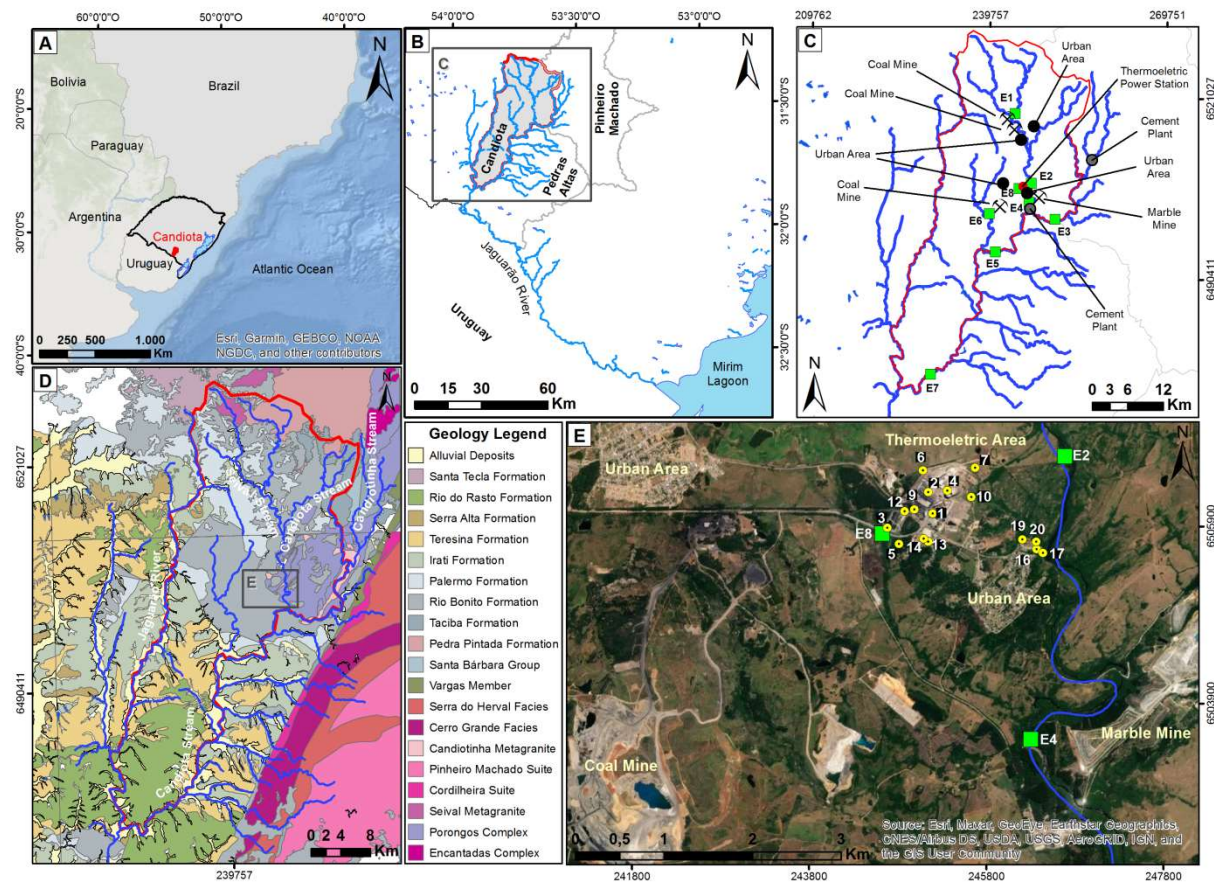


Figure 1 Maps of the location and physiographic aspects of the Candiota region and the area surrounding the thermoelectric power plant. A) Map of the municipality of Candiota in the south of the state of Rio Grande do Sul. B) Map of the municipality of Candiota and its hydrographic network. C) Map with the details on the sampling stations of surface water (green squares), urban areas, and anthropic activities in the region. D) Geological map of the region of Candiota (CPRM, 2007). E) Satellite image from Google Earth highlighting the thermoelectric power plant area, the sampling stations of groundwater (yellow dots), the coal and marble mining area, the urban areas, and three sampling stations of surface water (green squares) located near the power plant.

Materials and Methods

For carrying out the present study, four sampling campaigns were performed in different seasons of the year in the southern hemisphere: spring (1st campaign, November 2018); summer (2nd campaign February 2019); fall (3rd campaign, May 2019); and winter (4th campaign, August 2019). The surface and groundwater samples were collected in the area surrounding a thermoelectric power plant in the municipality of Candiota.

The surface water samples were collected in eight stations and designated E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, and E8 (Figure 1). Figure 1C shows that the stations are distributed in positions concerning the thermoelectric power plant, i.e., E1 is located upstream from the power plant; E2, E3, E4, and E8 (power plant effluent) are located near the power plant; E6 (coal mining area) downstream from the power plant; E5 downstream from E6; and E7 downstream from all the sampling stations. Surface water samples (1000 mL) were collected directly in glass vials, slowly and draining through the vial walls. The station's descriptions, geographic coordinates, and watercourse are displayed in Appendix A1.

Groundwater samples were collected in sixteen monitoring wells of the shallow water table. The groundwater monitoring well distribution around the power plant constitutes a small fraction of the area (local) concerning the surface water sampling area (regional). Figure 1E displays the positions of the monitoring wells concerning the power plant. The wells labeled as 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10, and 12 lie in Section 1 (power plant stages B and C, where energy generation occurs), while wells 5, 13, and 14, are found in Section 2 (warehouse area), and wells 16, 17, 19, and 20 are in Section 3 (former power plant).

Each of the wells used in this study monitors the region's granular aquifer. Due to their depth, the wells count on filters located in aquifer layers, which are associated with sediments (silt-argillaceous sand or arenaceous clay, or medium sand to coarse-argillaceous sand), shallow wells with depth under 5 meters, or rocks (sandstones, argillites, siltstones, diamictites) in deeper wells. Well 6 has coal layers. Mineral coal is found on the surface of Well 2; a fine layer of coal is found in Well 9; and sandstone with rounded clasts near the surface. The depth and the static level of the wells were measured in the spring, using a PMD brand static level calculator, and measurements ranging from 2.16 to 12.37 m and from 0.33 to 6.51 m, respectively, were obtained

(Appendix A2). Seeking to determine groundwater flow in the region of study, altitude information extracted from Google Earth and GPS was used.

Groundwater samples (1000 mL) were collected with the help of groundwater disposable samplers (bailer) and transferred to glass vials, slowly and draining through the vial walls, 24 hours after the purging procedure, through pumping, of the stagnant water in the monitoring wells. To avoid isotopic fractionation of the samples, the sampling vials were filled up, capped sealed and cooled to the temperature of 4°C until the time of the analyses.

The isotopic composition of surface and groundwaters was determined in an Isotope Ratio Mass Spectrometer – IRMS – Delta V Advantage® – Gasbench II from the Isotope Geology Laboratory (LGI) in the Center of Studies in Petrology and Geochemistry (CPGq) of the Geosciences Institute (IGeo) of the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS). The results were reported in ‰ in relation to the Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW). Three secondary standards were used: ULW ($\delta^{18}\text{O} = -4.33 \text{‰}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^2\text{H} = -25.37 \text{‰}_{\text{VSMOW}}$), Deplat ($\delta^{18}\text{O} = -12.37 \text{‰}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^2\text{H} = -91.94 \text{‰}_{\text{VSMOW}}$) and Brasília ($\delta^{18}\text{O} = -3.37 \text{‰}_{\text{VSMOW}}$ e $\delta^2\text{H} = -13.92 \text{‰}_{\text{VSMOW}}$). Analytical precision was 0.13 ‰ (1 σ) for $\delta^{18}\text{O}$ and 1,04 ‰ (1 σ) for $\delta^2\text{H}$.

Deuterium excess (d-excess) was calculated according to the following expression [26]:

$$\text{d-excess} = \delta^2\text{H} - 8\delta^{18}\text{O}$$

The local meteoric water line (LMWL) used as a reference in the present study was obtained from the Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP) data for the city of Porto Alegre, in the state of Rio Grande do Sul, Brazil (Figure 2), as the available data for the country's south region are from this city. The equation line generated from the data is the following [27]:

$$\delta^2\text{H} = 7.67 \delta^{18}\text{O} + 10.59$$

The global meteoric water line (GMWL) was used as a baseline comparison for the analyzed water. Its equation line is as follows [28]:

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$$

Electrical conductivity and pH were measured in the field, at the time of sample collection, in separate aliquots. The pH analysis was conducted using an AKSO brand

pHmeter; model AK95 with an ELE-155 electrode. The conductivity analysis was carried out using an OAKTON ®conductometer, model COM 150.

Dissolved Fe concentration, Mn total, and P total of surface and groundwaters were provided by the environmental monitoring program and measured using a Thermo ® Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), model 6300 DUO, following the EPA 200.7/2001 analytical protocol [29]. For the Fe analyses, the standard solution NSI Lab Solutions Iron ICP Standard 1000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ in HNO_3 5 % was used, while P analyses were carried out using the standard solution SPC SCIENCE Plasma Cal ICP/ICPMS Standard – Phosphorus 1000 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ in water. The limit of detection (LD) and limit of quantification (LQ) for the three variables are: Fe, LD=0.002 mg.L^{-1} , LQ=0.006 mg.L^{-1} ; Mn, LD= 0.00033 mg.L^{-1} , LQ=0.001 mg.L^{-1} ; P, LD= 0.002 mg.L^{-1} , LQ=0.006 mg.L^{-1} . The concentrations of such elements showed to be applicable, in some cases surpassing the parameters for surface and groundwaters quality control in Brazil [30, 31]. Furthermore, the “dissolved” fractions for Fe and “total” for Mn and P were used according to the National Environmental Council (CONAMA 357 and 396) which establishes the variables and concentrations for freshwater quality classification (surface and groundwaters) in Brazil.

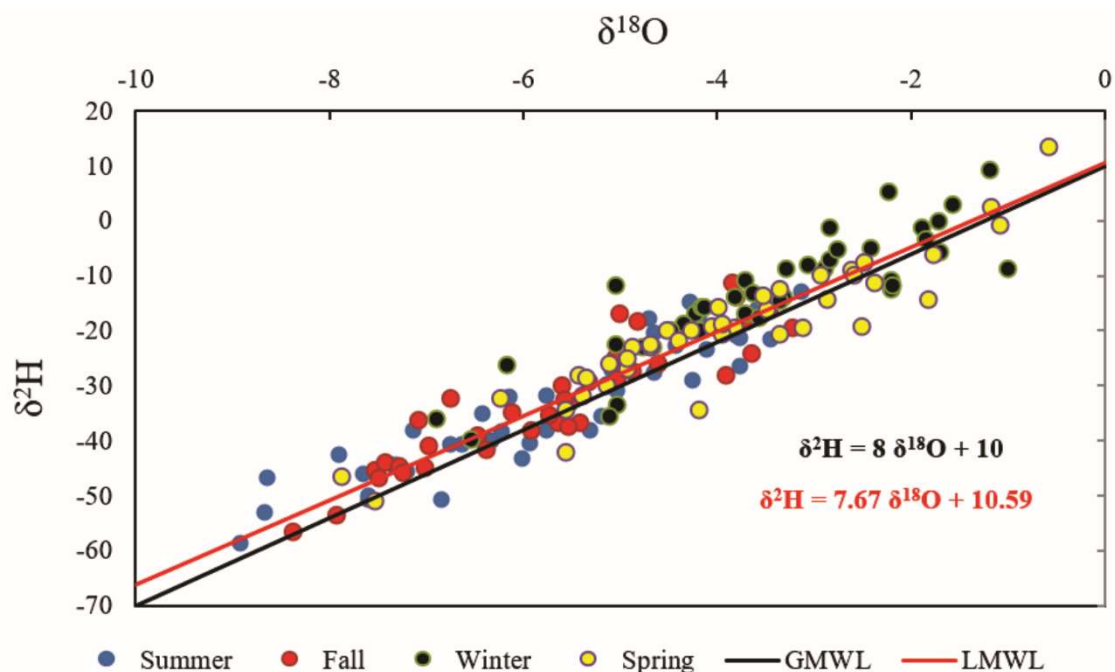


Figure 2 Diagram showing $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ for historical precipitation (1957 – 1983), in the different seasons of the year, in the city of Porto Alegre [27]. Colored circles represent the isotopic composition of precipitation in the different periods of the year. The red line represents the LMWL [27]. The black line represents the GMWL [28]. The equation line for the LMWL is in red, while the GMWL one is in black.

Due to the operation of different atmospheric systems present in the south region of Brazil, an assessment of the rainfall levels in the region was performed. To that end, the variation in the historical average rainfall in the last twenty years in the municipality of Bagé was verified (Figure 3). The municipality is located approximately 45 km from the municipality of Candiota. The analysis considered the rainfall data available [22], as well as rainfall in the years 2018 and 2019, related to the interstice in which the sample collections were performed.

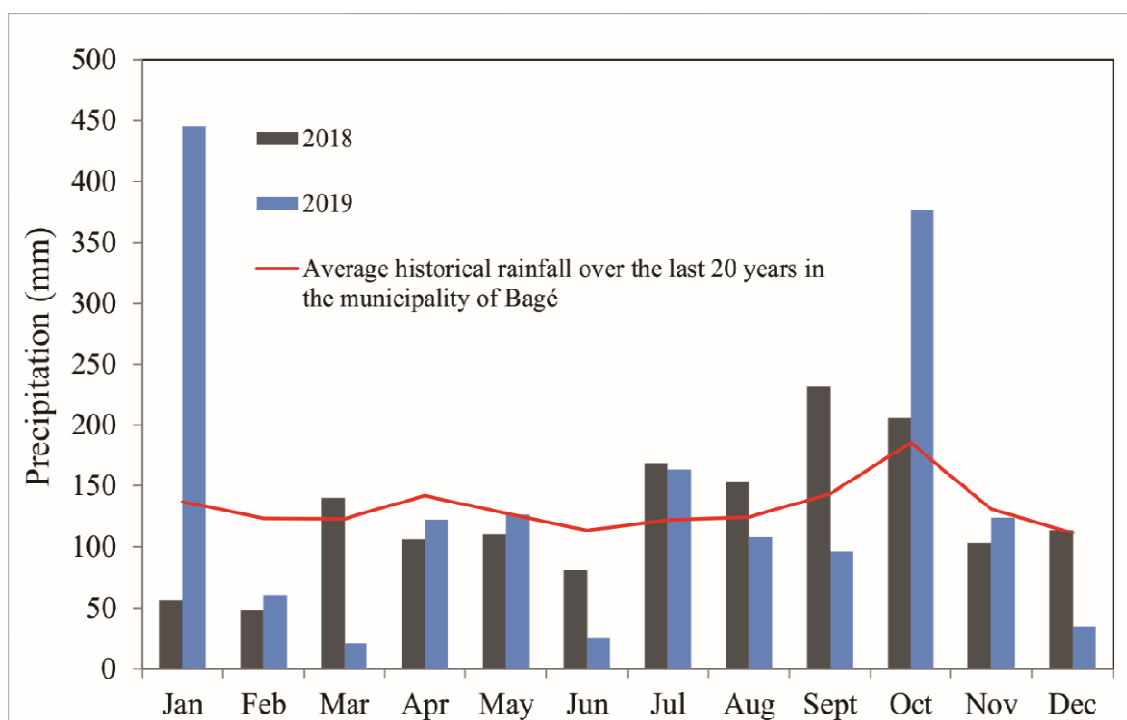


Figure 3 Diagram displaying rainfall (mm) in the last twenty years in the municipality of Bagé. The red line shows the historical mean monthly levels of precipitation (mm) in the last twenty years in the municipality of Bagé. Columns in gray show the monthly precipitation volumes (mm) in the year 2018 (1st sample – spring). Columns in blue show the monthly precipitation volumes (mm) in the year 2019 (2nd sample – summer; 3rd sample – fall; 4th sample – winter) [22].

Results

The isotopic compositions of surface water in the area surrounding the power plant in Candiota in the spring displayed values that varied from -2.90 and -4.07 ‰ for oxygen and -11.43 to -19.67 ‰ for hydrogen, with mean value data of $\delta^{18}\text{O}=-3.25$ ‰, $\delta^2\text{H}=-14.80$ ‰ and d-excess=10.16 ‰ (Appendix B1). For operational reasons, surface water was not collected in the summer. In the fall, values ranging from -4.33 to -5.69 ‰ for oxygen and from -25.96 to -35.10 ‰ for hydrogen were verified, with mean values $\delta^{18}\text{O}=-5.19$ ‰, $\delta^2\text{H}=-31.14$ ‰ and d-excess=8.66 ‰. The isotopic data for surface water sampled in the winter displayed values that varied from -3.16 to -4.77 ‰ for oxygen

and from -23.24 to -31.18 ‰ for hydrogen, with mean values $\delta^{18}\text{O}=-4.48$ ‰, $\delta^2\text{H}=-28.07$ ‰ and d-excess=6.32 ‰.

The isotopic compositions of groundwater in the area surrounding the power plant in Candiota in the spring varied from -3.2 to -4.84 ‰ for oxygen and from -11.97 to -26.70 ‰ for hydrogen, with mean values $\delta^{18}\text{O}=-3.95$ ‰, $\delta^2\text{H}=-21.25$ ‰ and d-excess=10.19 ‰ (Appendix B1). In the summer values from 3.15 to -6.85 ‰ for oxygen and from -15.24 to -38.74 ‰ for hydrogen were observed, with mean data values $\delta^{18}\text{O}=-5.25$ ‰, $\delta^2\text{H}=-26.59$ ‰ and d-excess=13.23 ‰. In the fall, the values varied from -4.58 to -7.23 ‰ for oxygen and from -23.47 to -48.84 ‰ for hydrogen, with mean values of $\delta^{18}\text{O}=-5.61$ ‰, $\delta^2\text{H}=-33.54$ ‰ and d-excess=9.49 ‰. In the winter the values were between -4.41 and -6.04 ‰ for oxygen and between -25.57 and -37.85 ‰ for hydrogen, with mean values $\delta^{18}\text{O}=-5.10$ ‰, $\delta^2\text{H}=-29.43$ ‰, and d-excess=9.67 ‰. The isotopic data from surface and groundwaters in the area surrounding the thermoelectric power plant in Candiota are shown in Figure 4.

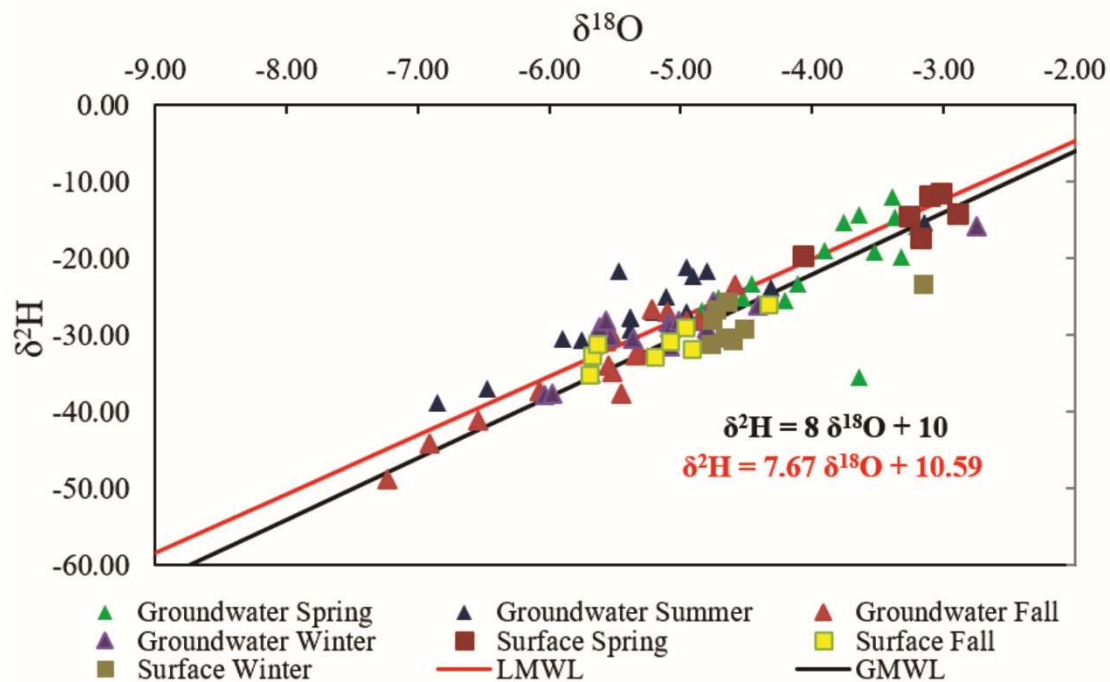


Figure 4 Diagram showing $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ of the groundwater and surface waters in the area surrounding the power plant in Candiota, in the different sampling campaigns. Colored triangles and squares stand for the data for groundwater and surface water, respectively, in the different seasons of the year. The line in red represents the LMWL [27]. The line in black represents the GMWL [28]. The equation line for the LMWL is in red, while the GMWL one is in black.

The variation in $\delta^{18}\text{O}$ values for surface and groundwaters in the different seasons of the year is displayed in Figure 5. The $\delta^{18}\text{O}$ data, considering the median of

the values for each compartment in the different seasons of the year, show that the surface waters are slightly more enriched than the groundwaters.

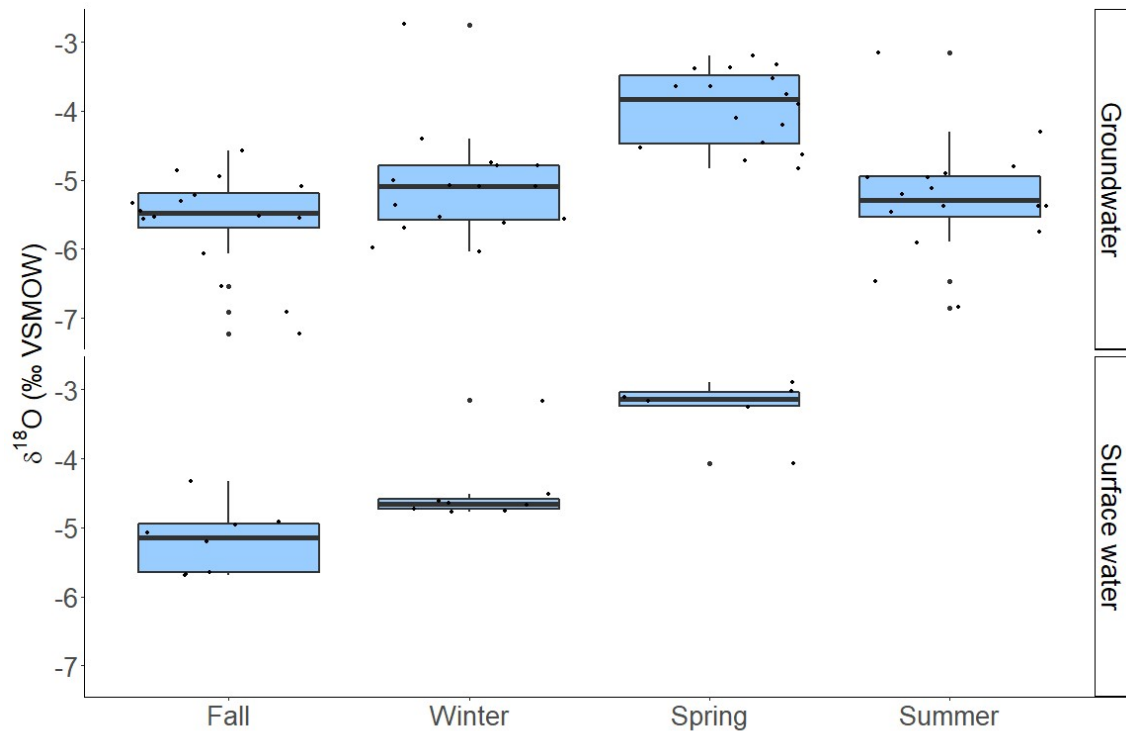


Figure 5 Variation of the $\delta^{18}\text{O}$ values for groundwater and surface waters in the area surrounding the thermoelectric power plant during the four sampling campaigns.

The d-excess variation of groundwater and surface waters in the area surrounding the thermoelectric power plant is displayed in Figure 6.

D-excess for the surface water samples varied from 1.00 to 12.13 ‰, with a mean 8.22 ‰ value, considering the four seasons of the year. The d-excess values for groundwater samples are higher than those for surface water, ranging from 4.28 to 16.97 ‰, with a mean of 10.61 ‰ value, considering the four seasons of the year.

The electrical conductivity of groundwater and surface water ranged from 56.0 to 917.1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and from 42.9 to 1024.0 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectively, in the four seasons of the year, (Figure 7, Appendix B2 and B3). Groundwater pH varied from 5.44 to 7.04, while surface water pH values varied from 4.20 to 9.20 during the four seasons (Figure 7, Appendix B2 and B3).

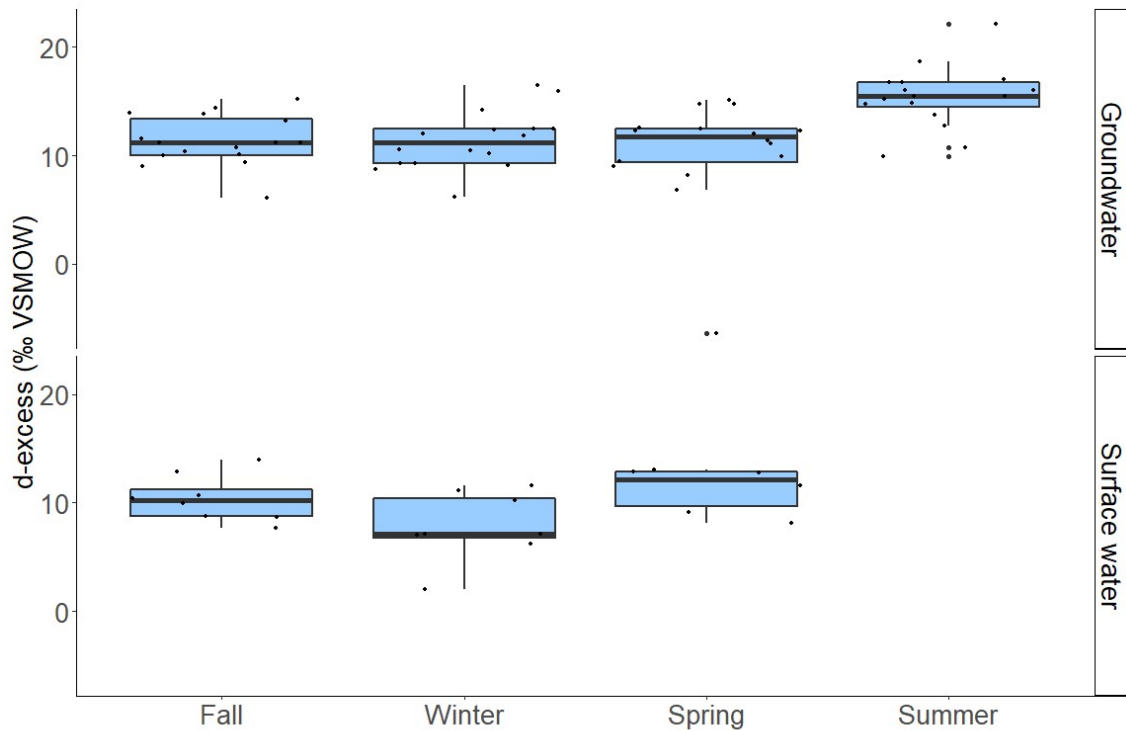


Figure 6 Variation in deuterium excess (d-excess) in the groundwater and surface water samples in the area surrounding the thermoelectric power plant in Candiota during the four sampling campaigns.

The variation of the dissolved Fe, total Mn and P results can be seen in Figure 7 and Appendix B2 and B3. Dissolved Fe concentrations for groundwater varied from <0.006 (lower than LQ) and 1.045 mg.L^{-1} in the four sampling campaigns. P total concentrations for groundwater varied from <0.006 (lower than LQ) and 0.613 mg.L^{-1} in the four sampling campaigns. Mn concentration in groundwater varied between 0.003 and 3.139 mg.L^{-1} in the four sampling campaigns.

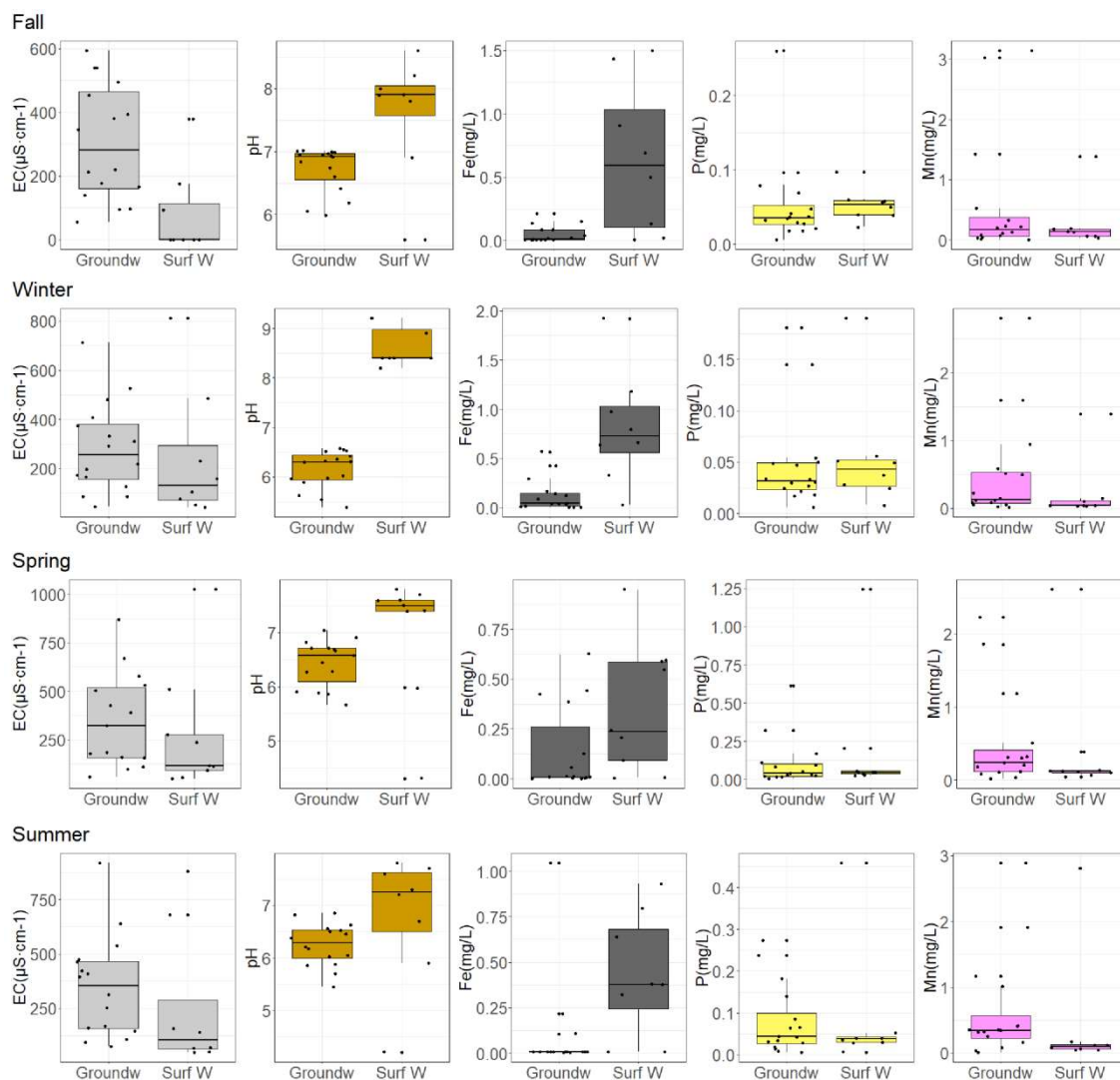


Figure 7 Variation in electrical conductivity (EC), pH, Fe concentration, P, and Mn for surface and groundwater in the area surrounding the thermoelectric power plant in the four sampling campaigns.

Surface water Fe concentrations showed values, in general, more elevated and disperse than those in groundwater, ranging from <0.006 e $1.921 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. P concentrations for surface water varied from <0.006 to $1.430 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in all of the sampling campaigns. Mn concentrations verified in surface water varied between <0.006 and $2.806 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Discussion

Rainfall and isotopic data

The rainfall data for the years 2018 and 2019 in the municipality of Bagé, the biggest city near of the thermoelectric power plant, showed that rainfall is well distributed throughout the year (Figure 3). Rainfall in the south region of Brazil is well distributed due to the operation of different atmospheric systems which influence the

seasonality of precipitation, among which frontal systems, cyclones, Mesoscale Convective Complex (MCC), prefrontal squall lines, elongated convective systems, breeze circulations, and high-level cyclonic vortexes are predominant [32].

In general, the sampling months showed precipitation volumes that were inferior to the historical average, except for May 2019, which showed a precipitation volume equivalent to the average historical level (Figure 3). The verified rainfall (mm) in February 2019 (2nd sample collection – summer) was the lowest monthly precipitation total in comparison with November 2018, May, and August 2019 (1st, 3rd, and 4th sampling campaigns – spring, fall, and winter). Despite this, the month of January 2019 had a high volume of rainfall, exceeding the historical average for the region for that month.

The seasonal isotopic variation in precipitation in the city of Porto Alegre can be found in Figure 4. The historical isotopic compositions in precipitation in the city of Porto Alegre in the spring showed values that varied from -0.56 to -7.86 ‰ for O and between -1.1 and -46.9 ‰ for H, showing the mean values $\delta^{18}\text{O} = -3.93$ ‰, $\delta^2\text{H} = -20.55$ ‰ and d-excess = 10.92 ‰. In the winter, values ranging from -0.98 to -6.88 ‰ for O and from -0.4 to -40.3 ‰ for H, with mean values $\delta^{18}\text{O} = -3.49$ ‰, $\delta^2\text{H} = -14.03$ ‰ and d-excess = 13.91 ‰. Most of the winter and early-spring precipitations happen because of the extratropical circulation regime, as the result of migratory cyclones along the subtropical coast of the Atlantic, especially in the south of Brazil [33, 34]. The isotopic composition of the precipitation associated with these events tends to show $\delta^{18}\text{O}$ values relatively more enriched due to the incorporation of a large quantity of humidity derived from the Atlantic Ocean [35].

In the summer, depleted values were verified, ranging from -3.13 to -8.9 ‰ for O and from -13.3 to -50.8 ‰ for H, with mean values $\delta^{18}\text{O} = -5.77$ ‰, $\delta^2\text{H} = -34.33$ ‰ and d-excess = 11.80 ‰. In the fall, $\delta^{18}\text{O}$ values were, in general, slightly more depleted than in the summer, ranging from -3.21 to -8.35 ‰, with a mean value of $\delta^{18}\text{O} = -5.64$ ‰, and $\delta^2\text{H}$ slightly more enriched, ranging from -14.1 to -56.9 ‰ for H with a mean $\delta^2\text{H} = -33.06$ ‰ value and d-excess = 12.11 ‰. In the summer, this region is influenced by, among others, low-level jet streams, which transport humidity, highly fractionated, from the Amazon Basin towards subtropical regions in Brazil, the precipitation associated with this system shows more depleted $\delta^{18}\text{O}$ values [36].

The Local Meteoric Water Line (LMWL) is located above the Global Meteoric Water Line (GMWL), showing, in the regression equation, the slope value of 7.67, an

indication of a low evaporation effect (Figure 2). Such value, slightly below 8 (GMWL), is a consequence of the influence of the humidity sources that originated in the Atlantic Ocean [36].

The data show that the seasonal variation of surface and groundwaters are similar, even so in terms of delta values, and that these figures adjust to the LMWL, indicating the meteoric origin of the waters (Figures 4 and 5). Furthermore, the isotopic data of groundwater and surface water from Candiota showed values of $\delta^{18}\text{O}$ that were more depleted in summer and fall, and more enriched in winter and spring, showing similarity with the seasonal variation of precipitation in Porto Alegre. However, in the winter, more negative values, in comparison to the precipitation data, were found. Such values could be associated with a recharge in the rainy period, more depleted.

The $\delta^{18}\text{O}$ values for groundwaters are more scattered when compared to the surface waters ones. This characteristic shows the interaction between some of the groundwater wells with surface waters (similar isotopic composition), and also shows a distinct isotopic signature, less enriched, from other wells, i.e, which do not show an apparent direct connection with surface waters. Such a feature suggests the occurrence of different flows for the groundwater and that the waters monitored by some of the wells are recharged more rapidly, being connected to the rivers [37].

Still, the $\delta^{18}\text{O}$ data, considering the median of the values for each compartment in the different seasons of the year, show that the surface waters are slightly more enriched than the groundwaters (Figure 5), for the surface waters are exposed to the atmospheric air, making it easier for the enrichment of ^{18}O in the reservoir with ^{16}O output through evaporation [1, 38, 39].

D-excess for the surface water samples varies from 1.00 to 12.13 ‰, with a mean 8.22 ‰ value, considering the four seasons of the year. The d-excess values for groundwater samples are higher than those for surface water and varies from 4.28 e 16.97 ‰, with a mean 10.61 ‰ value. Higher d-excess values can be explained by the relatively fast incorporation of precipitation from recycled sources of humidity [37]. The mean d-excess for groundwaters in the summer stands out for displaying the highest value (16.97 ‰) when compared to those of the other seasons of the year. Higher d-excess values suggest variable evaporation, which contributes to the secondary humidity flow in the atmosphere. An example of such phenomenon is the process of evapotranspiration of plants which probably occurs, to a significant degree, in the region [37]. The delta values of groundwater from well 4 showed more enriched delta

values at a low d-excess value, especially in winter ($\delta^{18}\text{O} = -2.75 \text{ ‰}$, $\delta^2\text{H} = -15.79 \text{ ‰}$, d-excess = 5.28 ‰). Field records show that the region of well 4, regardless of the time of year, is always partially flooded, accentuating the evaporation processes in the area.

The evaluation of the surface water d-excess showed that the sampling station E2 presented low values in comparison with the sampling stations E3, located downstream of E2, and with the sampling station E1, located upstream of E2, in fall and winter (6.01 and 5.43 ‰). This behavior can be explained by the presence of a dam, built artificially, to capture water used in the process of generating energy in the thermoelectric plant. Sampling station E8 had the lowest value of d-excess in this study (1.00 ‰ in winter). This value is justified, since the waters from the E8 station were used in the energy generation process. These waters underwent evaporation processes, resulting in low values of d-excess. The surface waters of station E8 influence the waters of station E4, located downstream of E8 (Figure 1E), which also showed a low value for d-excess in winter (5.59 ‰). Nevertheless, the seasonal variation and the d-excess values are similar for surface and groundwaters. Such a feature indicates that the aquifer discharge contributes to the region's rivers.

Chemical and physical chemical data

Groundwater pH varied from 5.44 to 7.04 and was, in general, lower than the one for surface water, which varied from 4.2 to 9.2 during the four seasons (Figure 7, Appendix B2 and B3). Groundwater pH normally varies from 5.5 to 8.5 , according to the type of soil and the rock that reacted to water, the residence time, and flow conditions [17, 40, 41]. Nevertheless, if groundwater has contact with organic matter and/or iron sulfates found in coal, lower pH values can be expected [40]. Thus, considering pH medians and EC from the different seasons of the year, a negative correlation may be verified, for water with lower pH values commonly shows higher electrical conductivity (Figure 7), due to the dissolution of minerals, which is also influenced by pH.

The chemical composition of groundwater is a function of the lithology. In other words, the groundwater composition is usually a reflection of geology and is influenced by interactions between solid, liquid and gaseous phases, from the recharge zone to the discharge zone [17]. Chemical, physical and biological reactions in the underground flow, such as the dissolution of gases and minerals, ion exchange reactions, oxidation-reduction, acid-base, complexation, precipitation, diffusion, dispersion, residence times

and biotransformation of organic compounds by microorganisms, are among the main interactions between these phases [17, 41]. In addition, aquifer water characteristics such as pH and electrical conductivity, hydrogeological and climate characteristics allow a better interpretation of the water/rock interaction. Furthermore, the chemical composition of groundwater may change during exploitation or may be affected by human activities whose impact is not always immediately evident [41].

From a spatial perspective, the assessment of the median of total Mn concentrations in groundwater showed that the waters from wells 3, 6, 9, 16 and 20 (Figure 1E) had the lowest concentrations, ranging between 0.014 and 0.096 mg.L⁻¹. These values are below the maximum limit allowed for the quality of fresh water (Class 1, 0.10 mg.L⁻¹) for human consumption, with disinfection, and the preservation of the natural balance of aquatic communities [30,31]. Wells 1, 7, 10, 13, 14, 17 and 19 presented concentrations that varied between 0.158 and 0.375 mg.L⁻¹, being classified as Class 3 waters (limit concentration - 0.50 mg.L⁻¹), which would need advanced treatment for human consumption, irrigation of tree crops, recreational fishing, secondary contact recreation and animal watering [30,31]. Wells 2, 4, 5 and 12 had the highest concentrations of total Mn, and ranged between 0.511 and 2.844 mg.L⁻¹, which is a water that can only be used for navigation [30].

Significant differences are found between the Mn concentrations of the different wells. In general, differences are expected when the depth of certain wells reach different lithologies. Thus, water/rock interactions result in waters with different chemical compositions. However, the Mn concentration variations presented show that the concentration levels of the different wells are not explained exclusively by the different geological background. Wells less than five meters deep (3, 4, 6, 9, 12, 13, 17, 19 and 20) are associated with sediments (silt-argillaceous sand or arenaceous clay, or medium sand to coarse-argillaceous sand), and wells deeper than five meters (1, 2, 5, 7, 10, 14, 16) associated to rocks (sandstones, argillites, siltstones, diamictites).

The variations in pH and electrical conductivity are not associated to higher or lower concentrations of total Mn in the different wells, since those that exhibited the highest concentrations do not have pH and conductivity values that differentiate them from the other wells. Thus, concentration variations may be influenced by anthropogenic sources of Mn, mainly associated with the plant's activities, since the most affected wells (2, 4, 5 and 12) are located close to the coal handling area (Figure 1E).

The seasonal variation of Mn concentrations showed that, in general, the highest concentrations were observed in spring and summer, while the lowest concentrations were observed in winter, suggesting differences in the processes of water circulation at these times of the year. Despite this, regardless of the season, wells 2, 4, 5 and 12 had the highest relative concentrations, constituting the area's most affected by Mn contamination in groundwater.

Iron is usually associated with Mn, giving the water a bitter and astringent taste, and a cloudy and yellowish color. Its main occurrences are in the forms Fe^{2+} , mobile, soluble in water, even with high pH values, and Fe^{3+} , with a tendency to concentrate in the insoluble residue in the alteration process [17]. Fe^{2+} is unstable in the presence of oxygen in the air, and from redox reactions it oxidizes to form Fe^{3+} , so the reduction and oxidation processes exert an important control over the natural concentrations of Fe^{2+} [41]. Broadly, the assessment of the median of dissolved Fe concentrations in groundwater showed that the concentrations are below the maximum allowable limit for Class 1 water quality (0.3 mg.L^{-1}) [30, 31]. Wells 1, 3, 10 and 16 (Figure 1E) showed results below the detection limit of the equipment, while wells 2, 6, 7, 9, 12, 13 and 17 showed the highest concentrations, ranging from 0.114 and 0.342 mg.L^{-1} . The low concentration of dissolved Fe found in groundwater suggests an oxidizing environment [17, 41]. Oxidizing and reducing conditions can be alternated depending on dry and rainy seasons. These changes are relatively rapid causing variations in groundwater composition [41].

Analyzing the results as a function of seasonal changes, the highest levels of Fe were verified in well 6 in the spring and summer seasons, with 0.441 and 1.045 mg.L^{-1} , respectively. These concentration values are associated with the lowest pH values verified in this study (5.67 , spring and 5.44 , summer). It is important to note that there is an indication of the presence of coal seams in well 6, thus suggesting that the Fe dissolved in this well is of geogenic origin.

The evaluation of the median of P concentrations in groundwater showed that the waters from wells 2, 4 and 17 (Figure 1E) had the lowest concentrations, ranging between 0.016 and 0.021 mg.L^{-1} , being, therefore, below the maximum limit allowed for Class 1 water quality (0.025 mg.L^{-1}) [30, 31]. Wells 1, 3, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 19 and 20, presented concentrations that varied between 0.028 and 0.075 mg.L^{-1} , being classified as Class 3 (0.075 mg.L^{-1}) [30, 31]. Wells 5 and 16 had the highest concentrations of P, 0.157 and 0.227 mg.L^{-1} , respectively.

The highest concentrations of P in groundwater occurred in spring and summer. Furthermore, the results showed that the P concentrations of the waters of wells 5 and 16 were the highest, considering the four sampling campaigns. The main sources of P contamination in groundwater originate from septic tanks (waste water and domestic sewage), injection wells (urban run-off and municipal sewage), industrial effluents, landfills, soil applications such as fertilizers and pesticides [16, 42]. Well 16 is located close to an urban area (Figure 1 E), and well 5 is located inside a private property close to the domestic sewage outlet. Thus, due to the results presented and the location, the areas of wells 5 and 16 are considered to be the most affected by anthropogenic P contamination.

The evaluation of the median of the concentrations of total Mn, of the surface waters, showed that the sampling stations E1, E2, E3, E4, E7, and E8 presented values below the maximum limit allowed for Class 1 waters, which varied between 0.04 and 0.102 mg.L⁻¹. The E5 sampling station presented a slightly more concentrated result (0.139 mg.L⁻¹), while the E6 sampling station presented the highest result among the surface water sampling stations (2.00 mg.L⁻¹) still exhibiting high conductivity values (880 µS.cm⁻¹). Sampling station E6 is located downstream of the coal mining zone (Figure 1C). The highest concentrations of total Mn were observed in spring and summer, and, regardless of the time of year, the sampling station E6 presented results up to twenty times higher than the other sampling stations, and the highest values of electrical conductivity in this study, thus constituting the area most affected by Mn contamination among surface waters.

Data on dissolved Fe concentrations from surface waters showed that, in general, stations E3, E4, E6, E7 and E8 presented values in agreement with Class 1 waters (0.30 mg.L⁻¹), ranging between 0.027 and 0.265 mg.L⁻¹. However, stations E1, E2, and E5 showed higher concentrations that varied between 0.595 and 1.063 mg.L⁻¹. The seasonal evaluation showed that the highest concentrations of dissolved Fe were in fall and winter, showing an opposite behavior to that observed in groundwater. However, regardless of the time of year, stations E1, E2 and E5 had the highest concentrations of dissolved Fe. Still, the highest concentration was observed in winter, in station E6 (1.921 mg.L⁻¹).

Station E1, despite being considered the reference surface water station, theoretically had no direct influence from the power plant operations. The station is upstream from all other stations. Nonetheless, a coal outcrop is found near this station,

which might contribute to the addition of such elements to the surface water. The power plant draws water from the dam, located upstream from E2, for its industrial activities. The water utilized in the process has elevated pH due to the addition of limestone for the treatment of combustion gases. Afterward, this water goes to the coal ash settling basins and, due to the high pH, there is likely precipitation of hydroxides by removing part of Mn and Fe off this water. In the output of the settling basins, pH is corrected with the addition of sulfuric acid. Thus, surface water in station E8, where this effluent is launched, shows the lowest Mn and Fe concentrations, pH ranging from 7.2 to 8.4, and high EC values, when compared with most of the other stations, ranging from 275.0 to 680.0 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Sampling stations E1, E2, E5, E6 and E7 showed P concentrations ranging between 0.03 and 0.05 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Class 3), while sampling stations E3, E4 and E8 showed higher values ranging between 0.32 and 0.80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Station E8 receives the treated effluent from the thermoelectric plant, while station E3 is located downstream from the region's cement-producing industries. Station E4 is located downstream of E3 and E8, therefore receiving influence from these stations for a source of anthropogenic P, probably originating from the activities developed by these industries. There was no significant variation in P concentration in terms of seasonality. However, the results showed that, throughout the year, the area's most affected by P contamination were the same, E3, E4, and E8.

Isotopic versus chemical data

The isotopic data showed that the groundwater and surface waters of the studied region are of meteoric origin. This information is important because it allows the assessment of issues involving water chemistry from the perspective of water/rock interactions and local anthropogenic sources, since in mixed sources the chemical composition is close to that of the water that predominates in the mixture [17].

The evaluation of chemical data showed that, in general, the highest concentrations of Fe, Mn and P in the studied waters occurred in the spring and summer. Thus, the highest concentrations observed may be related to the flow processes that occur at these times of the year.

The isotopic data showed the existence of interactions between surface and groundwaters in some of the wells, which suggests the existence of different flows for groundwater. From the altimetric data for the wells and the static levels, the piezometric

level of the wells was determined. In some of the situations, it was possible to observe an existing correlation between the Mn concentration and the piezometric level in some of the wells at different times of the year (Figure 8).

Due to the existence of such correlation, a piezometric map was constructed, showing the flow of the groundwater in the study (Figure 9). According to the piezometric map, wells 6, 7, 13, 14, and 1 are those with the highest piezometric level and are located in the vicinity or interior of the power plant, while wells 19, 20, 16, and 17 are those with the lowest piezometric level and are located near Candiotinha Stream (Figure 1E). Considering this information, a model of flow lines indicating the tendency of dispersion of Mn in groundwater, connecting certain wells, and observing the piezometric flow, was suggested (Figure 9).

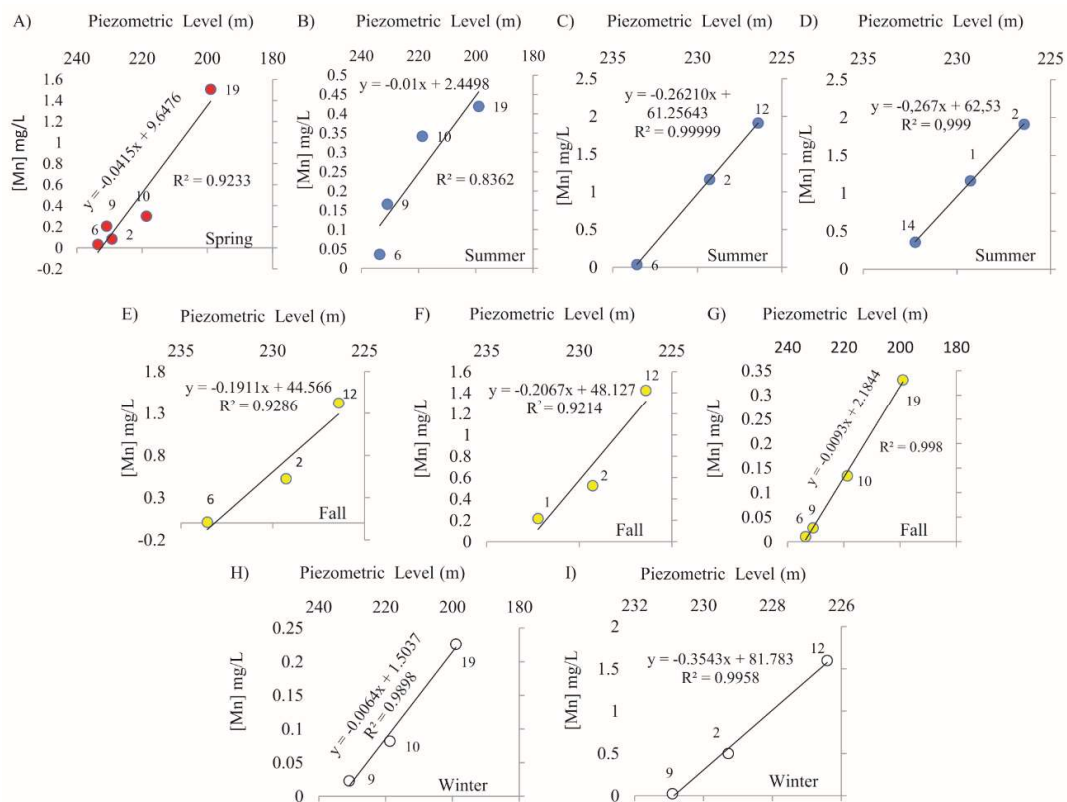


Figure 8 Diagrams of [Mn] versus piezometric level of groundwater wells in the area surrounding the thermoelectric power plant in Candiota in different seasons of the year. A) represent the correlation observed in the spring, circles in red stand for the connected wells. B, C, D) represent the correlations observed in the summer, circles in blue stand for the connected wells. E, F, G) represent the correlations observed in the fall, circles in yellow stand for the connected wells. H, I) represent the correlations observed in the winter, circles in white stand for the connected wells. In all of the diagrams, the equation lines which correlate [Mn] versus piezometric level are shown.

The result of the assessment of groundwater flow in the spring showed a correlation between wells 6, 2, 9, 10, and 19 (Figures 8A and 9), suggesting there is Mn contribution from a likely geogenic source departing from well 6, for there is evidence of coal layers inside this well, towards wells 2, 9 and 10; as well as Mn contributions of likely anthropogenic sources departing from wells 2 and 9 towards well 10, considering that processed piles of coal, which is used by the power plant for generating heat, are found near wells 2 and 9. From well 10, geogenic and anthropogenic Mn flows towards well 19, the one with the lowest piezometric level.

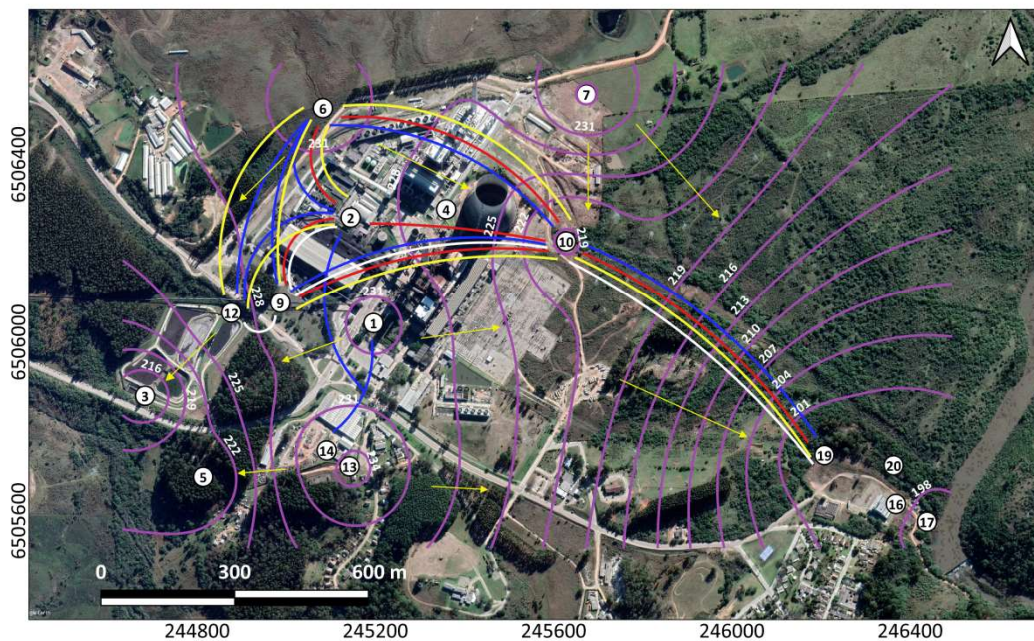


Figure 9 Model representing the variation in Mn concentration, establishing lines for dispersion tendencies between groundwater wells (white circles) in the area surrounding the thermoelectric power plant in Candiota. The arrows in yellow indicate the flow of groundwaters. The lines in red represent the tendency of Mn dispersion observed in the spring. The lines in blue represent the tendency of Mn dispersion observed in the summer. The lines in yellow represent the tendency of Mn dispersion observed in the fall. The lines in white represent the tendency of Mn dispersion observed in the winter.

In the summer, the variation in Mn concentrations indicates that different flows which involve well 6 (probable geogenic source) influencing wells 2, 9, 10, and 12; well 2 (probable anthropogenic source) playing a role in well 12; well 9 (probable anthropogenic source) influencing well 10; well 10, which contains Mn from both geogenic and anthropogenic sources playing a role in well 19; and wells 1 and 14 influencing well 2. The area around well 14 went through land grading processes in the

past, in which the landfill contained coal ash – an indication of a probable anthropogenic Mn source. In the fall and the winter, a tendency for dispersion of Mn was observed, relating to the same wells in the summer and the spring, thus establishing the same Mn movements from geogenic and anthropogenic origins through the flow lines in these times of the year.

The Mn content in well 19 throughout the year did not influence the Mn concentrations found in wells 16, 17, and 20, which are located near well 19, suggesting that either groundwater flow departing from well 19 directly migrates towards surface water, or wells 16, 17, and 20 have characteristics of a reducing environment, undergoing probable influence from domestic sewage coming from the urban area near these points, which would explain the high P concentrations in well 16 throughout the year (Figure 9).

The assessment of the tendency of dispersion of Fe and P between the groundwater wells was performed, however, the results obtained did not show similar behaviors to those for Mn, nor were they coherent with the piezometric flow. Iron concentrations, however, were determined in the “dissolved” fraction of groundwater – in this case, the concentration is influenced by the physical and chemical characteristics of the environment. Due to such sensitivity, the tendency of dispersion of Fe cannot be suggested. Although P concentrations were determined in the “total” fraction, they did not show, in this assessment, a tendency for dispersion. That was because P input in the environment is not from a geogenic source, but rather from an anthropogenic one, connected to the input of sanitary sewage, industrial effluents, and agriculture, which could have more or less influence according to the planting seasons.

The data for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ contribute to understanding the high concentrations of Mn in groundwater well 4 in all of the sampling campaigns. The isotopic composition of the water in well 4 indicates that this water went through distinct evaporation processes, displaying a high isotopic fractionation when compared with the values in other wells, above all in the summer and the winter. Nonetheless, field observations in association with isotopic data help in the understanding of this particular feature. Well 4 lies at the bottom of a slope and also receives rainwater drained from the floor of part of the power plant. Moreover, it is a shallow well (2.39m), which is throughout the year found partially flooded on the soil surface. Thus, this stagnant water, fractionated, contributed to a rapid well recharge, also making it more difficult for its depletion through pumping (a procedure carried out 24h before sample collection). This water

drained from the power plant probably carries, for instance, coal ash towards the well, and due to the slightly acid pH of these waters, it is leached, making Mn available.

Furthermore, by using O and H stable isotopes, it was possible to visualize the result of the physical evaporation processes of the water utilized in the power plant activities. In this case, the surface water in sampling station E8 showed a different isotopic composition, highly fractionated, a characteristic of water that went through evaporation processes.

In the evaluation of delta values of groundwater and surface waters throughout the year, it was not possible to identify anomalies that could be related to the contamination observed or any other contamination. We can conclude that the existing pollution in the area did not affect the isotopic signal of the waters as also observed in the literature e.g. [6, 10, 11]. However, important information obtained regarding the movement of water in the hydrological cycle and variations in isotopic composition due to phase changes, at some points, could be identified by the use of stable O and H isotopes.

Conclusions

The use of stable O and H isotopes in surface and groundwaters contributed to a better understanding of the locality of Candiota, especially regarding the movement of water in the hydrological cycle of the region. From this, we were able to assess, by analyzing $\delta^{18}\text{O}$ values, $\delta^2\text{H}$ and d-excess, different processes, such as the meteoric origin of the waters, the seasonal variation combined with the sources of precipitation, the interactions between groundwater and surface waters, suggesting different flows of groundwater, as well as evaporation processes.

Furthermore, the spatio-temporal evaluation of Mn, Fe and P concentrations made it possible to verify the area's most affected by the contamination of these elements. In groundwater, the areas that comprise wells 2, 4, 5 and 12 were the most affected, presenting the highest concentrations of anthropogenic Mn, related to the power plant activities, especially by coal handling. In surface waters, sampling station E6 was the most affected, exhibiting high concentrations of Mn throughout the year, indicating the relationship between contamination and coal mining activities. The main areas affected by the high concentrations of dissolved Fe were well 6, associated with the geogenic source, and the sampling stations E1, E2, E5 and E6 from both geogenic and anthropogenic. Regarding P, the most affected areas were the waters of wells 5 and

16, with the attribution of an anthropogenic source of P related to domestic sewage due to the proximity of these wells to urban areas. Sampling stations E3, E4 and E8 showed the highest concentrations of P throughout the monitored year. These high concentrations were associated with the discharge of industrial effluents, since E8 represents the effluent from the thermoelectric plant, E3 is located downstream of cement industries, and E4 is located downstream of E8 and E3.

The application of O and H isotopes contributed to understanding the high concentrations of Mn in the waters of well 4 as a function of the isotopic fractionation observed. In addition, through the indication of different flows, the use of stable isotopes in water contributed to the verification of the increasing variation of Mn concentration from higher piezometric level points to lower points, with inputs of anthropogenic Mn along the flow. In addition, it was possible to verify the different values of d-excess of surface waters influenced by the existence of the dam upstream of the sample station E2.

Regarding environmental studies, both the application of stable isotopes of O and H, and the verification of areas most affected by contamination, through the spatio-temporal analysis of the concentration of the studied elements, brings important information for the understanding of the studied area. However, there was no variation in delta values (isotopic fractionation), considering seasonality, and despite the anthropic action, that related to contamination in the study area, as observed in other studies. Despite this, exploring the use of available tools, such as O and H isotopes in waters, from different perspectives, can help in the search for useful relationships for scientific questions, especially when applied in areas exposed to anthropic activities, such as the locality of Candiota.

Acknowledgments

The authors of this study would like to thank the Thermal Generation of Electric Energy Company - Eletrobras CGT Eletrosul. We also thank the research group in the Candiota Project, which carried out the environmental monitoring study in the region around the power plant during this period, especially researchers Biol. Carlos Eduardo Güntzel; Biol. Leticia Rosa Frizzo, MS; Biol. Lisandro Becker Garcia, MS; and Pharmacist Maria José Cecília Cardoso (field team) for making sample collection available. We thank the Luiz Englert Foundation. We thank the Isotope Geology Laboratory (LGI) of the Center of Studies on Petrology and Geochemistry (CPGq), an

auxiliary organ in the Geosciences Institute of the Federal University of Rio Grande do Sul – UFRGS, for its valorous contribution that helped make this study possible.

Availability of data and material Not applicable.

Competing interests Not applicable.

REFERENCES

- [1] Sharp Z. Principles of Stable Isotope Geochemistry. Pearson Prentice Hall. 2007; 359p.
- [2] Gat J R. Isotope Hydrology: A Study of the Water Cycle. Imperial College Press-ICP. 2010; 175p.
- [3] Cherry M, Gilmore T, Mittelstet A, Gastmans D, Santos V, Gates J B. Recharge seasonality based on stable isotopes: Non growing season bias altered by irrigation in Nebraska. *Hydrology Processes*, 2020; 34: 1575-1586.
- [4] Hatvani I G, Erdélui D, Vreca P, Kern Z. Analysis of the Spatial Distribution of Stable Oxygen and Hydrogen Isotopes in Precipitation across the Iberian Peninsula. *Water*. 2020; 12(2): 17p.
- [5] Nakatsuka T, Sano M, Li Z, Xu C, Tsushima A, Shigeoka Y, Sho K, Ohnishi K, Sakamoto N, Ozaki H, Higami N, Nakao N, Yokoyama M, Mitsutani T A. 2600-year Summer climate reconstruction in central Japan by integrating tree-ring stable oxygen and hydrogen isotopes. *Climate Past*. 2020; 16: 2153-2172.
- [6] Negrel P, Ollivier P, Flehoc C, Hube D. An innovative application of stable isotopes ($\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$) for tracing pollutant plumes in groundwater. *Science of Total Environment*. 2017; 578: 495-501.
- [7] Santarosa L V, Gastmans D, Sánchez-Murilo R, Santos V, Batista L V, Betancur S B. Stable isotopes reveal groundwater to river connectivity in a mesoscale subtropical watershed. *Isotopes Environmental and Health Studies*. 2021; 24: 1-19.
- [8] Martinelli L A, Ometto J P H B, Ferraz E S, Victoria R L, Camargo P B, Moreira M Z. Desvendando Questões Ambientais com Isótopos Estáveis. São Paulo: Oficina de textos. 2009; 144p.
- [9] Sidle W C. Environmental isotopes for resolution of hydrology problems. *Environment Monitoring and Assessment*. 1998; 52: 389-410.
- [10] Horst A, Mahlknecht J, Lopez-Zavala M A, Mayer B. The origin of salinity and sulphate contamination of groundwater in the Colima State, México, constrained by stable isotopes. *Environmental Earth Sciences*. 2011; 64(7): 1931-1941.
- [11] Andrei F, Barbieri M, Sappa G. Application of H-2 and 18-O isotopes for tracing Municipal Solid Waste Landfill Contamination of Groundwater: Two Italian Case Histories. *Water*. 2021; 13(8): 1065.
- [12] Carvalho E T. Geologia e Desenvolvimento Ambiental de Outro Preto, Microbacia do Ribeirão Funil. Relatório Técnico. IGA. Belo Horizonte, MG. 1995; 3: 1-16.
- [13] Torrezani N C, Oliveira E F. Problemas ambientais decorrentes da exploração do carvão mineral e a aplicação da ecotoxicologia aquática como ferramenta de biomonitoramento. *Oecology Australis*. 2013; 17(4): 519-521.

- [14] Zhang S, Liu G, Yuan Z. Environmental geochemistry of heavy metals in the groundwater of coal mining areas: A case study in Dingji coal mine, Huainan Coalfield, China. *Environmental Forensics*. 2019; 20(3): 265-274.
- [15] Xiao J, Wang L Q, Chai N P, Liu T, Jin Z D, Rinklebe J. Groundwater hydrochemistry, source identification and pollution assessment in intensive industrial areas, eastern Chinese loess plateau. *Environmental Pollution*. 2021; 116930.
- [16] Chen C, Yao Z, Wen Z G, Sheng N. Impact of city characteristics on its phosphorus metabolism in the bay area: A comparative analysis of cities in the Greater Bay Area of China. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 124925.
- [17] Feitosa F A C, Filho J M, Feitosa E C, Demetrio J G A. *Hidrogeologia Conceitos e Aplicações*. CPRM - Serviço Geológico do Brasil. 2008; 3: 835p.
- [18] CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. Mapa dos Domínios e Subdomínios Hidrogeológicos do Brasil. <http://www.cprm.gov.br/publique/media/RecHidSub.pdf>. 2007.
- [19] CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. *Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações*. 2018; 3: 812p
- [20] Ilha J G. Avaliação do impacto ambiental em duas drenagens na região de Candiota, RS. Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2019; 95p.
- [21] Farias R N, Pedrozo C S, Machado N A F, Rodriguez M T R. Análise morfométrica e de usos do solo da bacia hidrográfica do Arroio Candiota, RS, Brasil. *Pesquisas em Geociências*. 2015; 42 (2): 159-172.
- [22] INMET, INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2022. <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesautomaticas>.
- [23] Kalkreuth W, Holz H, Kern M, Machado G, Mexias A, Silva M B, Willett J, Finkelman R, Burger H. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. *International Journal of Coal Geology*. 2006; 68: 79-116.
- [24] Mattos A B. Geoquímica e petrografia das formações Taciba e Rio Bonito (Bacia do Paraná), leste de Santa Catarina: implicações para proveniência. Trabalho de Conclusão de Curso de Geologia. Departamento de Geociências. Universidade Federal de Santa Catarina. 2018; 72p.
- [25] Goulart R V, Remus M V D, Reis R S.. Composição isotópica de Sr, C e O e geoquímica de ETRs das rochas carbonáticas do Bloco São Gabriel, Rio Grande do Sul. *Pesquisas em Geociências*. 2013; 40(1): 75-97.
- [26] Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus XVI*. 1964; 4: 436-468.
- [27] Global Network of Isotopes in Precipitation - GNIP. 2022. <https://www.iaea.org/services/networks/gnip>.
- [28] Craig H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*. 1961; 133:1702-1803.
- [29] United States Environmental Protection Agency. Method 200.7: Determinations of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry. Revision 4.4. Cincinnati, OHIO. 1994.
- [30] BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 23 de janeiro 2005. 2005; 36p. Available in: <www.mma.gov.br/port/conama>.

- [31] BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008. 2008; 11p. Available in: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>.
- [32] Reboita M S, Krusche N, Ambrizzi T, Rocha R P. Entendendo o Tempo e o Clima da América do Sul. *Terra Didactica*. 2012; 8(1): 34-50.
- [33] Gan M A, Rao V B. Surface Cyclo genesis over South America. *American Meteorological Society*. 1991; 119: 1293-130.
- [34] Vera C S, Vigliarolo P .K, Berbery E H. Cold Season Synoptic-Scale Waves over Subtropical South America. *Monitoring and Weather Review*. 2001; 130: 684-699.
- [35] Cruz, F W, Karmann I, Viana O, Burns S J, Ferrari J A, Vuille M, Sial AN, Moreira M Z. Stable Isotopes study of cave percolation Waters in subtropical Brazil: Implications for paleoclimate inferences from speleothems. *Chemical Geology*. 2005; 220: 245-262.
- [36] Gastmans D, Santos V, Galhardi J A, Gromboni J F, Batista L V, Miotlinski K, Chang H K, Govone J S. Controls over spatial and seasonal variations on isotopic composition of the precipitation along the central and eastern portion of Brazil. *Isotopes Environmental and Health Studies*. 2017; 53(5): 518-538.
- [37] Marfia A M, Krishnamurthy R V, Atekwanna E A, Panton W F. Isotopic and geochemical evolution of ground and surface Waters in a Karst dominated geological setting: a case study from Belize, Central America. *Applied Geochemical*. 2004; 19: 937-946.
- [38] Hoefs J. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer. 2015; 7: 385p.
- [39] Jasechko S. Global Isotope Hydrogeology – Review. *Review in Geophysics*. 2019; 57: 835-965.
- [40] Fisher R S. *Groundwater Quality in Kentucky: pH*. Kentucky Geological Survey. 2002; 3p.
- [41] Appelo C A J, Postma D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. 2th ed. CRC press. 2005; 74p.
- [42] Fetter C W. *Applied Hydrogeology*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ. 2001; 4:598 p.

Appendix A1
Sampling station description

Sampling Station	Watercourse	Sampling station description
E1	Candiota Stream	Reference sampling station, located upstream from the BR-293 highway. Coordinates UTM 22J 6518528N / 243952E
E2	Candiota Stream	Station downstream from Dam I, which assesses activities conducted upstream from the power plant effluent contribution. Coordinates UTM 22J 6506688N / 246690E
E3	Candiotinha Stream	Station upstream from the Candiota Stream drain, which assesses the cement industries activities in its receptor body. Coordinates UTM 22J 6500592N / 250676E
E4	Candiota Stream	Station downstream from the power plant effluent drain and upstream from the Candiotinha Stream drain, which assesses the power plant activities in its receptor body. Coordinates UTM 22J 6503415N / 240637E
E5	Candiota Stream	Station downstream from the Candiotinha Stream drain, which assesses the coal mining activities in its receptor body. Coordinates UTM 22J 6495108N / 240637E
E6	Poacá Stream	Station past the “Sanga Carvoeira” creek contribution, which assesses the coal mining activities in its receptor body. Coordinates UTM 6501568N / 239615E
E7	Candiota Stream	Station past the Poacá Stream mouth and downstream from all of the sources which are regarded as potential causes of environmental impact. Coordinates UTM 22J 6474399N / 229614E
E8	Unnamed Stream	Sampling station added upon request expressed on the IBAMA explanatory report – thermoelectric power plant treated effluent release. Coordinates UTM 22J 6505818.92N / 244627.54E

Appendix A2
Groundwater well data

Area	Well	Depth (m)	Estatic Level (m)	Coordinates (UTM)
Power plant stages B and C	1	8.95	2.93	22J; 6506043.27 N ; 245195.82 E
	2	5.60	0.33	22J; 6506281.07 N ; 245144.47 E
	3	3.63	2.28	22J; 6505880.15 N ; 244683.33 E
	4	2.39	0.44	22J; 6506299.68 N ; 245358.92 E
	6	4.89	1.61	22J; 6506526.44 N ; 245082.28 E
	7	10.13	4.67	22J; 6506557.58 N ; 245673.49 E
	9	4.19	2.20	22J; 6506089.14 N ; 244986.59E
	10	12.37	6.51	22J; 6506227.75 N ; 245627.95 E
	12	3.29	1.58	22J; 6506066.47 N ; 244876.72 E
	Warehouse	5	9.79	5.90
13		4.03	1.77	22J; 6505722.07 N ; 245142.03 E
14		5.92	3.38	22J; 6505757.72 N ; 245090.69 E
Candiota 1	16	12.37	2.03	22J; 6505638.09 N ; 246367.73 E
	17	2.80	1.49	22J; 6505598.26 N ; 246437.59 E
	19	4.63	1.03	22J; 6505747.34 N ; 246207.34 E
	20	2.16	0.60	22J; 6505724.51 N ; 246362.77 E

Appendix B1

Isotopic data

Sample	Campaign 1 - Spring 2018			Campaign 2 - Summer 2019			Campaign 3 - Fall 2019			Campaign 4 - Winter 2019		
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	d-excess (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	d-excess (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	d-excess (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	d-excess (‰)
1	-4.21	-25.49	6.81	-4.31	-23.75	9.34	-4.58	-23.47	11.68	-4.75	-25.57	10.90
2	-3.37	-14.68	11.20	-4.96	-26.89	11.14	-6.07	-37.37	9.21	-4.79	-29.56	7.21
3	-4.10	-23.30	8.18	-5.12	-24.91	14.33	-5.31	-32.46	8.24	-4.41	-26.19	7.61
4	-3.32	-19.71	5.76	-3.15	-15.24	8.91	-4.86	-28.16	9.13	-2.75	-15.79	5.28
5	-4.63	-25.62	9.93	-5.38	-29.27	12.01	-5.22	-26.55	13.51	-5.09	-28.30	10.74
6	-4.84	-26.70	10.43	-5.20	-26.89	13.02	-5.55	-33.98	8.55	-5.54	-30.12	12.37
7	-3.20	-15.71	8.85	-5.38	-27.56	13.71	-5.53	-29.81	12.60	-5.62	-28.99	14.10
9	-3.64	-14.34	13.61	-6.85	-38.74	13.80	-6.91	-44.10	8.93	-5.09	-28.90	10.11
10	-4.71	-25.12	11.01	-4.91	-22.25	15.39	-4.95	-28.08	9.91	-5.01	-28.07	10.36
12	-3.76	-15.35	13.51	-5.90	-30.41	14.87	-5.52	-34.79	7.54	-6.04	-37.85	8.45
13	-3.39	-11.97	14.06	-6.47	-36.90	12.72	-7.23	-48.84	6.64	-5.98	-37.63	8.23
14	-4.46	-23.20	11.04	-4.96	-21.05	16.97	-5.10	-26.89	12.24	-4.80	-29.13	7.67
16	-3.91	-18.97	11.00	-5.75	-30.55	13.57	-5.57	-30.72	12.01	-5.36	-30.39	10.73
17	-3.52	-19.11	7.93	-5.38	-27.79	13.51	-5.34	-32.66	8.31	-5.08	-31.39	7.61
19	-4.53	-25.15	9.57	-4.80	-21.64	15.16	-6.54	-41.17	9.02	-5.69	-34.99	8.65
20	x	x		x	x	x	-5.45	-37.55	4.28	-5.56	-28.04	14.64
E1	-4.07	-19.67	11.56	x	x	x	-5.68	-32.59	10.96	-4.73	-26.69	9.57
E2	-3.11	-11.85	12.01	x	x	x	-4.92	-31.71	6.01	-4.77	-31.18	5.43
E3	-3.26	-14.50	10.49	x	x	x	-5.64	-31.14	12.13	-4.76	-27.88	8.65
E4	-3.02	-11.43	11.70	x	x	x	-4.96	-29.00	9.06	-4.67	-30.21	5.59
E5	-2.90	-14.12	8.11	x	x	x	-5.20	-32.85	7.01	-4.61	-30.67	4.66
E6	-3.17	-17.24	7.09	x	x	x	-5.08	-30.72	8.27	-4.52	-29.08	5.57
E7	x	x	x	x	x	x	-5.69	-35.10	8.56	-4.65	-25.59	10.06
E8	x	x	x	x	x	x	-4.33	-25.96	7.26	-3.16	-23.24	1.00

x = No results
Uncertainty : $\delta^{18}\text{O} < 0.13$ ‰; $\delta^2\text{H} < 1.04$ ‰
Obs: Results in VSMOW scale (‰)

Appendix B2
Groundwater data

Groundwater												
Well	1				2				3			
[X]=mg L ⁻¹	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
[Mn tot]	0.384	0.354	0.216	0.120	0.083	1.165	0.523	0.499	0.02	0.011	0.003	0.018
[Fe dissol]	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	0.217	0.014	0.428	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
[P]	0.024	0.029	0.037	0.034	0.019	0.013	0.013	0.033	0.023	0.018	0.017	0.017
pH	5.98	6.04	7.02	6.05	6.91	6.85	6.95	6.87	6.72	6.56	6.94	6.70
EC (μS cm ⁻¹)	509.0	475.6	382.1	490.0	*	408.1	540.4	444.5	*	536.9	454.1	594.8
Well	4				5				6			
[X]=mg L ⁻¹	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
[Mn tot]	2.227	2.886	3.139	2.801	0.308	1.011	3.024	0.944	0.033	0.036	0.01	0.585
[Fe dissol]	<0.006	<0.006	<0.006	0.568	<0.006	<0.006	<0.006	0.048	0.441	1.045	0.086	0.165
[P]	<0.006	0.008	<0.006	0.034	0.170	0.238	0.079	0.145	0.034	0.034	0.079	0.049
pH	7.04	6.20	6.97	6.71	5.87	5.88	6.83	5.81	5.67	5.44	7.01	5.76
EC (μS cm ⁻¹)	577.0	462.4	539.7	510.6	427.5	395.9	393.9	426.1	*	73.6	56.0	55.7
Well	7				9				10			
[X]=mg L ⁻¹	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
[Mn tot]	0.184	0.405	0.228	0.517	0.206	0.166	0.028	0.023	0.300	0.342	0.134	0.082
[Fe dissol]	0.425	<0.006	0.007	0.143	0.129	<0.006	0.149	0.017	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006
[P]	0.039	0.064	0.032	0.022	0.051	0.065	0.021	0.024	0.017	<0.006	0.029	0.030
pH	5.89	5.70	6.93	6.12	6.67	6.50	6.74	6.53	6.45	6.45	6.91	6.50
EC (μS cm ⁻¹)	*	93.6	96.9	93.2	186.0	166.2	166.2	210.4	322.7	311.8	213.4	310.7
Well	12				13				14			
[X]=mg L ⁻¹	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
[Mn tot]	1.857	1.912	1.426	1.597	1.183	0.252	0.105	0.143	0.240	0.356	0.076	0.054
[Fe dissol]	0.391	<0.006	<0.006	0.293	0.621	<0.006	0.138	0.086	<0.006	<0.006	0.085	0.035
[P]	0.096	0.140	0.041	0.047	0.320	0.043	0.036	0.054	0.110	0.182	0.035	0.030
pH	6.69	6.52	6.60	6.54	6.82	6.82	6.98	6.94	6.28	6.17	6.41	6.21
EC (μS cm ⁻¹)	699.4	639.2	593.8	517.9	179.4	161.1	177.8	209.5	158.3	146.2	139.4	145.8

Well	16				17				Classification			
[X]=mg L ⁻¹	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4	[X]=mg L ⁻¹	C.H	Class 1	Class 3
[Mn tot]	0.317	0.085	0.042	0.055	0.116	0.313	0.198	0.120	[Mn tot]	0.1	0.1	0.5
[Fe dissol]	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	0.061	0.105	0.212	0.124	[Fe dissol]	0.3	0.3	5.000
[P]	0.613	0.273	0.096	0.181	0.022	0.043	0.018	0.018	[P tot]	x	0.025	0.075
pH	6.17	6.17	5.98	6.37	5.91	6.82	6.05	6.25	pH	x	6 to 9	6 to 9
EC (μS cm ⁻¹)	504.2	423.9	495	529.5	*	161.1	95.02	95.19	EC (μS cm ⁻¹)	x	x	x
Well	19				20							
[X]=mg L ⁻¹	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4				
[Mn tot]	0.507	0.419	0.331	0.226	0.108	0.323	0.071	0.083	CONAMA 357-2005 (classes 1 e 3). CONAMA 396 (Human consumption (C.H.))			
[Fe dissol]	<0.006	<0.006	0.036	0.04	<0.006	<0.006	0.018	0.04				
[P]	0.082	0.085	0.069	0.050	0.028	0.044	0.028	0.027				
pH	6.71	6.62	7.00	6.64	6.58	6.38	6.19	6.34				
EC (μS cm ⁻¹)	868.0	917.1	345.1	842.5	*	251.5	219.2	251.3				
* No results				C1= Sampling campaign Spring				C2= Sampling campaign Summer				
x Without parameter				C3= Sampling campaign Fall				C4= Sampling campaign Winter				
Uncertainty: [Fe] < 0.0013 mg.L ⁻¹ ; [Mn] < 0.0002 mg.L ⁻¹ ; [P] < 0.0019 mg.L ⁻¹							EC = Electrical Conductivity; tot= total; dissol = dissolved					

Appendix B3

Surface water data

Surface Water								
Station	E1				E2			
[X]=mg L ⁻¹	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
[Mn tot]	0.102	0.115	0.066	0.102	0.118	0.065	0.125	0.034
[Fe dissol]	0.547	0.642	0.497	0.665	0.946	0.932	1.497	1.180
[P]	0.030	0.029	0.023	0.024	0.046	0.040	0.050	0.037
pH	7.40	7.30	7.80	8.40	7.60	6.70	8,0	9.20
EC (μS cm ⁻¹)	55.0	50.0	*	42.9	50.0	48.0	*	50.9
Station	E3				E4			
[X]=mg L ⁻¹	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
[Mn tot]	0.045	0.049	0.035	0.030	0.069	0.047	0.185	0.041
[Fe dissol]	0.237	0.361	0.690	0.978	0.585	0.797	1.430	0.796
[P]	0.037	0.036	0.039	0.028	0.204	0.04	0.058	0.049
pH	7.80	7.80	7.90	8.40	7.60	7.60	8.20	8.40
EC (μS cm ⁻¹)	92.0	68.0	93.0	76.9	118.0	68.0	*	105.0
Station	E5				E6			
[X]=mg L ⁻¹	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
[Mn tot]	0.134	0.114	0.180	0.145	2.609	2.806	1.384	1.396
[Fe dissol]	0.600	0.320	0.904	0.640	0.093	<0.006	0.020	1.921
[P]	0.057	0.029	0.060	0.056	0.043	<0.006	0.060	0.056
pH	7.50	5.90	6.90	8.90	4.30	4.20	5.60	8.20
EC (μS cm ⁻¹)	113.0	140.0	175.0	159.0	1024.0	880.0	*	811.0
Station	E7				E8			
[X]=mg L ⁻¹	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3	C4
[Mn tot]	0.122	0.079	0.144	0.044	0.125	0.175	0.058	0.040
[Fe dissol]	0.202	0.376	0.130	0.328	<0.006	<0.006	<0.006	0.027
[P]	0.046	0.052	0.056	0.051	1244.0	0.458	0.097	0.190
pH	7.40	7.70	8.60	9.20	7.40	7.20	7.90	8.40
EC (μS cm ⁻¹)	238.0	158.0	*	231.0	275.0	680.0	380.0	486.0
Classification								
[X]=mg L ⁻¹	C.H	Class 1	Class 3					
[Mn tot]	0.1	0.1	0.5	CONAMA 357-2005 (classes 1 e 3). CONAMA 396 (Human consumption (C.H.))				
[Fe dissol]	0.3	0.3	5.0					
[P]	x	0.025	0.075					
pH	x	6 to 9	6 to 9					
EC (μS cm ⁻¹)	x	x	x					
* No results		C1= Sampling campaign Spring			C2= Sampling campaign Summer			
x Without parameter		C3= Sampling campaign Fall			C4= Sampling campaign Winter			
EC = Electrical Conductivity; tot= total; dissol = dissolved								
Uncertainty: [Fe] < 0.0013 mg.L ⁻¹ ; [Mn] < 0.0002 mg.L ⁻¹ ; [P] < 0.0019 mg.L ⁻¹								

Confirming submission to Geochemistry



De Geochemistry em 2022-08-04 15:04

 Detalhes

This is an automated message.

Pb isotopes in groundwaters and surface waters in an area of coal extraction and thermoelectric power plant in Candiota, South of Brazil

Dear Mr Martins,

We have received the above referenced manuscript you submitted to Geochemistry.

To track the status of your manuscript, please log in as an author at <https://www.editorialmanager.com/chemer/>, and navigate to the "Submissions Being Processed" folder.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Geochemistry

Pb isotopes in groundwaters and surface waters in an area of coal extraction and thermoelectric power plant in Candiota, South of Brazil

André Abreu Martins^{a,b,*}, Edinei Koester^{a,b}, Gisela Raupp de Castro^b, Felipe Padilha Leitzke^c, Aline CeluppiWegner^{a,b}

^a Geosciences Postgraduate Program, Geosciences Institute, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Bento Gonçalves Avenue, 9500, zip code 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

^b Isotopic Geology Laboratory - LGI, Geosciences Institute, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Bento Gonçalves Avenue, 9500, zip code 91501-970, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

^c Engineering Center, Federal University of Pelotas (UFPEL), Domingos Rodrigues Square, Centro, Pelotas, Brazil, 96010-450

* Corresponding author: E-mail address: andre.martins@ufrgs.br (A.A.Martins)

Abstract

The use of Lead (Pb) isotopes to identify contamination sources in nature has shown to be an important investigation tool. In the municipality of Candiota, South of Brazil, the country's largest mineral coal field is found, from which the resource has been extracted for the generation of thermoelectric energy since the 1960s. The present study investigates the isotopic signature of surface and groundwaters in the region, covered by an environmental monitoring program carried out in the area surrounding a thermoelectric power plant. The study's main objective was to identify geogenic and anthropogenic sources of Pb in the waters in the Candiota region. In order to accomplish this objective, isotopic and concentration analyses of Pb were performed in different geological materials, such as coal, sandstone, metasandstone, groundwaters, and surface waters. For the identification of anthropogenic sources, above all those originating from other anthropic activities taking place in the region, such as farming, marble mining, and urbanization, isotopic Pb analyses on samples of coal ash, marbles, sediments, and pesticides commonly used in rice and soy cultivation in the area were carried out. The results obtained for isotopic ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ were compared to data from the literature of studies conducted in Brazil and Argentina on anthropogenic sources of contamination. The data assessment showed that, as regards geogenic sources of Pb, the surface waters are more influenced by coal in comparison to groundwaters which possess a signature matching sandstones and, in some cases, signatures similar to the ones from surface waters. As for anthropogenic sources, the present study was able to identify sources of Pb connected to marbles, coal ash, and pesticides, and their possible impact on the isotopic composition of waters and sediments analyzed in the region. Finally, the isotopic signature $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of groundwaters from two monitoring wells suggests the influence of fuels and domestic sewage in their composition.

Keywords: Pb isotopes; waters; pesticides; environmental monitoring; coal exploitation; thermoelectric power plant; Candiota.

1. Introduction

The application of stable isotopes of Lead (Pb) to determine geogenic and/or anthropogenic sources of contamination in different environments has shown to be a valuable investigation tool in environmental studies (Landmeyer et al., 2003; Cheng and Hu, 2010; Grezzi et al., 2011; Wang et al., 2013; Vecchia et al., 2017a; Vecchia et al., 2017b). Among heavy metals, Pb is commonly found at trace levels in soil, plants, and waters around urban areas (Rieuwerts et al., 1999; Ahlberg and Wedel, 2006; Cheng and Hu, 2010). Moreover, as it is regarded as a bioaccumulative element, accidental Pb ingestion from contaminated materials affects different systems in the human body, such as the neurological, hematologic, gastrointestinal, cardiovascular, and renal systems (Wani et al., 2015; Sakellari et al., 2016; OMS, 2022; Guan et al., 2022). Children are particularly vulnerable to the neurotoxic effects of Pb, even when exposed to lower concentration levels, suffering from severe, at times irreversible, neurological damage (Maravelias et al., 1989).

Pb has four stable isotopes of natural occurrence, ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{208}Pb . Isotopes ^{206}Pb , ^{207}Pb , and ^{208}Pb are classified as primordial isotopes and as radiogenic, for they are products of ^{238}U , ^{235}U , and ^{232}Th radioactive decay, respectively (Faure and Mensing, 2005; Komarek et al., 2008; Cheng and Hu, 2010). This particular feature makes the concentration of such isotopes variable with time in nature. The ^{204}Pb isotope is regarded as exclusively primordial, as it does not originate from the radioactive decay of other elements, therefore its concentration is considered to be constant in nature (Cheng and Hu, 2010).

Due to the small difference in mass between Pb isotopes, the isotopic composition is not significantly affected by natural physical-chemical processes (Zhu et al., 2001; Komarek et al., 2008). That means the isotopic fractionation relying on mass is not significant. Because of this characteristic, the isotopic signature of Pb in different matrices is a reflex of the isotopic signature of its source, or a mixture of the isotopic composition of different sources, which can be distinguished in some cases (e.g., Gioia et al., 2005; Komarek et al., 2008).

Documenting the impact of human activity on the environment is a fundamental social issue, and one of the main efforts of the international scientific community (Grezzi et al., 2011). In this regard, the identification of possible Pb sources, above all the anthropogenic ones, in an investigative environment such as surface and groundwaters, works towards the effective management and handling of these resources, in order to prevent exposure, as this is still the most important way of battling the damage caused by the toxicity of Pb or any other heavy metal (Wani et al., 2015).

The municipality of Candiota, in the state of Rio Grande do Sul, Brazil, is a region characterized by intense anthropic activities, such as coal and marble mining, thermoelectric power plants, industrial cement manufacturing sites, agriculture, and urbanization. Hence, due

to the anthropic activity of electrical power production from coal combustion, an environmental monitoring program was created in the region, which is financed by the Presidente Médici Thermoelectric Power Plant – Eletrosul CGTEE. The program aims to verify changes in the region's ecological state as a result of the thermoelectric power plant activity through analysis of chemical, physical and biological variables. This monitoring of surface and groundwaters has been performed since 2004 through a sampling campaign every season of the year.

In this context, the present study aims to complement the information from the environmental monitoring program, investigating the possible Pb sources in surface and groundwaters in the area surrounding the thermoelectric power plant, thus contributing to the understanding of the studied area. Even though there are several contributions to the scientific literature which used isotopes of Pb intending to characterize its sources (e.g., Bollhöfer and Rosman, 2000; Novak et al., 2003), only a small amount focused on environmental monitoring. In this regard, the central discussion of this study seeks to answer the following question: Despite the anthropic action of mining and combustion of coal associated with the natural background values, is it possible to identify sources or potential sources of Pb in surface and groundwaters from other anthropic activities in the region? From this question, this study discusses the concentrations of Pb in the environment and assesses the different sources of Pb drawing on isotopic data for geogenic matrices (region's background), and anthropogenic ones, as well as on the literature data.

2. Study area

The study area is the one surrounding the plant energy generation of the thermoelectric power plant in Candiota, RS (Figure 1). Mineral coal extraction in this area dates back to the 1960s. The region's geological framework is represented by the Paraná intracratonic basin, of the Paleozoic-Mesozoic age (Milani et al., 2007), is represented in the region by the Rio Bonito Formation (Permian), mostly composed of arkose sandstone and coal, and, subordinately, of siltstone, carbonaceous siltstone, quartz sandstone, carbonaceous shale, tonstein, diamictite with carbonaceous and marl matrix, marks of a preterit fluviodeltaic, coastal and marine platform site. Secondly, there are Precambrian rocks represented by marble from the Porongos Complex, as well as overlaid quaternary deposits marked by alluvial sediments (CPRM, 2007). As regards the hydrogeological domains, the study region is characterized by the Palermo Aquifer – Bonito River, a granular aquifer, unconfined and dominated by cream color sandstone (CPRM, 2018).

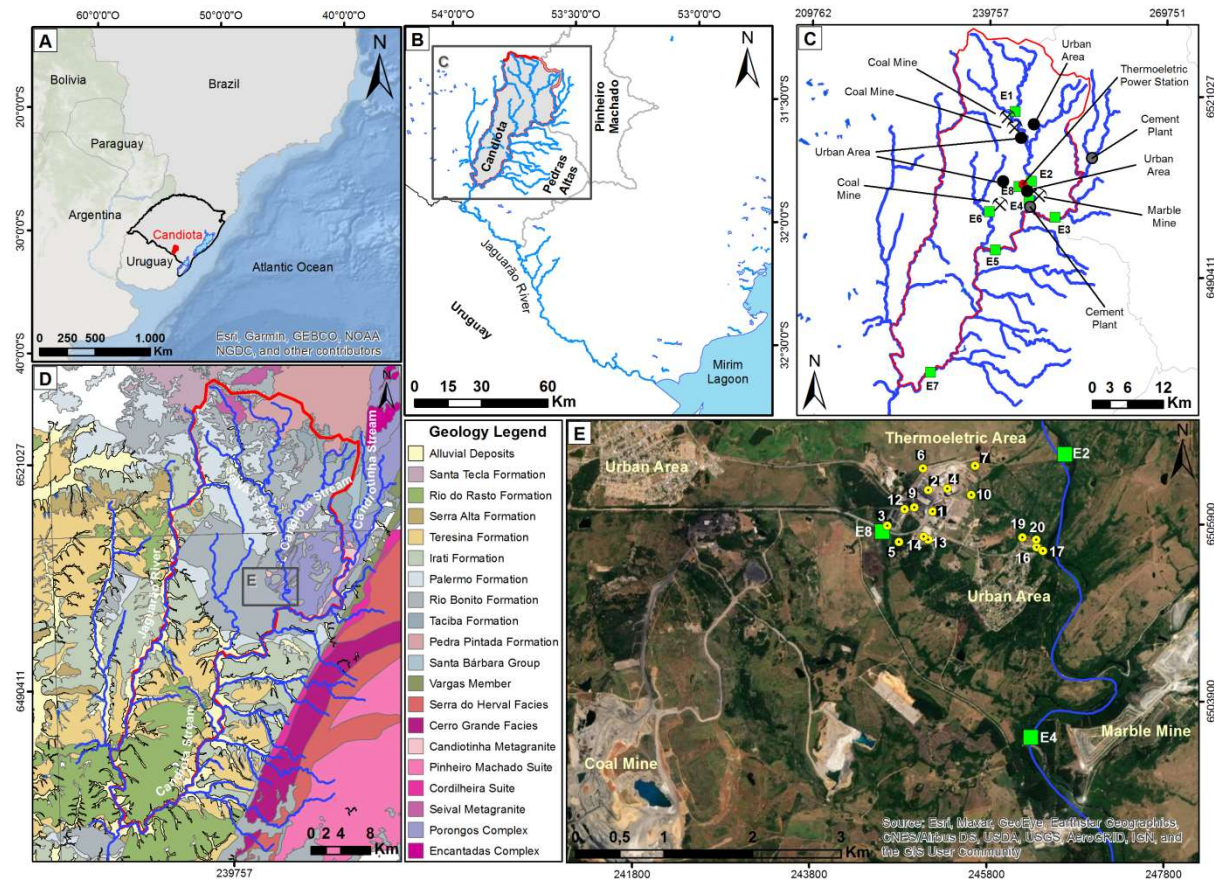


Fig. 1. Maps of the location and physiographic aspects of the Candiota region and the area surrounding the thermoelectric power plant. A) Map of the municipality of Candiota in the south of the state of Rio Grande do Sul. B) Map of the municipality of Candiota and its hydrographic network. C) Map with the details on the sampling stations of surface water (green squares), urban areas, and anthropic activities in the region. D) Geological map of the region of Candiota (CPRM, 2007). E) Satellite image from *Google Earth* highlighting the thermoelectric power plant area, details on the sampling stations of groundwater (yellow dots), the coal and marble mining area, the urban areas, and three sampling stations of surface water (green squares) located near the power plant.

Concerning geomorphology, the study area is inserted in the Ibicuí-Negro River Depression. The areas of the Basin of the Candiota Stream and Jaguarão River Basin are composed of a wavy relief, known as *coxilhas* (CRPM, 2018). The study area has its drainage associated with the Mirim-São Gonçalo River Basin, having its southernmost portion in contact with the Camaquã River Basin. The main river to the north of Candiota is the Camaquã River, which receives hydrological and sedimentary input from the Torrinhas and Velhaco streams. The Camaquã River drains in Lagoa dos Patos and is one of the largest water bodies to influence the hydrological and sedimentological dynamics of the lagoon. In the south portion, the basin is drained by the Jaguarão River, which receives hydrological and sedimentary input from the Basílio Stream and drains into the São Gonçalo Channel (Ilha, 2019).

The region's climate, according to the Köppen classification, is the “Cfa” kind, subtropical with hot summers and precipitation levels well distributed throughout the year (Farias et al., 2015). The average annual rainfall is 1122 mm and precipitation is usually well distributed throughout the year; in March and May, however, rainfall levels are lower, while there are peak levels in February, June, and November, with little spatial variation in the region's precipitation (INMET, 2022).

3. Materials and Method

3.1. Sampling

Samples of surface and groundwaters were collected in the area surrounding a thermoelectric power plant in the municipality of Candiota, in May 2019.

Surface waters were sampled in eight stations and designated as E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, and E8 (Figure 1). Figure 1C shows that the stations are distributed in positions to the thermoelectric power plant; i.e., E1 is located upstream from the power plant; E2, E3, E4, and E8 (power plant effluent receptor) are located near the power plant; E6 (coal mining area) downstream from the power plant; E5 downstream from E6; and E7 downstream from all the sampling stations. The samples of surface water were collected directly into glass vials, slowly and draining through the vial walls. The station's descriptions, geographic coordinates, and watercourse are displayed in Appendix A. In the same sampling stations, sediment samples were also collected and designated as S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, and S8. Making use of a plastic container, the sediment samples were collected directly from the riverside in the different sampling stations.

Groundwater samples were collected in sixteen monitoring wells of the shallow water table. The groundwater monitoring well distribution around the power plant constitutes a small fraction of the area (local) concerning the surface water sampling area (regional). Figure 1E displays the positions of the monitoring wells to the power plant. The wells designated as 1, 2,

3, 4, 6, 7, 9, 10, and 12 lie in Section 1 (power plant stages B and C, where energy generation occurs), while wells 5, 13, and 14, are found in Section 2 (warehouse area), and wells 16, 17, 19, and 20 are in Section 3 (former power plant). Groundwater samples were collected with the help of groundwater disposable samplers (bailer) and transferred to glass vials, slowly and draining through the vial walls, 24 hours after the purging procedure, through pumping, of the stagnant water in the monitoring wells. The water sampling vials were filled until they were full and cooled down to the temperature of 4°C until the time of preparation of the samples for analysis. The description of the areas, denomination, depth, and coordinates (UTM) of the groundwater wells are displayed in Appendix B.

All of the wells used in this study monitor the region's granular aquifer. Due to their depth, the wells count on filters located in aquifer layers, which are associated with sediments (silt-clay, or medium sand), shallow wells with depth under 5 meters, or rocks (sandstones, argillites, siltstones, diamictites) in deeper wells. Well 6 shows coal layers. Well 2 has mineral coal on its surface; a thin layer of coal is found in well 9, along with sandstone with round clasts near the surface.

Aiming to characterize the main inputs of geogenic Pb in the region, seven samples of coal, extracted from piles of the material meant for power production lying outdoors inside the power plant, were collected near wells 1, 2, and 9 and designated as CP1, CP2, CP9A, CP9B, CP9C, CP9D, and CP9E. Moreover, three samples of sandstone, located near groundwater well 4, were collected and designated as AP4A, AP4B, and AP4C. A sample of basement metasandstone, located near sampling station E2, was also collected and designated as MET2; as well as five samples of marble designated as M1, M2, M3, M4, and M5. The samples of M2 and M4 were collected in sampling stations E2 and E4, respectively, and the remaining marble samples were collected in the marble quarry near station E4 (Figure 1E).

To investigate potential sources of anthropogenic Pb in the region, the following were collected: a sample of coal ash extracted from the power plant settling basins, located between groundwater wells 3 and 12, designated as CC1; and four samples of pesticides used in rice and soy cultivation which are carried out in the region. Among these pesticides, the following are found: fungicides of the Chlorothalonil and Triazole chemical groups, designated as F1 and F2, respectively; a herbicide of the Potassium Glyphosate (Glycine) chemical group, designated as H1; and an insecticide of the Pyrethroid chemical group, designated as I1. Finally, a sample of nitrogen, phosphorus, and potassium-based fertilizer was collected and designated as NPK.

3.2. Sample preparation

Coal samples were submitted to a prior calcination process for the removal of organic matter. To that end, approximately 1g of the samples were transferred to porcelain crucibles and put into a muffle furnace for two hours at 500°C.

Afterward, approximately 100 mg of the coal, sandstone, metasandstone, marble, coal ash, and pesticide samples were weighed in Savillex Teflon screw-top capsule vials of 7 mL. The surface and groundwater samples had their 1L volume reduced in Savillex Teflon screw-top capsule vials of 7 mL, through slow evaporation, on a hot plate with a temperature around 80°C, until dry.

The digestion process of the samples for the isotopic analyses of Pb was conducted following these steps:

- a) 3 mL of double-distilled HNO₃ cc and 5 mL of HF cc were added to the vials and put on a hot plate at 180°C, with open lids, until dry;
- b) subsequently, 3 mL of double-distilled HNO₃ cc and 6mL of HF cc were added to vials, and kept closed for three days, at 180°C on a hot plate. After, dry;
- c) 5 mL HCl cc were added to vials, and kept closed for one day, at 180°C on a hot plate. After, dry;
- d) 3 mL de HCl 2.5 N were added to vials;
- e) Remove 1 ml and dry, after 1 mL of HBr 0.6 N was added to vials. Afterward, the Pb separation is carried out in a separation column with Anion Exchange Resin 200 – 400 mesh (Elchrom – Analytical Grade – Chloride Form) with the addition of HCl 6N.

To determine their Pb total concentrations, the coal, sandstone, metasandstone, and coal ash samples went through steps a and b, then 5 mL of double-distilled HCl cc was added and kept closed for a day on a hot plate at 180°C. After this period, the samples were kept on the hot plate, open, until totally dry. Next, 3 mL of HNO₃ 3 % were added. The samples were diluted 10 times in HNO₃ 3 % before the analyses. In order to conduct surface and groundwater analyses, 230 µL of HNO₃ 65 % were added to 5 mL of gross sample.

3.3. Isotopic analyses of Pb

The isotopic ratios of the samples were determined in a Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS), multi-collector TRITON – Thermo Scientific, from the Isotopic Geology Lab – LGI – in the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS). The precision in measuring the isotopic ratios of all samples for ratios ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, and ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, were 0.082 %, 0.096 %, 0.059 %, 0.008 %, and 0.008 % amu⁻¹, respectively, determined upon repeated analyses (n=80) of the NBS 981 reference material. All of the samples were dissolved in 2 µL of 0.25 M of H₃PO₄ and charged on a Re simple filament (99.98 % purity) previously containing a mixture of 3 µL of 0.25 M of H₃PO₄ and 3 µL of 0.4 % in silica gel water (LUDOX AS-40 colloidal silica – 40 wt.% suspension in H₂O) to increase Pb emission (Huyskens et al., 2012; Li Chaofeng et al., 2019). 80 measurements of isotopic ratios

were obtained per analysis. All of the analyses were performed under the multi-collector static method. The rate of the current increase on the Re filament was 200 mA/min. The Pb ionization temperature was around 1250 – 1320°C. Pb blank analyses for the procedures showed results inferior to 200 pg.

3.4. Pb concentrations analyses

The concentrations analyses were performed in an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer – ICPMS - Thermo Finnigan® Element2 Sector Field from the Isotopic Geology Lab – LGI – in the Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS). The gas used as a plasma source and for sampling was Argon (Argon Pure Liquid 99.9%, Air Products, Guaíba, Brazil). After the optimization of the equipment parameters, the reading values for ^7Li , ^{115}In , and ^{238}U were $1,2 \times 10^5$ cps, $2,5 \times 10^5$ cps, and $3,5 \times 10^5$ cps, respectively. The limit of detection (LD) and limit of quantification (LQ) were obtained from the readings of the operational blanks (only containing the acids used in the sample digestion) and presented the values of 0.019 $\mu\text{g/L}$ and 0.065 $\mu\text{g/L}$, respectively. The values for Pb concentrations were obtained from calibration curves. Such curves were created via linear regression of the reading data for standard solutions with different concentrations.

4. Results

The Pb isotopic and concentration data analyzed can be seen in Table 1. Figure 2 shows the diagram for three isotopes with ratios $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ of the analyzed samples.

The groundwater samples presented, in general, values for ratio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ which varied from 38.2606 to 38.7946; for ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values varying from 18.2490 to 18.7337 were found. Nonetheless, samples 16, 17, and 20 of groundwater presented less radiogenic values, varying from 38.0139 to 38.0678 and from 17.9172 to 18.1536 for ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, respectively. In comparison, for samples of surface water, less variability was verified, while surface water samples were generally more radiogenic, with values varying from 38.6594 to 38.8129 and from 18.4645 to 18.7332 for ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, respectively.

For sandstones, the obtained ratio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ varied from 38.1579 to 38.2943, and the ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ had a variation from 18.2546 to 18.4457. The coal samples are more radiogenic when compared to those of sandstone, presenting values for ratio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ from 38.8197 to 39.1443, and ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ from 18.9716 to 19.2413.

The metasandstone sample is more enriched in ratio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (39.5758) when compared to sandstone and coal samples, while for ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ the value 18.1376 is found, less radiogenic if compared to sandstones and coal. The coal ash sample (CC1) presented the result of 38.3735 for ratio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and 18.7548 for ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

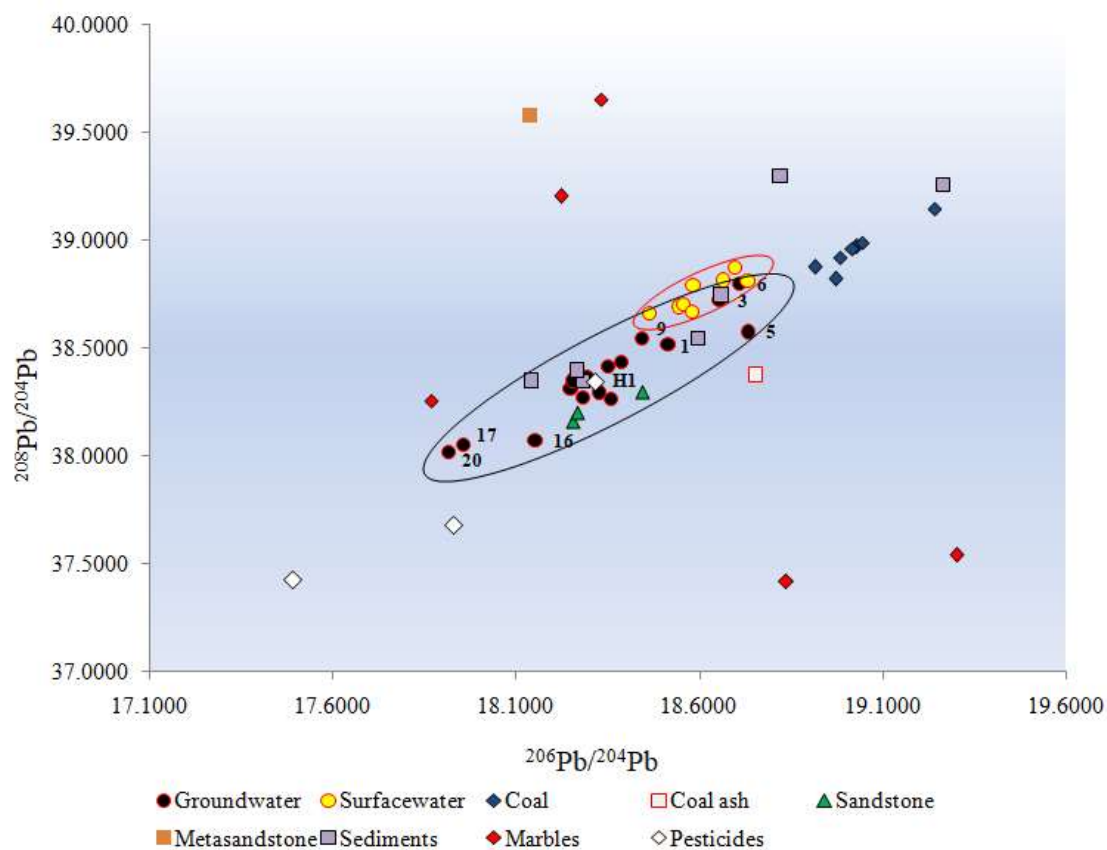


Fig. 2. Diagram for three isotopes with ratios $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ of the analyzed samples. The black ellipse represents the variation in the isotopic composition of groundwaters, whereas the red ellipse stands for the variation in the isotopic composition of surface waters.

Marble samples presented more variability in comparison to all other samples of a geogenic matrix, varying from 37.4154 to 39.6508 for ratio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and from 17.8679 to 19.3023 for ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. The sediment samples, secondarily, also presented a certain dispersion, varying from 38.3428 to 39.2969 for ratio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and from 18.1427 to 19.2671 for ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

In the analysis of pesticides II, H1, and F1, the ratio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ varied from 37.424 to 38.34, whereas the ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ varied from 17.490 to 18.32. The F2 pesticide sample presented less radiogenic values in comparison to the other samples in this study ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{F2}} = 33.37$; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{F2}} = 16.08$). On the other hand, the NPK fertilizer sample analysis had a similar result when compared to the other pesticide analyses for ratio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (38.3659); it presented, however, a more enriched result in comparison to the other samples in this study for ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (25.4907). Due to the significant variation in this data (F2 and NPK) to the other samples, to avoid distortions in the graph axes scale, these results were disregarded in the diagram in Figure 2 but were discussed and shown in Table 1.

Figure 3 shows the diagram for three isotopes of ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of the analyzed samples. The groundwater samples presented values for ratio $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ which varied from 2.0557 to 2.0971, and for ratio $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, values from 0.8353 to 0.8578. Nonetheless, samples 17 and 20 of groundwater had more radiogenic values, varying from 0.8683 to 0.8710 and from 2.1188 to 2.1217 for ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, respectively.

The samples of surface water presented less variability when compared to groundwater samples, and are, in general, less radiogenic, with values for ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ varying from 2.0718 to 2.0937, and from 0.8357 to 0.8469, respectively.

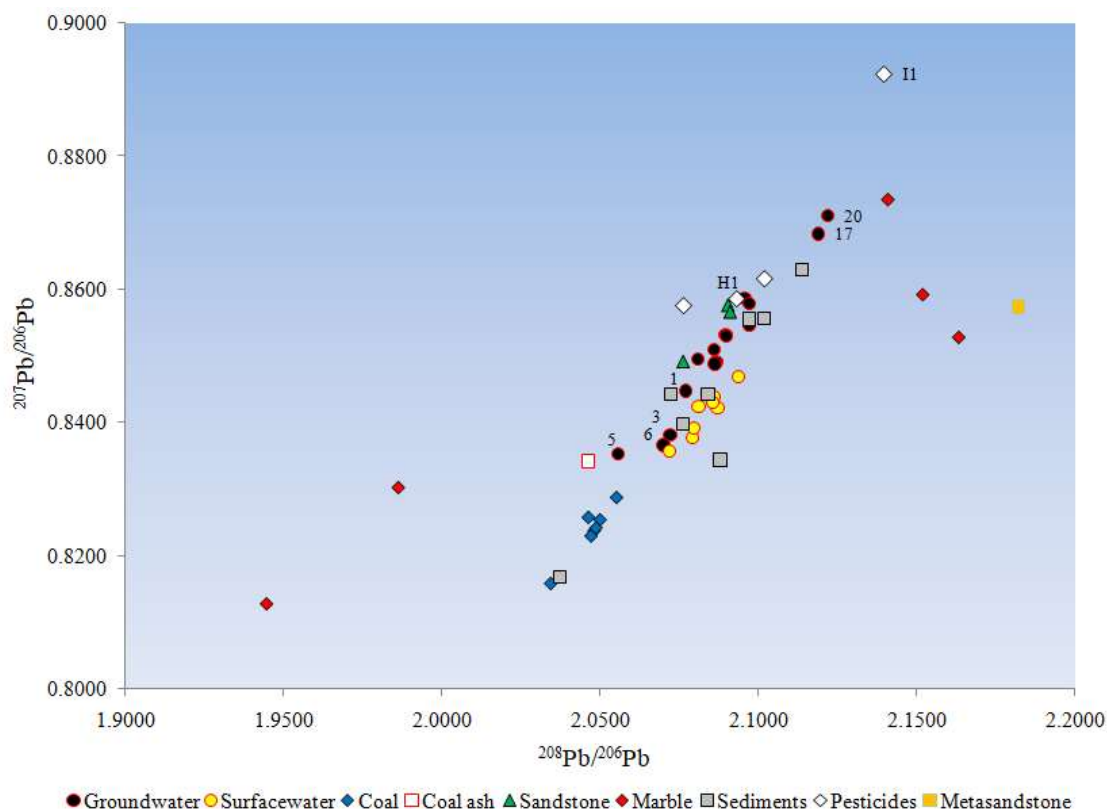


Fig. 3. Diagram of three isotopes for ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ for the analyzed samples.

Concerning ratio $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, the samples of sandstone varied from 2.0763 to 2.0911, whereas for ratio $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ the values varied from 0.8492 to 0.8576. The samples of coal are less radiogenic in comparison to sandstones, presenting values for ratio $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ varying from 2.0345 to 2.0553, and from 0.8159 to 0.8288 for ratio $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. When compared to the other samples, metasandstone is more enriched in ratio $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (2.1821), and, for ratio $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, it presents the value of 0.8573. The coal ash sample (CC1) presents the result of 2.0463 for ratio $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, and the value of 0.8342 for ratio $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

As observed in ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure 2), the marble samples were the ones to present the most variability in comparison to the others for ratio $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (between 1.9448 and 2.1630) and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (between 0.8128 and 0.8592). As expected, the sediment

samples also presented some dispersion, varying from 2.0375 to 2.1137 for ratio $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, and from 0.8169 to 0.8630 for ratio $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Pesticides presented values for ratio $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ varying from 2.0763 to 2.1396, and, for ratio $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, values from 0.8576 to 0.8923. The NPK fertilizer sample presented results less enriched for ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: 1.5039 and 0.6275, respectively. Due to the discrepancy of the data with the other samples, to avoid distortions in the graph axes, these results were not included in the diagram in Figure 3 either.

For the Pb total concentrations, six groundwater samples presented values varying from 0.130 to 0.988 $\mu\text{g}/\text{L}$. The remaining samples presented values with concentrations below the equipment's limit of detection. The samples of surface waters presented values that varied from 0.092 to 0.786 $\mu\text{g}/\text{L}$. Nevertheless, two samples had results below the equipment's limit of detection (Table 1).

The coal samples presented the highest concentrations of Pb in comparison to the other analyzed samples. The results varied from 12.69 to 20.02 mg/Kg. The sandstone samples presented results that varied from 8.12 to 8.81 mg/Kg of total Pb. The coal ash (CC1) samples and metasandstone samples (MET2) had results of 7.25 and 9.89 mg/Kg for total Pb, respectively.

Table 1: Pb isotopic and concentration data.

Matrix	Sample	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Std. Error	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Std. Error	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Std. Error	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Std. Error	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Std. Error	Pb ($\mu\text{g/L}$)	1 Sigma	
Groundwater	1	38.5143	0.0053	18.5148	0.0025	2.07695	0.00004	0.844691	0.000019	1.1839	0.000026	*	*	
	2	38.4326	0.0038	18.3896	0.0015	2.08662	0.00004	0.849115	0.000015	1.1777	0.000022	*	*	
	3	38.7184	0.0093	18.6561	0.0045	2.07206	0.00005	0.838108	0.000022	1.1932	0.000030	0.130	0.003	
	4	38.310	0.023	18.2490	0.0095	2.09560	0.00013	0.858644	0.000052	1.1646	0.000059	*	*	
	5	38.5732	0.0017	18.7337	0.0005	2.05569	0.00004	0.835295	0.000009	1.1972	0.000016	*	*	
	6	38.7946	0.0051	18.7114	0.0025	2.06992	0.00004	0.836582	0.000015	1.1953	0.000022	0.988	0.012	
	7	38.3467	0.0035	18.2564	0.0017	2.09714	0.00002	0.854512	0.000011	1.1703	0.000018	0.213	0.005	
	9	38.542	0.023	18.445	0.012	2.08621	0.00011	0.848774	0.000051	1.1782	0.000058	*	*	
	10	38.261	0.011	18.3592	0.0051	2.08083	0.00005	0.849524	0.000031	1.1771	0.000038	*	*	
	12	38.411	0.019	18.3531	0.0088	2.08961	0.00009	0.853179	0.000039	1.1721	0.000046	*	*	
	13	38.2671	0.0021	18.2827	0.0010	2.08971	0.00002	0.852905	0.000011	1.1725	0.000018	*	*	
	14	38.2916	0.0035	18.3283	0.0016	2.08583	0.00003	0.850902	0.000013	1.1752	0.000020	0.631	0.006	
	16	38.0678	0.0049	18.1536	0.0023	2.09714	0.00004	0.857779	0.000017	1.1658	0.000024	0.840	0.015	
	17	38.047	0.010	17.9577	0.0047	2.11884	0.00006	0.868302	0.000033	1.1517	0.000040	0.317	0.010	
	19	38.3613	0.0016	18.2941	0.0005	2.09703	0.00003	0.854624	0.000006	1.1701	0.000013	*	*	
	20	38.0139	0.0006	17.9172	0.0003	2.12174	0.00001	0.870980	0.000003	1.1481	0.000010	*	*	
	Surface water	E1	38.6584	0.0031	18.4645	0.0015	2.09372	0.00003	0.846941	0.000012	1.1807	0.000019	0.092	0.001
		E2	38.6885	0.0063	18.5466	0.0030	2.08602	0.00003	0.843842	0.000020	1.1851	0.000027	0.786	0.008
		E3	38.7874	0.0049	18.5837	0.0022	2.08713	0.00004	0.842233	0.000016	1.1873	0.000023	0.296	0.016
		E4	38.7010	0.0032	18.5576	0.0014	2.08546	0.00003	0.843099	0.000012	1.1861	0.000019	0.547	0.022
E5		38.8732	0.0044	18.6978	0.0022	2.07919	0.00004	0.837718	0.000017	1.1937	0.000024	0.172	0.008	
E6		38.8099	0.0037	18.7332	0.0017	2.07185	0.00003	0.835708	0.000013	1.1966	0.000020	*	*	
E7		38.8129	0.0035	18.6652	0.0017	2.07951	0.00003	0.839095	0.000015	1.1918	0.000022	0.138	0.001	
E8		38.667	0.011	18.5809	0.0052	2.08105	0.00006	0.842416	0.000026	1.1871	0.000033	*	*	
Matrix	Sample	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Std. Error	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Std. Error	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Std. Error	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Std. Error	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Std. Error	Pb (mg/kg)	1 Sigma	
Sandstone	AP4A	38.2943	0.0016	18.4457	0.0007	2.07629	0.00003	0.849207	0.000008	1.1776	0.000015	8.125	0.004	
	AP4B	38.1579	0.0016	18.2546	0.0005	2.09047	0.00004	0.857603	0.000009	1.1660	0.000016	8.466	0.003	
	AP4C	38.2000	0.0029	18.2685	0.0014	2.09115	0.00003	0.856607	0.000012	1.1674	0.000019	8.806	0.007	
Coal ash	CC1	38.3735	0.0084	18.7548	0.0041	2.04630	0.00005	0.834200	0.000023	1.1988	0.000030	7.252	0.002	

Table 1: Pb isotopic and concentration data(continuation).

Matrix	Sample	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Error	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Std. Error	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Std. Error	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Std. Error	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Std. Error	Pb (mg/Kg)	1 Sigma	
Coal	CP1	38.9187	0.0009	18.9855	0.0004	2.05014	0.00001	0.825411	0.000005	1.211517	0.000012	16.301	0.018	
	CP2	38.9714	0.0008	19.0289	0.0003	2.04825	0.00002	0.823772	0.000006	1.213928	0.000012	20.023	0.012	
	CP9A	38.8749	0.0009	18.9160	0.0004	2.05535	0.00001	0.828758	0.000005	1.206624	0.000013	19.381	0.031	
	CP9B	38.9882	0.0024	19.0452	0.0012	2.04733	0.00002	0.822999	0.000010	1.215068	0.000016	17.772	0.055	
	CP9C	38.8197	0.0046	18.9716	0.0022	2.04647	0.00006	0.825779	0.000019	1.210978	0.000025	14.494	0.003	
	CP9D	39.1443	0.0027	19.2413	0.0013	2.03454	0.00002	0.815894	0.000009	1.225650	0.000016	12.687	0.010	
	CP9E	38.9615	0.0013	19.0183	0.0007	2.04887	0.00002	0.824203	0.000007	1.213294	0.000015	18.133	0.006	
Metasandstone	MET2	39.5758	0.0087	18.1376	0.0039	2.18207	0.00006	0.857345	0.000033	1.166391	0.000039	9.886	0.013	
Marble	M1	39.2045	0.0046	18.2225	0.0023	2.15163	0.00005	0.859246	0.000019	1.163812	0.000026	**	**	
	M2	39.6508	0.0060	18.3328	0.0027	2.16299	0.00004	0.852834	0.000020	1.172562	0.000027	**	**	
	M3	37.5388	0.0032	19.3023	0.0016	1.94484	0.00003	0.812827	0.000012	1.230274	0.000018	**	**	
	M4	37.4154	0.0027	18.8373	0.0013	1.98634	0.00002	0.830284	0.000013	1.204407	0.000019	**	**	
	M5	38.253	0.012	17.8679	0.0055	2.14064	0.00010	0.873508	0.000026	1.144809	0.000035	**	**	
Sediments	S1	38.3428	0.0021	18.2832	0.0011	2.09726	0.00002	0.855581	0.000009	1.168797	0.000012	**	**	
	S2	38.3953	0.0023	18.2673	0.0012	2.10195	0.00002	0.855613	0.000009	1.168753	0.000012	**	**	
	S3	39.2552	0.0039	19.2671	0.0020	2.03754	0.00002	0.816861	0.000010	1.224199	0.000015	**	**	
	S4	38.3463	0.0078	18.1427	0.0038	2.11370	0.00006	0.862953	0.000022	1.158812	0.000030	**	**	
	S5	38.7447	0.0036	18.6606	0.0018	2.07635	0.00002	0.839752	0.000011	1.190828	0.000016	**	**	
	S6	39.2969	0.0059	18.8211	0.0030	2.08791	0.00003	0.834448	0.000015	1.198396	0.000022	**	**	
	S7	38.543	0.011	18.5990	0.0055	2.07253	0.00005	0.844293	0.000028	1.184423	0.000040	**	**	
	S8	38.7048	0.0014	18.5716	0.0007	2.08417	0.00003	0.844267	0.000008	1.184459	0.000011	**	**	
Pesticide A	Pyrethroid	I1	37.424	0.031	17.490	0.015	2.13964	0.00019	0.892296	0.000080	1.12070	0.00010	**	**
	potassium glyphosate	H1	38.34	0.40	18.32	0.19	2.09307	0.00112	0.85859	0.00074	1.1647	0.0010	**	**
Pesticides B	Chlorothalonil	F1	37.67	0.14	17.929	0.068	2.10184	0.00045	0.86159	0.00013	1.16065	0.00018	**	**
	Triazole	F2	33.37	0.52	16.08	0.25	2.0763	0.0016	0.85756	0.00082	1.1661	0.0011	**	**
NPK	NPK	NPK	38.369	0.044	25.491	0.033	1.50393	0.00013	0.62750	0.00011	1.59363	0.00029	**	**

* concentration below detection limit - LD= 0.21 µg/L; ** sample not analyzed.

5. Discussion

Results showed that surface and groundwaters of the studied area presented Pb concentrations that were lower than the reference value (0.01 mg/L) for the quality of fresh waters (class 1 – human consumption after disinfection; preservation of the natural balance of aquatic communities; and preservation of aquatic environments in full protection conservation units) in Brazil, according to the CONAMA 357 resolve (Table 3). In turn, the samples of coal exhibit the highest concentrations of Pb in comparison to the remaining samples of a geogenic matrix, such as sandstones and metasandstone (Table 3) – which is expected, due to the element's geochemical affinity. Even though the concentrations in surface and groundwaters may be low, the present study did not analyze biological materials, such as animals and plants which might have bioaccumulated the metal. It is known, however, that prolonged exposure to Pb may result in the accumulation of this element in animal tissue, resulting in intoxication (Latiff et al., 2022; Collin et al., 2022).

In general, the isotopic signatures of surface waters were more influenced by coal, if compared to groundwaters. Such influence occurs both because of the direct contact of surface waters with coal outcrop in the region's geological substrate (geogenic influence), and because of the thermoelectric power plants, generating, among others, fine particles of coal which are suspended in the air. From this, suspended coal dust is removed from the atmosphere by rainfall and transferred to the soil and/or to surface waters, acting as one of the main sources of influence on Pb isotopic composition (Hansmann and Köppel, 2000; Rosman et al., 2000; Novák et al., 2003). Groundwaters, on the other hand, were more influenced by the isotopic signature of the sandstones. This result befits the region's geological substrate and the type of material wherein the Palermo aquifer is found – Bonito River, a granular aquifer, unconfined and composed mostly of arkose sandstones.

The geogenic and anthropogenic influence of coal, and the geogenic influence of sandstones, on surface and groundwaters, respectively, become evident from the comparison between the isotopic signatures of the waters with these matrices. In the Figure 2 diagram, the signatures of the coal samples are more radiogenic for ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, when compared to the sandstones. Thus, it may be verified that, in general, there is a distinction between the groundwater signatures, less radiogenic, close to the sandstones, and the surface waters, more radiogenic for ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, located near the geogenic field of coal. The suggestion of these influences in the isotopic composition of waters can also be verified in the Figure 3 diagram. In this case, the results showed that the coal samples are less enriched for ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ when compared to the sandstones (more radiogenic) and that the surface water samples are, in general, less enriched, when compared to groundwater samples.

One can verify, however, in both the diagram for ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure 2), and the one for ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figure 3) the existence of a group of samples of groundwaters which possess similar isotopic signatures to the surface water signatures (samples 1, 9, 3, 6, and 5 of groundwater). Such a fact might be explained by the indication of the existence of coal layers in well 6 – thus, this material is influencing the isotopic composition of the water in this spot. In turn, the samples of groundwater collected at spots 1, 9, and 3 are being influenced because of their geographical locations, as samples 1 and 9 are located near the outdoor piles of coal, manipulated by the power plant, and sample 3 is located next to power plant settling basins (Figure 1E). Thus, even though they are samples of groundwater, they possess the isotopic signature which is also influenced by the characteristics of coal.

The Candiota municipality is located in a watershed exposed to different anthropic activities, among which is the production of electric energy by a thermoelectric power plant through coal combustion. This activity generates solid residues containing coal bottom ash and coal fly ash (e.g., Farmer et al., 1999). The improper disposal of these ashes may lead to environmental contamination. That occurs because the trace elements are not released during combustion, for the concentration ratios found in the ash and the original coal are the same (Flues et al., 2013). These elements tend to concentrate in small and fine particles of coal ash during the condensation-volatilization process (Flues et al., 2013). The treatment and disposition of the coal ash residues by thermoelectric power plants is a serious issue, above all in Brazil, for the coal utilized contains a high portion of ash (20-50%) and there are no commercial applications for the totality of the produced material. In general, the ash is stored in piles and dumped in the vicinities, bordering many ecosystem compartments (Flues et al., 2013). Hence, the situation might explain the isotopic signature found in the well 5 groundwater, as field reports indicate evidence that the area in which this well is located went through land grading processes in the past, with materials containing coal ash. Moreover, a significant amount of ash residue was found in the groundwater in this well, during the purging procedure, through pumping, before the sample collection. Finally, both the diagram for ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure 2) and the diagram for ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figure 3) show that the isotopic signature of coal ash (CC1) is similar to the one verified in the water from well 5.

The samples of groundwater presented more variability in comparison to surface water samples in the results for ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure 2) and ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figure 3). Such variability shows that a group of groundwater samples is influenced by the sandstones. Another group, on the other hand, is more influenced by coal, with similar isotopic signatures to those from surface waters. In addition, there are samples of groundwater less radiogenic for ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure 2), when compared to the remaining

groundwater and sandstone samples (20, 17, and 16). This characteristic suggests that these samples might be under the influence of anthropogenic Pb sources, less radiogenic. In that regard, a sample of pesticide (H1), used in rice and soy cultivation in the Candiota region, presented a similar result to the ones found for the groundwaters influenced by sandstones. Although the isotopic signatures found for the sandstones and the pesticide H1 sample are similar, the influence of this pesticide in groundwater samples may not be disregarded. Moreover, two samples of pesticides had less enriched results for ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure 2) in comparison to samples 20, 17, and 16, hence suggesting that the pesticides may be potential sources of anthropogenic Pb.

When analyzing the isotopic signatures of sediments, those had results as expected, according to what was verified for surface and groundwaters, thus showing expressive variability for ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure 2) and ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figure 3). Nonetheless, results show that a group of sediment samples is more influenced by the sandstones, an intermediate group is influenced by a combination of sources, coal, and sandstones, and a third group is influenced by coal. Such as scenario is expected, for the region's geological substrate is composed predominantly of these types of rocks.

Marbles presented significant variability for ratios $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figure 2), and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figure 3). Nevertheless, the influence of this rock on the isotopic composition of surface water, groundwater, and sediments may not be disregarded, for the isotopic fractionation of Pb is negligible before physical-chemical mechanisms. Thus, the isotopic composition of waters is established either from the effects of a combination of different sources, or it reflects the signature of a single source (Gioia et al., 2005; Komarek et al., 2008). In this case, mean values attributed to marbles for ratios $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 18.5126 and 38.4125, respectively, seem to be in accordance with the mean values found, for the same isotopic ratios, for groundwaters ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{Mean}} = 18.3501$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{Mean}} = 38.3720$); surface waters ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{Mean}} = 18.6037$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{Mean}} = 38.7498$); and sediments ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{Mean}} = 18.5278$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_{\text{Mean}} = 38.8005$); suggesting, thus, the influence of marbles in the isotopic composition of these samples. Furthermore, such influence is expected, considering that the marbles that are found in the region are widely utilized in the covering of roads and bridge protection walls, among others, making it possible to find marbles along the sides of roads and rivers, dozens of kilometers upstream from their natural occurrence.

Even though the study only had one sample of metasandstone in the diagrams (Figures 2 and 3), the assessment shows that this rock exerts less influence as a source of Pb for the samples of surface water, groundwater, and sediments, considering that it has a distinct isotopic signature, to those found for waters and sediments both for ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figura 2) and ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Figure 3).

Common anthropogenic influences such as the use of pesticides and fertilizers in farming, the use of fuel by vehicles, domestic sewage from urban areas, the use of paints containing Pb for houses and bridges, and others, are among the main causes of the rise in Pb in the environment (Collin et al., 2022). In that regard, Figure 4 shows the variation in the values of ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ for analyzed samples of a geogenic matrix, groundwaters, surface waters, coal ash, and pesticides (Table 3). Moreover, it shows data for the ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in the scientific literature of potential anthropogenic sources of Pb, gathered from environmental studies carried out in the east and south of Brazil, and Argentina (Bollhofer et al., 2000; Gioia et al., 2005; Mirlean et al., 2005; Gioia et al., 2006; Souto-Oliveira et al., 2018).

Environmental studies state that ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \leq 1.20$ are indications of anthropogenic Pb (Vecchia et al., 2017). However, it is found that possible anthropogenic Pb sources may take on values for ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ in a wider range, in this case, even more radiogenic values such as $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{cement}} = 1.3900$ (Souto-Oliveira et al., 2018). Nevertheless, it is necessary to consider that, even though there are more radiogenic signatures for possible anthropogenic sources of Pb, not always are they present in sufficient amounts to have an impact on the isotopic signature of groundwaters, surface waters, and sediments, considering that the isotopic composition is established either from a specific source or from the effects of a combination of sources, as observed in this study.

Most of the values for ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of groundwaters, surface waters, and sediments in this study are by the values of ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of the analyzed coal and sandstone, thus suggesting a predominantly geogenic influence as the Pb source. Nonetheless, it is also verified that there is anthropogenic influence as a source of Pb in the groundwaters, surface waters, and sediments, through the value obtained for ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of coal ash and the values for ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of marbles, which, despite occurring naturally, are moved to other areas.

The samples from wells 20, 17, and 16 of groundwaters presented less enriched from ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (two white lines on the left in Figure 4). Although these samples presented values for ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ following the marble findings, its difference to the remaining samples of water and sediments is striking, which might suggest there is another input of anthropogenic Pb. That is because wells 20, 17, and 16 are located in an area where the old thermoelectric power plant used to be, near an urban area (Figure 1E). Data reported in the literature (Figure 4) showed that the isotopic signature of the sediments sampled near a sewage treatment station was affected, presenting less radiogenic values for ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1.15 to 1.17) in comparison to the remaining spots of sediments sampled and to the natural composition of the region (1.19 to 1.25) (Gioia et al., 2006).

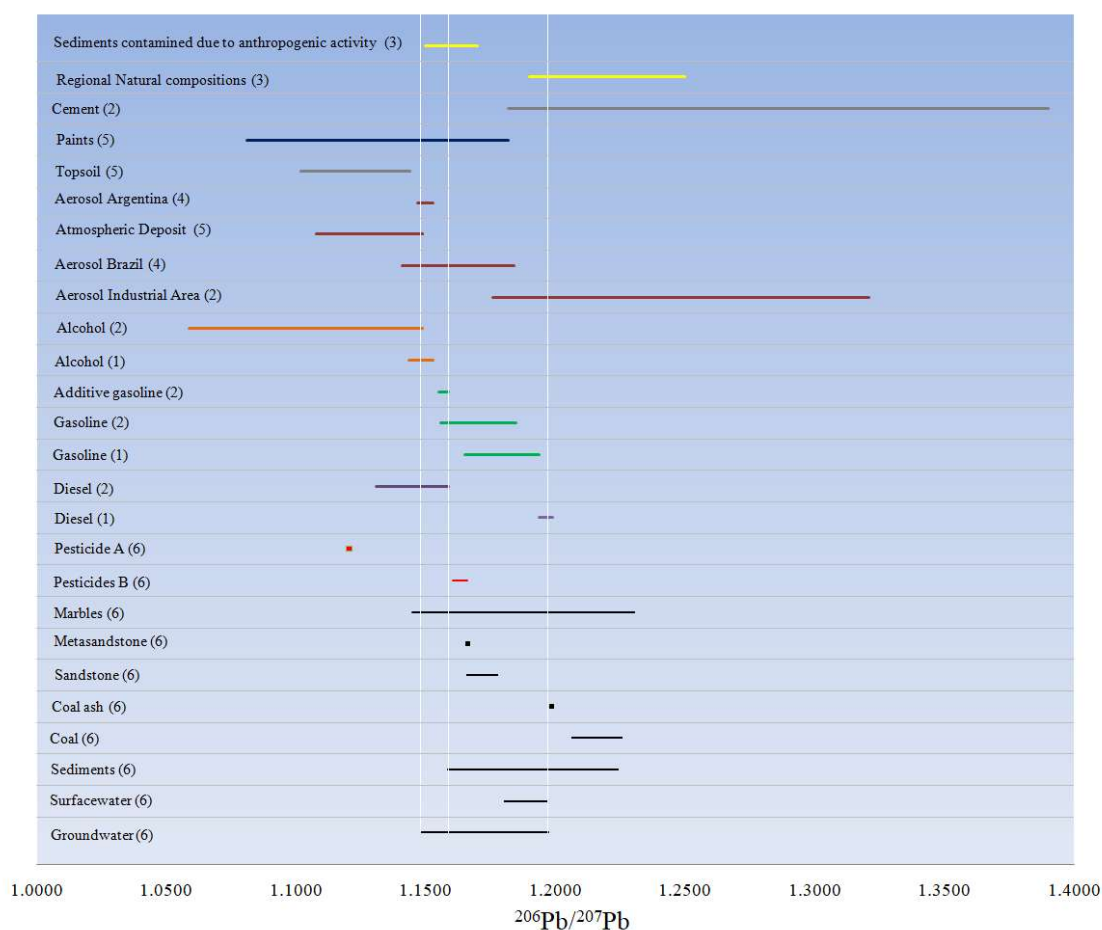


Fig. 4. Variation of ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of the samples analyzed in this study (6) and data from the literature of ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of potential anthropogenic Pb sources gathered from studies carried out in Brazil and Argentina ((1) Gioia et al., 2005; (2) Souto-Oliveira et al., 2018; (3) Gioia et al., 2006; (4) Bollhofer et al., 2000; (5) Mirlean et al., 2005). The vertical white lines emphasize the limiting values in variation $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and the less radiogenic values of groundwaters.

Data reported for ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ for ethanol fuel, diesel, gasoline, and gasoline additives (Figure 4) presented, in general, less radiogenic values, varying from 1.059 to 1.185 (Souto-Oliveira et al., 2018). Fuels are widely used in urban and industrial areas, making them a potential anthropogenic Pb source. The samples of pesticides presented results in accordance with the data for groundwaters for ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, and can also be regarded as potential anthropogenic Pb sources.

On the other hand, data reported from atmospheric dust and aerosols in the municipality of Rio Grande, located near Candiota, and Brazil's aerosols (Figure 4) presented less enriched values for ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, varying from 1.108 to 1.144 and from 1.141 to 1.184, respectively (Bollhofer and Rosman, 2000; Mirlean et al., 2005). However, anthropogenic Pb originated in atmospheric dust and is expected to influence the region, and not necessarily certain spots, for example, nearby wells, such as wells 20, 17, and 16 (Figure 1E).

The analysis of a sample of NPK fertilizer performed for this study presented the value of 1.5936 for a ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Table 3). Moreover, data reported for the ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of

NPK fertilizers used in the south of Rio Grande do Sul, Brazil, presented values that varied from 1.5081 to 1.5251 (Vargas, 2016). Such values, more radiogenic, suggest that these materials do not exert an influence on the isotopic composition of waters and sediments in the area of study.

6. Conclusions

The assessment of the data obtained in this study showed that, regarding the region's geogenic background, the groundwaters are more influenced by the sandstones as a Pb source, which is expected, considering the region's geological substrate. Surface waters, in turn, possess an isotopic signature closer to matching the ones obtained for coal. A limited group of groundwater samples presented similar results to those for surface water samples, more influenced by coal as a Pb source. This characteristic suggests the existence of anthropogenic inputs of Pb in these wells, connected to thermoelectric power plant activities such as storage, manipulation of coal, and residue from combustion containing ash.

Furthermore, the samples of sediments presented certain variability, showing that in certain spots, they are more influenced by sandstones, an intermediate group is influenced by a combination of two sources, sandstones and coal, and a third group presented more influence by coal as a source of geogenic Pb.

As regards marbles, despite presenting significant variability in their isotopic compositions, the results show that there is an influence on the isotopic composition of groundwaters and surface waters. Such an influence is, however, anthropogenic, as the marbles are moved from the area of extraction for different uses, being exposed, in certain areas, in an unnatural manner.

Results also showed that the isotopic composition of groundwaters is influenced by the use of pesticides in the region. The assessment of the area in which these wells are located, an area in which the old thermoelectric power plant was found, which is in turn near an urban area (Figure 1E), along with the data for ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ displayed in Figure 4, show that these samples are also influenced by anthropogenic Pb input, such as fuels and domestic sewage.

Finally, the study showed the potential for utilization of Pb isotopes for the identification of the contribution of different sources in the composition of surface and groundwaters in the Candiota region, including the characterization of its background and anthropogenic sources Pb, above all those originated in anthropic activities other than coal mining and electric energy production by thermoelectric power plants. Moreover, the present study puts forth important information for the developed environmental monitoring program, as the determination of different Pb sources allows for a better understanding of the studied area.

CRedit authorship contribution statement

André M. Abreu: Conceptualization, writing - original draft, Writing - review & editing. **Edinei Koester:** Methodology, Writing – review & editing. **Felipe P. Leitzke:** Data curation, Methodology. **Gisela Raup:** Software, Methodology. **Aline C. Wegner:** Software, Methodology.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors of this study would like to thank the Thermal Generation of Electric Energy Company - Eletrobras CGT Eletrosul. We also thank the research group in the Candiota Project, which carried out the environmental monitoring study in the region around the power plant during this period, especially the Project Candiota Coordinator, Geologist Nelson Augusto Flores, PhD; and researchers Biol. Carlos Eduardo Güntzel; Biol. Leticia Rosa Frizzo, MS; Biol. Lisandro Becker Garcia, MS; and Pharmacist Maria José Cecília Cardoso (field team), for making sample collection available. We thank the LuizEglert Foundation. We thank the Isotopic Geology lab (IGL) of the Center of Studies on Petrology and Geochemistry (CPGq), an auxiliary organ in the Geosciences Institute of the Federal University of Rio Grande do Sul – UFRGS, for its valorous contribution that made this study's possible.

References

- Ahlberg, G.; Wedel P.O. 2006. Leaching of metals from sewage sludge during one year and their relationship to particle size. *Envir. Pollut.*, 144, 545–53. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.022>
- Bollhofer, A.; Rosman, K.J.R. 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 3251-3262.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 23 de Janeiro 2005. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama>
- Collin, M.S.; Venkatraman, S.K.; Vijayakumar, N.; Kanimozhi, V.; Arbaaz, S.M.; Stacey, R.G. S.; Anusha, J.; Choudhary, R.; Lvov, V.; Tovar, G.I.; Senatov, F.; Koppala, S. Swamiappan, S. 2022. Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects on Human: A review. *J. Hazard. Mat. Adv.* 7(2022) 100094. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100094>.
- Cheng, H.; Hu, Y. 2010. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. *Envir. Pollut.*, 158, 1134-1146.
- CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL: Mapa dos Domínios e Subdomínios Hidrogeológicos do Brasil.. Disponível em [HTTP://www.cprm.gov.br/publique/media/RecHidSub.pdf](http://www.cprm.gov.br/publique/media/RecHidSub.pdf). , 2007.
- CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL: Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações. 3ª edição – Revisada e Ampliada, 812p, 2018.

- Farias, R.N.; Pedrozo, C.S.; Machado, N.A.F.; Rodriguez, M.T.R. 2015. Análise morfológica e de usos do solo da bacia hidrográfica do Arroio Candiota, RS, Brasil. *Pesq. Geoc.*, 42 (2), 159-172.
- Faure, G.; Mensing, T.M. 2005. *Isotopes Principles and Applications*. 3 Ed. John Wiley & Sons, Inc. 897p.
- Farmer, J.G.; Eades, L.J.; Graham, M.C. 1999. The lead content and isotopic composition of British coals and their implications for past and present releases of lead to the UK environment. *Envir. Geochem. Health*, 21, 257–272.
- Flues, M.; Sato, I.M.; Scapin, M. A.; Cotrim, M.E.B.; Camargo, I.M.C. 2013. Toxic elements mobility in coal and ashes of Figueira coal power plant, Brazil. *Fuel*, 430-436. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.045>.
- Gioia, S.M.C.L.; Pimentel, M.M.; Tessler, M.; Dantas, E.L.; Campos, J.E.G.; Guimarães, E.M.; Maruoka, M.T.S.; Nascimento, E.L.C. 2006. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília-central Brazil. *Sci. Total Envir.*, 356, 125-142.
- Gioia, S.; Ruiz, R.I.; Babinski, M.; Pimentel, M.M. 2005. Determination of lead isotopic compositions in fuels by thermal ionisation mass spectrometry (TIMS). In: XIV Semana da Geoquímica/VIII Congresso dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro, Portugal, p. 737-740.
- Grezzi, G.; Ayuso, R.A.; De Vivo, B.; Lima, A.; Albanese, S. 2011. Lead isotopes in soil and groundwaters as tracers of the impact of human activities on the surface environment: The Domizio-Flegreo Littoral (Italy) case study. *J. Geochem. Expl.*, 109, 51-58.
- Guan, R.; Wang, T.; Dong, X.; Du, K.; Li, J.; Zhao, F.; Xu, J.; Li, B.; Zheng, G.; Shen, X.; Cao, B.; Wang, J.; Aschner, M.; Liu, M.; Chen, R. 2022. Effects of co-exposure to lead and manganese on learning and memory deficits. *J. Envir. Sci.*, 121, 65-76. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.09.012>.
- Huyskens, M.H.; Lizuka, T.; Amelin, Y. 2012. Evaluation of colloidal silicagels for lead isotopic measurements using thermal ionization mass spectrometry. *J. Anal. Atomic Spec.*, volume 27, número 9, 1345-1592.
- Hansmann, W.; Köppel, V. 2000. Lead isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chem. Geol.*, 171, 123–144.
- INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesautomaticas>
- Ilha, J.G. Avaliação do impacto ambiental em duas drenagens na região de Candiota, RS. Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2019.
- Komárek, M.; Ettler, V.; Chrástný, V.; Mihaljevic, M. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Envir. Internat.*, 34, 562-577. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.10.005>.
- Landmeyer, J.E.; Bradley, P.M.; Bullen, T.D. 2003. Stable lead isotopes reveal a natural source of high lead concentrations to gasoline-contaminated groundwater. *Envir. Geol.*, 45, 12-22.
- Latif, M.; Zahoor, M.; Muhammad, A.; Naz, S.; Kamran, A. W.; Ullah, R.; Shah, A.B.; Almeer, R.; Sayed, A. 2022. *Braz. J. Biol.*, 84, 7p. | <https://doi.org/10.1590/1519-6984.260355>.
- Li, C.; Wu, H.; Wang, X.; Chu, Z.; Li, Y.; Guo, J. 2019. Determination of Lead of Elemental Concentration and Isotopic Ratios in Coal Ash and, Coal Fly Ash References Materials Using Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Inter. J. Envir. Res. Pub. Health*, 16, 4772. doi:10.3390/ijerph16234772.

- Maravelias, C.; Hatzakis, A.; Katsouyanni, K.; Trichopoulos, D.; Koutselinis, A.; Ewers, U.; Brockhaus, A. 1989. Exposure to Pb and Cd of children living near a Pb smelter at Lavrion, Greece. *Sci. Total Environ.*, 84, 61–70.
- Mirlean, N.; Robinson, D.; Kawashita, K.; Vignol, M.L.; Conceição, R.; Chemale Jr., F. 2005. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. *Atmosph. Environ.*, 39, 6204-6212.
- Milani, E.J.; Melo, J.H.G.; Souza, P. A.; Fernandes, L.A.; França, A.B. 2007. Bacia do Paraná. *Bol. Geoc. Petrobrás*, 15(2),265-287.
- Novák, M.; Emmanuel, S.; Vile, M.; Erel, Y.; Véron, A.; Paces, T.; Wieder, R.K.; Vanecek, M.; Stepánová, M.; Brízová, E.; Hovorka, J. 2003. Origin of lead in eight European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. *Envir.Sci. Tech.*, 37, 437–445. DOI: 10.1021/es0200387.
- Organização Mundial da Saúde (OMS) – Programa Internacional de Segurança Química. Available in: https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/lead/en/
- Rieuwerts, J.S.; Farago, M.; Cikrt, M.; Bencko, V. 1999. Heavy metal concentrations in and round households near a secondary lead smelter. *Envir. Monit. Asses.*, 58, 317–35.
- Rosman, K.J.R.; Ly, C.; Van de Velde, K.; Boutron, C.F. 2000. A two century of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice. *Earth Plan. Sci. Lett.*, 176, 413–424. Doi:10.1016/S0012-821X(00)00013-3.
- Sakellari, A.; Karavoltsos, S.; Kalogeropoulos, N.; Theodorou, D.; Dedoussis, G.; Chrysohoou, C.; Dassenakis, M.; Scoullou, M. 2016. *Nat. Lib. Med.*, 568, 263-270. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.018
- Souto-Oliveira, C.E.; Babinski, M.; Araújo, D.F.; Andrade, M. F. 2018. Multi-isotopic fingerprints (Pb, Zn, Cu) applied for urban aerosol source apportionment and discriminations. *Sci.TotalEnv.*, 626, 1350-1366.
- Vecchia, A.M.D.; Rodrigues, P.C.H.; Ladeira, A.C.Q. 2017a. Investigações isotópicas de Pb no diagnóstico referente à qualidade dos sedimentos circunvizinhos a região mineradora de urânio do planalto de Poços de Caldas. *Geonomos*, 25(1), 14-23.
- Vecchia, A.M. D.; Rodrigues, P.C.H.; Rios, F.J.; Ladeira, A.C.Q. 2017b. Investigations into Pbisótopo signatures in groundwater and sediments in a uranium-mineralized area. *Braz. J. Geol.* 47(1), 147-158.
- Vargas, T. 2016. Aplicação da geoquímica multielementar e isotópica para a gestão de bacias de captação utilizadas no abastecimento público do município de Caxias do Sul, RS. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 105p.
- Wang, C.; Wang, J.; Yang, Z.; Mao, C.; Ji, J. 2013. Characteristics of lead geochemistry and the mobility of Pb isotopes in the system of pedogenic rock-pedosphere-irrigated riverwater-cereal-atmosphere from the Yangtze River delta region, China. *Chemosph.*, 93, 1927-1935.
- Wani, A.L.; Ara, A.; Usmani, J.A. 2015. Lead toxicity: a review. *Interdisc. Toxicol.*, 8(2), 55-64.
- Zhu, B.Q., Chen, Y.W., Peng, J.H., 2001. Lead isotope geochemistry of urban environment in the Pearl River Delta. *Appl. Geochem.* 16, 409–417.

Appendix A

Sampling station description

Sampling Station	Watercourse	Sampling station description
E1	Candiota Stream	Reference sampling station, located upstream from the BR-293 highway. Coordinates UTM 22J 6518528N / 243952E
E2	Candiota Stream	Station downstream from Dam I, which assesses activities conducted upstream from the power plant effluent contribution. Coordinates UTM 22J 6506688N / 246690E
E3	Candiotinha Stream	Station upstream from the Candiota Stream drain, which assesses the cement industries activities in its receptor body. Coordinates UTM 22J 6500592N / 250676E
E4	Candiota Stream	Station downstream from the power plant effluent drain and upstream from the Candiotinha Stream drain, which assesses the power plant activities in its receptor body. Coordinates UTM 22J 6503415N / 240637E
E5	Candiota Stream	Station downstream from the Candiotinha Stream drain, which assesses the coal mining activities in its receptor body. Coordinates UTM 22J 6495108N / 240637E
E6	Poacá Stream	Station past the “Sanga Carvoeira” creek contribution, which assesses the coal mining activities in its receptor body. Coordinates UTM 6501568N / 239615E
E7	Candiota Stream	Station past the Poacá Stream mouth and downstream from all of the sources which are regarded as potential causes of environmental impact. Coordinates UTM 22J 6474399N / 229614E
E8	Unnamed Stream	Sampling station added upon request expressed on the IBAMA explanatory report – thermoelectric power plant treated effluent release. Coordinates UTM 22J 6505818.92N / 244627.54E

Appendix B

Groundwater well data

Area	Well	Depth (m)	Estatic Level (m)	Coordinates (UTM)
Power plant stages B and C	1	8.95	2.93	22J; 6506043.27 N ; 245195.82 E
	2	5.60	0.33	22J; 6506281.07 N ; 245144.47 E
	3	3.63	2.28	22J; 6505880.15 N ; 244683.33 E
	4	2.39	0.44	22J; 6506299.68 N ; 245358.92 E
	6	4.89	1.61	22J; 6506526.44 N ; 245082.28 E
	7	10.13	4.67	22J; 6506557.58 N ; 245673.49 E
	9	4.19	2.20	22J; 6506089.14 N ; 244986.59E
	10	12.37	6.51	22J; 6506227.75 N ; 245627.95 E
	12	3.29	1.58	22J; 6506066.47 N ; 244876.72 E
	Warehouse	5	9.79	5.90
13		4.03	1.77	22J; 6505722.07 N ; 245142.03 E
14		5.92	3.38	22J; 6505757.72 N ; 245090.69 E
Candiota 1	16	12.37	2.03	22J; 6505638.09 N ; 246367.73 E
	17	2.80	1.49	22J; 6505598.26 N ; 246437.59 E
	19	4.63	1.03	22J; 6505747.34 N ; 246207.34 E
	20	2.16	0.60	22J; 6505724.51 N ; 246362.77 E

ANEXO I
Título da Tese:
“ISÓTOPOS AMBIENTAIS DE Pb, O E H EM UMA ÁREA DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO E DE USINA TERMELÉTRICA NO SUL DO BRASIL”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: André Abreu Martins
Orientador: Prof. Dr. Edinei Koester
Examinadora: Profa. Dra. Anelise Losangela Bertotti
Data: 30/09/2022
Conceito: A
PARECER:
<p>Primeiramente, gostaria de agradecer o convite do Programa de Pós-Graduação em Geociências do Instituto de Geociências/UFRGS e do orientador Prof. Dr. Edinei Koester para compor a banca de avaliação da dissertação de doutorado intitulado “ISÓTOPOS AMBIENTAIS DE Pb, O E H EM UMA ÁREA DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO E DE USINA TERMELÉTRICA NO SUL DO BRASIL” do doutorando André Abreu Martins.</p> <p>De modo geral, o trabalho está muito bem organizado e escrito. Ao longo de todo texto da tese poucos erros de pontuação, principalmente com vírgulas, e de português foram observados, mas que não comprometem o conteúdo em si da tese. Cabe destacar que o mesmo está obedecendo as normas estabelecidas pelo programa quanto a sua formatação e quanto ao conteúdo, com a elaboração de 3 artigos juntamente com uma parte introdutória em que consta o estado da arte, materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento da tese.</p> <p>Algumas correções e sugestões ao texto são necessários destacar em cada parte, como seguem abaixo:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Sugestão de uma pequena alteração do <u>título</u>: “ISÓTOPOS AMBIENTAIS DE Pb, O E H EM ÁREA DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO DE USINA TERMELÉTRICA, CANDIOTA, SUL DO BRASIL”. 2) <u>Introdução</u>: colocar as figuras mais próximas ao texto em que elas são citadas; o texto da figura 3 (pág. 35) deve ser em português e se sugere que a figura seja separada, fazendo uma figura com a amostragem na bacia hidrográfica e outra mostrando a amostragem relacionada com a Geologia, e com isso melhorar a legenda e informações na mesma; na parte das metodologias faltou mencionar onde foram feitas as análises de Fe, Mn e P e com qual equipamento; faltou detalhar como foi feita a amostragem de sedimentos e água nos pontos de coleta; e também, faltou mencionar como foram preparadas as amostras para as análises de Pb. 3) <u>Artigo 1</u>: poderia ser discutido na introdução a respeito de outros estudos que envolveram a validação de métodos isotópicos de O e H em laboratórios; faltou apresentar dados de padrões de referência obtidos no desenvolvimento da metodologia no LGI; faltou testar a metodologia com outros parâmetros além de diferentes temperaturas da sala onde são feitas as análises; na tabela 6 (pág. 14) padronizar os algarismos significativos após a virgula para cada dado obtido; e, reduzir o detalhamento sobre o espectrômetro de massa e da

metodologia para análise de isótopos de H.

- 4) Artigo 2: explicar brevemente o tipo de diagrama utilizado para apresentar os dados (págs. 11, figuras 5 e 6), ou citar o nome do diagrama; separar as figuras 5 e 6 em duas (A e B) para melhor observação dos dados apresentados para as águas subterrâneas e superficiais coletadas; figura 2 e 4 (página 8 e 10, respectivamente) colocar a sigla em cada equação do gráfico, assim não precisa adicionar o texto na legenda explicando do que diz respeito cada equação.
- 5) Artigo 3: discutir a mobilidade do elemento Pb nos processos exógenos (e.g., em sedimentos) e endógenos (e.g., mármore); modificar as figuras 5 e 6 apresentando todos os dados e fazer em cada uma delas uma outra figura destacando os dados mais próximos que formam o alinhamento dos dados.

Por fim, parabênizo o doutorando e seu orientador por sua colaboração no desenvolvimento de novas metodologias isotópicas no Brasil e fornecimento de novos dados isotópicos ambientais para a região de Candiota. Meu conceito a tese é de A (Excelente).

Assinatura: *Anelise L. Bertotti*

Data: 30/09/2022

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

30/0ANEXO I
Título da Tese:
“ISÓTOPOS AMBIENTAIS DE Pb, O E H EM UMA ÁREA DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO E DE USINA TERMELÉTRICA NO SUL DO BRASIL”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: André Abreu Martins
Orientador: Prof. Dr. Edinei Koester
Examinadora: Profa. Dra. Maria Lidia Vignol-Lelarge
Data:30/08/2022
Conceito: A
PARECER:
<p>A avaliação foi realizada seguindo a análise da estrutura do texto da tese e do seu conteúdo. Todas as observações, correções e sugestões detalhadas encontram-se em um arquivo PDF enviado ao autor.</p> <p>A tese está bem estruturada, entretanto fiz algumas sugestões quanto à ordem de apresentação dos isótopos no título (O, H e Pb), seguindo a mesma ordem na apresentação dos capítulos e resultados. A síntese dos resultados apresentada antes dos artigos submetidos, foi uma proposta de trabalho interessante e que facilitou a leitura das ideias subsequentes.</p> <p>As observações que seguem têm como objetivo auxiliar na correção e reajustes dos artigos já submetidos.</p>
Conteúdo:
<p>1) Artigo 1: STABLE ISOTOPES OF OXYGEN AND HYDROGEN IN WATER: ANALYTICAL METHOD VALIDATION AND THE DETERMINATION OF $\delta^{18}O$ AND δ^2H ON A REFERENCE SAMPLE</p> <p>O primeiro artigo é uma proposta de validação do método dos isótopos estáveis em água. Ele é de grande importância não somente para demonstrar a seriedade do autor e seu engajamento em desenvolver a metodologia proposta, mas também de grande importância para o laboratório. É uma forma de reconhecimento sobre a qualidade dos resultados e demonstrar a robustez dos dados produzidos.</p> <p>Dito isto eu gostaria de sugerir alguns detalhes para este artigo:</p> <p>a) Descrever a equação (média aritmética) utilizada nos cálculos da média e SD. Explicar melhor. O SD foi o de Poisson. Descrever o que é SD interno e SD externo.</p> <p>b) Explicar o que são os GISP e SLAP, ULW, Deplat e Brasilia. Esclarecer o que são padrões internacionais e internos.</p>

- c) Normalizar os dados à partir da média estabelecida para os deltas e tentar evidenciar se há uma deriva dos resultados.
- d) Sugestão: analisar não somente água milli-Q mas os padrões propriamente ditos (GISP e SLAP, ULW, Deplat e Brasília) e comparar com os resultados dos laboratórios que os utilizam e os propuseram.

2) **Artigo 2:** ENVIRONMENTAL ISOTOPES ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) AND THE SPATIO-TEMPORAL VARIATION OF FE, MN AND P IN SURFACE AND GROUNDWATERS IN A COAL EXTRACTION AREA AND THERMOELECTRIC POWER PLANT, CANDIOTA, SOUTH BRAZIL

página 32 há algumas inconsistências no que diz respeito aos meses de déficit hídrico e superavit hídrico dos dados históricos da estação meteorológica de Bagé e o texto apresentado. O texto não confere com os gráficos.

- a) Dividir a figura síntese que contém localização da área de estudo, dados geológicos, os pontos amostrais de água de superfície, águas subterrâneas, sedimentos e rochas. Ficou muito confuso o que dificulta na identificação dos locais para podermos interpretar de forma correta. Sugiro separar em 2 partes e colocar os pontos das estações de superfície no mapa geológico, assim se pode avaliar automaticamente que tipo de rocha foi coletada, qual formação, etc. Fazer um outro mapa de detalhe como o mapa E, com a localização das estações amostrais na área da termelétrica, mas maior.
- b) Observação importante: Os pontos de referência escolhidos, tanto para águas subterrâneas quanto para águas superficiais não são pontos de controle. Qualquer trabalho em que se procura discriminar contaminação geogênica de poluição antrópica deve ter um ponto “background” ou de controle. Estes devem ser em uma área sem interferência antrópica nenhuma, mas representante das litologias da bacia hidrográfica e da Formação Rio Bonito, no presente caso. Nestes pontos de controle deve-se coletar as águas superficiais e subterrâneas, rochas e sedimento de fundo.
- c) A metodologia de análise dos sedimentos de fundo e das águas, optando-se por análise de água bruta e rocha total não permite detectar as concentrações, sobretudo de metais pesados, o que explica o grande número de resultados abaixo do limite de detecção das ferramentas analíticas utilizadas. Devemos filtrar as águas com filtros de granulometria 0,4 ou 0,2micra e para os sedimentos e rochas peneirar e analisar as frações inferiores à fração argila. Salienta-se que os metais tóxicos têm afinidade com as menores partículas, associando-se aos sedimentos em suspensão e à matéria orgânica.
- d) Senti a necessidade de se fazer uma discussão mais detalhada sobre o EC. Há enormes variações que significam grande número de espécies iônicas presentes no ponto. Porque? Cada ponto apresenta uma

realidade distinta das demais e que podem expressar processos geoquímicos específicos. Fazer médias e medianas não expressam necessariamente os processos e reações químicas locais.

- e) Um conceito importante em estudos ambientais, é a definição e uso do termo geogênico. Normalmente define-se geogênico em oposição ao termo antrópico ou antropogênico. Entende-se que um elemento cujo introdução ao meio ambiente foi feita pelos seres humanos, sua origem seja antrópica enquanto a dispersão ou introdução no meio ambiente de qualquer substância por processos naturais é de origem geogênica. Por exemplo dispersão de metais e gases quando da erupção de um vulcão. O processo é natural. Em compensação quando os seres humanos extraem carvão de uma jazida, deslocam o carvão e o distribui na natureza, este processo é de origem antrópica. Então se no artigo se diz que a assinatura isotópica encontrada nas águas é de origem geogênica, ou seja do carvão, isto é verdadeiro, porém a poluição causada é de origem antrópica. Então é importante utilizar expressões e descrições que evitem confusão. Isto é um conceito importante, porque quando se afirma “é de origem geogênica”, quer dizer que não há nenhuma ação antrópica interferindo na distribuição do elemento na natureza e se há contaminação, ela deve ser natural.

3) **Artigo 3:** PB ISOTOPES IN GROUNDWATERS AND SURFACE WATERS IN AN AREA OF COAL EXTRACTION AND THERMOELECTRIC POWER PLANT IN CANDIOTA, SOUTH OF BRAZIL

- a) De fato, aqui há se se considerar o tipo de afinidade do Pb no ambiente aquático. O Pb, em condições de pH neutro, tem maior afinidade com os sedimentos e facilmente se deposita ou associa-se com as partículas mais finas e com a matéria orgânica.
- b) Salienta-se que no presente trabalho não há valores de background do Pb nas águas, rochas e sedimentos, inclusive nos mármore. É importante também ter os valores das concentrações de Pb das amostras coletadas. Devido à alta dispersão dos dados dos isótopos nos mármore não vejo argumentos para dizer que o mármore tem influência nos resultados das águas superficiais e subterrâneas.

Sugestão 1 para as análises químicas em sedimentos em suspensão e de fundo das águas superficiais: analisar as frações mais finas, fração argila para detectar os elementos de interesse à saúde pública. Se analisamos rocha total ou água bruta o sinal não é detectado, como foi observado no presente trabalho. Os metais pesados têm afinidade com as partículas mais finas e a matéria orgânica. No presente trabalho a matéria orgânica foi retirada e as análises foram em rocha total. E quantidades muito pequenas desses metais na água e alimentos, como são bioacumuladores ao longo da cadeia trófica constituem risco à saúde humana.

Sugestão 2 no gráfico de $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ x $^{206}/^{204}\text{Pb}$ colocar dados da literatura que corroborem a questão de influência dos mármore ou outras

rochas nas águas subterrâneas da região.

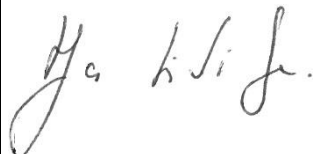
Sugestão 3: estabelecer o background da região para os metais analisados e nas diferentes matrizes estudadas.

Parecer final

André Martins demonstrou segurança e domínio da temática desenvolvida em sua tese de doutoramento, sendo esta relevante e de interesse social. A apresentação oral e defesa foram bem conduzidas e André demonstrou controle e competência sobre o assunto desenvolvido tanto do ponto de vista analítico quanto nas áreas de aplicação. O presente trabalho constitui um ótimo exemplo de como se pode evidenciar e quantificar processos contaminantes no meio ambiente que possam subsidiar a gestão ambiental e auxiliar nas escolhas das políticas dos órgãos de controle ambiental. É somente a partir da quantificação dos processos e evidenciando o quanto está alterado o meio ambiente, é que se pode mudar comportamentos e políticas de gestão. Devido à estas observações atribuo o conceito A.

Assinatura: Maria Lidia Vignol

Data:03/10/2022



Ciente do Orientador:

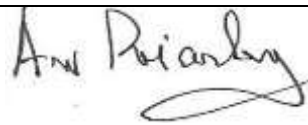
Ciente do Aluno:

ANEXO I
Título da Tese:
“ISÓTOPOS AMBIENTAIS DE Pb, O E H EM UMA ÁREA DE EXTRAÇÃO DECARVÃO E DE USINA TERMELÉTRICA NO SUL DO BRASIL”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: André Abreu Martins
Orientador: Prof. Dr. Edinei Koester
Examinador: Prof. Dr. Ari Roisenberg
Data: 30/09/2022
Conceito: A
PARECER:
<p>A tese apresentada por ANDRE ABREU MARTINS, como parte dos requisitos formais para obtenção do título de Doutor em Geociências aborda tema relevante e inédito sobre o impacto ambiental da mineração e aproveitamento energético da mina de Candiota, no extremo meridional do Rio Grande do Sul, junto à fronteira com o Uruguai.</p> <p>A tese está bem estruturada, sendo organizada com uma parte introdutória de revisão bibliográfica sobre metodologia e aplicações ambientais dos isótopos estáveis abordados (chumbo, oxigênio e hidrogênio), precedendo três (3) artigos encaminhados e submetidos à periódicos de ampla circulação.</p> <p>O texto possui redação científica e lógica, sendo ilustrada com documentação analítica que permite discussões rigorosas e sistemáticas dos resultados, além de apresentar uma resenha bibliográfica atual, extensa e consistente com a temática. Trata-se, indubitavelmente, de um trabalho de excelente qualidade e que traz importantes contribuições ao conhecimento do meio ambiente regional.</p> <p>Algumas considerações devem ser apontadas com a finalidade de contribuir para futuras discussões sobre o assunto, sem prejuízo do julgamento da qualidade da tese como produto científico, que, como ressaltado anteriormente, é excelente.</p> <p>Assim, destaco que o texto apresenta vários erros de digitação e formatação, como, por exemplo, nas referências bibliográficas da parte introdutória. Da mesma forma, algumas ilustrações podem melhor apresentadas, como a figura de localização da área em estudo na parte introdutória, que se repete nos 3 artigos. Esta é uma figura que concentrou informações demasiadas, tornando difícil a visualização dos elementos.</p> <p>No tocante à parte metodológica entendemos que o número de 4 coletas de</p>

amostras de água superficial e subterrânea em diferentes estações climáticas de 1 (um) mesmo ano é representativo sob o ponto de vista estatístico. Teria sido interessante discutir a perspectiva de realizar o mesmo número de coletas (4) ao longo de 2 (dois) anos, distribuídas nas estações com maior e menor precipitação pluviométrica.

Outro elemento que poderia ser discutido no texto é a direção geral dos ventos na área em estudo, que contribuem e influenciam na distribuição e dispersão dos contaminantes por aerossóis.

Cumprimento o autor e o orientador pela qualidade do produto científico, reafirmando que atribuo conceito máximo (A) à tese.



Assinatura:

Data:08/10/2022

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: