



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ISÓTOPOS DE Cu E Zn: METODOLOGIA E APLICAÇÃO
COMO TRAÇADORES DE FONTES E PROCESSOS
BIOGEOQUÍMICOS NA BACIA DO LAGO PARANOÁ- DF**

DANIEL FERREIRA ARAÚJO

Dissertação de Mestrado n° 292

Brasília - DF
2012



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ISÓTOPOS DE Cu E Zn: METODOLOGIA E APLICAÇÃO
COMO TRAÇADORES DE FONTES E PROCESSOS
BIOGEOQUÍMICOS NA BACIA DO LAGO PARANOÁ- DF**

DANIEL FERREIRA ARAÚJO

Dissertação de Mestrado nº 292

Orientador

Prof. Dr. Geraldo Resende Boaventura

Examinadores

Prof. Dr. Massimo Matteini (UnB)

Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchineelam (UFF)

Brasília - DF
2012

**“A persistência é o menor
caminho do êxito”**

(Charles Chaplin)

RESUMO

Nos últimos dez anos houve um grande crescimento dos estudos de novos sistemas isotópicos, em decorrência das inovações e avanços analíticos na espectrometria de massa, em especial o advento do Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado e Multi-Coletor (MC-ICP-MS). Dentre estes novos sistemas isotópicos, metais de transição e pós-transição, como Cu e Zn, têm sido aplicados em estudos ambientais devido ao fato de estes elementos participarem de diversos processos físicos e químicos.

Neste trabalho, isótopos de Cu e Zn foram analisados em amostras de sedimentos do Lago Paranoá (Brasília, Brasil) para verificar a possível aplicação destes sistemas isotópicos como traçadores de processos biogeoquímicos e fontes antrópicas. Este lago artificial foi sujeito a uma intensa eutrofização durante as últimas três décadas devido à ocupação humana desordenada em sua bacia e a lançamentos de esgotos derivados das estações de tratamento.

A primeira etapa do trabalho foi desenvolver uma nova metodologia para análise isotópica de Cu e Zn. Um protocolo modificado de Maréchal *et al.* (1999) foi aplicado para separação do Cu e Zn da matriz. O procedimento de separação teve rendimentos de 100%, dentro das incertezas analíticas. Baixos brancos procedimentais (9,24 para Cu e 25,64 para Zn) e boas reprodutibilidades foram alcançadas. Cu NIST 976 e Zn JT Baker foram utilizados como padrões. Para correção do viés de massa, foram comparado três métodos: *Sample-Standard-Bracketing (SSB)*, *Sample-Calibrator Bracketing on isotopic ratios corrected by External Normalisation (SCBC)* e o *Modified Sample-Standard Bracketing (M-SSB)*. As precisões das análises das amostras foram $2\sigma = 0.09\text{‰}$ e 0.1‰ para Cu e Zn respectivamente. Foram analisadas as composições isotópicas de três materiais referentes: BCR-2, JSD-1 River e San Joaquin Soil. Os valores encontrados para BCR-2 ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.29 \pm 0.08\text{‰}$) e San Joaquin Soil ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.14 \pm 0.08\text{‰}$) foram próximos de valores encontrados em outros estudos.

Os resultados das amostras de sedimento mostraram valores homogêneos de $\delta^{68}\text{Zn}$ com uma variação máxima de $0,1\text{‰}$. Em contraste, os valores $\delta^{65}\text{Cu}$ foram mais pesados na parte central do lago ($-0,01$ a $0,15\text{‰}$) e mais leves em seus braços ($-0,32$ a $-0,18\text{‰}$). A diferença de 0.5‰ (maior que 5 vezes o erro analítico) entre a parte central do lago e seus braços pode ser explicada por duas hipóteses: processos redox ou fontes antrópicas. A primeira hipótese é justificada pelas altas profundidades (38m), elevada concentração de matéria orgânica e, conseqüentemente, baixas taxas de oxigênio dissolvido que contribuem para condições anódicas. A segunda hipótese está associada à geometria do lago e à baixa energia na parte central, que propicia a deposição de contaminantes. A composição mais leve de $\delta^{65}\text{Cu}$ nos tributários e braços podem estar relacionados à reciclagem de folhas enriquecidas no isótopo leve sobre a superfície do solo.

O tributário do Riacho Fundo, localizado na área de maior concentração populacional e urbana da bacia, apresentou uma composição isotópica mais pesada que outros tributários. O resultado está associado ao processo redox ocasionado por esgotos domésticos tratados inadequadamente.

Um perfil de sedimento em uma área assoreada apresentou deplecionamento de $\delta^{65}\text{Cu}$ com a profundidade. As diferentes composições isotópicas podem ser interpretadas de duas maneiras: resultados do processo de urbanização da bacia ou do fracionamento de Cu durante o transporte ao longo do perfil onde isótopos pesados de Cu se ligam preferencialmente deixando a solução enriquecida em isótopos leves.

O presente trabalho demonstra que a utilização de isótopos de Cu e Zn são promissoras ferramentas limnológicas e ambientais, não obstante mais dados em diferentes compartimentos como solos, material particulado suspenso e plantas, futuramente poderão esclarecer o ciclo destes metais na Bacia do Lago Paranoá.

ABSTRACT

In the last ten years there has been a large expansion of studies on new isotopic systems, due to innovations and advances in analytical mass spectrometry, in particular the advent of the Mass Spectrometer and Inductively Coupled Plasma Multi-Collector (MC-ICP-MS). Among these new isotopic systems, transition and post-transition metals, such as Cu and Zn, has been applied in environmental studies due to the fact that these elements participate in various chemical and physical processes.

In this work, Cu and Zn isotopes were analyzed in sediment samples from Lake Paranoá (Brasilia, Brazil) to verify the possible application of these isotope systems as tracers of biogeochemical processes and anthropogenic sources. This artificial lake has been subject to intense eutrophication during the past three decades due to the higher human occupation of the watershed area and wastes inflow derived from sewage treatment station.

The first stage of this work was to develop a new methodology for isotopic analysis of Cu and Zn. A modified protocol of Marechal *et al.* (1999) was used for separation of Zn and Cu matrix. This separation procedure has a 100% yield, taking into account the analytical uncertainties. Low total procedural blank (9.24 for Cu and 25.64 ng for Zn) and good reproducibility were achieved. The NIST 976 for Cu and JT BAKER for Zn were utilized as standards. For mass bias correction, three methods were compared: the Sample-standard Bracketing Method (SSB), the Sample-Calibrator Bracketing on isotopic ratios corrected by External Normalisation (SCBC) and the Modified Sample-Standard Bracketing (M-SSB). The precision of the analysis of samples were $2\sigma = 0.09\text{ ‰}$ and 0.1 ‰ for Cu and Zn respectively. It was analyzed the isotopic composition of three reference materials: BCR-2, JSD-1 River and San Joaquin Soil. The value found for BCR-2 ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.29 \pm 0.08\text{ ‰}$) and San Joaquin Soil ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.14 \pm 0.08\text{ ‰}$) was close to the value reported in other studies.

The results of sediment samples showed homogeneous values of $\delta^{68}\text{Zn}$ with a maximum variation of 0.1 ‰ . In contrast, the $\delta^{65}\text{Cu}$ values were heavier in central part of the lake (-0.01 to 0.15 ‰) and lighter in its branches (-0.24 to -0.18 ‰). The difference of 0.5 ‰ (more than 5 times the analytical error) between the central part and the branches may be explained by two hypothesis: redox processes or anthropogenic sources. The first one is justified by the high depth (38 m), the high concentrations of organic matter and, consequently, the low rates of dissolved oxygen, that contribute to anodic conditions. The second hypothesis is associated with the geometry of the lake and the low energy in the central part, which provides the deposition of contaminants. The lighter value of $\delta^{65}\text{Cu}$ in the tributaries and arms may be related to recycling enriched leaves in light isotopes that lay in the soil surface.

The Riacho Fundo tributary, located in most populated and urbanized area in the watershed, shows a heavier isotopic composition compared with the others basins. The result is associated to redox process occasioned by inadequately treated domestic sewage.

A profile of sediment in an silted area showed depletion of $\delta^{65}\text{Cu}$ with depth. The different isotopic compositions can be interpreted in two ways: a result of urbanization of the watershed or of the fractionation of Cu during transport along the profile where the heavy isotopes of Cu bind preferentially leaving the solution enriched in light isotopes.

The present work demonstrates that the use of isotopes of Cu and Zn are promising tools limnological and environmental, nevertheless more data in different compartments such as soils, plants and suspended particulate matter in the future may explain the cycle of these metals in the Paranoá Lake Watershed.

AGRADECIMENTOS

A toda minha família pela força, apoio e incentivo constante, especialmente minha mãe Julia por todo amor e carinho de cada dia e inúmeros cafés preparados durante este trabalho.

Ao meu orientador Professor Dr. Geraldo Resende Boaventura, pela confiança, orientação e estímulo desde a graduação e por todo o incentivo dado para a conclusão deste trabalho.

A professora Dr^a. Débora Passos, pelas sugestões, orientações e ajuda essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao pesquisador Jérôme Viers por ajudar entender melhor a geoquímica isotópica do Cu e Zn e por toda atenção pelo período que trabalhamos juntos.

A prof. Lenora Nunes por ceder as amostras de sedimento e dados do Lago Paranoá e por toda atenção demandada.

A prof^a. Dr^a Natalia Hauser pela atenção disponibilizada nas várias análises do Quadrupolo e por torná-las mais agradáveis.

Ao prof.Dr. Henrique Hoig pela coleta do perfil de sedimento.

Ao prof.Dr. Massimo Matteini pela aprendizagem e sugestões.

A todos outros professores do Instituto de Geociências pelo aprendizado.

Ao meu amigo de pós-graduação, Daniel Mulholland pelas sempre produtivas troca de ideias e também pelas descontraídas conversas.

Aos químicos do Laboratório de Geoquímica da UnB, Fernando e Myller, pela prestatividade e pela agradável convivência de cada dia no laboratório.

Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Geocronologia, especialmente Bárbara, Érico, Kamila e Mariana, pelo valioso auxílio prestado durante este trabalho.

A todos meus amigos Eduardo, Rachel, João Victor, Dani, Jéssica por aguentarem os meus monólogos sobre a dissertação.

A meu amigo Ronaldo pelo apoio, correções de textos e momentos descontraídos.

A Beatriz Lamback pelas tardes e noites divididas no Lageq.

A meu amigo Pedro “Panda” por ajudar nas ilustrações do trabalho.

A minha Namorada (amiga, companheira, secretária, revisora, enfermeira, psicóloga, cozinheira etc.) Verónica pela companhia, amor e incentivo de cada dia.

A CAPES pela concessão de bolsa de estudo que viabilizou este trabalho.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos.....	2
Capítulo 2 – Revisão bibliográfica	3
2.1 – Contaminantes químicos em Recursos Hídricos: fontes e rotas de aporte.....	3
2.2 – Mobilidade de Metais Traços em Sistema Aquáticos.....	4
2.3 – Matéria orgânica e processos Redox em sistemas aquáticos.....	7
2.4 – Cobre e Zinco: propriedades gerais e geoquímicas.....	7
2.5 – Isótopos de cobre e zinco: histórico e aplicações.....	10
Capítulo 3 – Área de Estudo	19
3.1 – Histórico da Bacia do Lago Paranoá	19
3.2 – Unidades Hidrográficas	20
3.3 – Geologia	23
3.4 – Solos	24
3.5 – Unidades de Conservação	26
3.6 – Estudos Geoquímicos anteriores	27
Capítulo 4	30
4.1 – Amostragem e coleta.....	30
4.2 – Pré-tratamento das amostras	32
4.3 – Limpeza de materiais.....	33
4.4 – Técnicas Analíticas	34
4.4.1 Determinação do teor da Matéria Orgânica e Sólidos Voláteis (MOSV)	34
4.4.2 – Análise de elementos maiores e traços	34
4.4.3 – Análise de elementos em ICP-MS-Quadrupolo	36
4.4.4 – Análise Mineralógica.....	37
4.5 – Métodos Estatísticos.....	37
4.5.1 – Tipos de Distribuição – Teste de Kolmogorol-Smirnov	37
4.5.2 – Análise de principais componentes (APC).....	38
4.5.3 – Análise de Agrupamento Hierárquico	38
4.5.4 - Teste T ou teste de <i>Student</i>	38
4.5.5 – Anova	39
4.5.6 - Determinação do Índice de GEOACUMULAÇÃO (Igeo)	40

4.6 - Desenvolvimento de metodologia para Análise Isotópica de Cobre e Zinco.....	41
4.6.1 - MC-ICP-MS-Neptune	41
4.6.2 – Abertura de Amostras para Análise Isotópica	42
4.6.3 – Efeitos de Matriz	44
4.6.4 - Separação Cromatográfica por Troca-Iônica	45
4.6.5 - Calibração da Coluna Cromatográfica	50
4.6.6 –Separação Cromatográfica de diferentes matrizes.....	51
4.6.7 - Análise de interferentes	52
4.6.8 Taxa de recuperação de Cu E Zn	52
4.6.9 - Reprodutibilidade da coluna	52
4.6.10 – Limite carga e saturação da coluna	53
4.6.11- Valores de Branco	53
4.6.12 Análises Isotópicas EM MC-ICP-MS- NEPTUNE	53
4.6.13 Viés de Massa (mass bias)	54
4.6.14 Métodos de correção do Viés de Massa	55
Capítulo 5 – Resultados das análises isotópicas de Cu e Zn	61
5.1 – Resultados da abertura de amostra para análises isotópicas	61
5.2 – Resultados da calibração da coluna	63
5.3 – Observações adicionais.....	65
5.4 – Resultado das separações cromatográficas para diferentes matrizes	66
5.5 – Resultado da análise de interferentes	67
5.6 – Resultado da Taxa de Recuperação	68
5.7 – Reprodutibilidade da coluna	69
5.8 – Limite de carga e saturação da coluna	70
5.9 – Protocolo de separação cromatográfico do Cu e Zn	71
5.10 – Valores dos Brancos	71
5.11 – Configuração dos coletores e parâmetros instrumentais	72
5.12 - Monitoramento do Viés de Massa Instrumental	73
5.13 – Verificação dos fatores de fracionamento de f_{Cu} e f_{Zn}	75
5.14 – Correção dos Viés de Massa	83
5.15 – Efeito de matriz sobre o dopante	85

5.16 – Correção do Viés de Massa para amostras de Cu	86
5.17 - Materiais de referência	87
5.18 – Correção do Viés de Massa para amostras de Zn	88
Capítulo 6 – Aplicação dos isótopos de Cu e Zn na Bacia do Lago Paranoá.....	92
6.1 – Análise multivariada dos dados geoquímicos	92
6.2 – Dados isotópicos de Zn	95
6.3 – Dados Isotópicos de Cu	96
6.4 - Perfil do sedimento do braço do Riacho Fundo.....	101
Capítulo 7 – Conclusões.....	103
Referências Bibliográficas	104
Apêndice: Procedimento para determinação das composições isotópicas de Cu e Zn.....	113
Anexos	116
Resultado de Mineralogia.....	131

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 1: Principais rotas de aporte de poluentes nos recursos hídricos	3
Figura 2: Formação de Cargas em hidróxidos de Al e Fe	5
Figura 3: Formação de cargas na matéria orgânica	5
Figura 4: Principais processos relacionados ao transporte de metais em sistemas aquáticos	6
Figura 5: Diagrama Eh x pH de Zn	9
Figura 6: Diagrama Eh x pH de Cu.....	9
Figura 7: Dados reportados para minérios de Cu	13
Figura 8: Fracionamento isotópico de Zn em sistema solo/planta	14
Figura 9: Composição isotópica de Zn em águas do Rio Sena	16
Figura 10: Fracionamento de isótopos de Cu e Zn por adsorção em óxidos-hidróxidos de Fe em função do pH	17

Capítulo 3

Figura 11: Barragem do Paranoá	19
Figura 12: Unidades Hidrográficas da Bacia do Lago Paranoá	21
Figura 13: Foto do Ribeirão do Torto	21
Figura 14: Foto do Ribeirão do Bananal	22
Figura 15: Mapa Geológico da Bacia do Lago Paranoá	23
Figura 16: Mapa de Solos da Bacia	25
Figura 17: Principais Unidades de Conservação da Bacia do Lago Paranoá	26
Figura 18: Análise temporal do uso e ocupação do solo na Bacia do Lago Paranoá	27
Figura 19: Análise temporal do processo de assoreamento no Braço do Riacho Fundo	28
Figura 20: Concentração de Zn nos sedimentos do Lago Paranoá.....	28
Figura 21: Concentração de Cu nos sedimentos do Lago Paranoá	29

Capítulo 4

Figura 22: Pontos de Coleta das amostras de sedimentos do Lago Paranoá	30
Figura 23: Pontos de Coleta de sedimentos dos tributários do Lago Paranoá e amostras de ardósia.....	31
Figura 24: Ponto de coleta do perfil de sedimento	31
Figura 25: Corte de estrada co afloramento de ardósia.....	32

Figura 26: Protocolo de abertura de amostra para análise de elementos traços	35
Figura 27: Protocolo de abertura de amostra para análise de elementos maiores.....	35
Figura 28: Componentes principais do MC-ICP-MS	41
Figura 29: Etapas do desenvolvimento de metodologia para análise isotópica de Cu e Zn	42
Figura 30: Resolução obtida usando slit (a) largo e (b) estreito.	44
Figura 31: Distribuição de cloro-complexos de Zn e Cu em função do logaritmo da molaridade	46
Figura 32: Constantes de eluição de metais em resina em função de diferentes molaridades de HCl	46
Figura 33: Curvas de eluição de uma mistura de calcopirita e esfarelita	47
Figura 34: Eluição precoce do Cu ocasionada por matrizes complexas	48
Figura 35: Eluição precoce do Cu ocasionada por matrizes complexas	49
Figura 36: Curvas de eluição para diferentes matrizes, Petit (2009)	49
Figura 37: Coluna de polietileno (BioRad)	50
Figura 38: Eluição precoce de Zn pela presença de Fe	53
Figura 39: Critérios e parâmetros analisados para escolha do método de correção do viés de massa	60
Capítulo 5	
Figura 40: Digestão de amostras em Savillex	61
Figura 41: Amostras antes e pós calcinação.....	62
Figura 42: Teste de calibração de coluna 1	63
Figura 43: Teste de calibração de coluna 2	63
Figura 44: Teste de calibração de coluna 3	64
Figura 45: Teste de calibração de coluna 4	64
Figura 46: Teste de calibração de coluna 5	65
Figura 47: Curvas Cromatográficas para diferentes matrizes	66
Figura 48: Análise de Interferentes	67
Figura 49: Teor de Ti nas frações de Cu e Zn após separação cromatográfica	68
Figura 50: Taxa de recuperação de Cu em amostras de sedimento	69
Figura 51: Taxa de recuperação de Zn em amostras de sedimento	69
Figura 52: Variação do viés de massa $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ x $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$	73

Figura 53: Variação do viés de massa $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn} \times ^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	73
Figura 54: Variação da razão $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ao longo do Tempo	74
Figura 55: Variação da razão $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ ao longo do tempo.....	74
Figura 56: Variação da razão $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ao longo do tempo	74
Figura 57: Variação da razão $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ao longo do tempo	74
Figura 58: Variação da razão $^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ ao longo do tempo	75
Figura 59: Sessão de análise 1	76
Figura 60: Sessão de análise 2	77
Figura 61: Sessão de análise 2 antes e depois do Drift	78
Figura 62: Sessão de análise 3	89
Figura 63: Sessão de análise 4	80
Figura 64: Resumo das 4 sessões de análises	81
Figura 65: Resultados de $\delta^{68}\text{Zn}$ para amostras da Bacia do Lago Paranoá obtidos por SCBC, SSB e M-SSB	89
Figura 66: Resultados de δ^{67} para amostras da Bacia do Lago Paranoá, obtidos por SCBS, SSB, M-SSB	90
Figura 67: Resultados de δ^{66} para amostras da Bacia do Lago Paranoá, obtidos por SCBS, SSB, M-SSB	91
Capítulo 6	
Figura 68: Concentração de Cobre entre Maia (2008) e Araújo (2012)	92
Figura 69: Concentração de Zn Maia (2008) e Araújo (2012)	92
Figura 70: Resultado da Análise de agrupamento hierárquico	93
Figura 71: Resultado da Análise de principais componentes	94
Figura 72: Composições Isotópicas de Zn dos sedimentos	95
Figura 73: Composições isotópicas de Cu dos sedimentos e da amostra de ardósia	98
Figura 74: Ilustração dos processos de consumo de oxigênio e fracionamento do Cu por processos redox	100
Figura 75: Concentração de Cu e Zn ao longo do perfil.....	101
Figura 76: Composições isotópicas de Cu no perfil RF.....	101
ANEXOS	
Figura 77: 1° Metro do Perfil	124
Figura 78: 3° Metro do Perfil	125
Figura 79: 4° Metro (esquerda) e 3° Metro (direita)	126

Figura 80: Desenho esquemático do perfil com suas diferentes camadas e granulometrias	127
---	-----

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 1: Adsorção preferencial de metais em substâncias húmicas	6
--	---

Capítulo 4

Tabela 2: <i>Limites de detecção do ICP/OES</i>	35
---	----

Tabela 3: <i>Parâmetros operacionais do ICP/OES</i>	36
---	----

Tabela 4: Parâmetros Operacionais ICP-MS/Quadrupolo	36
---	----

Tabela 5: Protocolo de Abertura de amostras em Savillex®	43
--	----

Tabela 6: Protocolo de Abertura de amostras em microondas	43
---	----

Tabela 7: Interferentes isobáricos de Cu e Zn	44
---	----

Tabela 8: Protocolo de separação cromatográfica – Cu e Zn Maréchal et al.(1999)	47
---	----

Tabela 9: Protocolo de separação cromatográfica – Cu e Zn. Chapman et al.(2006)	48
---	----

Tabela 10: Testes de calibração de coluna	50
---	----

Tabela 11: Diferentes matrizes utilizadas na separação cromatográfica	51
---	----

Capítulo 5

Tabela 12: Resultados da abertura em Savillex®	61
--	----

Tabela 13: Comparação dos métodos H ₂ O ₂ e Calcinação na digestão de amostras...	62
---	----

Tabela 14: Comparação dos métodos H ₂ O ₂ e Calcinação na digestão de amostras...	62
Tabela 15: Taxa de recuperação das amostras de referência	68
Tabela 16: Resultados da precisão da coluna	70
Tabela 17: Massa de Fe carregada na coluna	70
Tabela 18: Protocolo de Separação Cromatográfica do Cu e Zn	71
Tabela 19: Valores de Branco	71
Tabela 20: Comparação entre valores de Branco da literatura	71
Tabela 21: Comparação entre Branco-Método Calcinação e método H ₂ O ₂	72
Tabela 22: Parâmetros Operacionais MC-ICP-MS-Neptune.....	72
Tabela 23: Configuração de coletores de Faraday	72
Tabela 24: Resumo das análises dos padrões.....	82
Tabela 25: Comparação entre os resultados de delta obtidos por três métodos de correção SSB, SCBC, M-SSB aplicados nos padrões.....	83
Tabela 26: Comparação entre as precisões (2σ, n=6) obtidas por três métodos de Correção SSB, SCBC, M-SSB aplicado aos padrões.....	84
Tabela 26b: Comparação entre os resultados de δ ⁶⁵ Cu/ ⁶³ Cu obtidos por dois métodos de correção SSB, M-SSB aplicados nos padrões e a média das precisões das sessões analíticas	84
Tabela 27: Valores de δ ⁶⁵ Cu e δ ^{68*} Zn obtidos para os dopantes da amostra	85
Tabela 28: Resultados de δ ⁶⁵ Cu das amostras da Bacia do Lago Paranoá	86
Tabela 29: Valores de δ ⁶⁵ Cu obtidos para amostras de referência	87
Tabela 30: Resultados de δ ⁶⁸ Zn para amostras da Bacia do Lago Paranoá	89
Tabela 31: Resultados de δ ⁶⁷ Zn para amostras da Bacia do Lago Paranoá	90

Capítulo 6

Tabela 32: Resultado $\delta^{66}\text{Zn}$ para amostras da Bacia do Lago Paranoá	91
Tabela 33: Relação entre valores de $\delta^{65}\text{Cu}$, concentração de Cu e Igeo.	96

ANEXOS

Tabela 34: Coordenadas Geográficas dos Pontos de Coleta das Amostras	117
Tabela 35: Sedimentos da Bacia do Lago Paranoá - Elementos Maiores	118
Tabela 36: Sedimentos da Bacia do Lago Paranoá -Elementos Menores	118
Tabela 37: Elementos Maiores do perfil RF	119
Tabela 38: Elementos Menores do Sedimento RF	120
Tabela 39: Análise de Principais Componentes	121
Tabela 40: Descrição Geral do perfil RF	122
Tabela 41: Resultado ANOVA $\delta^{68}\text{Zn}$	128
Tabela 42: Resultado ANOVA $\delta^{67}\text{Zn}$	128
Tabela 43: Resultado ANOVA $\delta^{66}\text{Zn}$	129
Tabela 44: Dados de Oxigênio Dissolvido da CAESB	130

LISTA DE ABREVIACÇÕES

Abreviações de Amostras

- A-** Amostra do Braço do Riacho Fundo
- B-** Amostra do Braço do Gama/Cabeça-de-Veado
- C-** Amostra da parte central do Lago: próximo a barragem do Paranoá
- D-** Amostra do Braço do Torto
- E-** Amostra do Braço do Bananal
- F-** Amostra da parte central do Lago
- G-** Amostra da parte central do Lago
- H-** Amostra da parte central do Lago
- RF-** Amostra do Ribeirão Riacho Fundo
- BAN-** Amostra do Ribeirão Bananal
- CV-** Amostra do Córrego Cabeça-de-Veado
- RON-** Amostra do Córrego Roncador
- TAQ-** Amostra do Córrego Taquara
- ARD-** Amostra de Ardósia

Outras Abreviações

- APC-** Análise de Principais Componentes
- ICP-AES-** Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado
- MC-ICP-MS-** Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado e Multi-Coletor
- MOSV-** Matéria Orgânica e Sólidos Voláteis
- MPS-** Material Particulado Suspenso
- M-SSB-** Modified Sample Standard Bracketing
- SCBC-** Sample-Calibrator Bracketing on isotopic ratios corrected by external normalisation
- SSB-** Sample Standard Bracketing

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos dez anos houve um grande crescimento dos estudos de novos sistemas isotópicos, em decorrência das inovações e avanços analíticos na espectrometria de massa. Estes novos sistemas, chamados “*não-tradicionais*” (Cu, Zn, Li, Mg, Fe, Mo, Se, Ca, Cr, Cl, Si, B e outros), que permaneceram por muito tempo um campo inexplorável devido aos desafios analíticos para determinar seus fracionamentos de massa, hoje apresentam-se como um campo de pesquisa acessível graças ao advento do espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplada e multi-coletor (MC-ICP-MS), onde altas precisões abaixo de 0.1 por mil ($2\sigma=95\%$) podem ser obtidas (Albarède, 2004).

Dentre estes novos sistemas isotópicos, uma atenção especial tem sido dada aos metais de transição e pós transição devido ao fato destes elementos desenvolverem importantes papéis nos ciclos biogeoquímicos, tanto em processos químicos inorgânicos como biológicos. Estudos pioneiros tem demonstrado grande potencial para aplicação destes isótopos em diversas áreas do conhecimento, como cosmoquímica, bioquímica e geoquímica (Zhu *et al.*, 2002; Pokrovsky *et al.* 2005).

Destaca-se ainda, a forte influência das atividades antrópicas nos ciclos de metais traços como Cu e Zn (Wong, 2005). As grandes emissões destes metais no ambiente, pelas atividades industriais, agrícolas e por efluentes domésticos, por exemplo, tem acarretado o enriquecimento anômalo em diversos compartimentos superficiais. Tal fato torna imprescindível o conhecimento dos processos e mecanismos que controlam a ciclagem de metais no ambiente, fundamental para a compreensão da real dimensão dos impactos ambientais. Neste sentido, o fracionamento isotópico de metais como Cu e Zn no ambiente apresenta-se como uma nova ferramenta na identificação de fontes naturais e poluentes em estudos ambientais (Weiss *et al.*, 2008).

No caso de áreas impactadas por atividades industriais ou de mineração, isótopos de Zn e Cu foram utilizados com êxito na distinção de fontes antrópicas e naturais (Cloquet *et al.*, 2006; Sivry *et al.*, 2008; Sonke *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2009). No Brasil, onde o aumento dos impactos antrópicos em ambientes aquáticos tem aumentado, estes isótopos surgem como promissoras ferramentas ambientais.

Assim, o caso do Lago Paranoá- DF mostra-se como uma área de estudo interessante para avaliar estes sistemas isotópicos como traçadores de fontes, por diversas razões: a bacia serve um contingente significativo da população da cidade de Brasília para múltiplas funções: diluidor de efluentes, gerador de energia, pesca, área de lazer e abastecimento (Pereira, 2006). Além disso, nos últimos anos, em virtude do forte crescimento populacional e da intensificação das atividades econômicas nos setores agropecuário, industrial e de serviços no Distrito Federal, verifica-se uma forte pressão sobre os recursos naturais, o que coloca em risco o uso sustentável da água, dos solos, da fauna e da flora regionais (IBRAM-DF, 2010).

Em contrapartida, a análise isotópica destes elementos no Lago Paranoá pode fornecer novos conhecimentos sobre o comportamento destes elementos no ambiente.

OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver uma nova metodologia para determinação de isótopos de Cu e Zn e aplicá-los em amostras de sedimento do Lago Paranoá.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Desenvolver uma metodologia de digestão de amostra para posterior separação cromatográfica do Cu e Zn e análise isotópica em MC-ICP-MS;
- 2) Calibrar as colunas cromatográficas utilizando a resina (AG-MP1, BioRad®) para a separação do Cu e Zn das matrizes das amostras;
- 3) Configurar o MC-ICP-MS para obtenção das composições isotópicas de Cu e Zn;
- 4) Utilizar diferentes métodos de correção de Mass Bias para assegurar a qualidade dos resultados;
- 5) Obter as primeiras composições isotópicas de Cu e Zn nos sedimentos do Lago Paranoá, as primeiras composições destes elementos reportadas para um lago tropical;
- 6) Propor hipóteses que expliquem as possíveis composições isotópicas;
- 7) Verificar se as assinaturas isotópicas dos sedimentos permitem distinguir fontes naturais e antrópicas;
- 8) Verificar se as assinaturas isotópicas permitem identificar processos biogeoquímicos e se estes processos podem ser associados ao estado trófico do lago;
- 9) Avaliar o potencial destes isótopos de Cu e Zn como traçadores de fontes e processos no Lago Paranoá..

CAPÍTULO 2

-Revisão Bibliográfica-

2.1 CONTAMINANTES QUÍMICOS EM RECURSOS HÍDRICOS: FONTES E ROTAS DE APORTE

O desenvolvimento econômico e a melhoria nos padrões de vida da sociedade levam o aumento na utilização de novos materiais. Assim, produtos químicos desempenham importante função em setores como os de agricultura, indústria, doméstico, têxteis, transporte e saúde (Rocha *et al.*2009). Entretanto, sua utilização está associada à contínua liberação de substâncias de ocorrência natural e manufaturada- por exemplo, gases, metais potencialmente tóxicos e uma ampla variedade de compostos orgânicos.

Paralelo às emissões de contaminantes, atividades antrópicas tem ocasionado a retirada da cobertura vegetal, seja para a atividade agrícola ou para o crescimento urbano. Como consequência disto, a capacidade de infiltração dos solos tem se reduzido bastante, aumentando o escoamento superficial e conseqüentemente o aporte de nutrientes e metais para os sistemas hídricos. Além do escoamento superficial, a ocupação urbana e os movimentos de terra, tem acelerados processos de erosão e assoreamento, levando à perda de volume d'água pelo sistema aquático.

De forma geral, a contaminação dos ambientes aquáticos pode ocorrer por dois tipos de fontes: através de fontes poluentes pontuais (rede de efluentes domésticos e industriais, derramamentos acidentais e atividades de mineração) ou através de fontes poluentes não-pontuais (práticas agrícolas, deposições atmosféricas e enxurradas em solo). A fig. 1 mostra as principais rotas pelas quais os poluentes podem aportar:

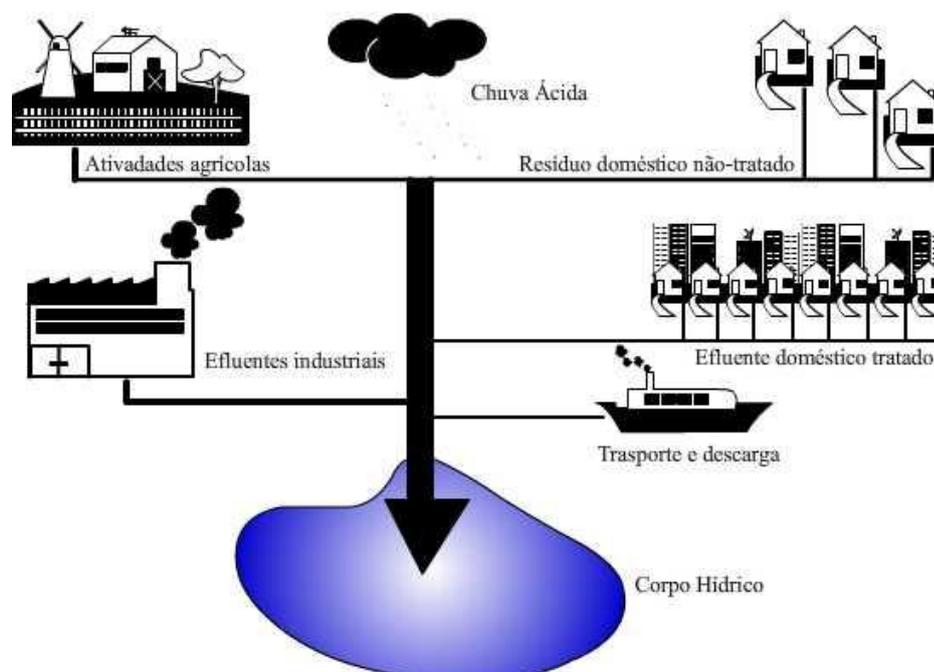


Fig.1

Principais rotas de aporte de poluentes nos recursos hídricos

Ao chegarem ao sistema aquático, os poluentes podem se fixar nos sedimentos e se acumularem, fornecendo risco à saúde humana e a biota (Wong, 2005).

No caso de poluentes metálicos, por serem espécies não biodegradáveis, acabam se acumulando ao longo da cadeia alimentar (Wong, 2005). Quando presentes em altas concentrações nos organismos, os metais podem se tornar tóxicos e perigosos. Mesmo metais considerados micronutrientes como Zn, Cu, Fe, Co e Mg, quando acima das concentrações-limite, podem acarretar diversos problemas para a saúde humana, desde manifestações locais na pele até efeitos carcinogênicos e morte.

Outro poluente ecologicamente nocivo comum nos corpos hídricos é a matéria orgânica, presente nos esgotos. A matéria orgânica pode acarretar a queda do oxigênio dissolvido do sistema e levar à mortandade dos organismos e também a liberação de metais para a coluna d'água (Sperling, 2005).

2.2 MOBILIDADE DOS METAIS TRAÇOS EM SISTEMAS AQUÁTICOS

Segundo Carvalho (1995), a mobilidade de um elemento pode ser definida como sua capacidade de se mover física e quimicamente em determinado meio ambiente.

O comportamento dos metais na interface água-sedimento é determinado pelas características geoquímicas de cada elemento e suas interações como o meio, que estão vinculadas, principalmente, aos valores de pH, Eh, matéria orgânica e argilo-minerais do estrato sedimentar.

A ocorrência de íons livres em solução está intimamente ligada com o potencial iônico (P.I) do elemento, ou seja, sua razão carga/massa. Quanto maior esta razão, (ou em termos de Pearson, maior sua dureza), maior a tendência deste íon a se ligar aos grupos hidroxilas (OH^-) da água formando hidróxidos insolúveis. Geralmente, íons com P.I entre 3 e 7 precipitam em pH neutro, enquanto aquelas de $\text{P.I} < 2$ são extremamente solúveis.

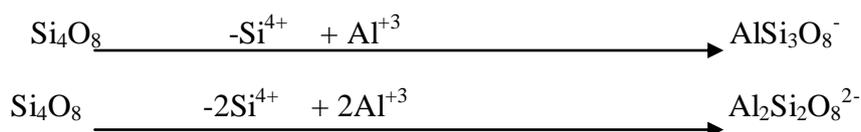
A retenção dos metais traços nos sedimentos tem como principal fator a adsorção destes elementos em materiais com alta capacidade adsorptiva como as substâncias húmicas, argilominerais e óxidos-hidróxidos. Grande parte deste material encontra-se fração coloidal do sedimento, e corresponde ao produto da ação do intemperismo e processos erosivos sobre as rochas e da decomposição da matéria orgânica (Lepsch, 2011).

A adsorção de metais traços deve-se as cargas negativas presentes na superfície dos coloides e gera um fenômeno, denominado troca catiônica, onde outro íon da solução substitui o íon adsorvido. De forma mais específica, o conceito de troca catiônica é o “processo reversível, pelo qual as partículas sólidas do coloide adsorvem cátions da fase aquosa, e liberam ao mesmo tempo quantidades equivalentes de outros cátions, estabelecendo o equilíbrio entre ambas as fases”.

Em resumo, as cargas negativas dos coloides são formadas das seguintes maneiras:

a) Substituição isomórfica

Durante o processo de intemperização, e em virtude dos íons apresentarem raios iônicos similares, o Si^{+4} pode ser substituído pelo Al^{+3} nos tetraedros de silício, assim como o Al^{+3} por Mg^{+2} ou Fe^{+2} nos octaedros de alumínio, gerando cargas negativas permanentes, conforme o seguinte esquema:



Durante esse processo não ocorre alteração da estrutura do mineral, e por isso, recebe a denominação de substituição isomórfica. As cargas geradas vão contribuir para a Capacidade de Troca Catiônica efetiva e independem do pH do meio (Lepsch, 2011).

b) Cargas dependentes de pH

Cargas dependentes de pH se referem aquelas que se originam quando se varia o pH do meio em relação ao ponto de carga zero (PCZ). O PCZ é aquele que está relacionado a um determinado valor de pH no qual a carga elétrica líquida é nula. Em solos tropicais, essas cargas são formadas principalmente nos hidróxidos de Al e Fe, e na matéria orgânica (Mendonça, 2010). A representação esquemática da formação de cargas positivas negativas nos hidróxidos de alumínio e ferro é exemplificada abaixo:

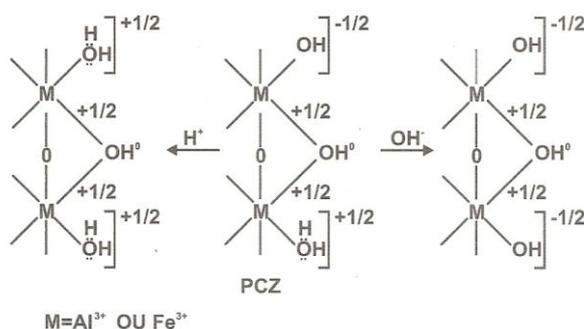


Fig.2: Formação de Cargas em hidróxidos de Al e Fe. Fonte: Oliveira et al.,2001.

No caso da matéria orgânica, depois de submetida aos processos de decomposição e mineralização, a matéria orgânica do solo libera ácidos orgânicos, principalmente ácidos carboxílicos, compostos fenólicos e alcoóis os quais podem dissociar-se em função do pH, gerando cargas negativas (Mendonça, 2010).

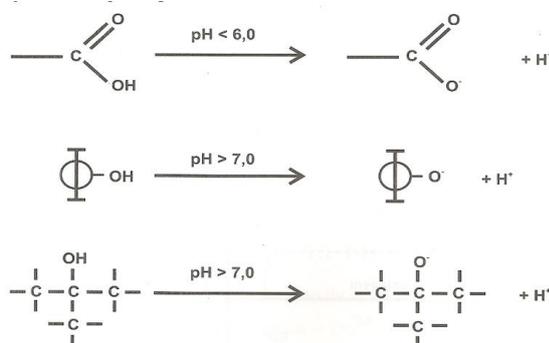


Fig.3: Formação de cargas na matéria orgânica. Fonte: Oliveira et al.,2001.

De modo geral, a matéria orgânica presente nos solos, turfas e sedimentos consiste em uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais/animais e da atividade de síntese de microrganismos.

Essa matéria pode ser classificada como substâncias húmicas e substâncias não-húmicas. As substâncias não húmicas são compostas por substâncias com características químicas definidas, tais como, polissacarídeos, aminoácidos, açúcares, proteínas e ácidos orgânicos de baixa massa molar. Do ponto de vista ambiental, as substâncias húmicas (as quais compreendem os ácidos húmicos, fúlvicos e huminas) são mais importantes, pois representam a principal forma de matéria orgânica distribuída no planeta Terra. Além do mais, possuem papel importante na especiação de metais em meios aquáticos, devido fato de formarem complexos estáveis com certos íons metálicos, tais como Cu^{+2} e Zn^{2+} . Fillep (1999) sugere a seguinte sequência de adsorção preferencial para substâncias húmicas:

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

Tabela 1: Adsorção preferencial de metais em substâncias húmicas.

Metais traços ainda podem se apresentar no sedimento participando da estrutura cristalina de minerais ou como precipitados de carbonatos, sulfetos e fosfatos.

De maneira geral, pode-se resumir o transporte dos metais em sistemas aquáticos conforme o modelo abaixo:

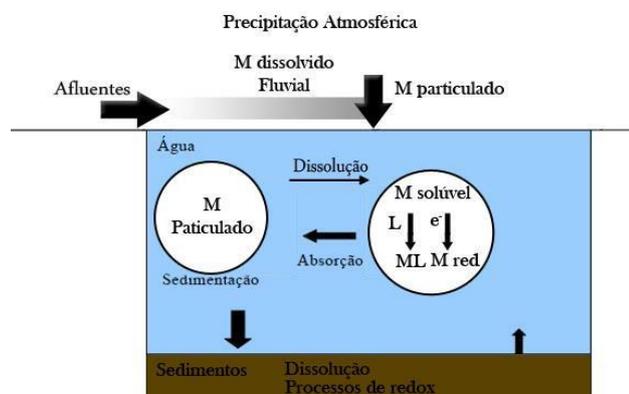


Fig. 4. Principais processos relacionados ao transporte de metais em sistemas aquáticos.

O esquema demonstrado na fig. 4 destaca como os sedimentos desempenham uma importante função no processo de caracterização da poluição dos rios e lagos, podendo indicar a presença de contaminantes. Por exemplo, alguns metais solúveis em água podem sofrer hidrólise e ser inicialmente depositados especialmente em locais de baixa energia. Posteriormente, eles voltam a solubilizar pela ação de microrganismos. Esta dinâmica de algumas espécies químicas faz com que os sedimentos atuem como “estoque” e possíveis fontes de poluição, pois os contaminantes (espécies inorgânicas ou orgânicas) não permanentemente fixados por eles, podem ser disponibilizados para a coluna d’água devido a mudanças em parâmetros, como pH, potencial redox ou ação de microrganismos. Também podem ser importante fonte de contaminantes, mesmo quando as fontes de contaminação atmosféricas/e ou terrestres já tenham sido controladas ou eliminadas (Rocha *et al.*, 2009) e

por isso, um perfil de sedimento se torna interessante para estudos ambientais: este se torna um registro histórico dos diversos fenômenos que ocorreram no passado dentro da bacia hidrográfica, possibilitando assim retroagir no tempo e verificar quais fatores antrópicos e quais processos naturais tem ocorrido na bacia até o presente momento

2.3 MATÉRIA ORGÂNICA E PROCESSOS REDOX EM SISTEMAS AQUÁTICOS

A matéria orgânica pode se apresentar em duas formas: em suspensão e dissolvida. A matéria em suspensão (ou particulada) tende a sedimentar no corpo d'água, formando o lodo de fundo. A matéria dissolvida (ou solúvel), conjuntamente com a matéria suspensa permanece na massa líquida (Sperling, 2005).

A oxidação desta matéria orgânica corresponde ao principal fator de consumo de oxigênio nos corpos hídricos. O consumo de oxigênio se deve à respiração dos microrganismos decompositores, principalmente as bactérias heterotróficas aeróbicas. A equação simplificada da estabilização da matéria orgânica é:



Quando os efluentes lançados no corpo hídrico são ricos em nutrientes como N e P, uma elevação nas populações de algas e outras plantas podem ocorrer de tal maneira que uma camada superficial (biofilme) se forme sobre o corpo d'água. Essa superfície impede a entrada de luz, diminuindo o processo de fotossíntese e conseqüentemente a produção de oxigênio. O oxigênio presente na água passa se consumido na decomposição de plantas e algas e como a reposição de oxigênio passa a ser ineficiente devido a diminuição da zona fótica, organismos começam a morrer pela baixa concentração de oxigênio. Inicia-se assim o processo de eutrofização do sistema aquático (Campos, 2010).

Com o consumo de oxigênio maior que sua reposição, pode acontecer de parte da coluna d'água se tornar anóxica, favorecendo o aparecimento de bactérias anaeróbicas que, na ausência de oxigênio, irão utilizar outros receptores de elétrons como NO_3^- , Mn^{+4} , Fe^{+3} , e SO_4^{2-} levando à formação de substâncias como N_2 , amônia, Mn^{+2} , Fe^{+2} e ácido sulfídrico (H_2S), os quais podem alterar drasticamente o pH da água (Sperling, 2005).

Nas condições anódicas no fundo do corpo d'água, os elementos se encontram reduzidos e geralmente na sua forma solúvel, trazendo problemas ao abastecimento de água tornando-os biodisponíveis, ou seja, capazes de serem incorporados por organismos (inclusive o homem) que direta ou indiretamente fazem uso dos recursos hídricos (Forstner & Wittmann, 1981).

Além de interferir nas condições redox, a matéria orgânica mostra outros efeitos importantes na química dos metais-traço. Tais efeitos incluem a complexação, adsorção ou formação de compostos orgâno- metálicos (Eggleton, & Thomas, 2004).

2.4 COBRE E ZINCO: PROPRIEDADES GERAIS E GEOQUÍMICAS

O cobre é um metal de transição (o primeiro elemento do grupo 11 da tabela periódica), e possui dois isótopos estáveis, Cu^{63} e Cu^{65} , com abundâncias naturais de 69,17 e

30,83% respectivamente. Pode ocorrer na natureza em quatro estados de oxidação, sendo Cu^+ e Cu^{2+} os mais comuns. Pepitas de cobre elementar (Cu^0) são fontes praticamente esgotadas. O Cu é encontrado na crosta terrestre ligado a vários minerais, sendo o mais comum a calcopirita, CuFeS_2 . Outros minerais são: Calcocita, Cu_2S , malaquita-verde, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, covelita, CuS e óxido cuproso, Cu_2O . Em solução aquosa, apenas o íon Cu^{2+} é estável, sendo o íon monovalente encontrado apenas na forma de compostos insolúveis ou complexos (Lee, 2003).

O Cu é um elemento de fácil solubilidade em processos aquosos e de liberação de íons, especialmente em meios ácidos. O Cu tem facilidade de interação química com a matéria orgânica e minerais que compõem o solo, tornando-o pouco móvel quando ligado. O nível médio de Cu varia de 6 a 60 ppm, sendo maior no grupo de solos compostos por ferro, e menor em solos arenosos e orgânicos. Em sedimentos argilosos sua concentração está na faixa de 40-60 ppm (Kabata-Pendias, 2001).

Em nossa sociedade o cobre é muito utilizado na cunhagem de moedas e na produção de ligas metálicas. Por ser um ótimo condutor elétrico e de calor, é muito utilizado na produção de resistências elétricas, em tubos condensadores e encanamentos, eletroímãs, tubos de vácuo, etc.

Na biosfera, o cobre é encontrado em microrganismos, plantas e animais como componente de muitas proteínas bioinorgânicas e enzimas. A proteína de cobre hemocianina funciona semelhante à hemoglobina, transportando o oxigênio em alguns moluscos e artrópodes. Outros exemplos são: Lisina-Oxidase, que afeta a elasticidade das paredes da aorta; dopamina-hidroxilase, que afeta a função cerebral; tirosinase, que afeta a pigmentação da pele; ceruloplasmina, que exerce um papel no metabolismo do Fe (Lee, 2003).

O cobre é essencial à vida e uma pessoa adulta tem no organismo cerca de 100 mg de Cu. É a terceira maior quantidade de um metal de transição, inferior apenas ao Fe (4g) e ao Zn (2g). Embora pequenas quantidades de Cu sejam essenciais, quantidades maiores são tóxicas. A ingestão de alimentos contaminados ou a inalação de cobre pode causar náuseas, vômito, hemorragia gastrointestinal, diarreia, anemia hemolítica, cirrose hepática crônica e icterícia (Sperling, 2005).

As fontes contaminantes de Cu são fertilizantes, defensivos agrícolas, *sprays*, esgotos industriais e urbanos, assim como resíduos emitidos no ar pelas indústrias.

O zinco é um metal de transição (o primeiro elemento do grupo 12 da tabela periódica), e possui cinco isótopos estáveis: Zn^{64} , Zn^{66} , Zn^{67} , Zn^{68} , Zn^{70} com abundâncias naturais de 48.63, 27.90, 4.10, 18.75 e 0,62% respectivamente. Possui uma configuração eletrônica $d^{10}s^2$, semelhante à dos elementos do grupo 2, mas como possui os subníveis d totalmente preenchidos, apresenta uma alta carga nuclear que confere ao seu átomo uma maior densidade e menor reatividade. Apresenta apenas um estado de oxidação: Zn^{2+} . Desta forma, sempre mantêm sua configuração eletrônica d^{10} preenchida, impossibilitando ligações químicas com estes orbitais, tornando as ligas metálicas deste elemento mais moles que de outros elementos de transição (Atkins, 2003).

O zinco ocorre na natureza principalmente na forma de sulfetos (ZnS), mas pode estar associado a chumbo, cobre, prata e ferro e é facilmente oxidável formando óxidos, carbonatos e silicatos. Sua concentração em sedimentos argilosos compreende a faixa de 80-120 ppm, enquanto que em solos arenosos e rochas carboníferas sua concentração está na faixa de 10-30 ppm.

Os minerais de Zn apresentam grande solubilidade e na época chuvosa produz íons móveis (Zn^{2+}), especialmente em meios ácidos. Porém, este elemento também é facilmente absorvido por minerais componentes orgânicos, sendo acumulado mais superficialmente no solo (Kabata-Pendias, 2001).

Por ser inalterável no contato com o ar, o zinco é empregado como projeto de aço contra a corrosão atmosférica. O maior consumo de zinco ocorre na galvanização de tubos, arames, cantoneiras e chapas. Em países frios, as chapas zincadas são usadas para cobrir casas, na forma de telhas corrugadas. Também é usado na fabricação de pilhas, graças a sua reação muito lenta com os ácidos, e na fabricação de ligas (latão, bronze e Zamak). Entre outros compostos de zinco, destacam-se o óxido de zinco (ZnO), usado na vulcanização da borracha, e o sulfeto de zinco (ZnS), que, por ser luminescente, é empregado em mostradores de relógios e em lâmpadas fluorescentes.

O elemento zinco no corpo humano desempenha um papel fundamental para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso, para o crescimento ósseo, no controle de diabetes e os sentidos do gosto e olfato. A sua deficiência no organismo humano acarreta diversos problemas de saúde como crescimento ósseo, perda de cabelo, diarreias, impotência sexual, lesões oculares e de pele, amnésia, perda de apetite e de peso. Assim como sua presença no corpo humano é essencial, o excesso pode causar baixa absorção de Cu, alteração nas funções do Fe, diminuição da função imunológica e dos níveis de colesterol bom, podendo causar a anemia, febre e distúrbios do sistema nervoso central (Lee, 2003).

As principais fontes antrópicas de Zn são as emissões de indústrias metalúrgicas, elétrica, galvanização e práticas agrícolas (Sanberg, 2008).

Para ajudar na compreensão dos mecanismos de superfície do Cu e Zn, são incluídos abaixo seus diagramas de Eh x pH (figura 5 e figura 6, Fonte: NIAIST, 2005):

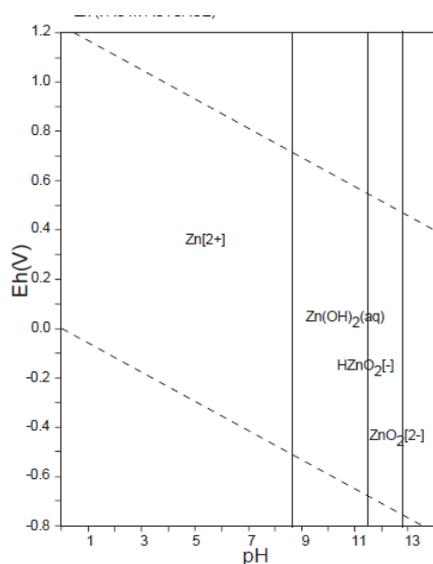


Fig 5. Diagrama Eh x pH de Zn.

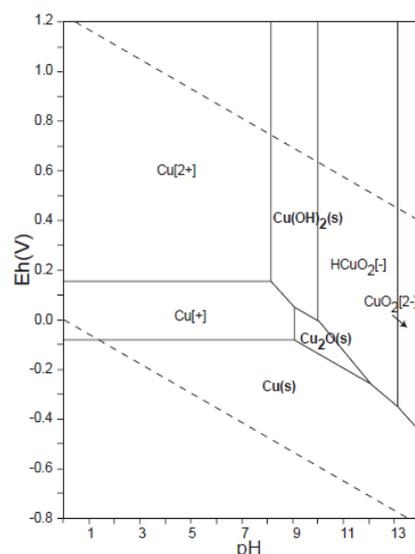


Fig 6. Diagrama Eh x pH de Cu.

2.5 ISÓTOPOS DE COBRE E ZINCO: HISTÓRICO E APLICAÇÕES

As primeiras tentativas de descrever a geoquímica de isótopos estáveis de cobre foram feitas por Walker *et al.* (1958) e Shields *et al.* (1965) que identificaram variações isotópicas no intervalo de vários por mil, mas devido às dificuldades analíticas estas investigações pioneiras permaneceram isoladas. Com exceção de um trabalho realizado por Rosman (1972), que determinou a abundância isotópica de isótopos de Zn e concluiu que não há fracionamento isotópico perceptível em amostras terrestres, a geoquímica de isótopos estáveis destes elementos permaneceram essencialmente inexplorada. Somente com advento da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e multicoletor (MC-ICP-MS), que precisas medições isotópicas tornaram-se possíveis e que a geoquímica isotópica destes dois elementos se expandiram com diferentes (Albaréde,2004).

As primeiras medições de composições de Cu e Zn com altas precisões foram realizadas por Maréchal *et al.* (1999) que publicaram uma variedade de composições isotópicas de minerais e materiais biológicos.

Os valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ e $\delta^{66}\text{Zn}$ tradicionalmente são reportados em relação aos padrões do NIST (SRM 976) e Johnson Matthey (JMC) respectivamente:

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left[\frac{\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \text{ amostra}}{\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \text{ Nist}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{66}\text{Zn} = \left[\frac{\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \text{ amostra}}{\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \text{ JMC}} - 1 \right] \times 1000$$

Diferente dos sistemas isotópicos tradicionais (H,C,N, O e S) que apresentam grandes fracionamentos na natureza (muito superior a 10 ‰), os sistemas isotópicos de Cu e Zn possuem em geral pequenos fracionamentos devido ao fato das pequenas diferenças de massas entre seus isótopos, mas no entanto podem ser tratados pelos mesmas abordagens teóricas utilizadas para os isótopos tradicionais.

O Fracionamento isotópico defini-se como a variação na proporção entre os isótopos estáveis em um determinado composto ao passar por um processo físico-químico (Martinelli *et al.*2009). O fator de fracionamento entre duas substâncias A e B é definido como:

$$\alpha_{A-B} = R_A^{i/j} / R_B^{i/j}$$

A e B correspondem as diferentes espécies químicas e R_A e R_B correspondem as razões entre os isótopos pesados (i) sobre os isótopos leves (j) nas respectivas espécies químicas (Allègre, 2008).

Em sistemas com três isótopos ou mais isótopos, fracionamentos isotópicos podem ser definidos usando duas ou mais razões isotópicas de um elemento. Assumindo que o fracionamento isotópico ocorre por processos dependente de massa, a extensão do fracionamento será função da diferença relativa entre os dois isótopos. O fator de fracionamento pode ser reescrito em termos onde chega-se a uma relação entre duas razões isotópicas envolvidas:

$$\delta^k E = \left(\frac{k-j}{i-j} \right) \cdot \delta^i E$$

No caso de Zn que possui mais de três isótopos, a relação do fracionamento dependente de massa corresponderá para as razões $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ e $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$, por exemplo, será:

$$\delta^{68}\text{Zn} = (2) \cdot \delta^{66}\text{Zn}$$

Percebe-se, portanto que os fracionamentos dependente de massa seguem uma relação linear, onde uma reta pode ser gerada pela construção de um gráfico δ x δ e cujo coeficiente angular corresponderá a razão entre as diferenças de massas dos isótopos.

O fracionamento independente de massa ainda não foi constatado para isótopos de Zn e portanto, não será abordado aqui.

O fracionamento dependente de massa pode ocorrer através de dois mecanismos principais: por efeitos termodinâmicos ou cinéticos.

O efeito termodinâmico refere-se o fracionamento que ocorre em situações de equilíbrio químico. Esta situação implica uma transferência de isótopos entre as diferentes espécies participante das reações de forma a estabelecer a menor energia do sistema. A energia do sistema está intimamente ligada com as forças de ligação química, por isso, isótopos pesados tendem a se concentrar nas substâncias nas quais formam ligações mais fortes e a amplitude do fracionamento isotópico é proporcional à diferença entre as forças de ligação do elemento nas duas fases (Albarède, 2004). Em geral a diferença das forças de ligação se correlaciona com os seguintes parâmetros:

- i. Grau de oxidação do elemento (íons de carga mais alta tendem a fazer ligações mais estáveis).
- ii. Configuração eletrônica (para metais de transição, configurações de baixo spin são mais estáveis).
- iii. grau de coordenação (coordenações mais baixas tendem a maior estabilidade das ligações).

Efeitos cinéticos ocorrem em processo unidirecionais e incompletos como evaporação, reações biológicas e difusão de um gás (Matielli *et al.* 2009). Efeitos cinéticos são causados pelas diferentes taxas de reação dos componentes isotópicos. Isótopos mais leves fazem ligações mais energéticas e portanto, menores energias de dissociação são necessárias para quebrá-las. Por isso,

reações unidirecionais sempre mostram um enriquecimento no isótopo composição do produto destas reações.

Aplicações de Cu e Zn

A diversidade aplicações dos sistemas de Cu e Zn reflete os inúmeros processos físico químicos e bióticos que fracionam estes elementos (oxiredução, precipitação, efeito de temperatura, absorção por microorganismos e captação por plantas etc).

Isótopos de Cu, apesar do pequeno fracionamento à altas temperaturas demonstra grande fracionamento em processos de superfície à baixa temperatura, principalmente relacionados a processo redox.

Cu também não fraciona durante processos metalúrgicos devidos a sua alta temperatura de ebulição, portanto, produtos de processos mineralógicos podem ter assinaturas isotópicas relacionadas aos depósitos minerais.

Bigalke *et al.*(2010a, 2010b, 2010c,2011) tem demonstrado o grande potencial dos isótopos de Cu para entender o ciclo deste elemento no solo. Solos hidromórficos apresentaram variações de $\delta^{65}\text{Cu}$ maiores que 0.65‰ como indicativo da ação das águas sobre processos redox. Em solos contaminados, Bigalke *et al.*2010b destaca a possibilidade de rastrear o transporte de poluentes no solo pela composição isotópica ao longo do perfil de solo.

As composições isotópicas de Zn por sua vez tem apresentado fracionamentos bióticos significantes como a absorção por plantas ou bactérias. Entre os processo abióticos mais importantes tem se destacado o fracionamento a altas temperaturas metalúrgicas e processos relacionados à atividade galvânica (Mattielli *et al.*2006). Devido ao enriquecimento de isótopos leves na fase vapor, Zn tem sido aplicado com sucesso na distinção de fontes naturais e antrópicas em ambientes impactados por emissão atmosférica (Cloquet *et al.*2006, Sivry *et al.*,2008, Sonke *et al.*2009).

Alguns importantes trabalhos e seus principais resultados estão descritos de forma sucinta abaixo.

Minerais, rochas e amostras extraterrestres

Em relação a depósitos minerais Cu, vários trabalhos já foram realizados. Zhu *et al.*(2000) observaram calcopirita hospedadas em basaltos das cadeias meso-oceânicas (MORB) e mostrou faixas de composição isotópica restrita e inferiu que variações composicionais do manto não é um controle fundamental da composição isotópica do manto. No entanto, outros autores reportaram significantes fracionamentos a baixa temperatura em minerais hidrotermais, supergênicos e em respiradouros hidrotermais do oceano profundo (Albarède, 2004). Jazidas ígneas de calcopirita, malaquita e azurita, mostraram-se enriquecidas no isótopo pesado Cu^{65} , enquanto sulfetos de cobre do Arqueano e algumas calcopiritas de respiradouros hidrotermais

são ligeiramente empobrecidos, sugerindo que processos redox podem contribuir para o fracionamento de Cu (Zhu *et al.* 2000, Archer e Vance, 2002). Larson *et al.* (2003) também observaram que cuprita formada em condições supergênicas é isotopicamente pesada em relação ao minerais parentais, e inferiu um fracionamento isotópico associado a oxidação. Abaixo se encontram um resumo dos dados reportados por diversos autores:

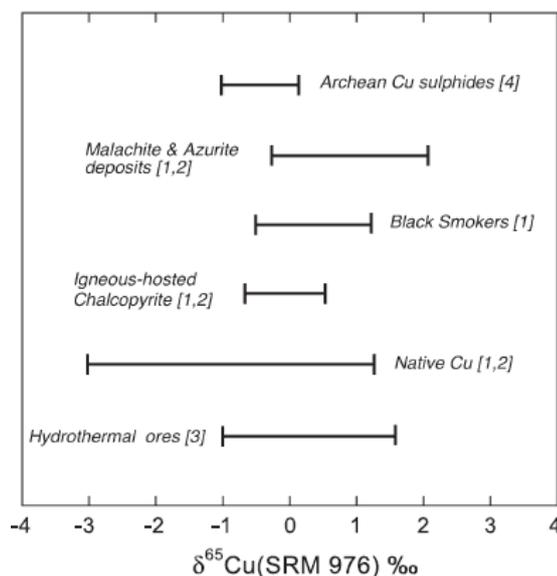


Fig. 7. Dados reportados para minérios de Cu. Fonte: (retirado de Erlich *et al.* (2004): 1-Zhu *et al.* (2000); 2- (Maréchal *et al.* (1999); 3- Larson *et al.* (2003); 4- Archer e Vance (2002)

Li *et al.* (2009) relataram que os valores $\delta^{65}\text{Cu}$ de granitos se situam em torno de -0,4 e 0,4 ‰, mas pode atingir valores tão elevados como 1,5 ‰, em casos raros, enquanto Othman *et al.* (2003, 2004) descobriram que basaltos terrestres e rochas mantélicas possuem valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ em torno de 0 ‰. Herzog *et al.* (2009) analisaram basaltos lunares e o meteorito marciano (Zagami). Os autores obtiveram um fracionamento isotópico dependente de massa para Zn, indicando que todo zinco do sistema solar provem de um único reservatório ou múltiplos reservatórios ligados por processos de fracionamento dependente de massa.

Moynier *et al.* (2009) analisaram a composição isotópica de Cu em tectitos. Os autores encontraram que a composição da maioria destes minerais é enriquecida em isótopos pesados, resultado da evaporação preferencial de isótopos leves durante o evento de aquecimento da formação dos tectitos. O Cu se mostrou mais fracionado que elementos mais voláteis, como K, o que fez os autores sugerirem a ligação de Cu com S na evaporação, pois a fase sulfídica é mais volátil que a silicática. Em relação, ao zinco, elemento calcófilo e mais volátil, o Cu também apresentou maior fracionamento. Os autores justificam que a maior mobilidade do Cu no magma em comparação ao zinco, aumenta sua taxa de evaporação, e portanto, aumentou seu fracionamento.

Sistema planta/solo

Moynier et al.(2009) observaram as composições isotópicas de Zn em plantas de diferentes espécies (lentilhas e bambu). Apesar do grau de fracionamento ser diferentes entre as espécies, em ambas observou um enriquecimento do isótopo leve nas folhas, consiste com efeitos cinéticos relacionados a transporte ente membranas celulares. Weinstein et al.(2011) observaram resultados semelhantes para Cu, com enriquecimento do isótopo leve nas folhas e um fracionamento entre os diversos compartimentos da planta, e entre esta e o solo.

Viers et al.(2007) investigaram a composição isotópica de zinco nos vários horizontes em um perfil de solo e nas raízes, caules e folhas de diversas espécies de plantas. No desenho esquemático (retirado do mesmo trabalho) abaixo se encontra resumido os valores médios das composições isotópicas encontradas em um perfil de solo na bacia hidrográfica de Nsimi-Zoétélé (Camarões):

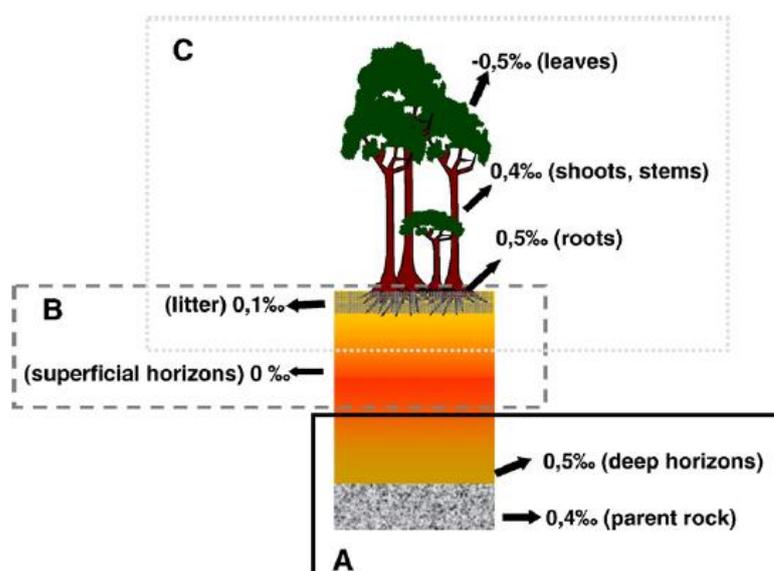


Fig.8.Fracionamento isotópico de Zn em sistema solo/planta. Fonte: Viers et al.(2007)

Os resultados mostram que existe uma tendência de empobrecimento em isótopos pesados do fundo para o topo do perfil. Principalmente nos horizontes superficiais ferruginosos e argilosos, ocorre o maior fracionamento de zinco e os autores atribuem adsorção do metal nestas superfícies, como discutido em maiores detalhes por Pokrovsky et al. (2005). No entanto, o saprolito em relação à rocha parental apresentou pouco ou nenhum fracionamento. Além do mais, no próprio organismo da planta o zinco absorvido também sofre fracionamento, sendo que o grau de fracionamento varia entre as diversas espécies, sendo que nas folhas ocorrem com maior grau.

Bigalke et al.(2011) apresentaram composições isotópicas de Cu em 4 perfis de solo (2 cambissolos e 2 podsolos). A média dos horizontes O foram $\delta\text{Cu}^{65} = -0,21\text{‰}$ e dos horizontes A ($0,13\text{‰}$) refletindo uma possível ciclagem de vegetais na superfície do perfil ou deposição atmosférica. Bigalke et al.(2010b) apresentaram uma tendência a valores negativos de δCu^{65} em perfis de cambissolos, denotando um possível fracionamento durante o transporte de Cu ao longo do perfil.

Sedimentos

Petit et al.(2008) estudaram isótopos de Cu e Zn em sedimentos de superfície e material particulado suspenso do estuário de Scheldt. Seus dados preliminares mostraram uma ampla faixa de fracionamento isotópico. Para δZn^{66} uma variação de 0.21 a 1.13‰, e para δCu^{65} uma variação -0.38 a 0.23‰. Variações isotópicas destes metais comparadas com a salinidade das águas refletiram segundo os autores um processo de mistura entre as águas poluídas continentais e as águas marinhas.

Sivry et al.(2008) utilizaram isótopos de Zn para rastrear fontes antrópicas na Bacia de Lot (França), impactada por exploração de minérios de Zn. Os resultados mostraram diferentes assinaturas isotópicas da área de background das áreas impactadas ($\delta\text{Zn}^{66} = 0.31 \pm 0.04\%$ e $0.91 \pm 0.06\%$ respectivamente). Os resultados de um perfil “core” foram associados às diferentes processos de extração dos minérios ao longo do tempo. As assinaturas isotópicas refletiram a extração por processos térmicos entre 1952-1972 e por processos electrolíticos entre 1986 e 1995.

Sonke et al.(2008) analisando dois perfis “core” próximos a uma indústria de fundição de minérios constatou duas assinaturas isotópicas de Zn distintas: uma relacionada com o sedimento depositado no início do século XX ($\delta\text{Zn}^{66} = 0.30 \pm 0.05\%$) e outra assinatura distinta a partir de 1945 ($\delta\text{Zn}^{66} = 0.14 \pm 0.09\%$). A assinatura isotópica depois da metade do século XX apresenta semelhanças com as assinaturas da esfarelita (ZnS) da África, Austrália e Europa. A concordância entre ambos perfis segundo os autores refletem as atividades antrópicas da fundição dos minérios de Zn.

Thapalia et al.(2010) analisaram sedimentos de um lago urbano (Lake Ballinger), Washington, USA. Historicamente o lago sofreu influências de emissões atmosféricas de uma indústria de fundição próxima ao lago e também da urbanização da bacia hidrográfica, cuja ocupação humana começou a cinco séculos. δCu^{65} e δZn^{66} variaram de 0.50‰ e 0.29‰ respectivamente ao longo do perfil datado com Pb^{210} . Mudanças isotópicas foram relacionadas com diferentes períodos históricos da região: (1) período de pré-fundição (1450 a 1900), (2) período de operação da indústria de fundição (1900-1950), (3) Período de fundição e urbanização, (4) período pós fundição/urbanização (1985 aos dias atuais). Os autores também realizaram uma extração sequencial para analisar a composição isotópica em diferentes frações do sedimento (orgânica, trocável, óxidos). As frações trocável e orgânica mostraram uma tendência de associação com isótopos pesados de Cu e Zn.

Água

Poucos trabalhos tem sido reportados em relação aos isótopos de Cu e Zn dissolvidos em água. Dentre eles, destaca-se o trabalho de Chen et al.(2008) que aplicaram isótopos de Zn para identificar contaminações no Rio Seine (França). As composições isotópicas seguiram uma tendência juntamente com o fator de enriquecimento do elemento. Próximo de Paris, as assinaturas isotópicas apresentaram composições leves de δZn^{66} , enquanto áreas mais preservadas apresentaram valores pesados.

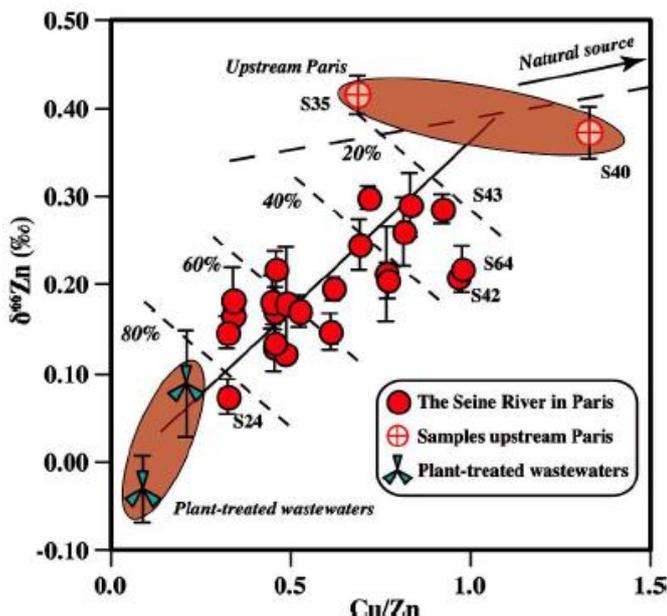


Fig.9. Composição isotópica de Zn em águas do Rio Sena. Fonte: Chen et al.(2008).

Em relação aos isótopos de Cu, destaca-se o trabalho de Vance et al.(2008) que apresentaram composições isotópicas de diversos rios para amostras de água e material particulado. Associou as composições isotópicas ao intemperismo, onde o Cu dissolvido se enriquece no isótopo pesado e o material particulado se enriquece no isótopo leve. Esta tendência se manteve para diversos rios e os autores associaram o Cu dissolvido a complexos orgânicos que se ligam preferencialmente ao isótopo pesado. Também verificaram que diferentes geologias e diferentes tipos de intemperismo não apresentam mudanças significativas da composição isotópica do material particulado.

Experimentos laboratoriais

Além das medidas das composições isotópicas de uma variedade de amostras naturais, muitos trabalhos foram feitos para compreender os fatores que controlam o fracionamento de massa dos isótopos de Cu e Zn. Neste sentido, Zhu et al.(2002) foram um dos primeiros trabalhos a realizar experimentos em busca da elucidação destes mecanismos.

Zhu et al.(2002) mostraram em um experimento utilizando a seguinte reação química de redução Cu^{2+} para cobre Cu^+ :



que o Cu^{2+} remanescente na solução é enriquecida no isótopo pesado (Cu^{65}) enquanto que o precipitado de CuI apresenta enriquecimento no isótopo leve (Cu^{63}).

No mesmo trabalho, Zhu et al.(2002) também mostraram através de apoproteínas isoladas de *Escherichia Coli* geneticamente modifica, que ao serem expostas em soluções aquosas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, as apoproteínas captam preferencialmente o Cu mais leve (Cu^{63}), enfatizando o fato deste processo ser controlado cineticamente.

Balistrieri et al. (2007) também fizeram estudos importantes para a compreensão do fracionamento de Cu e Zn no ambiente, através do estudo da adsorção destes metais em óxidos-hidróxido de Fe (III) em meio aquoso. Através de experimentos de mistura de águas

de um rio com águas de uma drenagem de rochas ácidas, o autor busca mimetizar condições naturais. Abaixo se encontra um dos resultados obtidos neste trabalho:

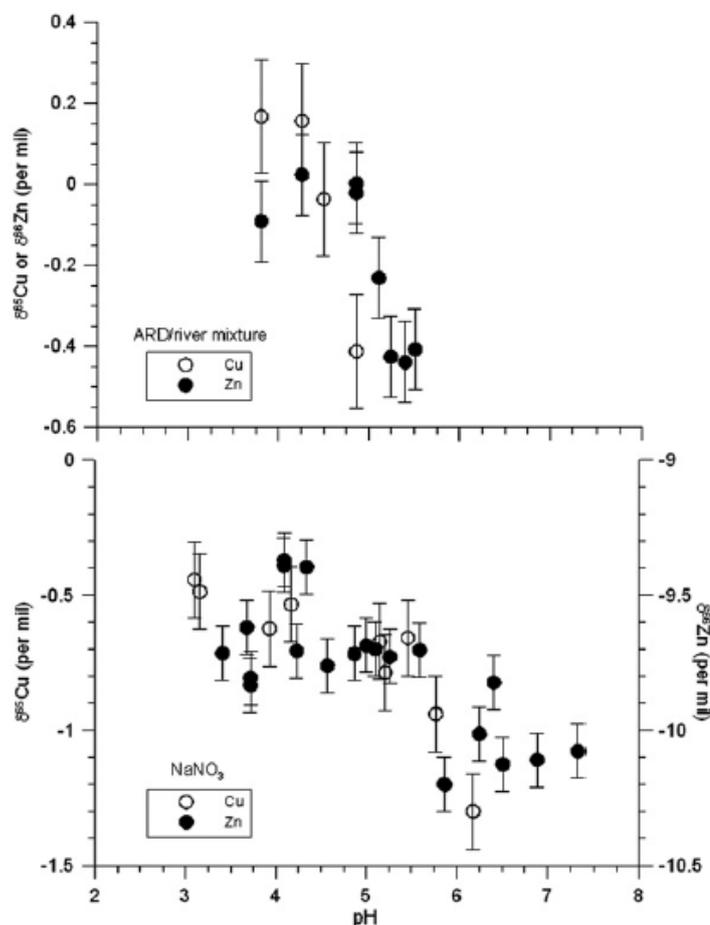


Fig.10 Fracionamento de isótopos de Cu e Zn por adsorção em óxidos-hidróxidos de Fe em função do pH.
Fonte: Baliestri et al.(2007)

Os valores de δCu e δZn se referem a composição da fase dissolvida em função do pH. O gráfico mostra que com o aumento de pH e a consequente precipitação óxidos-hidróxidos de ferro (III) (pH ~ 5), isótopos de Cu e Zn mais pesados adsorvem preferencialmente no precipitado. Os autores também mostram em seu trabalho que este processo de fracionamento é termodinâmico, sendo intimamente ligado à força de ligação entre o metal e oxigênio da superfície do óxido-hidróxido.

Pokrovsky et al. (2005) fizeram estudos semelhantes, observando a adsorção de zinco em hematita, corundum, gibsita e goetita, concluindo que o fracionamento ocasionado pela adsorção de zinco no solo e em minerais de sedimento é o principal fator em processos abióticos.

Earlich et al. (2004) mediram o fracionamento de cobre entre Cu^{2+} em solução e covelita (Cu^+) entre 2 e 40°C. O fracionamento dependente da temperatura é razoavelmente grande (~30 %) e este resultado é mais um indício que o processo de oxidação é um fator significativo no processo de fracionamento de processos abiogênicos à baixa temperatura que ocorrem no ambiente. O experimento foi feito em condições anódicas pela precipitação de

covelita (CuS) através de excesso CuSO_4 acrescentado à uma solução de Na_2S . A precipitação segue a reação: $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}^+\text{S}^- + 2\text{H}^+$.

Maréchal e Sheppard (2002) conduziram experimentos entre 30° e 50° entre malaquita e uma solução de cloreto de cobre para fracionamento isotópico de cobre e entre smithsonita e uma solução de nitrato para Zn. Os autores encontraram que malaquita é 0.2 a 0.4‰ mais leve que a solução de cloreto, portanto, a substituição de cloretos por íons nitratos na coordenação do Cu leva a um fracionamento. Em contraste, fracionamento para o Zn foi extremamente pequeno.

Young et al. (2004) examinaram a composição isotópica de Cu de soluções produzidas pela lixiviação de minerais. Os autores observaram que a solução lixiviada de calcopirita se torna cada vez mais pobre em Cu^{65} .

CAPÍTULO 3

-ÁREA DE ESTUDO-

3.1 HISTÓRICO DA BACIA DO LAGO PARANOÁ

O Lago Paranoá foi construído a partir do represamento do rio Paranoá, que recebia as águas dos ribeirões do Riacho Fundo, Gama e Cabeça de Veado ao sul, e ao norte pelos ribeirões do Bananal e Torto. As obras de construção do reservatório se iniciaram em 1957 e seu enchimento finalizado em 1959.

O reservatório do Paranoá foi idealizado com o objetivo inicial de fornecer energia elétrica para a nova capital, como um sistema estratégico auxiliar, mas acabou se tornando também um local para práticas desportivas, lazer (Brasília possui a segunda maior frota de barcos do Brasil), turismo, composição paisagística, diluidor de efluentes das estações de tratamento de esgotos e também amortecedor da drenagem pluvial. (Fonseca, 2001).



Fig.11. Barragem do Paranoá. Fonte: Fonseca (2001)

O Lago sofreu, desde sua criação, constantes pressões devido à forte urbanização na sua bacia. Inicialmente as estruturas de esgotamento sanitário não acompanharam o crescimento populacional e fizeram o lago como receptor de esgotos sem tratamento. Somado a isso, o uso indevido do solo e a incapacidade das estações de tratamento de esgoto em remover nutrientes como fósforo e nitrogênio culminaram em um rápido processo de eutrofização do lago (Pinto e Cavalcanti, 1999).

O crescimento excessivo de algas e macrófitas elevaram as taxas de decomposição da matéria morta no sedimento, causando a anoxia da coluna d'água. Decorrencia disso, em 1978, ocorreu uma maciça mortandade de peixes e o forte odor de gás sulfídrico obrigou habitante desocuparem bairros em certos pontos do lago.

A Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB), responsável pelo monitoramento do reservatório, passou então a fazer lançamentos de sulfato de alumínio, na tentativa de reduzir os efeitos da alta concentração de fósforo na coluna d'água, contudo sem sucesso. A ideia era precipitar o fósforo solúvel na água. Lançou-se mão de alternativas, como emprego de aerador flutuante para aumentar a concentração de oxigênio na água, favorecendo a precipitação do fósforo e reduzindo episódios de mortandade de peixes, mas também não houve sucesso (Philomeno, 2007).

Consultorias em 1979 apontaram extensas áreas de contaminação por bactérias além da ampliação da biomassa da cianofícea dominante (Moura et al., 1979) e recomendaram incorporação de estudos do fito e zooplâncton (Björk, 1979). No início da década de 1980 iniciou-se o emprego do algicida sulfato de cobre como alternativa no controle de florações de algas. Foram realizados cerca de dez lançamentos de toneladas de algicida (quase um por ano), de acordo com dados divulgados pela Companhia (Burnett et al., 2001). Só em 1980, foram lançadas 13 t de sulfato de cobre no Lago. Ainda na década de 1980, constatou-se aumento significativo da área de sedimento orgânico no Lago, sobretudo nos braços de localização das estações de tratamento de esgotos norte e sul, ocupando cerca de 5,9 km², com espessura de 3,0 m (Burnett et al., 2001).

Na década de 1990, o mesmo cenário de elevado grau de trofia, florações de cianobactérias e mortalidade de peixes perdurou. Neste período, a CAESB realizou nove lançamentos do algicida, totalizando cerca de 50 t. Apesar disso, dois episódios expressivos de mortalidade de peixes, em 1997 e 1998, resultaram na remoção 300 t de peixes mortos, a maioria tilápia (Philomeno, 2003). Os estudos de Cavalcanti et al. (1990) e Fernandes & Crisman (1994) apontaram o acúmulo de nutrientes no sedimento e o longo tempo de retenção da massa d'água como fatores de incremento do elevado grau de trofia do reservatório. Nos anos de 1993 e 1994, as estações de tratamento de esgotos, localizadas nos braços do Riacho Fundo (sul) e Bananal (norte) passaram a operar com um sistema de tratamento terciário, com remoção biológica de nutrientes e polimento final do efluente lançado no Lago (Netto, 2001), visando a redução do aporte de nutrientes para o Lago. Após cinco anos a implementação do tratamento terciário de efluentes, não havia ocorrido mudanças bióticas, físicas e químicas significativas no Lago Paranoá. Este ainda se apresentava em alto grau de trofia.

Contudo, no final de 1998, ocorreu uma alteração expressiva na qualidade da água do reservatório. Manobras operacionais no nível do reservatório e no tempo de residência, (*“flushing”*) ocasionaram a remoção de um volume muito significativo da coluna d'água. O resultado desta descarga da elevada biomassa para a jusante causou modificações de algumas propriedades físicas, químicas e biológicas no reservatório, sobretudo transparência da água e concentração de clorofila-a e fósforo (Pereira, 2001; Starling & Lazzaro, 2001).

Últimos estudos limnológicos (Fonseca et al., 2009) sugerem que o Lago Paranoá encontra-se em processo de oligotrofização- e que o *flushing* provavelmente foi o fator desencadeador das mudanças efetivas nas condições de trofia.

Apesar disso, crescimento urbano e populacional desordenado dentro da Bacia do Lago Paranoá continua a ameaçar seu frágil equilíbrio (Pereira, 2006). Uso indevido e ocupação do solo, exploração agrícola e outras atividades antrópicas tornam necessários estudos mais profundos para melhor avaliação e monitoramento do lago.

3.2 UNIDADES HIDROGRÁFICAS

O Lago Paranoá pertence à bacia hidrográfica do Rio São Bartolomeu, que por sua vez pertence à região hidrográfica do Rio Paraná. As unidades hidrográficas que fazem parte da bacia do Lago Paranoá são: Santa Maria/Torto, Bananal, Riacho Fundo, Ribeirão do Gama e Lago Paranoá, figura 12.

No Distrito Federal, as unidades hidrográficas são consideradas como as menores unidades de planejamento em termos de recursos hídricos (CAESB, 2003).

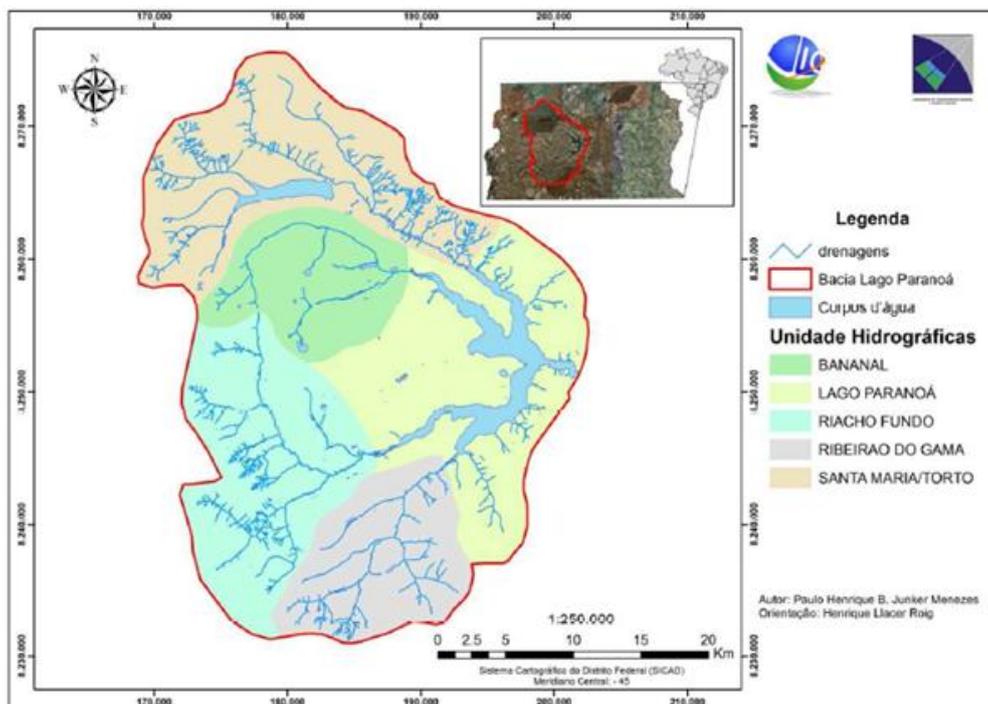


Fig.12: Unidades Hidrográficas da Bacia do Lago Paranoá.

A caracterização dos principais cursos d'água que contribuem para o lago Paranoá é fundamental para se obter uma visão geral dos principais fluxos de entrada de sedimentos no lago. A descarga líquida e sólida desses cursos d'água descrevem de maneira indireta o comportamento das unidades hidrográficas que compõem a bacia do Lago. São eles:

Ribeirão do Torto: A sub-bacia do Ribeirão do Torto possui uma área de drenagem de 249,76 Km² e seu curso principal mede cerca de 20 km. Seu regime hídrico não é considerado mais natural, pois foi alterado, em função da construção das barragens de Santa Maria e do torto (Echeverria, 2003). O Ribeirão do Torto atravessa a zona rural constituída pelo Lago Oeste e a Granja do Torto, observando-se também áreas urbanas e deságua diretamente no lago com uma vazão média de 2,89 m³/s (Ferrante et al.2001).



Fig.13. Foto do Ribeirão do Torto: janeiro/2012

Ribeirão do Gama/Córrego Cabeça de Veado: A sub-bacia do Gama possui uma área de drenagem de 142,4 Km² e seu curso principal mede cerca de 14 Km. Nasce na Mata do Catetinho e deságua diretamente no Lago Paranoá, com uma vazão média anual de 1,85 m³/s (Echeverria, 2003). Apresenta áreas preservadas como os córregos Roncador, Taquara e

Capetinga; área de atividade agrícola como o córrego Mato Seco que corta a Região de Vargem Bonita e área residencial como as Mansões do Park Way, que é cortado pelo córrego Cedro (Ferrante et al.,2001). Deságua diretamente no lago com uma vazão de 1,83m³/s.

O Córrego Cabeça de Veado, parcialmente situado na Estação Ecológica do Jardim Botânico de Brasília e suas nascentes encontram-se dentro da área do Jardim Botânico e são protegidas das ações antrópicas intensivas. Suas águas são utilizadas pela CAESB como fonte de abastecimento público (Echeverria, 2003).

Ribeirão Riacho Fundo: Esta sub-bacia possui uma área de 225,5 Km² e a extensão de seu curso principal é de 13 Km. Nessa sub-bacia, está concentrada a maior densidade e diversidade de ocupação, compreendendo as Regiões Administrativas do Riacho Fundo, Núcleo Bandeirante, Guará, Candangolândia, áreas residenciais como Mansões Park Way e Águas Claras, além do Setor de Indústria e o de abastecimento e áreas de atividade agrícola (Ferrante et al.2001). O tributário percorre um grande trecho urbano no qual se observa: locais com descarte de esgoto e lixo, regiões com plantações agrícolas, assim como, ruas e avenidas movimentadas (Echeverria, 2007).

Ribeirão Bananal: O curso principal do Ribeirão do Bananal ocupa uma área de 127,74 Km² e está praticamente situada dentro do Parque Nacional de Brasília, ocupando aproximadamente 1/3 da área do parque. Possui uma extensão de 19,1 km e deságua diretamente no lago Paranoá com uma vazão de 2,51 m³/s.



Fig.14 Foto do Ribeirão do Bananal: janeiro/2012

Além de contar com a contribuição dos afluentes principais, o lago Paranoá recebe águas de córregos menores, de drenagens pluviais urbanas e dos efluentes de duas estações de tratamento de esgoto da CAESB, ETE sul e ETE norte.

3.3 GEOLOGIA

No DF, ocorrem rochas metassedimentares pertencentes aos Grupos Paranoá, Canastra, Araxá e Bambuí, distintos principalmente pelas correlações regionais com outras áreas da Faixa Brasília, pela intensidade de deformação e metamorfismo destas unidades e pela natureza dos litotipos. A geologia da bacia do Lago Paranoá é constituída por rochas

pertencentes ao Grupo Paranoá com idade Meso/Neoproterozóico, por coberturas detrito-lateríticas do Terceário-Quaternário e por aluviões recentes do Quaternário (Faria, 1995).

O Grupo Paranoá corresponde a uma unidade psamo-pelito-carbonatada de idade mesoproterozóica interpretada como uma sequência de deposição plataformar com variações na lâmina d'água no decorrer do tempo (Campos & Freitas-Silva, 1998). Dentre as quatro unidades de topo são expostas na bacia do Lago Paranoá, denominadas da base para o topo de S (metassiltitos), A (ardósias), R3 (metarritmito arenoso) e Q3 (quartzito)

A **Unidade S** é constituída de metassiltitos argilosos de aspecto maciço e cor cinza esverdeado. Para o topo são freqüentes intercalações rítmicas de bancos centimétricos de quartzitos finos a médios com níveis milimétricos de materiais silticos e argilosos. São comuns estruturas com marcas onduladas, laminações plano-paralelas, laminações cruzadas e lentes arenosas nos níveis pelíticos. No topo ocorrem raras lentes de calcário de dimensões variadas.

A **Unidade A** é composta litologicamente por ardósias de coloração cinza esverdeada e vermelhas, quando alteradas. Caracteriza-se por possuir duas foliações representadas por clivagens ardosiana penetrativas. De acordo com Campos & Freitas-Silva (1998) constitui a maior parte da porção central da bacia e das bordas do lago. Os afloramentos são restritos e descontínuos, presentes em cursos de drenagens, cortes de estrada e voçoroca.

A **Unidade R3** corresponde a um metarritmito arenosos caracterizados por intercalações centimétricas a métricas de metassiltitos, metalamitos e quartzitos finos de coloração cinza, amarelada, rosada ou avermelhada, devido aos diferentes graus de intemperismo. O contato inferior é gradacional com ardósia, passando ao aumento progressivo de intercalações de metassiltitos e delgadas camadas de quartzitos (Echeverria, 2007).

A **Unidade Q3**: composta por quartzitos finos a médios, mostra-se com elevada resistência aos processos de desgaste, ocupando as áreas de chapadas mais elevadas do Distrito Federal. Os litotipos presentes são quartzitos de cor cinza escuro quando frescos, passando a branco ou cinza claro quando alterados, finos e silicificados com estratificações cruzadas tabulares e o tipo espinha de peixe, além de marcas onduladas assimétricas, o que imprime um aspecto maciço na maioria das ocorrências no DF.

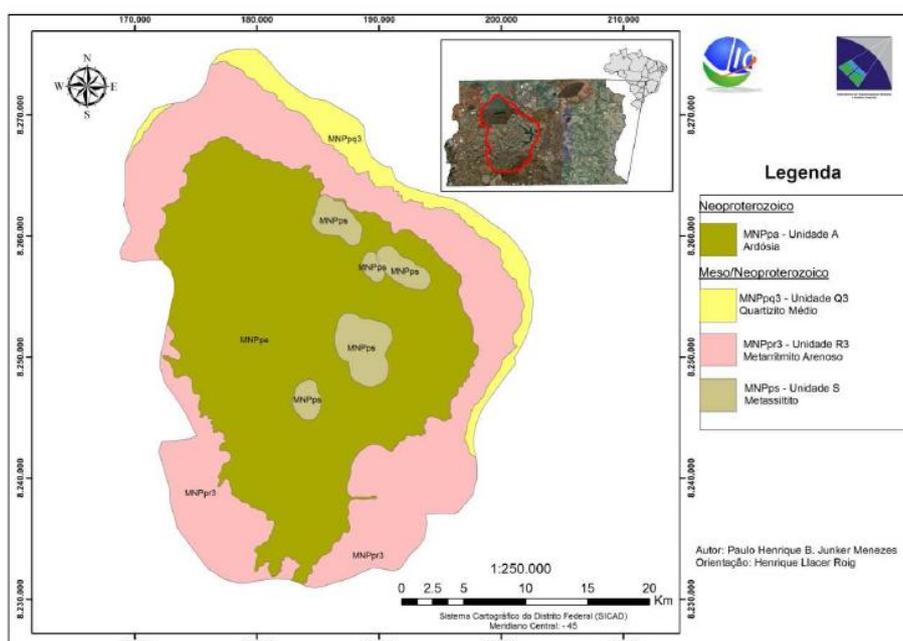


Fig. 15. Mapa Geológico da Bacia do Lago Paranoá

3.4 SOLOS

Os solos do DF, levantados pela EMBRAPA (1978), estão associados às superfícies de erosão de altitude médias de 1.200 m e 1.100m, modeladas sobre quartzitos, metarritmitos e filitos (Maia, 2003).

As principais classes de solos do Distrito Federal são Latossolos Vermelho-Escuro, Latossolos Vermelho-Amarelo e Cambissolo os quais ocupam 85% do DF. São solos tropicais, vermelhos, ricos em ferro e alumínio, ácidos e pobres em macro e micro nutrientes e representam cerca de 85% do território do DF (EMBRAPA, 2004). Abaixo, uma breve descrição destas classes:

Latossolo Vermelho : ocorre nos topos de chapada, divisores principais de bacias com topos planos, na depressão do Paranoá e na Bacia do Rio Preto. A vegetação associada é geralmente de cerrado e cerradão e o relevo plano suave, de grande continuidade. Ocupam 38,65% da região do DF.

Latossolo Vermelho-Amarelo: ocorre principalmente nas bordas de chapadas e em seus divisores, além de superfícies planas, abaixo do topo da chapada da contagem, sempre adjacente às classes dos Latossolos vermelhos. A vegetação associada é geralmente de cerrado, campo limpo e campo sujo. Ocupa uma área equivalente a 15,83% do DF.

Cambissolo: preferencialmente nas vertentes das bacias dos Rios Maranhão, Descoberto e São Bartolomeu e nas encostas com declividades mais elevadas na depressão do Paranoá e na Bacia do Rio Preto. Possuem minerais primários facilmente intemperizáveis. A vegetação associada é a de campo limpo. Ocupam área equivalente a 31,02% do DF

Na Bacia do Lago ainda se encontram, em menor expressão, as seguintes classes :

Gleissolos (GX): desenvolvidos sob grande influência do lençol freático, próximo ou mesmo na superfície, evidenciada pela acumulação de matéria orgânica, na parte superficial ou pela presença de cores acinzentada, indicando redução de ferro. São permanentes ou periodicamente saturados por água, o que resulta na deficiência ou ausência de oxigênio causado pelo encharcamento. Estes solos ocorrem em áreas planas e em 4,2% da região do Distrito Federal.

Neossolos Quartzarênico (RQ): compreendem solos pouco desenvolvidos, em geral com espessura variável (desde centímetros até mais de 2 metros) e não apresentam qualquer tipo de horizonte B diagnóstico, porém, esta classe admite diversos tipos de horizontes superficiais, incluindo o horizonte O ou o H (hístico) pouco espesso. São geralmente ricos em minerais primários ou matéria orgânica e na região do DF ocorrem, preferencialmente, em condições de topografia acidentada.

Plintossolos (FF): solos que apresentam horizonte plíntico, dentro dos primeiros 40 centímetros do perfil. São formados sob condições de restrição à percolação de água e, comumente, são fortemente ácidos, com baixa saturação por bases. Ocorrem normalmente em terrenos de várzeas, áreas com relevo plano ou suavemente ondulado.

Nitossolos (Vermelho - NV): são profundos e bem desenvolvidos. Apresentam horizonte B nítico e argila de baixa atividade. São, em geral, moderadamente ácidos a ácidos, com saturação por bases variável.

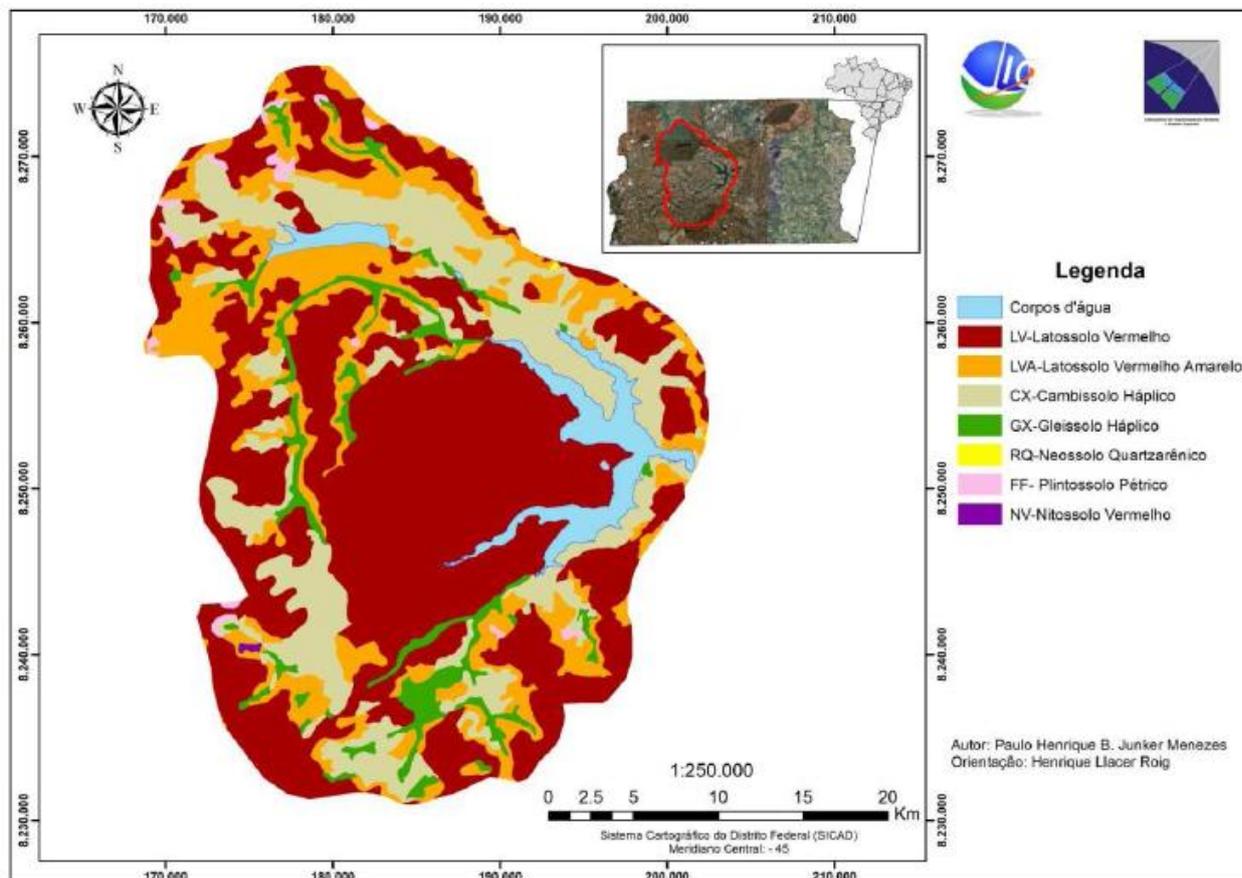


Fig.16 Mapa de Solos da Bacia.

3.5 UNIDADES DE CONSERVAÇÃO

O Distrito Federal tem cerca de 45% do seu território composto de áreas legalmente protegidas na forma diferentes unidades de conservação (Cardoso et al.,2001). A maioria dessas áreas implantadas na década de 90 como uma tentativa de controle do processo de ocupação que aqui se instavava.

O Distrito Federal conta com as seguintes unidades de conservação: as áreas de proteção ambiental-APA, as estações Ecológicas, as reservas Biológicas e áreas de relevante interesse Ecológico-ARIE. Além das unidades de conservação previstas, parte das áreas protegidas do Distrito Fderal possui nomenclatura própria, não constante no Sistema Nacional de Unidade de Conservação como Reservas Ecológicas, Parques Ecológicos e de Uso múltiplo e áreas de proteção de Mananciais. As principais unidades de conservação se encontram destacadas na fig 17.

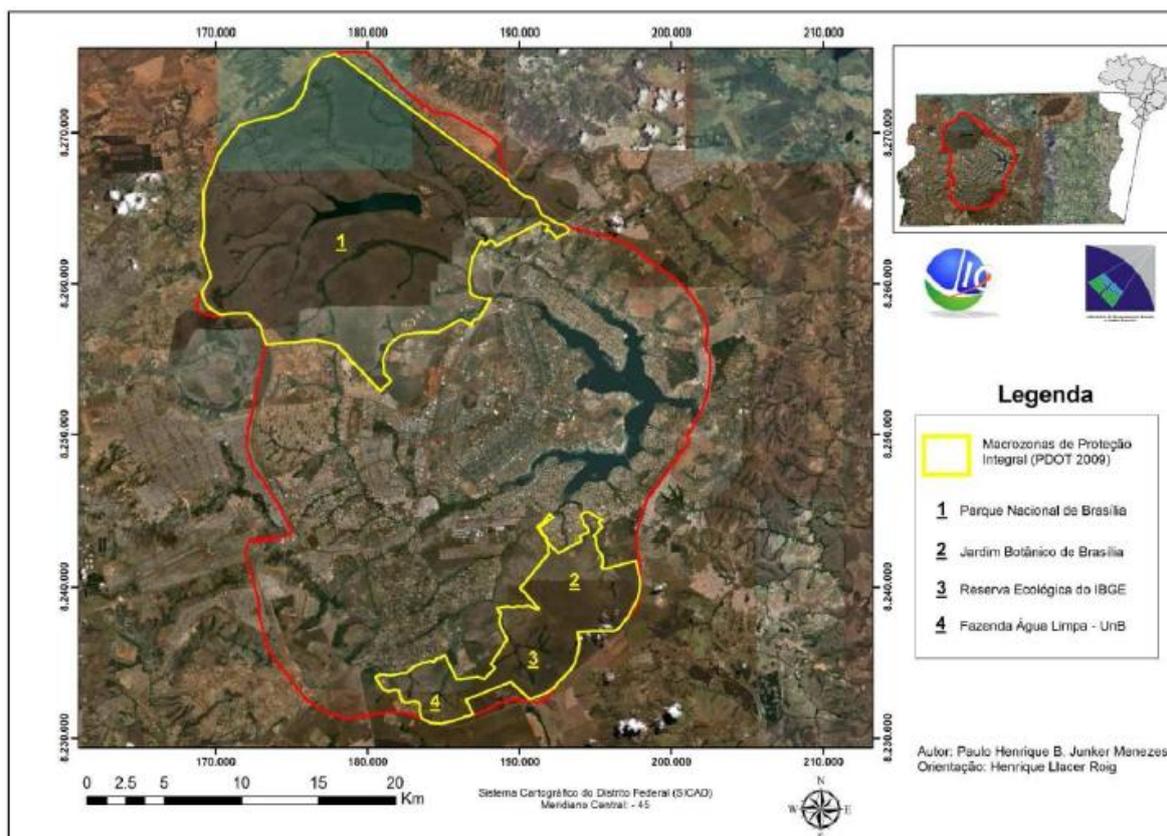


Fig.17 Principais Unidades de Conservação da Bacia do Lago Paranoá

3.6 ESTUDOS GEOQUÍMICOS ANTERIORES

Vários estudos realizados no Lago Paranoá apontam para uma influência antrópica cada vez mais eminente. Menezes (2010) trabalhando com imagens georeferenciadas realizou uma avaliação temporal do uso do solo na bacia, onde verificou um crescimento nos últimos anos de área urbana concomitantemente com a diminuição de áreas verdes (fig.18)..

Moreira & Boaventura (2003) determinaram valores de referência geoquímica regional para diversos elementos menores e maiores a partir de estudos geoquímicos em áreas *background* (Parque Nacional de Brasília e Estação Ecológica do Jardim Botânico de Brasília). Estes valores de referência serviram de base para determinação de Índices de Geoacumulação para sedimentos do Lago Paranoá em estudos posteriores, como de Maia et al. (2006) que constataram a ocorrência de pontos do lago, com Igeo (>2) para os elementos Cr, Zn, Ba, Hg e Cu, caracterizando amostras poluídas em comparação com as fontes naturais. Maia et al.(2006) observaram também através da análise geoquímica de metais que as estações de tratamento de esgoto possuem grande contribuição na emissão de metais pesados para o corpo hídrico. Moreira & Boaventura (2003) apontaram alto teor de P na parte central do reservatório. Por ser um lago tropical e possuir aspectos mais dinâmicos em relação à circulação de águas, os autores ressaltam a importância de se conhecer e avaliar as variáveis geoquímicas dos sedimentos.

Echeverria (2009) realizou estudos de sedimento e água dos tributários do Lago Paranoá e apontou influência antrópica em todos eles, principalmente no tributário do Riacho Fundo, que apresentou altos valores de nitrato, fosfato e amônia na análise de água e valores anômalos de zinco para sedimentos.

Gioia et al.(2005) aplicaram isótopos de Pb nos sedimentos do lago e demonstrou duas fontes possíveis de contaminação: as vizinhanças das Estações de Tratamento de Esgoto e combustíveis dos barcos. Constatou forte ação antrópica sobre os braços do Riacho Fundo e Bananal.

Estes estudos apontam que as estações de tratamento estão associadas não somente a emissão de compostos orgânicos mas também metais pesados (figuras 20 e 21). Além disso, estes trabalhos consensualmente apontam uma maior influência antrópica no braço do Riacho Fundo e seu tributário. Além de altos valores para contaminantes na água e no sedimento, esta área tem apresentado também altas taxas de erosão e assoreamento. Menezes (2010) observou uma grande perda do espelho d'água no tributário do Riacho Fundo, próximo do seu braço correspondente (fig.19).

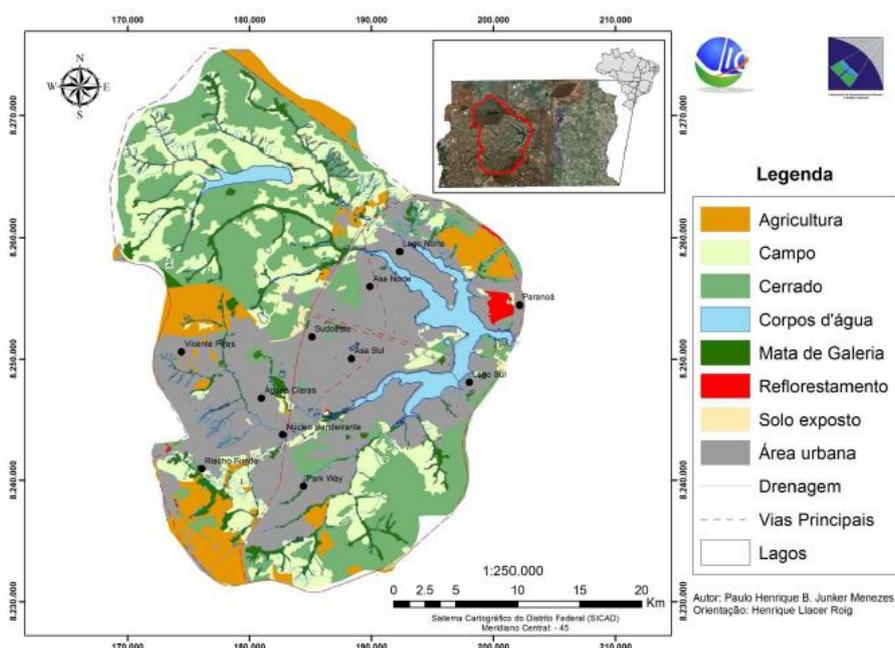
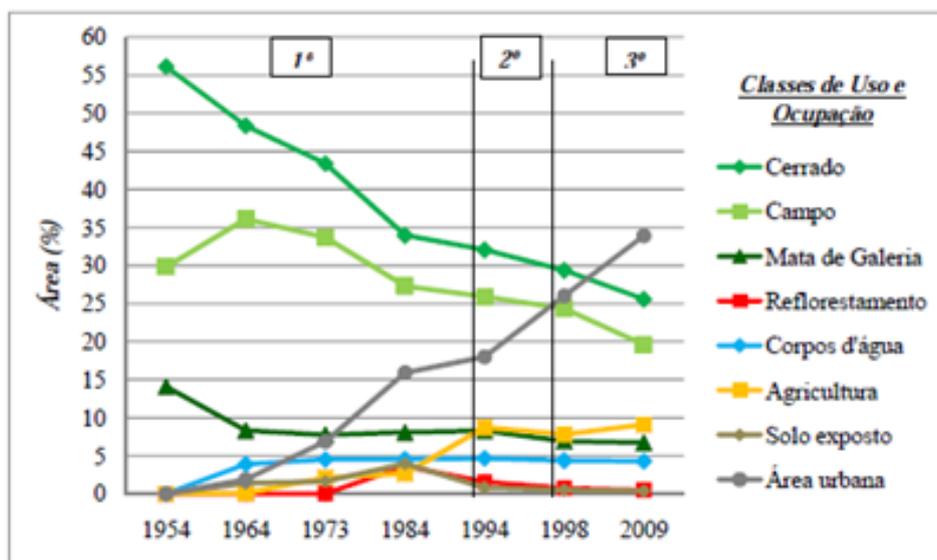


Fig.18 Acima, Análise temporal do uso e ocupação do solo na Bacia do Lago Paranoá e abaixo, o mapa de uso e ocupação do solo em 2009 abaixo. Fonte: Menezes (2010)

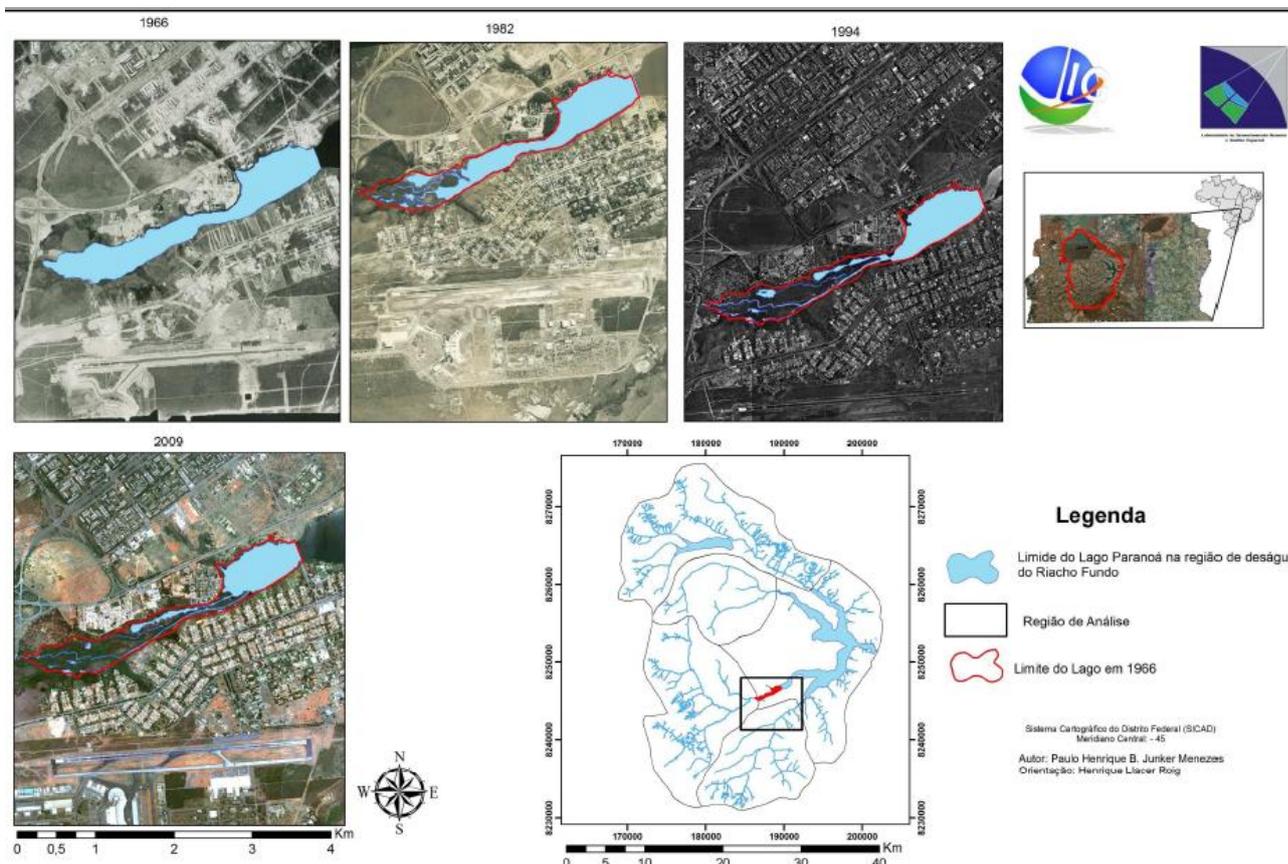


Fig.19 Análise temporal do processo de assoreamento no Braço do Riacho Fundo

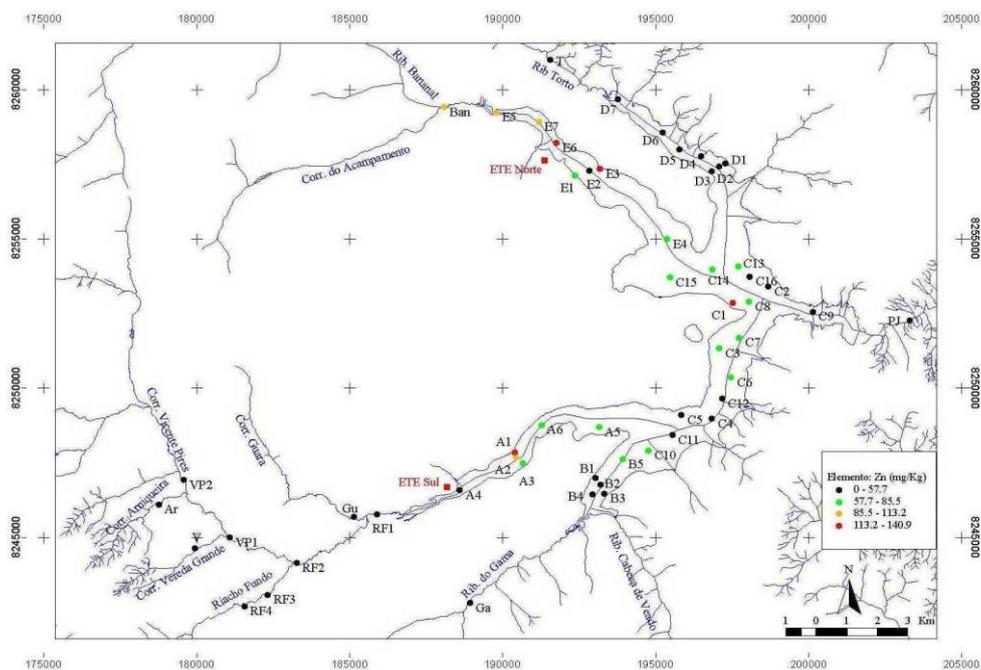


Fig 20: Concentração de Zn nos sedimentos do Lago Paranoá. Fonte: Maia (2003)

CAPÍTULO 4

-METODOLOGIA-

4.1 AMOSTRAGEM E COLETA

Neste estudo foram coletadas 16 amostras da Bacia do Lago Paranoá, compreendendo 14 amostras de sedimentos, uma de rocha e um perfil de sedimento. A escolha dos pontos foi determinada levando-se em consideração a geologia local e a ocupação, uso e cobertura vegetal do solo, bem como pontos estudados anteriormente em outros trabalhos Maia et al.(2003), Moreira & Boaventura (2003), Echeverria (2003) e Gioia et al.(2005).

Para as amostras de sedimentos, foram escolhidos 7 pontos de coleta no Lago Paranoá. Uma amostra representativa de cada braço e três amostras em sua parte central (figura 22). As amostras A e E estão situadas a jusante das estações de tratamento de esgoto, ETE-SUL e ETE-NORTE respectivamente.

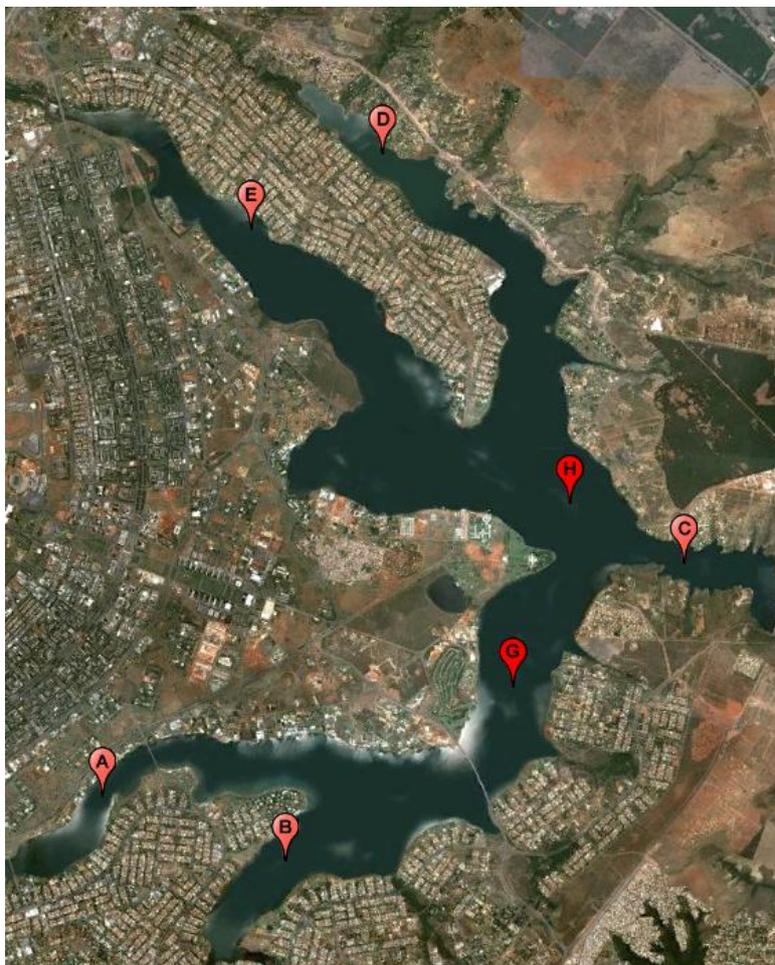


Figura 22: Pontos de Coleta das amostras de sedimentos do Lago Paranoá

Coletaram-se também 6 amostras dos principais tributários do lago (figura 23): Ribeirão do Torto, Ribeirão do Bananal, Ribeirão do Riacho Fundo e Córrego Cabeça de Veado. Na sub-bacia do tributário do Ribeirão do Gama, optou-se por coletar amostras em

seus córregos afluentes, situados na Reserva Ecológica do IBGE (RECORD) para servirem de background da área de estudo.

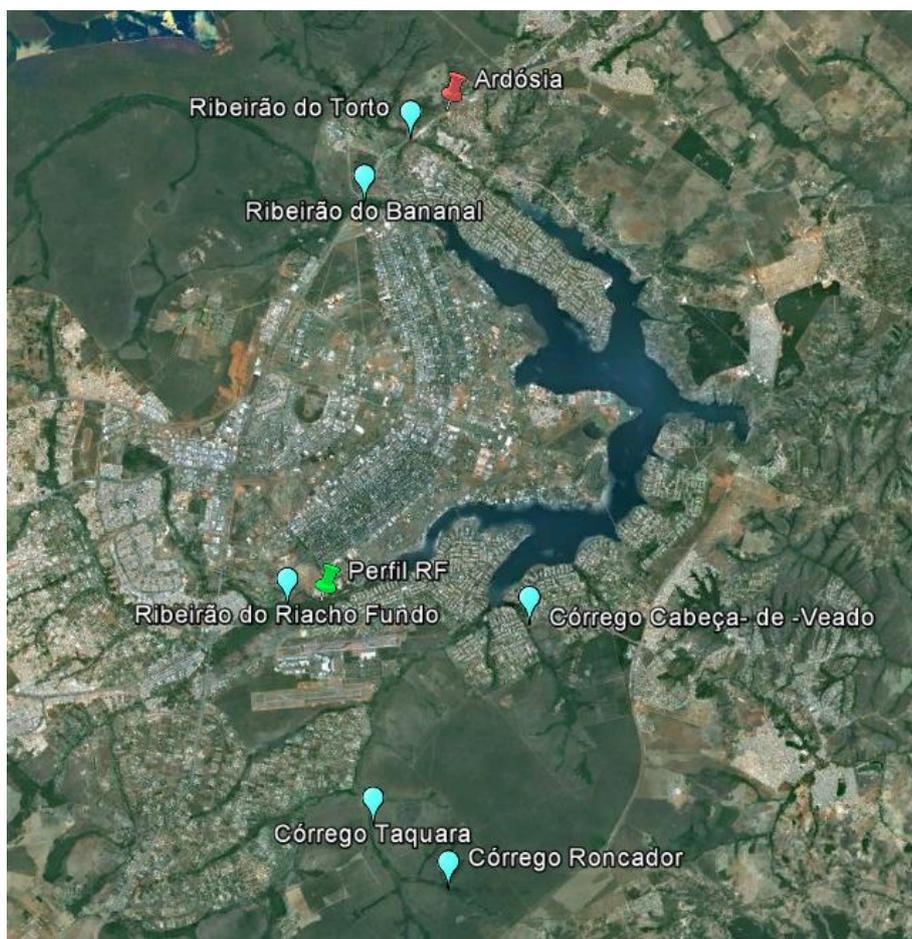


Fig.23: Pontos de Coleta de sedimentos dos tributários do Lago Paranoá (azul), da amostra de ardósia (vermelho) e o perfil localizado próximo ao Ribeirão do Riacho Fundo (verde)

O perfil de sedimento foi coletado no braço do Riacho Fundo (RF) em um ponto com alto grau de assoreamento (figura19, seção 3.6). Próximo a este ponto, nas margens de ambos os lados, encontram-se dois bairros, Vila Telebrasilândia e Lago Sul. Também se encontram próximos, uma universidade e a Estação de Tratamento de Esgoto Sul (ETE-Sul), situadas ao leste (figura24).

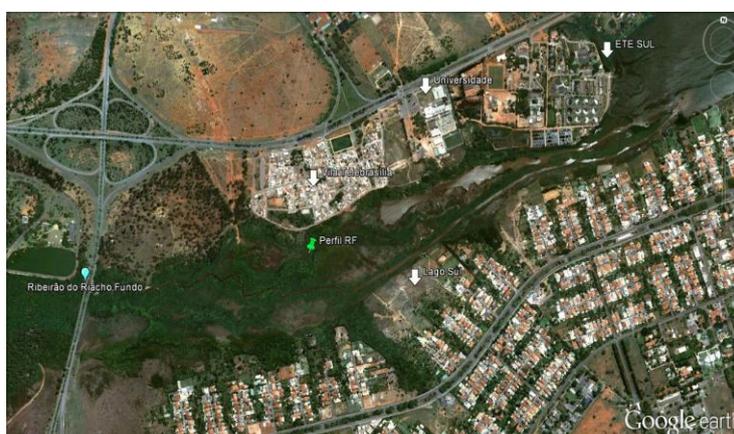


Fig. 24: Ponto de coleta do perfil de sedimento

O perfil de sedimento foi coletado próximo ao córrego d'água utilizando canos de PVC. O comprimento total do perfil foi de 4 metros.

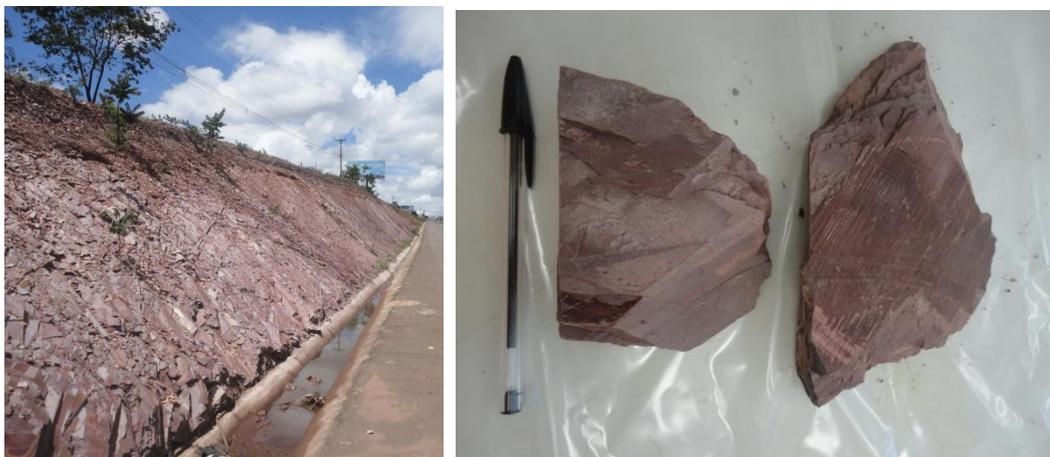


Fig.25. Corte de Estrada com afloramento de ardósia.

Amostras de sedimento foram coletadas no mês de janeiro de 2012, durante o período chuvoso. A coleta das amostras foi realizada pela COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO E ESGOTO (CAESB) e cedidas pela professora Lenora Nunes Gomes, do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília.. Os sedimentos foram coletados com auxílio de barco e draga de Eckman.

Amostras de ardósias foram coletadas em cortes de estradas e lugares de fácil acesso do lago para comparação das composições isotópicas de Cu e Zn com os sedimentos.

4.2 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Os sedimentos após a coleta foram secos em mufla a 40 °C. Após secas, suas partículas foram desagregadas e homogeneizadas, utilizando gral e pistilo de ágata. As amostras foram em seguida, peneiradas em fração menor que 0,063 mm (silte/argila), sendo esta fração utilizada para análise química de elementos menores e maiores, teor de matéria orgânica e sólidos voláteis (MOSV) e análise isotópica de Cu e Zn.

Para a amostra de perfil, primeiramente cortou-se os canos de PVC com uma serrilha, separando-os em duas partes com o auxílio de um fio de náilon. Após o corte, o perfil teve sua granulometria e texturas descritas. Em seguida seccionou-se todo o perfil a cada 3 centímetros. Cada secção constituiu uma amostra. Estas amostras foram então secas em mufla a 40 °C. Daí em diante, seguiu-se o mesmo tratamento e as mesmas análises das amostras de sedimento.

A amostra de ardósia foi pulverizada e homogeneizada com gral e pistilo.

4.3 LIMPEZA DE MATERIAIS

- Vidrarias

-Todos as vidrarias foram limpas com ácido clorídrico 10% e depois enxaguados com água preparadas pelo sistema de purificação MilliQ® em abundância (18.2 MΩcm).

-Recipientes de Polietileno

Todos os materiais de plástico são limpos previamente. Os materiais são descontaminados com ácido nítrico 3% e depois enxaguados com águas preparadas pelo sistema de purificação Nanop®(18.2 MΩ cm) em abundância. .

-Savillex®

Savillex® são limpos utilizando ácidos concentrados. As etapas de limpeza estão descritas abaixo:

- 1- 24 horas em água régia a 120 °C
- 2- 12 horas em água régia diluída (3x) a 120°C
- 3- Após enxague em abundância, adiciona-se água e os Savillex® são fechados e colocados em chapa novamente a 120 °C por 12 horas.
- 4- Enxague em abundância com água e depois secos.

-Resina AG-MP1(100-200 mesh)

Para limpeza da resina cromatográfica utilizou-se o seguinte procedimento:

- 1-Adicono-se água, espera a resina decantar (1 hora) e o sobrenadante é retirada por pipetagem.
- 2-Repete-se o procedimento 3 vezes para eliminar as partículas finas da resina.
- 3- Em seguida, adiciona 0,5 N HNO₃, espera a resina decantar (1 hora) e o sobrenadante é retirado por pipetagem.
- 4-Repete-se o procedimento 3 vezes.
- 5- Repete-se em seguida, as etapas 1 e 2.

4.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.4.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA E SÓLIDOS VOLÁTEIS (MOSV)

Em seu trabalho, Moreira (2002) obteve boas correlações entre o teor de matéria orgânica e sólidos voláteis ($R=0,98$ e $R^2= 0,96$) nas amostras da Bacia do lago Paranoá. O resultado demonstra que a matéria orgânica é um dos principais componentes dos sólidos voláteis (SV) e portanto, o método gravimétrico pelo qual se obtém o teor de sólidos voláteis é bom indicador do teor da matéria orgânica (MO). Além disso, Moreira (2002) também apontou que as normalizações dos elementos nas amostras podem ser realizadas por SV quanto MO. Com base nisso, preferiu-se estimar o teor de matéria orgânica somente pela determinação de SV e não utilizar o método volumétrico de WALKLEY-BLACK (EMBRAPA, 2009). Portanto, aqui indicaremos matéria orgânica e sólidos voláteis como (MOSV).

Para a determinação da MOSV, calcinou-se 1 g de amostra à 1000° C em cadinhos de porcelana durante uma hora em mufla. Após a calcinação, a amostra era novamente pesada e a partir da diferença entre o peso inicial e final da amostra era calculada o percentual de matéria orgânica e sólidos voláteis na amostra.

4.4.2 ANÁLISE DE ELEMENTOS MAIORES E TRAÇOS

Os elementos Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Zn, Co, Ni, Cr, Be, Cu, Zr, Ba, V, Nb, Sr, Cd, Si e La foram analisados por a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES) da marca *Spectro Analytical Instrumental GmbH*, modelo *Spectroflame FVM03*, equipado com monocromador com rede holográfica de 2400 estrias/mm e policromadores no vácuo e no ar. Os elementos Na e K foram determinados por espectrometria de emissão atômica em espectrofotômetro, marca *Perkin Elmer*, modelo 603 de duplo feixe.

Para controle analítico dos resultados utilizou-se amostra de referência de solo do National Institute of Standards and Technology – NIST (San Joaquin Soil). Os resultados diferiram em menos de 10% dos valores teóricos.

A abertura das amostras para determinação de elementos traços foi realizada com a metodologia de BOAVENTURA (1991) que é realizada em duas etapas de ataques ácidos (HF, HNO₃, HClO₄ e HCl). O procedimento de abertura das amostras para determinação de elementos maiores consistiu na fusão com metaborato de lítio. Os protocolos de abertura das amostras, tanto para traços como maiores se encontram nas figuras 26 e 27:

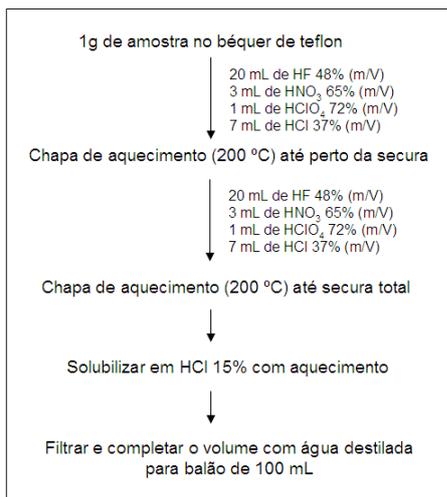


Fig. 26. Protocolo de abertura de amostra para análise de elementos traços

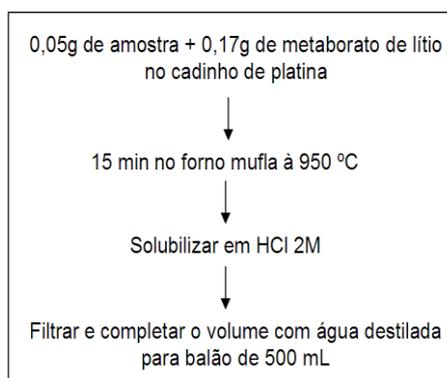


Fig. 27. Protocolo de abertura de amostra para análise de elementos maiores

Os limites de detecção do ICP/AES obtidos nas análises deste trabalho estão expressos na Tabela 2 e seus parâmetros operacionais na Tabela 3. O limite de quantificação (LQ) foi considerado com 10x o LD.

Tabela 2 – Limites de detecção do ICP/AES (mg/l)

Limites de detecção	
Ca	0,0033
Mg	0,0058
Fe	0,0010
Al	0,009
Cu	0,006
Cr	0,0011
Mn	0,0023
Co	0,0062
Zn	0,0015
Ba	0,004

Tabela 3 – Parâmetros operacionais do ICP/AES

Parêmtros operacionais do ICP/AES	
Nebulizador	Meinhard
Pressão	38 psi
Fluxo de argônio	1L/min
Potência	1,1 kW
Fluxo de argônio para refrigeração	13 L/min
Fluxo de gás auxiliar	0,6L/min

4.4.3 ANALISE DE ELEMENTOS EM ICP-MS-Quadrupolo

Previamente às análises isotópicas, verificou-se os teores de Cu e Zn e a presença de outros elementos interferentes (mais detalhes, seções 4.6.7 e 4.6.8) por espectrômetro de massas do tipo quadrupolo da marca Thermo Scientific, modelo XSeries2.

Os elementos Ti, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Cu e Zn foram analisados no modo CCT (Collision Cell Technology), enquanto Ca, Al, Mg, Na foram analisados no modo padrão (*Standard*). Para validação da curva analítica, utilizou-se uma solução multi-elementar a partir de padrões mono-elementares da marca Merck.

Para evitar interferentes, utilizou-se as equações de correção disponíveis no programa e no caso de Cu e Zn, mediu-se também suas razões isotópicas de modo *on-line* para maior controle de possíveis interferentes.

A calibração demassas nas diferentes regiões do espectro utilizaram os elementos In, Li e U.

As amostras foram dissolvidas em HNO₃ 3% previamente às leituras. Os isótopos analisados foram: ²³Na, ²⁴Mg, ²⁷Al, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca, ⁴⁷Ti, ⁴⁸Ca, ⁴⁹Ti, ⁵²Cr, ⁵³Cr, ⁵⁴Fe, ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe, ⁵⁸Fe, ⁵⁸Ni, ⁵⁹Co, ⁶³Cu, ⁶⁴Zn, ⁶⁵Cu, ⁶⁴Zn, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ⁶⁸Zn. Todas as curvas de calibração apresentaram R² = 0,999.

Os parâmetros operacionais do equipamento encontram-se abaixo:

Tabela 4 - Parâmetros Operacionais ICP-MS/Quadrupolo	
Potência	1404 W
Argônio para refrigeração	13,0 L/min
Argônio Auxiliar	0,70 L/min
Argônio para nebulização	0,91 L/min

4.4.4 ANÁLISE MINERALÓGICA

Esta etapa do projeto foi realizada no Laboratório de Difractometria de Raio-X da UnB. A análise mineralógica foi realizada com a mesma fração utilizada para determinação dos metais (<0,063mm). As amostras foram pulverizadas, compactadas a seco em lâminas vazadas e analisadas por difração de raios X.

Para a análise utilizou-se equipamento RIGAKU D/MAX com radiação $\text{CuK}\alpha$, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{minuto}$, intervalo de medida de 0.05° e intervalo de varredura de 2 a 35° , operando com tubo de cobre sob voltagem de 35 kv e 15 mA. A interpretação dos difratogramas e identificação dos minerais utilizou o software *JADE 3.0 para Windows, XRD Pattern Processing for the PC, 1991-1995 Materials Data, Inc.*

4.5 MÉTODOS ESTATÍSTICOS

Esta seção descreve os principais métodos estatísticos utilizados para auxiliar na interpretação dos dados, tendo em vista a grande quantidade de variáveis extraídas neste estudo.

Portanto, além da Estatística Descritiva que fornece os valores médios, desvios-padrão, máximos e mínimos para os elementos, utilizou-se neste estudo também a Análise de principais componentes (APCA) e Análise de Agrupamento Hierárquico. Estes métodos podem ajudar a reduzir o número de variáveis e facilitar a visualização das informações mais relevantes. (Moita & Neto, 1997).

Para avaliar o tipo de distribuição dos dados não classificados foi utilizado o teste de Kolmogorov-Smirnov.

Para avaliar os dados referentes ao desenvolvimento da metodologia, utilizou-se o Teste-t e ANOVA.

Todos as ferramentas estatísticas foram utilizadas com o programa SPSS 18.0 para Windows.

4.5.1 TIPOS DE DISTRIBUIÇÃO - *Teste de Kolmogorov-Smirnov*

A maioria dos métodos estatísticos aplicados neste trabalho supõe que os dados apresentem distribuição normal. Portanto, é importante verificar o tipo de distribuição dos dados. Com este fim, executou-se o Teste de Kolmogorov-Smirnov.

Este teste compara escores de uma amostra a uma distribuição normal modelo de mesma média e variância dos valores encontrados na amostra. Se o teste é não-significativo ($p > 0,05$) ele nos informa que os dados da amostra não diferem significativamente de uma distribuição normal (isto é, eles podem ser normais). Se o teste de Kolmogorov-Smirnov é estatisticamente significativo ($p < 0,05$), distribuição em questão é significativamente diferente de uma distribuição normal.

Dados que apresentaram uma distribuição anormal, foram transformados em uma distribuição normal aplicando uma transformação logarítmica.

4.5.2 ANÁLISE DE PRINCIPAIS COMPONENTES (APC)

Os coeficientes de correlação foram calculados de acordo com a rotação varimax, que resulta na maximização da variância dos pesos (Kaiser, 1958). Os pesos dos coeficientes formam praticamente uma classificação do grau de similaridade entre eles e as componentes. As componentes que obtiveram autovalores (*eigenvalues*) maiores que 1 foram selecionadas por serem as mais significativas. (Harman 1960). A aplicabilidade do método é assegurada pelos *communality values* das variáveis que medem o ruído ou a flutuação da variável. Para uma aplicação segura do método o *communality value* deve ser > 0.5 (Ruiz et al., 1990). Os escores das amostras (*sample factor scores*) calculados representam a influência que cada componente exerce sobre a amostra de cada ponto. Valores baixos (< -1) refletem pontos que não são afetados pela componente em questão, ao contrário de altos valores (> 1) que indicam áreas intensamente influenciadas pela componente (Jayakumar & Siraz, 1997).

4.5.3 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO HIERÁRQUICO

A técnica de agrupamento hierárquico interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendograma onde amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. A suposição básica de sua interpretação é que quanto menor a distância dos pontos, maior a semelhança entre as amostras. O método escolhido foi o de WARD (1963) que parte da análise de variância para avaliar as distâncias entre os grupos.

4.5.4 TESTE T OU TESTE DE STUDENT

O Teste t é comumente utilizado em métodos analíticos para se comparar uma média experimental com um valor conhecido, normalmente, valores certificados de uma amostra de referência ou padrão (Leite, 2008).

Ele se baseia em duas hipóteses propostas: a hipótese nula (H_0) que considera as médias iguais, ou seja, $x_1 = x_2$ e a hipótese alternativa (H_a) que considera $x_1 \neq x_2$; onde x_1 e x_2 são as médias das populações amostrais comparadas. Se o T calculado for maior que o T crítico rejeita-se H_0 , e considera as médias estatisticamente diferentes, caso contrário, o T calculado menor que o crítico, aceita-se H_0 , e as médias são consideradas estatisticamente iguais.

Calculou-se o valor de t pela seguinte fórmula:

$$t = \frac{X1 - \mu}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$

Onde:

X1 é média experimental;
 μ é o valor referência do padrão;
 s é o desvio padrão e
 n é o número de análises
 Seguem os resultados:

Quando se exige a necessidade de comparar duas médias obtidas experimentalmente, sob condições diferentes modifica-se a equação anterior, de forma a levar em conta o desvio-padrão agregado (S_a):

$$t = \frac{X_1 - X_2}{S_a \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Onde:

X_1 e X_2 correspondem as médias de cada grupo de amostras

n_1 e n_2 o número de medidas realizadas para cada amostra;

e S_a corresponde ao desvião-padrão agregado, calculado com base nas estimativas dos desvios padrões das duas amostras pela fórmula abaixo:

$$S_a = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

4.5.5 ANOVA

A análise de variância (ANOVA) é usada para testar se existe diferença nas médias de mais de duas populações.

Em analogias aos testes de hipóteses mais usuais, se a hipótese nula H_0 é verdadeira, então as médias dos grupos não irão diferir significativamente da média global. Como consequência, a variância global deverá ser muito similar às variâncias dos dados de cada grupo, tomadas em seus respectivos valores médios. Ao contrário se as médias de alguns grupos forem suficientemente diferentes da média global, então a variância **intragrupos** (dentro dos grupos) não será igual à variância global.

Para aceitar ou rejeitar a hipótese nula, utiliza-se a distribuição F, comparando-se o valor F observado (F_o) com o F crítico (F_c), correspondente ao nível de significância adotado.

$$F_o = \frac{MGE}{MQIG} = \frac{\text{média dos quadrados dos desvios entre grupos}}{\text{média dos quadrados dos desvios intragrupos}}$$

MGE e MQIG são grandezas calculadas a partir das soma dos quadrados dos desvios entre-grupos (SQEG) e a soma dos quadrados dos desvios intragrupos (SQIG) divididos pelos respectivos graus de liberdade:

$$MGE = \frac{SQEG}{m-1} \qquad MQIG = \frac{SQIG}{N-m}$$

Onde, SQEG e SQIG são dados por:

$$SQEG = n \sum_{i=1}^m (X_i^* - X)^2$$

$$SQIG = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - X_i^*)^2$$

e
$$X = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} X_{ij}}{N} = \text{média geral}$$

X_{ij} = i-ésima observação no grupo ou no nível j

N = número total de observações ou dados amostrais, de todos os grupos combinados

n_i = número de observações no grupo i

m = número de grupos ou níveis do fator de interesse

4.5.6 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (Igeo)

A avaliação da intensidade de acumulação de metais no sedimento em relação aos valores *background*, pode ser estimada a partir da fórmula abaixo (Muller, 1979);

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5 \times C_b}$$

Onde: C_n é a concentração do elemento a ser classificado; C_b é a concentração média de *background* e 1.5 é o fator de correção para possíveis variações no *background*. (Förstner, 1983)

Consiste em sete classes distintas que variam de 0 a 6, determinando a intensidade de contaminação do elemento no sedimento. A classe mais elevada corresponde a uma contaminação 100 vezes em relação ao *background*.

Moreira & Boaventura (2002) determinaram valores de referência geoquímica regional para amostras de sedimentos provenientes da bacia hidrográfica do Lago Paranoá, por meio da formulação de índices de geoacumulação. Estes valores serão utilizados neste trabalho para avaliar o grau de contaminação nos sedimentos em relação aos elementos Cu e Zn.

Classificação	Classes do Igeo	Cu (ppm)	Zn (ppm)
Praticamente não poluído	0	<60	<73
Não poluído a moderadamente poluído	1	61-121	74-146
Moderadamente poluído	2	122-241	147-292
Moderadamente à fortemente poluído	3	242-483	293-584
Fortemente poluído	4	484-966	585-1169
Fortemente à Extremamente poluído	5	967-1932	1170-2337
Extremamente poluído	6	1113-2225	2338-4675

Fonte: Dados de Moreira & Boaventura, 2003.

4.6 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA ANÁLISE ISOTÓPICA DE COBRE E ZINCO

4.6.1 MC-ICP-MS-Neptune

A análise isotópica dos elementos *não-tradicionais* é feita através de três tipos principais de espectrômetros de massa. Elementos que podem ser facilmente introduzido como gases, tais como Cl ou Br, são tipicamente analisados por um espectrômetro com fonte gasosa. Diferentemente, metais são analisados usando a espectrometria de massa com fonte de ionização térmica ou com fonte de plasma indutivamente acoplado. Tradicionalmente, a espectrometria de massa com fonte de ionização térmica (TIMS) foi a técnica mais utilizada em geociências para obtenção de razões isotópicas com alta acurácia e precisão de metais (Yang, 201). No entanto, para análise isotópica do Cu e do Zn, o MC-ICP-MS se mostra mais adequado, tendo em vista a alta energia de ionização destes metais.

De forma simplificada, o MC-ICP-MS pode ser dividido em três componentes principais:

1. Uma fonte de plasma indutivamente acoplado, onde os íons são produzidos, acelerados e focados;
2. um analisador, onde os íons são separados com base na sua razão massa/carga e
3. uma série de coletores, em que os feixes de íons de diferentes isótopos são medidos simultaneamente, gerando um sinais elétricos que se convertem em dados de razão isotópica.

Abaixo, segue uma figura esquemática do MC-ICP-MS da Thermo Fisher Scientific, conhecido como Neptune®, instrumento utilizado no Laboratório de Geocronologia.

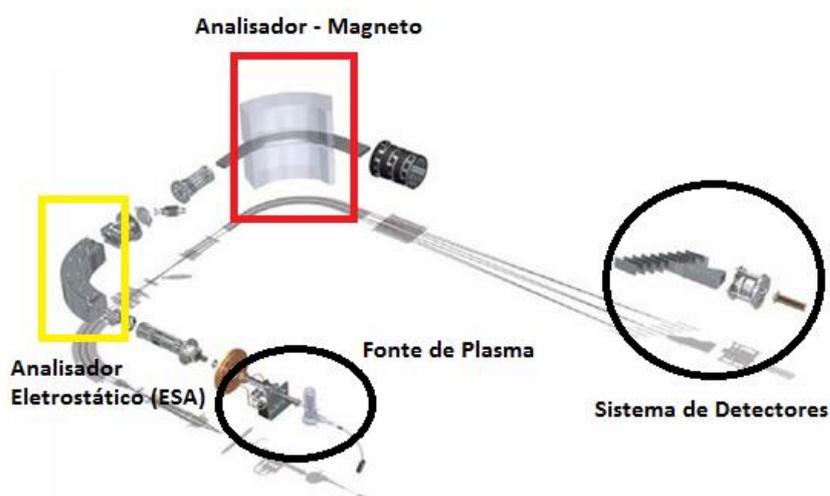


Fig.28: Componentes principais do MC-ICP-MS. Fonte: Yang (2009).

Nos últimos 15 anos o MC-ICP-MS vem ganhando cada vez mais espaço nas geociências, devido a sua robustez gerada pela combinação de três eficientes sistemas analíticos: uma poderosa fonte de ionização de plasma (ICP), um analisador de massa com foco duplo e um sistema multicoletor. Esta combinação confere ao MC-ICP-MS algumas vantagens em relação ao TIMS como: a capacidade de analisar uma gama mais ampla de elementos, incluindo aqueles com elevado potencial de ionização (> 7 eV) que são difíceis de

analisar por TIMS, além do fato da fonte de plasma permitir maior flexibilidade na forma como amostras são introduzidas para o espectrômetro de massa: via úmida, via seca (utilizando um desolvador) ou ainda por ablação a laser. A dispersão energética dos íons gerados pela fonte de ICP é atenuada pelo sistema de focalização duplo que consiste em um setor elétrico seguido de um setor magnético (configuração comumente chamada de Geometria Nier-Johson), enquanto os multicoletores contribuem para suprimir os efeitos de instabilidade do plasma, medindo simultaneamente a massa dos diferentes isótopos.

No entanto, o MC-ICP-MS apresenta algumas desvantagens em relação ao TIMS: (i) essencialmente todos os elementos introduzidos no plasma são ionizados incluindo espécies de carga dupla, óxidos, hidróxidos e espécies combinadas com argônio que podem causar efeitos de matriz sobre o analito, deteriorando a qualidade dos resultados isotópicos; (ii) embora a eficiência de ionização do plasma seja perto de 100%, a transmissão de íons é menor do que com TIMS devido à perda destes íons quando são transferidos da zona pressão atmosférica do plasma para alto vácuo do interior do aparelho; (iii) o viés de massa no MC-ICP-MS nem sempre é constante durante o curso de sessão de análise, e ainda possui uma magnitude muito maior do que no TIMS, exigindo correções muito mais rigorosas.

Diante disso, assegurar resultados acurados e precisos exige a otimização de diversas etapas pré e pós análise. Neste trabalho, estas etapas foram desenvolvidas sequencialmente, como esquematizado na figura 29 abaixo:

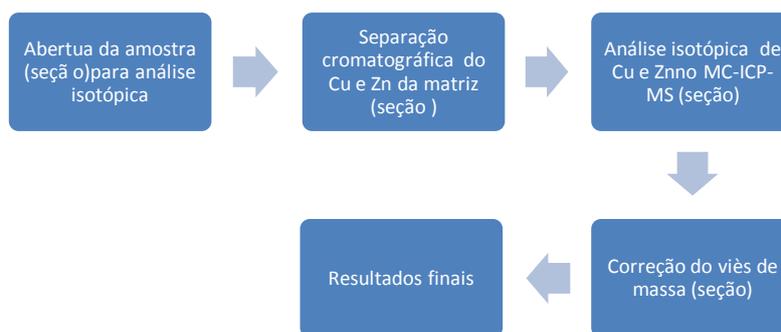


Fig.29. Etapas do desenvolvimento de metodologia para análise isotópica de Cu e Zn

Nas próximas seções deste capítulo são discutidos os aspectos teóricos mais importantes de cada etapa destacada acima.

4.6.2 ABERTURA DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE ISOTÓPICA

A separação cromatográfica e posterior análise de isótopos no espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado e multicoletor (MC-ICP-MS) exigem que a amostra esteja em estado líquido. Portanto, para análise das amostras de rocha e sedimento é necessário realizar a digestão destas previamente. Além do mais, análise isotópica de Cu e Zn exigem brancos baixíssimos para evitar que a composição isotópica seja alterada.

Dois métodos foram testados durante este trabalho: digestão em Savillex® fechado e digestão assistida por microondas.

Para digestão em Savillex® utilizou-se misturas de ácidos bidestilados Merck de alta pureza (HF-HNO₃-HCl)

No caso de amostras de sedimentos do Lago Paranoá, que possuem em geral quantidades de matéria orgânica acima de 10% ,foram testadas duas maneiras para decompor a fase orgânica: a primeira utilizando H_2O_2 (Sonke *et al.*2008) e a segunda realizando a calcinação prévia das amostras ao ataque ácido (Petit *et al.*2009), Embrapa (2011).

Os ataques foram realizados em Savillex® dentro de “Clean Box” com chapas de grafite. Segue abaixo o protocolo utilizado para rochas e sedimentos (estas com adição de H_2O_2):

Tabela 5: Protocolo de Abertura de amostras em Savillex®

PROTOCOLO DE ABERTURA DE AMOSTRAS EM SAVILLEX®	
1.	Pesa-se a amostra de forma a obter 1000 ng de Cu e de Zn.
2.	Adição de 4 ml de HF + 1 ml de HNO₃ à 120 °C por 36 horas.
3.	Após evaporação à 90°C, adição de 3ml de HCl + 1 ml de HNO₃ à 120°C por 48 horas.
	(Se após esta etapa, ainda houver matéria orgânica não dissolvida, adiciona-se 2 ml de H ₂ O ₂ + 2 ml de HNO ₃ à frio por 24 horas. Após isto, aumenta-se a temperatura para 120°C e deixa reagir por 12 horas. Se a dissolução total ocorrer passa-se para etapa 4. Caso contrário, adiciona-se pequenas alíquotas de 0,5 ml de H ₂ O ₂ em chapa quente à 60°C com cuidado e atenção para evitar o desprendimento de gases de forma vigorosa. Prossegue-se esta etapa até a completa eliminação da matéria orgânica.)
4.	Após evaporação à 90°C, adição de 2 ml de HCl à 120°C por 24 horas.
5.	Após evaporação à 90°C, adição de 1 ml de HCl à 120°C por 8 horas.

O método de calcinação previamente ao ataque ácido em Savillex®, para as amostras de sedimentos, foi realizado em mufla à 450°C durante 5 horas em cápsulas de porcelanas para evitar possíveis contaminações. Apesar da eficiência deste método reportado no trabalho de Petit (2009), este destaca a importância de se verificar a possível perda de Zn por volatilização, que pode ocasionar o fracionamento isotópico do elemento.

Na digestão assistida por microondas, utilizou-se o protocolo de rotina do Laboratório de Geocronologia (Tabela 6):

Tabela 6: Protocolo de Abertura de amostras em microondas

PROTOCOLO DE ABERTURA DE AMOSTRAS EM MICROONDAS	
4.	Pesa-se a amostra de forma a obter 1000 ng de Cu e de Zn na Bomba de Microondas.
5.	Adição de 4 ml de HF + 1 ml de HNO₃ e depois insere-se a bomba no microondas 90 segundos, potência 900 W.
6.	Espera-se esfriar por 15 minutos. Em seguida coloca-se na chapa quente para evaporação.
7.	Após evaporação, adiciona-se 5 ml HCl 6 N e insere-se a bomba no microondas por 90 segundos, potência 900 W.
8.	Espera-se esfriar por 15 minutos. Em seguida coloca-se na chapa quente para evaporação.
9.	Após Evaporação, adiciona-se 1 ml HCl 6 N e redissolve a amostra em chapa quente com a bomba fechada.

Para testar a qualidade das aberturas, as amostras foram diluídas (100 x) e analisadas em ICP-AES.

4.6.3 EFEITOS DE MATRIZ

Como discutido anteriormente na introdução da seção 4.6.1, efeitos de matriz são efeitos que interferem na medida da razão isotópica do analito, pois, apesar da fonte de ICP fornecer vantagens de uma eficiente ionização que permite a análise da maioria dos elementos da tabela periódica, também produz um grande número de espécies poliatômicas interferentes. Estes interferentes são originados por uma variedade de fatores associados com o plasma, o gás do nebulizador, componentes da matriz e solvente da amostra ou ainda pelos gases do ar atmosférico como oxigênio ou nitrogênio. Apesar de interferências espectrais poderem ser resolvidas operando o instrumento em alta resolução ($R = m/\Delta m = 10.000$), no entanto, seu uso leva à uma diminuição do sinal e arredondamento dos picos (Thomas, 2003).

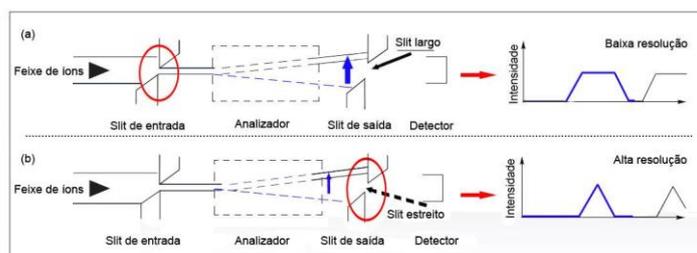


Fig. 30 Resolução obtida usando slit (a) largo e (b) estreito. Os slits de entrada são os mesmos em (a) e (b).

As interferências associadas ao efeito de matriz podem ser divididas em dois tipos: espectrais (ou isobáricas) e não-espectrais (Albarède, 2004).

As espectrais incluem interferências de elementos que possuem a mesma massa do analito, tal como ^{54}Cr em ^{54}Fe ou espécies poliatômicas tais como $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ em ^{56}Fe e $^{40}\text{Ar}^{27}\text{Al}$ em ^{67}Zn e ainda espécies de razão massa/carga iguais como $^{136}\text{Ba}^{2+}$ e $^{68}\text{Zn}^{+}$.

No caso de interferências não espectrais, estas incluem efeitos resultantes da presença de vários outros elementos com o analito. De forma geral, quanto maior a presença de elementos da matriz, menor a sensibilidade do analito. Razões matriz/analito altas podem gerar erros nas análises isotópicas na ordem de até 10 % ou mais. Apesar do fenômeno não ser totalmente elucidado, vários trabalhos apontam uma influência da distribuição espacial de cargas na transmissão do feixe de íons dentro do equipamento (Albarède, 2004; Archer & Vance, 2004).

A solução mais comum para eliminação dos efeitos de matriz é uso da cromatografia de troca iônica para separar os elementos de interesse. Portanto, esta constitui uma etapa fundamental dentro de uma metodologia de análise isotópica e por isso o grande enfoque dado neste trabalho.

Na tabela 7, encontram-se os interferentes isobáricos potenciais mais relevantes para o Cu e Zn e as proporções relativas de cada isótopo do elemento interferente:

63		64		65		66		67		68	
$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^{+}$	(100)	$^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}^{+}$	(78.7)	$^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$	(73.6)	$^{52}\text{Cr}^{14}\text{N}^{+}$	(83.6)	$^{53}\text{Cr}^{14}\text{N}^{+}$	(9.55)	$^{40}\text{Ar}^{28}\text{Si}^{+}$	(91.6)
$^{40}\text{Ca}^{23}\text{Na}^{+}$	(96.62)	$^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^{+}$	(73.6)	$^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^{+}$	(9.96)	$^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}^{+}$	(11.0)	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$	(5.34)	$^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^{+}$	(83.6)
$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^{+}$	(7.75)	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$	(7.98)	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^{+}$	(5.49)	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$	(5.51)	$^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$	(4.34)	$^{54}\text{Fe}^{14}\text{N}^{+}$	(5.09)
$^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$	(7.98)	$^{50}\text{Ti}^{14}\text{N}^{+}$	(5.34)			$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^{+}$	(5.34)				
$^{49}\text{Ti}^{14}\text{N}^{+}$	(5.51)	$^{64}\text{Ni}^{+}$	(1.16)			$^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^{+}$	(4.34)				
		$^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^{+}$	(0.19)								

Tabela 7: Interferentes isobáricos de Cu e Zn. Fonte: Petit *et al.*(2008)

Vários trabalhos procuraram avaliar as interferências causadas pela presença de elementos tais como Na, Fe, Mg, Al, Ti, V, Cr, Ba e Ce. Mason *et al.* (2004^a) verificou as variações na composição isotópica de soluções de Cu e Zn dopadas 1:1 com estes elementos. Seus resultados mostraram que óxidos/hidróxidos de Ti e Cr são os principais interferentes para Cu e Zn. Alumínio (AlAr⁺) apresentou forte interferência no isótopo de ⁶⁷Zn. Petit *et al.* (2008) realizou investigações semelhantes com elementos interferentes dopados numa proporção 2:1 em relação ao Cu e Zn. Os resultados concordam com os resultados de Mason *et al.* (2004^a) a respeito dos óxidos de Cr e Ti como os principais interferentes. Li *et al.* (2010) avaliaram que proporção 1:1 entre Ti e Cu, ocasiona uma variação de 0.1 por mil no valor $\delta^{65}\text{Cu}$.

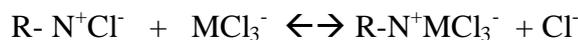
O mesmo autor avaliou também que nenhuma interferência significativa é observada em altas concentrações de Co (Co/Cu= 10) e nem de Al (Al/Cu= 100). Zhu *et al.* (2000) demonstrou que Fe não interfere nas razões de Cu mesmo em amostras com conteúdo de Fe 15 vezes maiores do que Cu, enquanto Cai *et al.* (2006) mostrou que mesmo um conteúdo de Fe 100 vezes. Ao contrário, Archer & Vance (2004) reportaram que Fe pode ocasionar efeitos de matriz em Zn.

4.6.4 SEPARAÇÃO CROMATOGRAFICA POR TROCA-IÔNICA

Para análise no MC-ICP-MS se faz necessário a separação dos elementos de interesse, Cu e Zn, da matriz, para evitar efeitos indesejáveis como interferências isobáricas (causadas principalmente por óxidos de Ti e Cr) ou interferências não espectrais. Portanto, é uma etapa crucial para se obterem análises com resultados precisos e confiáveis.

A fim de realizar a separação de Cu e Zn da matriz, utiliza-se a cromatografia por troca-iônica em coluna. Neste tipo de cromatografia, a fase estacionária é altamente carregada, e os solutos com cargas de sinais contrários a esta são seletivamente adsorvidos da fase móvel. Os solutos adsorvidos podem ser subsequentemente eluídos, por deslocamentos com outros íons, com o mesmo tipo de carga, porém com maior força de interação com a fase estacionária. O princípio da técnica se baseia portanto, na adsorção reversível e diferencial dos íons da fase móvel pelo grupo trocador da fase estacionária, sendo que a diferença de afinidade entre íons da fase móvel e a estacionária é devida a diferença de carga, a qual se pode controlar por ajustes do pH e a força iônica. (Collins et al. 2006). A cromatografia por troca-iônica pode ser subdividida em cromatografia de troca catiônica ou aniônica. Para separação de elementos metálicos usualmente usa-se a do tipo aniônica.

A forma mais comum de cromatografia por troca-iônica é com uso de colunas empacotadas com resinas trocadoras de íons. Marechal *et al.* (1999), em seu trabalho utilizaram uma resina aniônica básica forte (AG-MP1, BioRad) para separação do Cu e Zn. O princípio desta resina se baseia em um método clássico para separação de metais de transição utilizando ácido clorídrico. O excesso de íons Cl⁻ em solução propiciam a formação de cloro-complexos metálicos (MCl₄⁻², MCl₃⁻, por exemplo) de carga negativa que possuem a afinidade com a carga positiva de íons amino quaternários da resina (ligados covalentemente a polímeros orgânicos hidrofóbicos). O mecanismo desta reação de troca aniônica pode ser descrita simplificada como:



Onde R-N⁺ representa a fase estacionária (sendo R- o polímero hidrofóbico e -X⁺ o sítio ativo de troca, no caso da resina AG-MP1, o íon amônio quaternário).

A figura abaixo, mostra a distribuição dos cloro-complexos de Zn e Cu em função do logaritmo da molaridade em HCl (Maréchal *et al.*,2002).

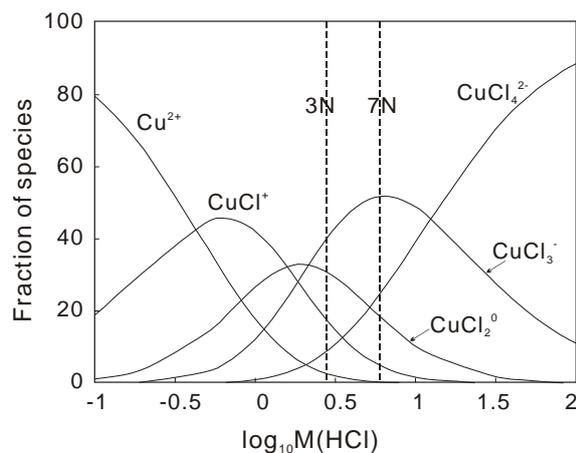


Fig.31 Distribuição de cloro-complexos de Zn e Cu em função do logaritmo da molaridade. Fonte: Maréchal *et al.*(2002)

Percebe-se, portanto, a predominância de complexos de carga negativa em pH baixo. (Petit, 2006; Manual AGMP-1BioRad).

A estabilidade da adsorção de diferentes espécies em um sítio de troca pode ser expresso como a constante de eluição. Na figura abaixo, as constantes de eluição para diferentes metais de transição divalentes para resina de troca aniônica com ácido clorídrico são apresentados:

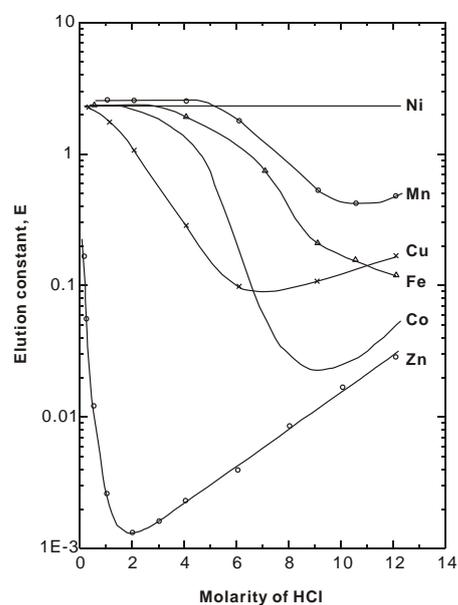


Fig.32 Constantes de eluição de metais em resina em função de diferentes molaridades de HCl Li (2012)

Como observado por Li (2012), Cu e Zn apresentam o máximo de adsorção (ou mínimo de eluição) em molaridades 7 e 2 respectivamente. Estas constantes de eluição são

importantes fatores para ajuste da cromatografia, pois permite prever possíveis erros de eluição ou interferência de elementos que possuem constantes de eluição similares.

Segue na tabela abaixo o protocolo original de Maréchal *et al.* (1999), utilizado para separação do Cu e Zn:

Tabela 8: Protocolo de separação cromatográfica –Cu e Zn, Maréchal *et al.*(1999)

Protocolo de Maréchal <i>et al.</i> (1999)		
Etapa de eluição	Volume (ml)	Eluente
1. Condicionamento da Coluna	6	7 N HCl + 0,001% H ₂ O ₂
2. Carregamento da amostra na coluna	1	7 N HCl + 0,001% H ₂ O ₂
3. Eluição da Matriz	10	7 N HCl + 0,001% H ₂ O ₂
4. Eluição do Cu	20	7 N HCl + 0,001% H ₂ O ₂
5. Eluição do Fe	10	2 N HCl + 0,001% H ₂ O ₂
6. Limpeza	2	0,5 N HNO ₃
7. Eluição do Zn	8	0,5 N HNO ₃
Resina: AGMP-1; Material da Coluna: Quartzo; Altura da coluna: 4.3 cm; volume de resina 1,6 ml		

A figura abaixo mostra a curva de eluição de uma mistura de calcopirita com esfarelita obtida no mesmo trabalho de Maréchal *et al.* (1999):

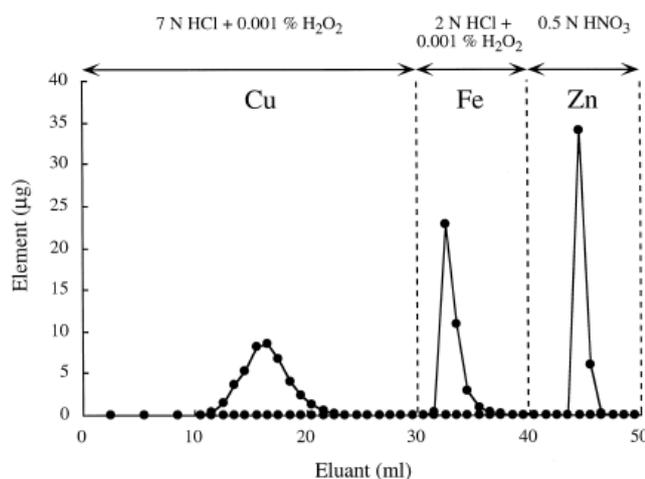


Fig.33 Curvas de eluição de uma mistura de calcopirita e esfarelita. Fonte: Maréchal *et al.*(1999)

Apesar do método publicado por Maréchal *et al.*(1999) ter obtido sucesso na separação do cobre e zinco, seu protocolo foi desenvolvido com amostras sintéticas (misturas de calcopirita com esfarelita). Amostras reais com baixos teores de Cu e altas proporções de outros elementos como Na, Ca, Si, Al e Mg foram utilizadas em outros trabalhos e a remoção destas matrizes se apresentarem mais complexas (Chapman *et al.*,2006; Petit, 2006; Li, 2012).

Desta forma, muitos trabalhos posteriores alteraram o protocolo original de Maréchal *et al.*(1999) devido às diferentes matrizes estudadas.

Entre as adaptações, as principais são:

- Modificações no número de passagens na coluna para o máximo de pureza das frações de Cu e Zn;
- Modificações nas dimensões da coluna;

- Mudança da molaridade e volume dos eluentes;
- Mudanças no volume de resina,
- Uso de resina trocadora de ânions diferentes.

Chapman *et al.*(2006) utilizou o mesmo procedimento Maréchal *et al.* (1999) com diferentes colunas constatou que na purificação de Cu e Zn de amostras reais, a matriz pode causar a eluição precoce de cobre (principalmente amostras com alto teor de Fe e P):

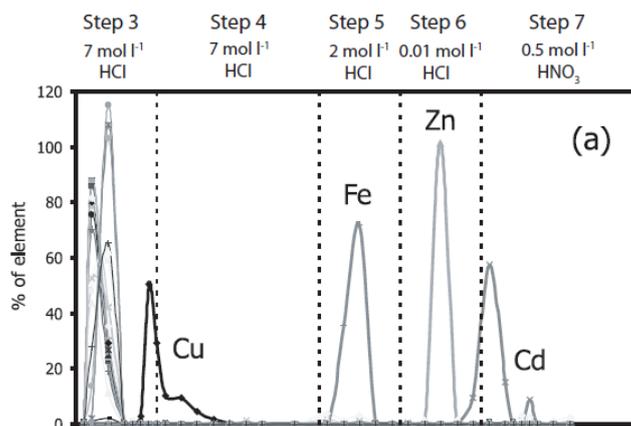


Fig.34. Eluição precoce do Cu ocasionada por matrizes complexas.Fonte: Chapman *et al.*(2006)

Abaixo, encontram-se dois procedimentos em colunas distintas utilizadas por Chapman *et al.*(2006): uma de borossilicato e outra de polietileno semelhante a utilizada neste trabalho. Para evitar a eluição precoce do Cd durante a eluição do Zn (fig.30), utilizaram HCl 0,1 N.

Tabela 9: Protocolo de separação cromatográfica –Cu e Zn. Chapman *et al.*(2006)

PROTOCOLO DE CHAPMAN <i>et al.</i> (2006)		
Etapas de eluição	Procedimento 1	Procedimento 2
1. Condicionamento da coluna	6 ml de 7 N HCl	7 ml de 7 N HCl
2. Carregamento da amostra na coluna	1 ml de 7 N HCl	1 ml de 7 N HCl
3. Eluição da Matriz	10 ml de 7 N HCl	6 ml de 7 N HCl
4. Eluição do Cobre	20 ml de 7 N HCl	24 ml de 7 N HCl
5. Eluição do Fe	10 ml de 2 N HCl	15 ml de 2 N HCl
6. Eluição do Zn	10 ml de 0.01 N HCl	10 ml de 0.1 N HCl
7. Limpeza da coluna	10 ml de 0.5 N HNO ₃	10 ml de 0.5 N HNO ₃
Procedimento 1: Resina AGMP-1; Coluna: vidro borossilicato; Altura da coluna: 8 cm; volume de resina -1,6 ml		
Procedimento 2: Resina AGMP-1; Coluna: polietileno BiodRad; Altura da coluna: 5 cm; volume de resina – 2ml		

Problemas com eluição precoce do cobre também foram encontrados por Petit (2009):

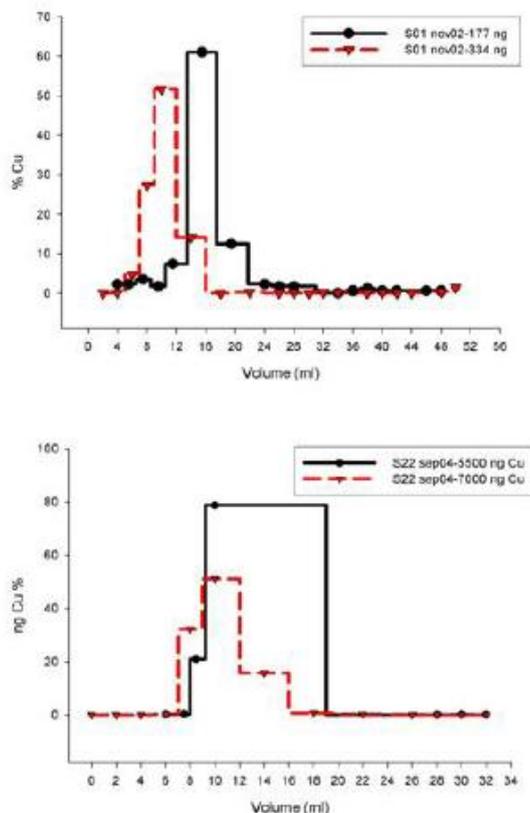


Fig. 35. Eluição precoce do Cu ocasiona por matrizes complexas. Fonte: Petit (2009)

Na curva superior encontram-se as curvas de eluição para Cu de uma amostra de sedimento utilizando diferentes quantidades de amostra. Petit (2009) concluiu que a eluição precoce do cobre está intimamente ligada com a massa de amostra utilizada e o efeito relacionado ao tipo de matriz não é significativo. Na figura 36, estão as curvas de eluição obtidas para quantidades de amostra próximas para diferentes matrizes (um calcário, um material particulado suspenso (TEMSE) e um sedimento poluído (S15)) observa-se praticamente nenhuma diferença no deslocamento na curva:

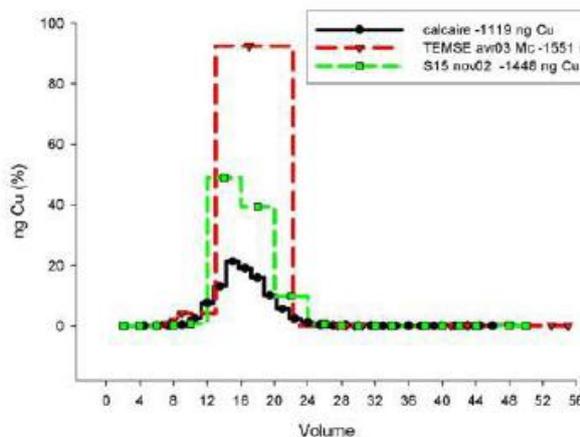


Fig.36. Curvas de eluição para diferentes matrizes obtidos por Petit (2009).

Para contornar o problema da eluição precoce, o autor utilizou menor volume para eluir a matriz, cerca de 7,5 mililitros, em vez de 10 como utilizado por Maréchal et al.(2006), e

também fez a passagem da amostra duas vezes na coluna para retirar resquícios de interferentes (Ti, Ca, Cr etc.).

4.6.5 CALIBRAÇÃO DA COLUNA CROMATOGRÁFICA

São apresentados aqui procedimentos de calibração da coluna para separação do Cu e Zn. Neste trabalho, utilizou-se resina (AG-MP1, da BioRad) e uma coluna de polietileno de dimensões semelhantes aquela usada por Chapman *et al.* (2006) (procedimento 2).



Fig. 37. Coluna de polietileno (BioRad).
Altura: 5cm, diâmetro: 0.5 cm

Para calibração da coluna, foi realizada uma série de testes, com variações no volume de resina, quantidade de amostra e na molaridade do ácidos eluentes.

O intuito destes testes foi verificar o comportamento da eluição do cobre e do zinco em diferentes condições. Como mostrado anteriormente, a cromatografia do Cu é mais complexa pois sofre maior influência da matriz em sua eluição.

Para fazer a curva cromatográfica, alíquotas de 2 a 6 ml foram recolhidas e depois analisadas em ICP-AES. Para estes testes utilizou-se um padrão interno do Laboratório de Geoquímica- PADRÃO C- e amostras de sedimento da área de estudo.

Inicialmente, realizou-se 4 testes pré-eliminares que se encontram resumidos abaixo:

Tabela 10: Testes de calibração de coluna

Teste	Amostra	Volume de Resina	Quantidade amostra	Molaridade eluente Cu	Molaridade Eluente Fe
Teste 1	Basalto C	1,6	50 mg	7 N	2 N
Teste 2	Basalto C	2,0	50 mg	7 N	2 N
Teste 3	Sedimento A30	2,0	100 mg	7 N	2 N
Teste 4	Basalto C	2,0	500 mg	7 N	2 N
Teste 5	Sedimento A30	2,0	100 mg	6 N	1 N

Inicialmente a separação cromatográfica para Cu e Zn seguiram as mesmas etapas do protocolo de Marèchal et al.(1999). De acordo com os resultados, ajustes foram feitos até chegar ao protocolo final.

4.6.6 SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE DIFERENTES MATRIZES

Um dos objetivos do trabalho é implementar a metodologia para as mais diferentes aplicações, portanto, foi avaliado o desempenho de separação cromatográfica para diferentes matrizes: um granito, um solo, uma ardósia e um minério de cobre (calcopirita). Com exceção da ardósia, as demais matrizes utilizadas foram materiais de referência.

Na tabela abaixo, encontra-se o teor de cobre e zinco para matriz. Também está indicando a razão entre a quantidade de Cu e Zn e quantidade de amostra utilizada em cada caso.

Nota-se que a cromatografia do Zinco possui duas vantagens: as amostras em geral apresentam maiores teores de Zn e sua curva de eluição apresenta menos influência pela matriz. Além do mais, o zinco é eluído na última etapa do protocolo, quando todos os outros elementos já foram eluídos, o que garante soluções mais purificadas do que as frações do Cu.

Tabela 11: Diferentes matrizes utilizadas na separação cromatográfica

Amostra	Teor de Cu	Cu/amostra	Teor de Zn	Zn/amostra
GRANITO GH	3 ppm	600 ng/200 mg	55 ppm	11000 ng/ 200 mg
BASALTO BCR-2	19 ppm	1200 ng / 60 mg	188 ppm	11280 ng/60 mg
SOLO SAN JOAQUIN NIST	33ppm	1650 ng/50 mg	103 ppm	1650 ng/50 mg
ARDÓSIA	7 ppm	700 ng/100 mg	8,5 ppm	850 ng/100 mg
CALCOPIRITA	33 %	1500 ng / 4,5 µg	-	-

Analisando a tabela 11, percebe-se que o granito apresenta a maior dificuldade na purificação do cobre, pois, o baixo teor de Cu (3 ppm) implica o uso de pelo menos 200 mg de amostra para obtenção de 600 ng de Cu, quantidade considerada mínima para uma diluição final de 200 ou 300 ppb, concentração necessária para garantir uma boa análise da medida isotópica. A calcopirita por sua vez apresenta uma amostra de fácil purificação em relação ao seu alto teor de Cu.

4.6.7 ANÁLISE DE INTERFERENTES

Nesta etapa as curvas de eluição de elementos potencialmente interferentes foram investigadas. Uma eficiente separação cromatográfica exige 99% destes elementos sejam separados da fração do Cu durante a etapa de eluição da matriz.

Devido às fortes interferências isobáricas do Ti e Cr, o valor residual destes nas frações do Cu e Zn foram analisadas por ICP-MS Quadrupolo para avaliar a necessidade de uma segunda passagem na coluna para melhor purificação.

4.6.8 TAXA DE RECUPERAÇÃO DE Cu E Zn

Maréchal & Albaréde (2002) mostraram que significantes fracionamentos ocorrem durante o processo de troca iônica com a resina AG-MP1. Ao analisar a composição isotópica de pequenas alíquotas na eluição do Cu e do Zn, os autores perceberam que os valores de δCu^{65} eram mais pesados no início e que depois iam decrescendo, ou seja, os isótopos leves eram ligados a coluna mais fortemente que os pesados. Destaca-se o alto fracionamento do Cu na coluna, onde uma diferença de até 9 por mil foi constatado entre o início e o fim da eluição. O zinco apresentou uma diferença menor (0,9 per mil). Devido a este fato, o protocolo cromatográfico deve garantir taxas de recuperação próximas de 100%.

Logo, para verificar a taxa de recuperação do Cu e Zn, padrões e amostras da área de estudo, após a separação cromatográfica da coluna, tiveram as frações de Cu e Zn analisadas em ICP-MS- Quadrupolo.

Antes das análises, as frações de Cu e Zn obtidas na cromatografia foram evaporadas e redissolvidas em HNO_3 0.5 N. Alíquotas de 50 μl foram diluídas em 5 ml (diluição = 10 x). Assim, para os cálculos de rendimentos, duas abordagens foram feitas:

- A primeira abordagem foi calcular os rendimentos dos padrões verificando a recuperação de Cu e Zn em relação aos valores certificados.
- A segunda abordagem foi calcular os rendimentos das amostras da área de estudo comparando com os valores obtidos na determinação de traços por ICP-AES. Esta abordagem, aumenta a chance de discrepância dos valores devido às diferenças de equipamento e métodos abertura, no entanto, em caso de valores próximos, é um forte indicativo da qualidade das análises.

4.6.9 REPRODUTIBILIDADE DA COLUNA

Para avaliar a reprodutibilidade da coluna, amostras foram preparadas em duplicata com digestão e separação cromatográfica separadas. As frações de Cu e Zn obtidas na cromatografia destas amostras em seguida foram analisadas em ICP-MS Quadrupolo. Para estimar a precisão, calculou-se o desvio padrão para a duplicata de cada amostra.

4.6.10 LIMITE DE CARGA E SATURAÇÃO DA COLUNA

Chapman *et al.*(2006) mostrou que quantidades altas de Fe na coluna ocasiona a eluição precoce de isótopos leves de Zn, ocasionando seu fracionamento.

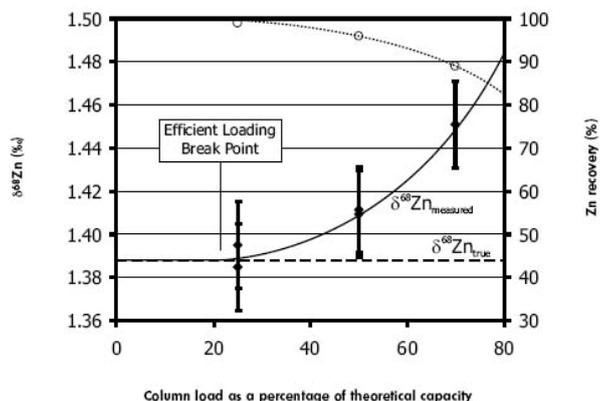


Fig. 38 Eluição precoce de Zn pela presença de Fe. Fonte: Chapman *et al.*(2006)

Tal resultado é atribuído pela ocupação dos sítios trocáveis da resina pelo excesso de cloro-complexos de ferro. Chapman *et al.* (2006) de acordo com seus resultados sugere que a quantidade máxima de ferro introduzido na coluna não deve ultrapassar 20% do valor teórico de saturação da resina.

No caso da resina AG-MP1, sua capacidade teórica é de 1 meq/ml. Como a coluna utilizada neste trabalho possui 2 ml de resina, a capacidade de troca total é igual 2×10^{-3} mols, logo, 20%, correspondem a $0,4 \text{ mols} \times 10^{-3}$ mols ou 22,4 mg de ferro.

Desta forma, o teor de Fe das amostras foram verificadas de forma a não ultrapassar os 20% recomendados por Chapman *et al.*(2006).

4.6.11 VALORES DE BRANCO

Análises isotópicas de Cu e Zn exigem baixos valores de branco para não haver interferência na composição isotópica da amostra.

Neste trabalho, verificou-se separadamente o branco correspondente à abertura de amostra e o branco correspondente a separação cromatográfica. O branco correspondente à abertura foi realizado utilizando todos os ácidos e outros reagentes sem amostra e utilizando o mesmo protocolo de abertura.

4.6.12 ANÁLISES ISOTÓPICAS EM MC-ICP-MS- NEPTUNE

Após a separação cromatográfica, verificação das taxas de recuperação e interferentes das amostras, estas foram encaminhadas para análise isotópica no MC-ICP-MS-NEPTUNE.

O primeiro passo para iniciar as análises foi realizar a configuração dos coletores. Optou-se por escolher massas dos isótopos de Cu, Zn e Ni de forma que possibilitasse analisar razões simultâneas dos três elementos. Assim, cada elemento teria duas alternativas para

corrigir o viés de massa. Apesar da interferência de ^{64}Ni em ^{64}Zn , isótopos de ^{60}Ni e ^{66}Zn , por exemplo, poderiam ser utilizados para correção de Ni e Zn respectivamente.

No início de cada sessão analítica os coletores de Faraday tiveram seus sinais verificados e os parâmetros do equipamento ajustado para obter maiores intensidades possíveis. Os picos foram alinhados em torno do pico central de forma a obter e observou-se a presença de platôs nos picos da cada coletor.

Previamente as análises, as amostras foram dopadas com padrões externos (*Spikes*) em proporção 1:1. Amostras de Cu foram dopadas com o padrão de Zn JT BAKER, enquanto amostras de Zn, foram dopadas com Cu NIST SRM 976.

Uma solução padrão contendo Zn JT BAKER + Cu NIST SEM 976 + Ni NIST 986 foi analisada intercalando as amostras. Antes de cada leitura de amostra ou padrão, brancos (HNO_3 0.05 N) foram mensurados e suas intensidades descontadas das análises de modo on-line.

Cada leitura foi constituída por dois blocos de 25 ciclos e tempo de integração igual a 8 segundos.

Utilizou-se um amostrador automático CETAC ASX-100 com nebulizador de telfon.

4.6.13 VIÉS DE MASSA (mass bias)

O viés de massa é um processo na qual isótopos de um mesmo elemento químico são transmitidos com diferentes eficiências pelo espectro de massa. Os isótopos mais pesados de um elemento são transmitidos com mais eficiência que os isótopos leves no instrumento. Acredita-se que diversos processos afetam a transmissão dos isótopos até os coletores do equipamento, como a eficiência da ionização, o arraste dos átomos pela expansão do argônio entre os cones, efeitos de balanço de carga dentro da zona de aceleração elétrica etc.

Como consequência disto, a composição isotópica verdadeira não pode jamais ser medida diretamente. Além disso, o viés de massa varia de um de uma sessão à outra, ou mesmo dentro uma sessão de análises e implica que é impossível medi-lo exatamente, o que torna necessário realizar correções sobre todas as composições isotópicas medidas (Petit, 2009).

O fenômeno do viés de massa é fisicamente ainda pouco compreendido, porém, diversas leis empíricas podem ser utilizadas de forma a associar a composição isotópica real (R) e a medida nas análises (r) sob a forma de uma função matemática. Entre as diversas leis, Maréchal *et al.* (1999) demonstrou que a Lei Exponencial é a mais adequada para a correção de viés de massa para o zinco e cobre. Logo, a relação da razão isotópica medida(r) e da razão isotópica real (R) é dada por:

$$r = R \cdot \left(\frac{M_i}{M_K} \right)^\beta$$

Equação 1

onde i e K refere ao numerador e denominador do isótopo de referência e β o coeficiente de fracionamento do elemento. Assim, para o cobre temos:

$$\frac{{}^{65}\text{Cu}}{{}^{63}\text{Cu}}_{medido} = \frac{{}^{65}\text{Cu}}{{}^{63}\text{Cu}}_{real} \cdot \left(\frac{65}{63}\right)^{\beta\text{Cu}}$$

Equação 2

Similarmente para o zinco, obtêm-se:

$$\frac{{}^{6x}\text{Zn}}{{}^{6y}\text{Zn}}_{medido} = \frac{{}^{6x}\text{Zn}}{{}^{6y}\text{Zn}}_{real} \cdot \left(\frac{66}{64}\right)^{\beta\text{Zn}} \quad (\text{eq 3})$$

Equação 3

Onde X= 6, 8 ou 7 e Y= 4 ou 6.

Como será visto adiante, estas equações são utilizadas como base para os métodos de correção das razões isotópicas.

4.6.14 MÉTODOS DE CORREÇÃO DO VIÉS DE MASSA

Existem três métodos mais comuns para a correção do viés de massa: O método Sample Standard Bracketing (SSB); Normalização externa; e um terceiro método desenvolvido por Maréchal *et al.* (1999), denominado Empirical External Normalisation (EEN).

Via de regra, o método de correção a ser escolhido irá depender do *drift* instrumental durante a sessão de análise. Em casos de alta estabilidade do equipamento, a utilização do SSB é mais recomendada, enquanto casos de grande espalhamento dos resultados a abordagem EEN se torna mais adequada..

No caso da normalização externa, esta ainda pode ser acoplada ao SSB. Vários trabalhos reportam resultados mais precisos com esta técnica (Petit *et al.*,2008; Peel *et al.*,2007, Archer & Vance, 2004), no entanto, como será explicado adiante, a aplicação da normalização externa deve atender alguns requisitos.

- **Sample Standard Bracketing (SSB)**

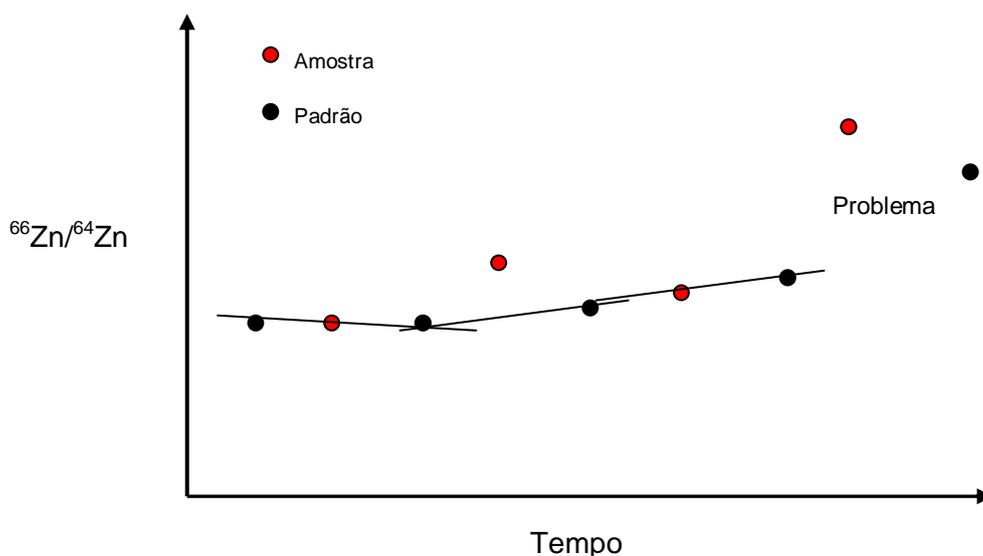
O SSB é uma técnica comumente usada em elementos estáveis leves e foi usado para isótopos de cobre pela primeira vez por Zhu *et al.* (2000). Este método assume uma variação linear no tempo das razões isotópicas entre dois padrões. Como a amostra é lida entre dois padrões, o desvio da razão isotópica da amostra pode ser expressa relativa a média entre razões isotópicas dos padrões anterior e posterior. O SSB requer uma purificação quase que perfeita da amostra e bem como uma estabilidade do viés de massa, o que nem sempre ocorre. Além do mais, este método impossibilita a correção de variações em espaços curtos de tempo

e também não corrige a interferência da matriz. Matematicamente, o $\delta^{65}\text{Cu}$ é obtido como abaixo:

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left[\frac{\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \textit{amostra}}{\frac{\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} + \frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}}}{2} \textit{padrão}} - 1 \right] \times 1000$$

Equação 4

Assim, para aplicação deste método é importante observar a passagem de cada padrão antes e após a amostra, e verificar se a variação é significativa ou não. No exemplo abaixo, entre as diversas amostras, a última será determinada sob um erro maior, devido à uma variação mais forte dos padrões.



- **Normalização Externa: SCBC e M-SSB**

Neste procedimento a amostra é dopada com um padrão de outro elemento com isótopos de massas similares ao analito. Em geral, maior parte dos trabalhos utilizam Cu para correção de Zn e vice-versa, apesar de Cu ter a possibilidade de Cu por Ni (Erlich *et al*,2004; Asael,).

Existem duas abordagens matemáticas diferentes para correção de Cu e Zn que utilizam a normalização externa: a primeira, intitulada por Petit *et al.*(2008) como *Sample-Calibrator Bracketing on isotopic ratios corrected by external normalisation (SCBC)* e a segunda, desenvolvida por Mason *et al.*(2004b), intitulada como *modified sample-standard bracketing (M-SSB)*.

Antes de aplicar quaisquer destas duas técnicas, é necessário verificar se as constantes de fracionamento de Cu (f_{Cu}) e de Zn (f_{Zn}) se mantêm constantes durante uma sessão de análise através de um gráfico $\ln x$ vs $\ln y$.

Como exemplo, se o analito em questão for Cu, e Zn o dopante, pode-se estabelecer uma equação em que o valor de $\ln(r_{Cu})$ fique em função de $\ln r_{Zn}$. Para isto, primeiramente aplica-se logaritmo nas equações 2 e 3, e divide-se uma pela outra, como abaixo:

$$\ln\left(\frac{r_{Cu}}{R_{Cu}}\right) \cdot f_{Cu} = f_{Zn} \cdot \ln\left(\frac{r_{Zn}}{R_{Zn}}\right)$$

Equação 5

Onde, r_{Cu} e r_{Zn} corresponde as razões medidas; R_{Cu} e R_{Zn} as razões verdadeiras; f_{Cu} e f_{Zn} as constantes de fracionamento de Cu e Zn respectivamente.

Rearranjando os termos da equação 5, e utilizando as razões $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ e $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ como exemplo, chega-se a equação 6:

$$\ln r_{Cu} = \left(\frac{f_{Cu}}{f_{Zn}} \frac{\ln\left(\frac{65}{63}\right)}{\ln\left(\frac{66}{64}\right)} \right) (\ln r_{Zn}) - \left(\frac{f_{Cu}}{f_{Zn}} \frac{\ln\left(\frac{65}{63}\right)}{\ln\left(\frac{66}{64}\right)} \ln R_{Zn} + \ln R_{Cu} \right)$$

Equação 6

Com base na equação 6, se plotado um gráfico $\ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})$ versus $\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})$, por exemplo, caso a razão $\frac{f_{Cu}}{f_{Zn}}$ seja constante, uma reta será obtida cujo coeficiente angular será:

$$S = \frac{f_{Cu}}{f_{Zn}} \frac{\ln\left(\frac{65}{63}\right)}{\ln\left(\frac{66}{64}\right)}$$

Equação 7

Na técnica SCBC, sendo Zn o dopante, seu fator de fracionamento (f_{Zn}) pode ser calculado através da equação 3 partir da sua razão medida (r_{Zn}) e sua razão verdadeira reportada na literatura:

$$fZn = \frac{\ln\left(\frac{\ln rZn}{\ln RZn}\right)}{\ln\left(\frac{\ln 66}{\ln 64}\right)}$$

Equação 8

Usando o valor de fZn e a relação $\frac{fCu}{fzn}$ obtido na regressão linear é possível calcular o fator de fracionamento do analito (fCu) e aplicá-lo na equação 2 de forma a calcular a razão verdadeira de Cu (RCu). O procedimento inverso, ou seja, a correção de Zn com o uso de Cu como dopante é feita de forma similar.

Na técnica M-SSB, calcula-se o valor de δ do analito usando as razões medidas das amostras e dos padrões medidos imediatamente antes e depois da amostra de forma idêntica ao SSB (equação 4). A segunda etapa é calcular de forma análoga o valor de δ do dopante com as razões medidas do dopante na amostra e nos padrões e em seguida subtrair do valor obtido para o analito. Considerando o Cu analito e Zn o dopante, obtêm-se:

$$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{verdadeiro}} = \delta^{65}\text{Cu}_{\text{medido}} - \delta^{66}\text{Zn}_{\text{medido}}$$

Equação 9

Quando as diferenças de massa entre os isótopos de Cu e Zn não são iguais como o caso (Cu: 65-63) e (Zn: 67- 66), um múltiplo correspondente a razão entre as diferenças dos isótopos de cada elemento deve ser inserido no delta do dopante:

$$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{verdadeiro}} = \delta^{65}\text{Cu}_{\text{medido}} - 2 * \delta^{67}\text{Zn}_{\text{medido}}$$

Equação 10

A técnica M-SSB assume que $fCu = fZn$ e portanto esta condição deve ser verificada pela reta obtida no gráfico $\ln \times \ln$, ou seja, a inclinação deve corresponder a razão entre as diferenças de massa de cada isótopo, como se pode perceber na equação 7.

Na normalização externa em geral, não há regra definidas para qual par de isótopos de Zn utilizar na correção por Normalização Externa. Em geral utiliza-se aquela que apresentar $\frac{fCu}{fzn}$ constante e uma boa correlação com a razão $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$. Além disso outro aspecto que deve ser considerado é se a razão $\frac{fCu}{fzn}$ dos padrões se mantem o mesmo para as amostras.

Um bom indicativo é verificar o valor delta dos spikes. No caso deste trabalho, a solução padrão analisada antes e depois de cada amostra possui os mesmos padrões do Spike. Logo o valor de delta do Spike em relação a solução padrão deve ser próximo de zero. Caso se obtenha valores de delta acima de zero, existem indícios de efeitos de matriz. Como critério, adotou-se como limite para aplicação dos dopantes o valor delta igual ou menor ao precisão do método. Assim evita-se utilizar a correção por normalização externa quando os fatores de fracionamento são muito diferentes do padrão.

- **Empirical External Normalisation (EEN)**

Marechal *et al.*(1999) demonstrou que nem sempre os coeficientes de fracionamento de Cu e Zn são iguais, ou seja, $f_{Cu} \neq f_{Zn}$. Porém, desde que os fracionamentos do Cu e Zn sejam constantes, um gráfico de $\ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})$ versus $\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})$ ainda resultará em uma reta também descrita pela equação 4.

Supondo que a intenção seja calcular o valor verdadeiro da razão isotópica de Cu (RCu), pode-se rearranjar a equação 5 como abaixo:

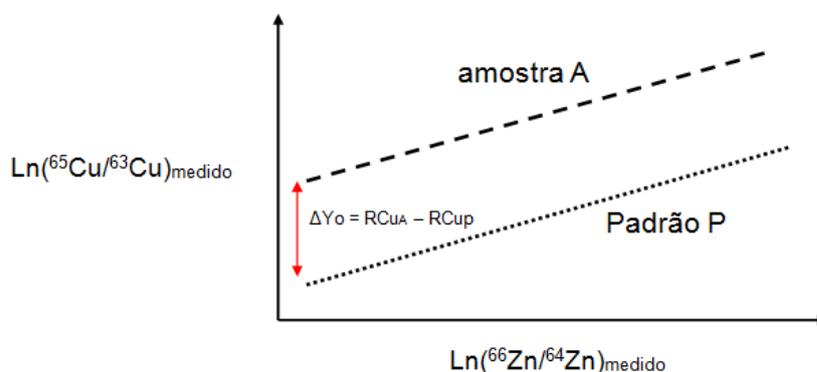
$$\ln R_{Cu} = Y_0 - \frac{f_{Cu} \ln\left(\frac{65}{63}\right)}{f_{Zn} \ln\left(\frac{68}{64}\right)} (\ln R_{Zn})$$

Por simplificação, substitui-se o coeficiente angular por “S” :

$$\ln R_{Cu} = Y_0 - S (\ln R_{Zn})$$

Assim, para resolver esta equação, realiza-se diversas medidas de padrões e amostras de forma a obter duas retas paralelas, cuja diferença no coeficiente linear é referente a diferença da composição verdadeira de cobre (RCu):

$$Y_0(\text{amostra}) - Y_0(\text{padrão}) = \ln R_{Cu}(\text{amostra}) - \ln R_{Cu}(\text{padrão})$$



O valor dos coeficientes lineares (Y_0) das amostras e dos padrões podem ser obtidos por regressão por mínimos quadrados e a composição isotópica das amostras são calculadas. A composição isotópica final, em per mil, é dada por:

$$\delta^{65}\text{Cu} = [e^{\Delta Y_0} - 1] \times 1000$$

Equação 11

PROTOCOLO ADOTADO PARA CORREÇÃO DO VIÉS DE MASSA

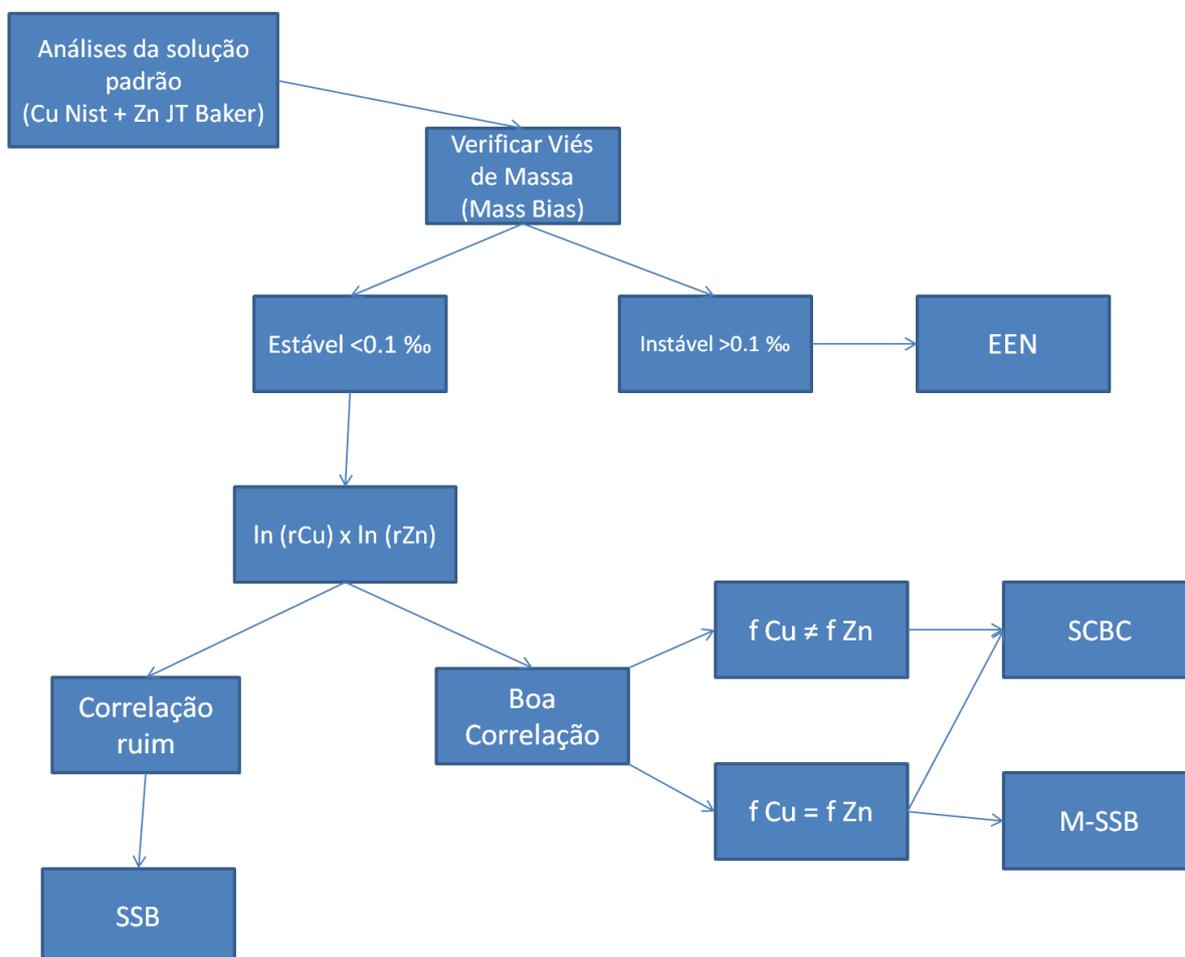


Fig. 39. Critérios e parâmetros analisados para escolha do método de correção do viés de massa (*ou mass bias*)

Buscou-se de forma simples, sintetizar os critérios e parâmetros analisados ao escolher os métodos de correção do viés de massa. O mesmo procedimento é válido caso utilize Cu e Ni.

Vale ressaltar também que ao aplicar a SCBC ou M-SSB é importante verificar o efeito matriz nas amostras pelo delta do Spike.

CAPÍTULO 5

-RESULTADOS DAS ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Cu e Zn-

5.1 RESULTADOS DA ABERTURA DE AMOSTRA PARA ANÁLISES ISÓTOPICAS

O ataque ácido em Savillex® fechado mostrou bons resultados, com erro relativo menores que 6% em relação aos valores de referência do padrão interno do Laboratório de Geoquímica- Padrão-C e o material de referência de solo *San Joaquin Soil-NIST* (Tabela 12). Em relação as amostras de sedimento apesar do ataque ácido em Savillex® ser eficiente na dissolução da fase mineral, foi ineficiente para completa dissolução da matéria orgânica. Algumas amostras com altos teores de matéria orgânica (fig 41) exigiram a utilização de grande quantidade de H₂O₂ (em torno de 15 mililitros), aumentando o risco de deterioração do branco do método. Além disso, o método com água oxigenada mostrou duas desvantagens: a primeira é o aumento considerável do tempo da digestão, devido às frequentes adições do reagente ao frio e um intervalo de 12 a 24 horas para colocar novamente a amostra na chapa; a segunda desvantagem foi risco de perda da amostra devido algumas vezes a reação ocorrer com vigoroso desprendimento de gás.

Tabela 12: Resultados da abertura em Savillex®

Amostra	Valores Experimentais		Valores de Referência	
	Cu	Zn	Cu	Zn
Basalto Padrão C	109,2	88,2	110,0	93,0
San Joaquin	32,24	105,6	34,6	106,0

Por sua vez, o método de digestão por microondas mostrou-se eficiente na decomposição tanto da fase mineral quanto da matéria orgânica. No caso desta última reduziu a quantidade de H₂O₂ de 15 mililitros para 4 mililitros em média. No entanto, em algumas amostras, a reação com água oxigenada provocava uma grande produção de gases na cápsula de reação, o que provoca o extravasamento da amostra. Somado a isso, o forno de microondas permite a digestão de uma amostra por vez, e se mostrou um método pouco prático no caso de muitas amostras a preparar. Por fim, preferiu-se utilizar neste trabalho a digestão em Savillex®.



Fig. 40. Digestão de amostras em Savillex.

O método de calcinação apresentou por sua vez, além da praticidade, alta eficiência na decomposição da matéria orgânica

O único cuidado a ser tomado na calcinação foi verificar a possível perda por volatilização de Zn, o que ocasionaria um fracionamento isotópico. Para isso, comparou-se dois métodos: com água oxigenada e com calcinação. As amostras utilizadas foram um padrão de solo da NIST – *San Joaquin Soil* que possui 5% de matéria orgânica (MO), além de outras amostras do perfil de sedimento com diferentes teores de matéria orgânica:

Tabela 13: Comparação dos métodos H₂O₂ e Calcinação na digestão de amostras

Amostra	Zn	
	Método H ₂ O ₂	Método Calcinação
Solo San Joaquin	104,6	106,2
Sedimento A21	15,9	16,8
Sedimento A62	51,7	49,9
Sedimento A102	39,6	38,2

Os resultados mostraram valores bastante próximos, com boas recuperações dos elementos de Zn. Realizou-se teste T para verificar se as diferenças não são significativas estatisticamente (Tabela 14).

Tabela 14: Comparação dos métodos H₂O₂ e Calcinação na digestão de amostras

Amostra	Tcrítico	Texperimental	Conclusão
Solo San Joaquin	2,13	2,01	Médias iguais estatisticamente
Sedimento A21	2,13	1,22	Médias iguais estatisticamente
Sedimento A62	2,13	2,10	Médias iguais estatisticamente
Sedimento A102	2,13	2,05	Médias iguais estatisticamente

*t (95%) = 2,132 para 4 graus de liberdade. Cada amostra foi feita em triplicata para ambos os métodos.

A tabela 14 mostra que ambos os métodos obtêm valores estatisticamente iguais, portanto, considerou-se que a calcinação não acarreta perda de Zn em um nível de 95% de confiança.



Fig.41 Amostras antes e pós calcinação. Os sedimentos de cor preta indicam o alto teor de matéria orgânica das amostras

5.2 RESULTADOS DA CALIBRAÇÃO DA COLUNA

Abaixo encontram-se os resultados dos testes preliminares da calibração da coluna cromatográfica:

<i>Teste 1- Amostra: Basalto Padrão C</i>		
Quantidade de amostra (mg)	Total de Cu (ng)	Total de Zn (ng)
50	5.500	4.650

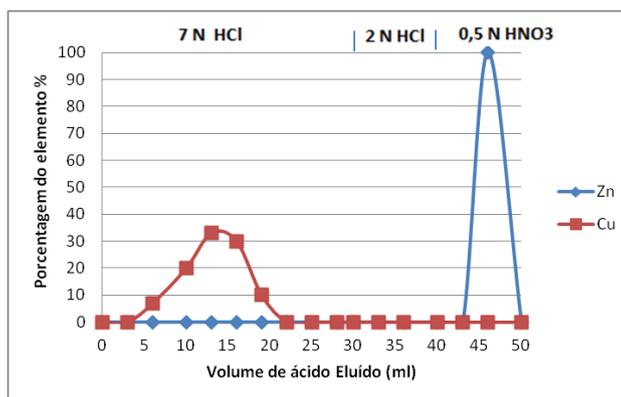


Fig. 42. Teste de calibração de coluna 1

A curva cromatográfica mostra a porcentagem de recuperação em massa de Cu e Zn em cada etapa de eluição do procedimento. Na separação do Cu, percebe-se que uma fração significativa de 27% do Cu total foi eluída antes dos 10 primeiros mililitros. Esta eluição precoce do cobre não é desejável, já que antes dos 10 ml uma fração de outros elementos da matriz estão presentes, inclusive elementos que possam interferir nas análises isotópicas como Cr e Ti. Em relação ao zinco, a cromatografia obteve um bom resultado, sendo recuperado totalmente nos 8 primeiros mililitros. Este resultado indica, que o volume 1,6 ml de resina é ineficiente para a coluna utilizada neste trabalho, e portanto, o protocolo de Maréchal *et al.*(1999) necessita de modificações.

<i>Teste 2 Amostra: Basalto Padrão C</i>		
Quantidade de amostra (mg)	Total de Cu (ng)	Total de Zn (ng)
50	5.500	4.650

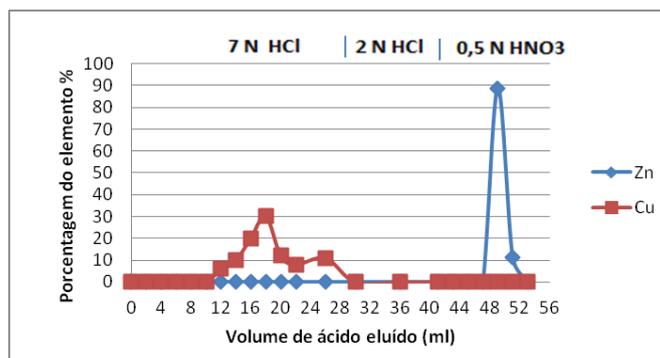


Fig. 43. Teste de calibração de coluna 2

O aumento de volume de resina para 2,0 ml mostrou ser eficiente, evitando a eluição precoce do cobre na etapa de eluição da matriz (primeiros 10 ml).

<i>Teste 3- Amostra: sedimento A30</i>		
Quantidade de amostra (mg)	Total de Cu (ng)	Total de Zn (ng)
100	3000	3000

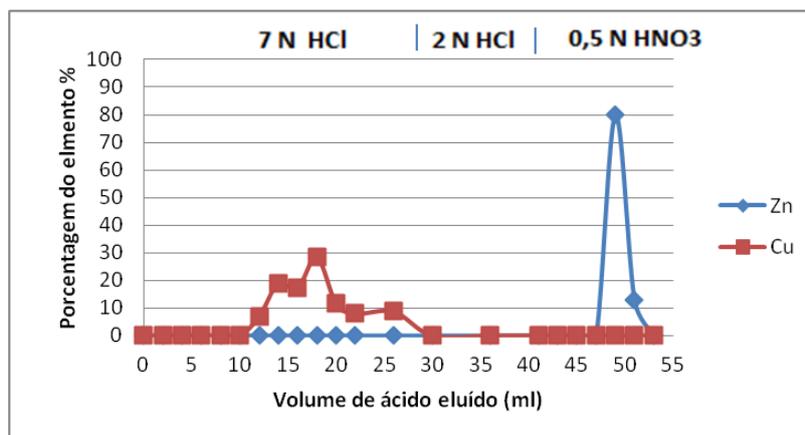


Fig. 44. Teste de calibração de coluna 3

O teste 3 utilizou uma amostra de sedimento do Lago Paranoá. Observou-se que a eluição do cobre também ocorreu depois dos primeiros 10 ml do eluente HCl 7 N.

<i>Teste 4 - Amostra: Basalto Padrão C</i>		
Quantidade de amostra (mg)	Total de Cu (ng)	Total de Zn (ng)
500	55000	46500

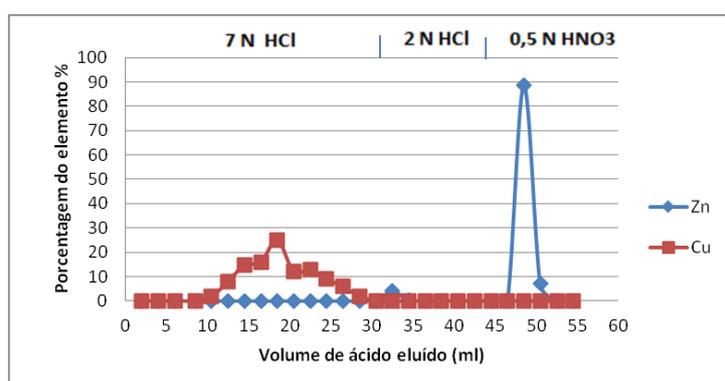


Fig. 45. Teste de calibração de coluna 4

O teste 4 foi realizado com uma quantidade maior de amostra, com o intuito de verificar um possível efeito na curva de eluição de Cu que pudesse ocasionar uma eluição precoce. No entanto, mesmo com uma quantidade grande de amostra (500 mg) não foi verificado a eluição de Cu antes dos primeiros 10 ml. Isto indica que o método pode ser

utilizado para amostras com baixo teores de Cu que necessitam de quantidades maiores de massa inserida na coluna.

<i>Teste 5 - Amostra: sedimento A30</i>		
Quantidade de amostra (mg)	Total de Cu (ng)	Total de Zn (ng)
100	3000	3000

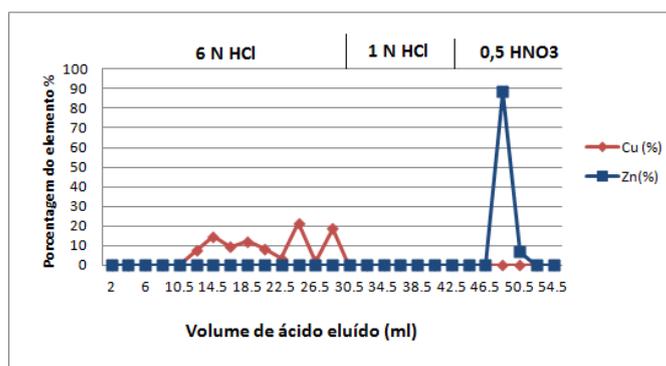


Fig. 46. Teste de calibração de coluna 5

Não houve mudanças significativas na mudança de molaridade do HCl de 7 N para 6 N, como previsto por Petit (2009). Em compensação, a molaridade de 1 N HCl para Fe ocasionou uma eluição mais rápida deste elemento. A opção por utilizar a molaridade 6 N se deu apenas por questões práticas, pois a preparação deste ácido nesta molaridade e sua destilação faz parte da rotina do laboratório.

5.3 OBSERVAÇÕES ADICIONAIS

Frequentemente verificou-se uma quantidade apreciável de Fe na fração do Zn ($Fe/Zn = 1$), portanto, o volume utilizado nesta etapa foi aumentado de 10 ml para 15 ml. Desta maneira, as frações de Zn tornaram-se praticamente ausentes de Fe, evitando possíveis efeitos de matriz (Archer & Vance, 2004).

Em relação à eluição do Zn, esta costuma ocorrer nos primeiros 8 ml, no entanto, em raras ocasiões, talvez devido a forma de empacotamento da resina, e eluição pode ocorrer com um pico mais alargado. Por segurança, aumentou-se o volume do eluente de Zn (0.5 N HNO_3) de 10 para 12 ml.

Mudanças na forma de adição de ácido na coluna, adição gota a gota ou em grandes quantidades (5 ml e 10 ml) também mostraram diferenças. As adições gota a gota dos eluentes evitaram perdas de Zn na etapa de eluição do Cu. Percebe-se que a adição de volumes maiores que 1 ml acarretam o levantamento da resina que pode prejudicar a cromatografia.

5.4 RESULTADO DAS SEPARAÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA DIFERENTES MATRIZES

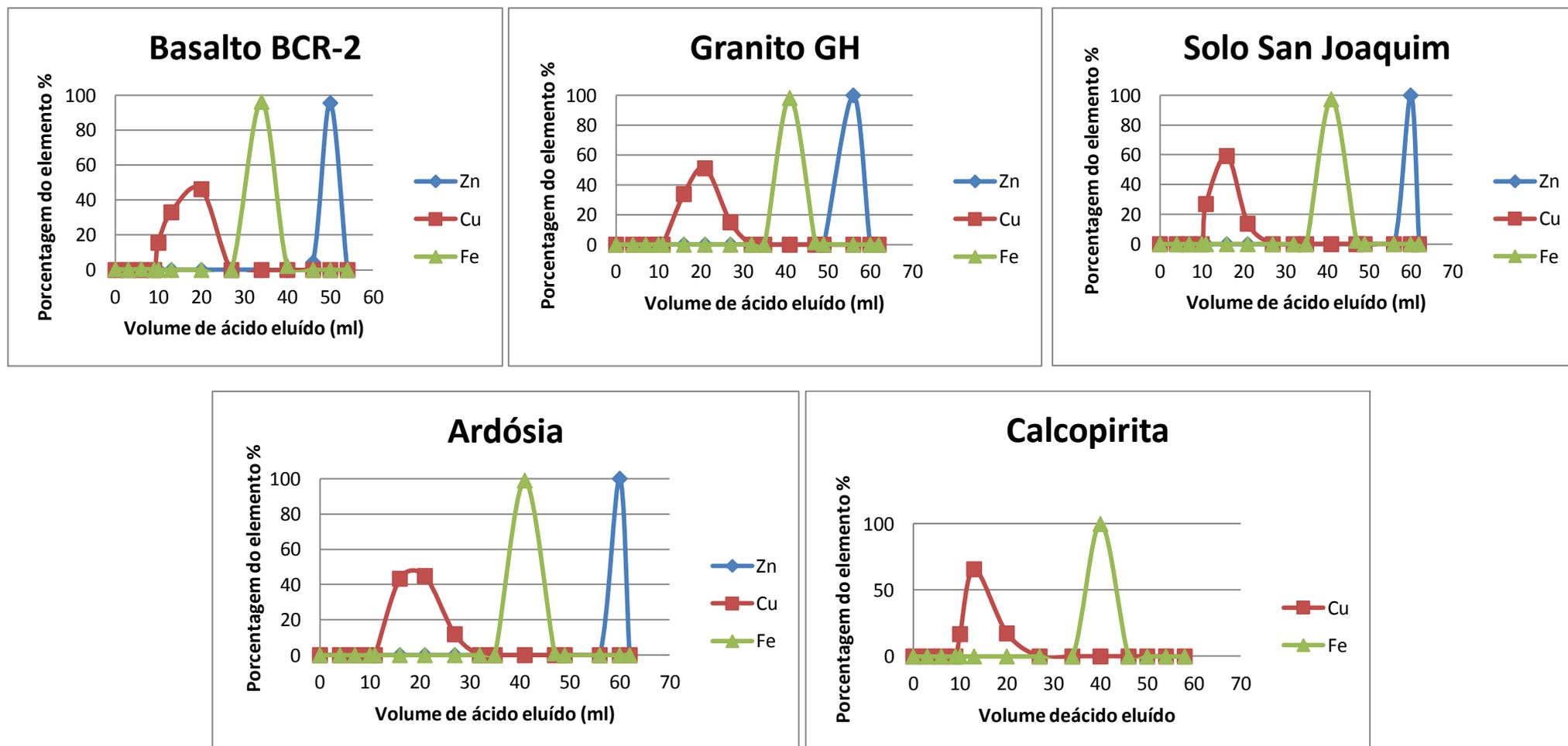


Fig. 47. Curvas Cromatográficas para diferentes matrizes

As curvas de eluição obtidas foram semelhantes entre as diferentes matrizes. Em todos os casos, o pico de eluição do cobre ocorre de forma mais espalhada que o pico de zinco, que ocorre de forma mais acentuada devida a eluição provocada ao trocar o eluente HCl 2 N para HNO₃ 0,5 N. Os resultados concordam com os resultados de Peitt (2006) e Chapman (2006) onde matrizes diferentes não implicam diferenças significativas na eluição do Cu ou Zn.

5.5 RESULTADO DA ANÁLISE DE INTERFERENTES

Esta etapa do trabalho é de extrema importância, pois a remoção de elementos interferentes (isobáricos ou não-espectrais) é imprescindível para assegurar bons resultados no MC-ICP-MS. Seguem abaixo as curvas de eluição para os elementos Al, Ca, Mg, Ti e Cr.

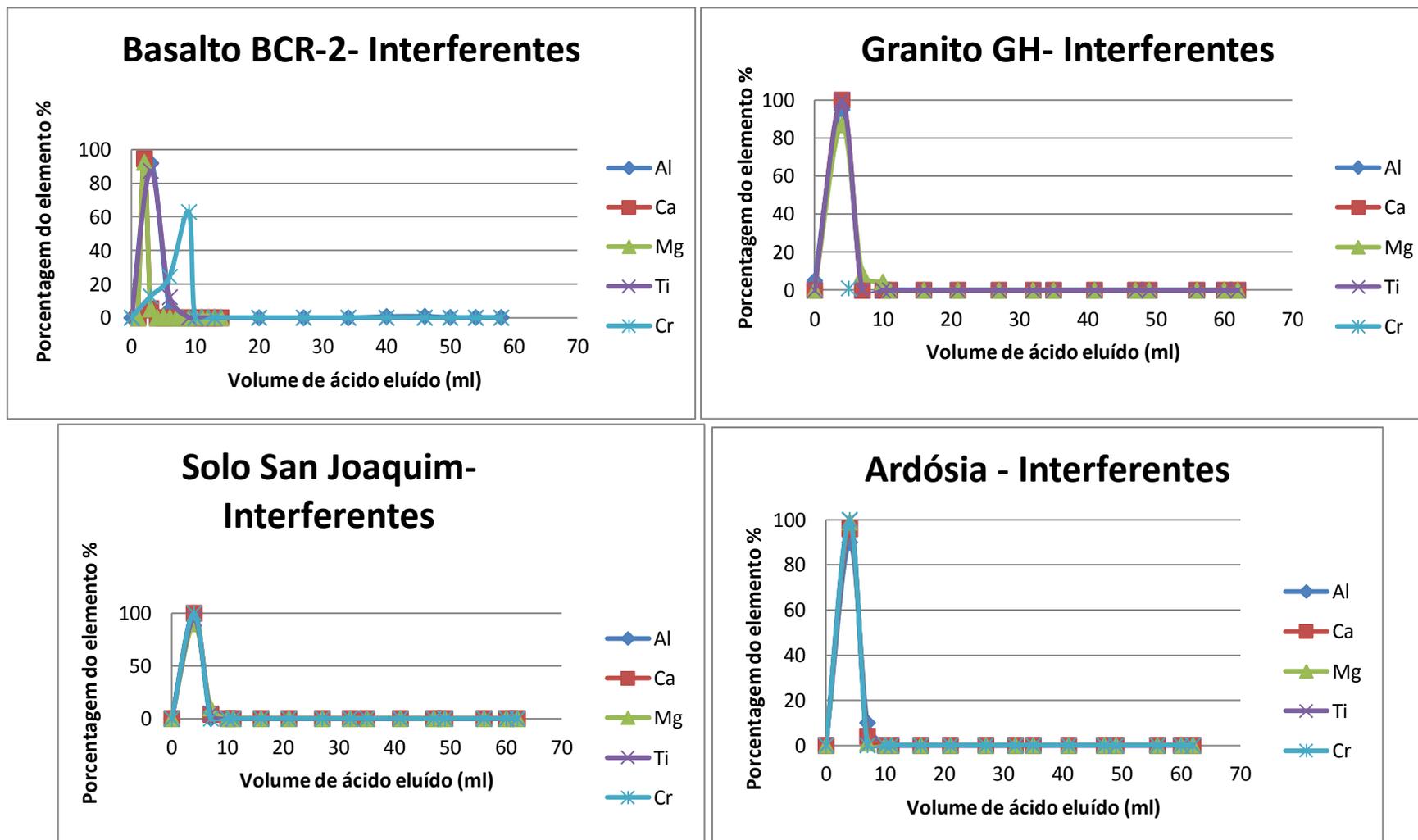


Fig. 48. Análise de Interferentes

As frações de Cu e Zn obtidas após a separação cromatográfica analisadas mostraram valores Ti baixos para amostras de sedimentos em comparação às amostras de referência e a ardósia. Em comparação entre as frações de Cu e Zn, as últimas mostraram valores mais baixo de Ti, confirmando a expectativa de melhor separação dos interferentes em relação ao Cu. Apesar dos valores de amostras de referência para o BCR-2 chegar 0,7, este valor ocasiona erros menores que os erros analíticos. Diversos trabalhos apontam que em uma proporção 1:1 de Ti e Cu, ocasiona o erro de 0.1 per mil no valor de delta. Como os valores encontrados aqui estão abaixo, em geral em torno de 0,4, preferiu-se evitar uma segunda passagem na coluna, pois uma recuperação abaixo de 95% poderia gerar um erro maior do que o efeito de matriz do Ti. Além do mais, MC-ICP-MS pode trabalhar em altas resoluções ($M/\Delta M = 10.000$), que são capazes de diferenciar as massas dos íons de Cu e Zn dos óxidos-Hidróxidos de Ti.

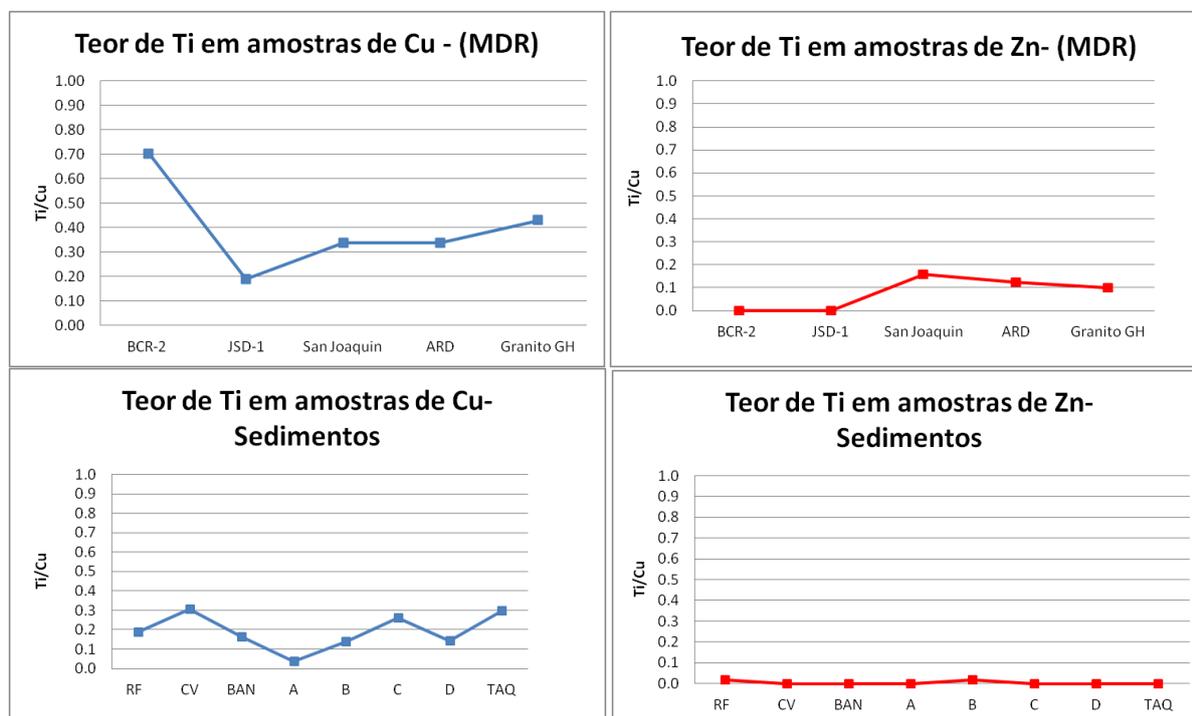


Fig. 49. Teor de Ti nas frações de Cu e Zn após separação cromatográfica

5.6 RESULTADOS DA TAXA DE RECUPERAÇÃO

Os resultados da taxa de recuperação das amostras de referência se encontram na tabela 15:

Tabela 15: Taxa de recuperação das amostras de referência

	Cu- Experimental	Cu- teórico	Rendimento (%)	Zn- Experimental	Zn- Teórico	Rendimento (%)
Bcr-2	19.5	19±2	102	128.3	127.0	101
JSD-1	28.7	29±5	99	106.7	100.6	106
San Joaquin	38.12	36±0.7	105	110.6	106.0	104

Os resultados das amostras de referência dentro do erro analítico mostram rendimentos próximos de 100% para Cu e Zn nas três amostras BCR-2 e JSD-1 e SJ refletindo a boa qualidade da separação cromatográfica.

Em relação às amostras de sedimento, para grande maioria das amostras os resultados obtidos após a separação cromatográfica por ICP-MS concordam com as análises elementares do ICP-AES. Em média os valores diferiram em 6 ppm, próximos dos resultados de Li (2012) que fez uma abordagem semelhante: comparou valores obtidos por fluorescência de raio-X e ICP-MS após separação cromatográfica das amostras. Valores discrepantes tanto para Cu como para Zn foram encontrados para a amostra B, talvez associado a um erro de diluição da amostra, já que tanto para Cu como para Zn os resultados foram inferiores.

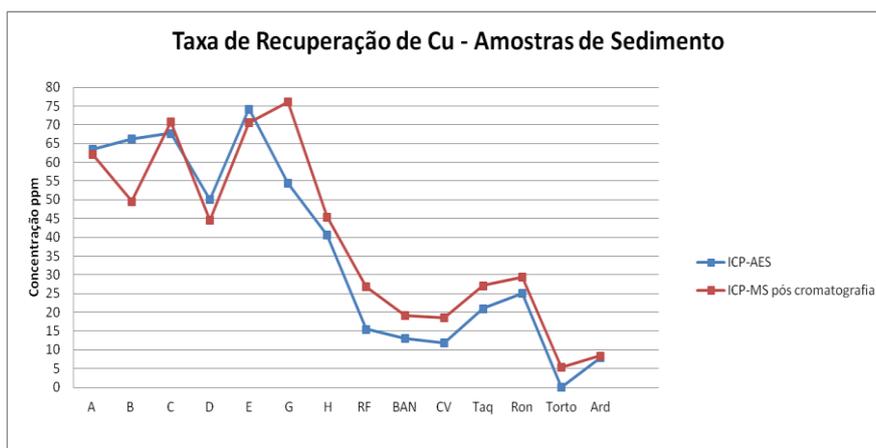


Fig. 50. Taxa de recuperação de Cu em amostras de sedimento

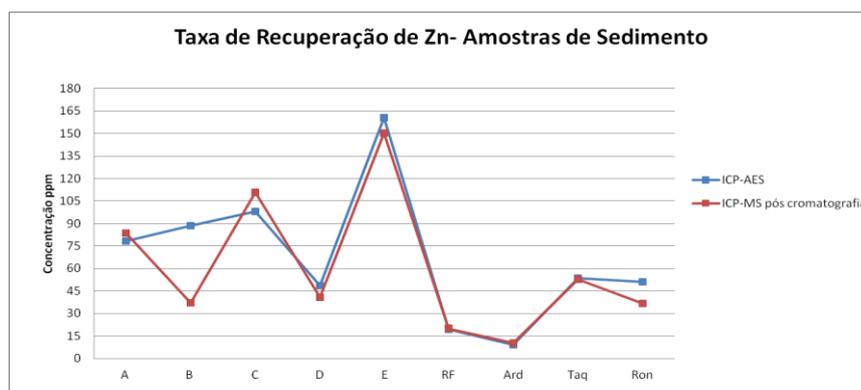


Fig. 51. Taxa de recuperação de Zn em amostras de sedimento

5.7 REPRODUTIBILIDADE DA COLUNA

As amostras preparadas em duplicata, com digestão e colunas separadas, tiveram suas frações de Cu e Zn analisadas em ICP-MS-Quadrupolo*. Observou-se uma ótima reprodutibilidade do método de separação do Cu e Zn (tabela 16):

Tabela 16: Resultados da Reprodutibilidade da Coluna

Amostras	Cu ppb	Amostras	Zn ppb
JSD-1(A)	49.6	JSD-1(A)	87.6
JSD-1(B)	51.8	JSD-1(B)	91.6
Ardósia(A)	24.5	Ardósia (A)	30.7
Ardósia(B)	27.2	Ardósia(B)	28.9
GRANITO GH (A)	31.2	GRANITO GH (A)	54.9
GRANITO GH (B)	32.1	GRANITO GH (B)	43.2

*Antes das análises, as amostras foram diluídas 10x.

Para as frações de Cu a média do desvio padrão relativo foi de 4% e para Zn 8%.

5.8 LIMITE DE CARGA E SATURAÇÃO DA COLUNA

Levando em conta os resultados de Chapman *et al.*(2006), calculou-se a quantidade de Fe carregada na coluna para verificar que possíveis quantidades extrapolassem os 20% da capacidade de saturação da coluna (22,4 mg).

Os dados da tabela 17 mostram que para as amostras utilizadas neste trabalho, a quantidade de Fe inserida na coluna não ultrapassa 12% do valor limite de 22,4 mg e portanto, não há risco de perda de Zn pela presença de Fe. Os dados foram calculados com os resultados de óxidos convertidos em Fe.

O limite de carga adotado na coluna para esta metodologia seguiu a recomendação de Chapman *et al.*(2006). Logo, a quantidade de Fe e a quantidade Cu e Zn, devem ser mensurados previamente à coluna, para evitar quantidades de amostra que ultrapassem o valor-limite de Fe.

Tabela 17: Massa de Fe carregada na coluna

Amostra	Fe (mg)	Amostra	Fe (mg)
A	1.71	Torto	0.77
B	0.85	Bananal	2.55
C	1.51	Riacho Fundo	1.59
D	1.28	Cabeça de Veado	1.12
E	0.90	Taquara	0.87
G	0.99	Roncador	0.59
H	0.87	Ardósia	3.67

5.9 PROTOCOLO DE SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DO Cu E Zn

Depois de todos os testes utilizando diferentes matrizes e diferentes parâmetros como volumes de resina, concentrações de eluentes, quantidades de amostra, definiu-se o melhor protocolo para os propósitos deste trabalho (Tabela 18).

As diferentes matrizes aqui utilizadas indicam que o protocolo pode ser aplicado para diversas finalidades. Além do mais, matrizes complexas como amostras de basalto foram exaustivamente testadas, obtendo bons resultados, o que indica que amostras mais simples como minérios de Cu ou Zn com certeza poderão ser utilizados.

Tabela 18: Protocolo de Separação Cromatográfica do Cu e Zn

Eluente	ml	Etapa da eluição
6 N HCl + 0,001% H ₂ O ₂	10	Condicionamento da Coluna
6 N HCl + 0,001% H ₂ O ₂	1	Carregamento da Amostra
6 N HCl + 0,001% H ₂ O ₂	10	Eluição da Matriz
6 N HCl + 0,001% H ₂ O ₂	22	Eluição do Cobre
2N HCl + 0,001% H ₂ O ₂	15	Eluição do Ferro
0.5 N HNO ₃ + 0,001% H ₂ O ₂	12	Eluição do Zinco

Limpeza de Coluna: antes da etapa de condicionamento, a coluna é limpa com 3 ml de H₂O alternada com 6 ml de HNO₃. Repete-se o procedimento 3 x. Ao final da cromatografia, repete-se o mesmo procedimento e a coluna é armazenada em tubo de centrífuga com água.

5.10 VALORES DOS BRANCOS

A análise isotópica de Cu e Zn exige baixos brancos para obtenção de dados acurados. Para maior controle de possíveis contaminações, foram feitos dois brancos: um referente a digestão de amostra e outro referente ao eluente após passar pelo procedimento de coluna. Neste último, foi realizado os mesmos procedimentos para a separação cromatográfica de uma amostra: (Limpeza da coluna, condicionamento, eluentes correspondentes a cada etapa). O branco total foi considerado a soma dos brancos da coluna + digestão. (Tabela 19)

Tabela 19: Valores de Branco

Elemento	Coluna	Digestão	Branco Total
Cu	5 ng	4,24 ng	9,24 ng
Zn	15 ng	10,64 ng	25,64 ng

Os valores também foram comparados com outros trabalhos publicados:

Tabela 20: Comparação entre valores de Branco da literatura

Elemento	Branco Total	Maréchal <i>et al.</i> (1999)	Bigalke <i>et al.</i> (2010)	Chapman <i>et al.</i> (2006)	Petit <i>et al.</i> (2008)
Cu	9,24 ng	10 ng	0,5%	28±4	3.5 ng (0,1%)
Zn	25,64 ng	50 ng	0,7%	35±8	15 (0,1%)

Como possibilidade de usar água oxigenada no procedimento de digestão, também foi realizado um teste de comparação entre os brancos de digestão do processo calcinado e não calcinado. As médias se encontram na tabela abaixo:

Tabela 21: Comparação entre Branco- Método Calcinação e Branco- método H₂O₂

Elemento	Branco Calcinado	Branco H ₂ O ₂
Cu	3,5 ng	4,98 ng
Zn	8,23 ng	12,21 ng

Os valores da digestão com água oxigenada apresentaram valores levemente superiores. Os brancos não foram deteriorados de forma significativa apesar de quantidades acima de dez mililitros utilizada.

5.11 CONFIGURAÇÃO DOS COLETORES E PARÂMETROS INSTRUMENTAIS

Inicialmente, buscou-se comparar a utilização de Ni e Zn como padrões externos para Cu. Porém, apesar de inúmeras tentativas, não foi possível configurar Neptune de forma que permitisse um isótopo adicional de Ni. De qualquer forma optou-se por utilizar a solução composta pelos três padrões (Zn JT BAKER + Cu NIST SEM 976 + Ni NIST 986) para verificar se caso haja a possibilidade no futuro de utilizar Ni juntamente com Zn, a correção de ⁶⁴Zn devido a interferência de ⁶⁴Ni, não acarretaria prejuízos nas razões isotópicas de Zn.

Os parâmetros de *Tune* utilizados durante as sessões de análise se encontram abaixo, bem como a configuração utilizada para os coletores.

Tabela 22 - Parâmetros Operacionais MC-ICP-MS-Neptune

Argônio para Refrigeração	15,0 L. min⁻¹
Argônio auxiliar	0,70 L. min⁻¹
Nebulizador	0.97 L. min⁻¹
Extraction	-1864,0
Foco	-660,0 (V)
x-Defl	-6,27 (V)
y- Defl	-5,27 (V)
Shape	192,0 (V)
Cones de Ni Baixa Resolução	

Tabela 23 - CONFIGURAÇÃO DE COLETORES DE FARADAY

L4	L2	L1	C	H1	H2	H3
62 Ni	63 Cu	64 Zn/Ni	65 Cu	66 Zn	67 Zn	68 Zn
0.2 V	3,0 V	1,9 V	1,42 V	1,1 V	1,63 V	0,76 V

5.12 MONITORAMENTO DO VIÉS DE MASSA INSTRUMENTAL

Em cada sessão de análise, o viés de massa foi monitorado pela variação dos padrões analisados em sequência ou entre as amostras.

O MC-ICP-MS- Neptune do Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília apresentou alta estabilidade no decorrer das sessões de análises, que duraram entre 8 a 17 horas. Em geral, a deriva do viés de massa foi menor que $< 0,5 \%$ para Cu e $< 1 \%$ para Zn dentro de uma sessão de análise.

Nas figuras 52 e 53, encontra-se comparações entre as variações do viés de massa de uma sessão de análise (ambas em torno de 8 horas de duração, 17 leituras de padrão) realizadas no mesmo instrumento (NEPTUNE) no *Laboratoire de Sciences de la Terre-École Supérieure de Lyon* e o Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília.

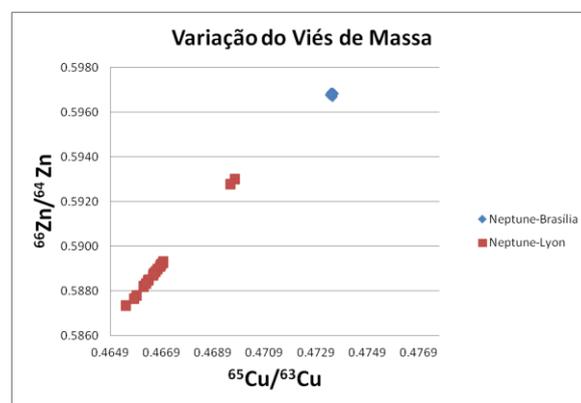


Fig.52. Variação do viés de massa $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn} \times ^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$

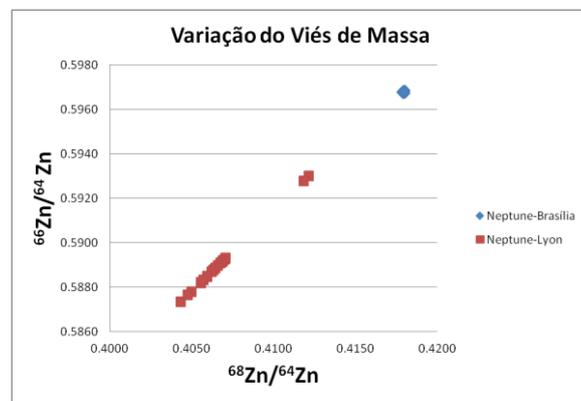
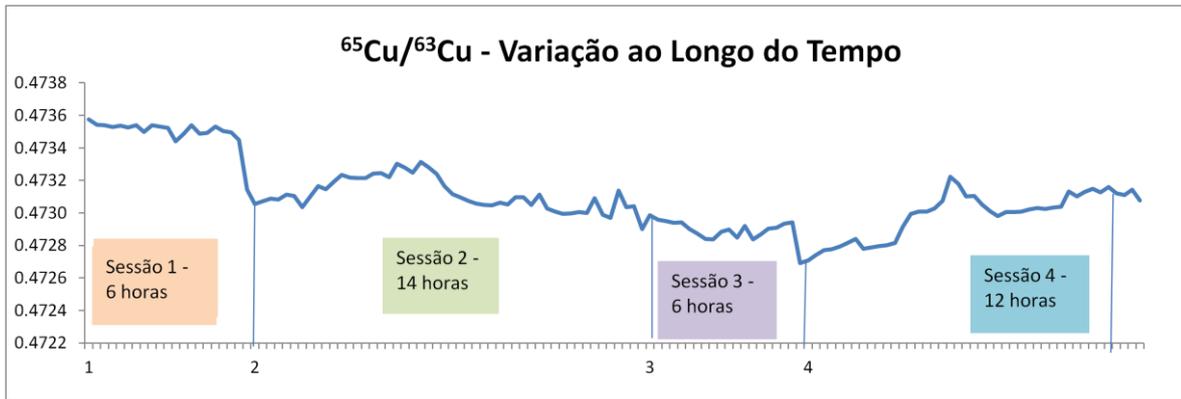
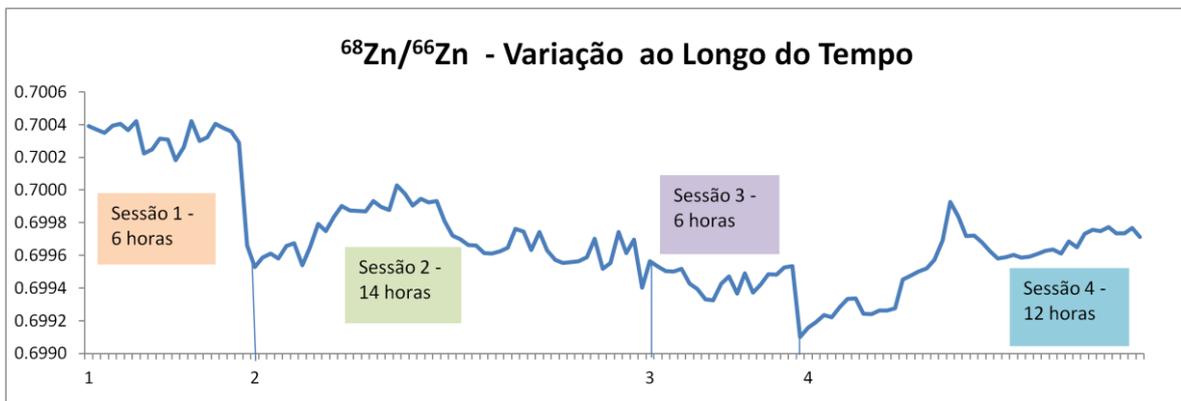
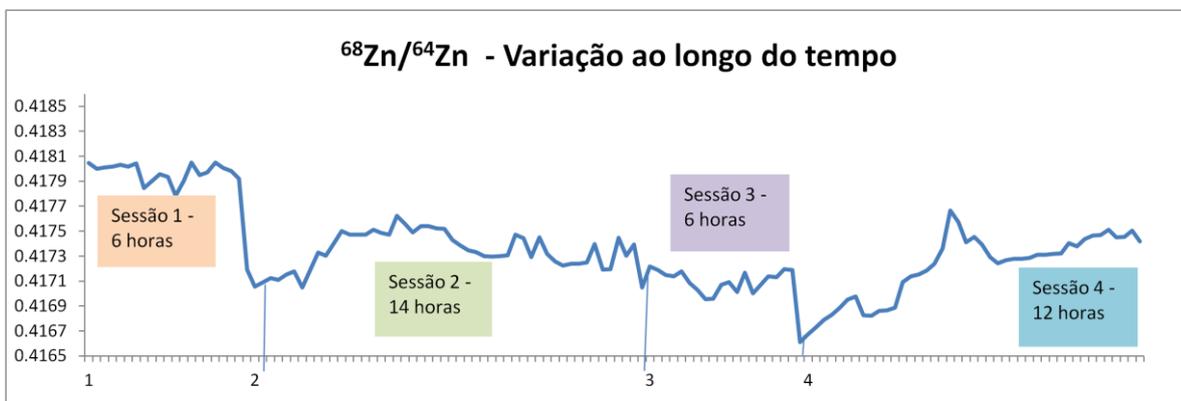
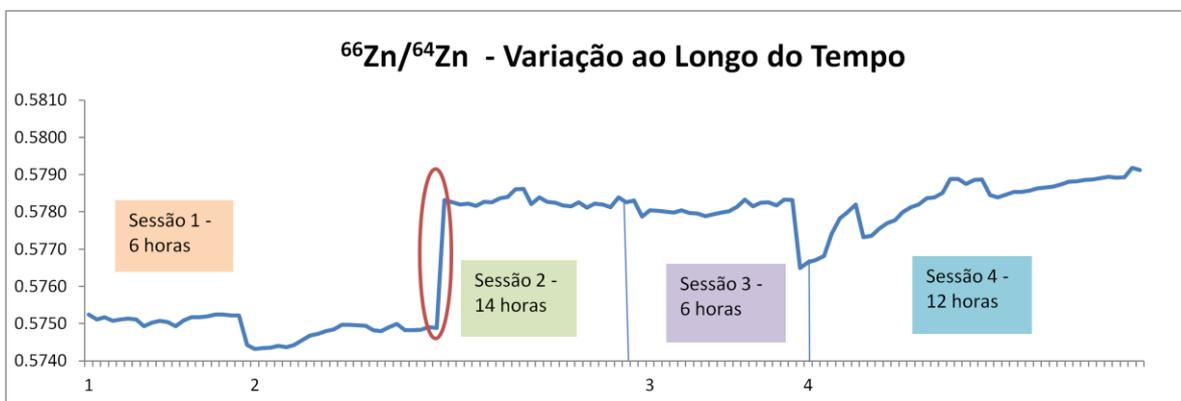


Fig.53. Variação do viés de massa $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn} \times ^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$

Percebe-se que o Neptune-Brasília apresentou uma estabilidade muito maior do que o Neptune-Lyon para sessões analíticas de mesma duração, 8 horas aproximadamente.

Abaixo, nas figuras 54 à 58, estão as variações das razões $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$, $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ e $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ no decorrer do tempo, em relação às 4 sessões de análises realizadas durante o trabalho:

Fig.54. Variação da razão $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ao longo do TempoFig.55. Variação da razão $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ ao longo do tempo.Fig. 56 Variação da razão $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ao longo do tempoFig. 57 Variação da razão $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ao longo do tempo

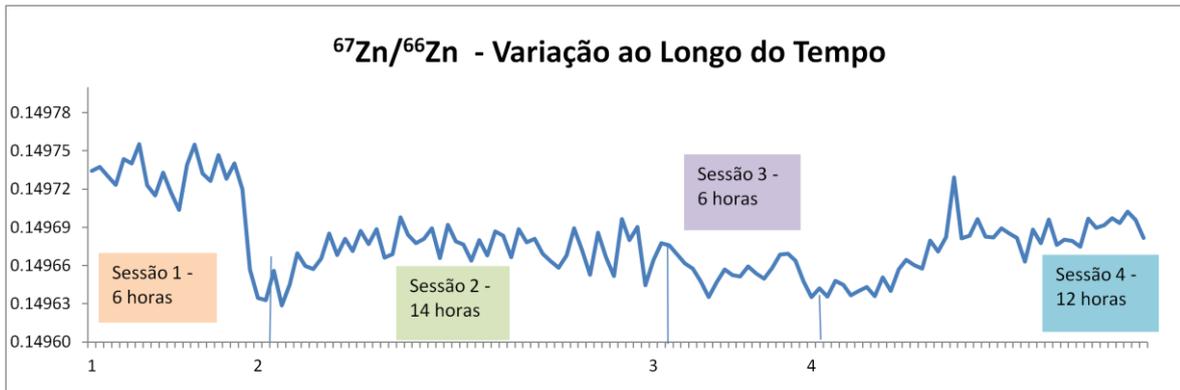


Fig. 58 Variação da razão $^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ ao longo do tempo

De forma geral, as estabilidades foram altas, destacando-se apenas a variação no $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ durante a sessão de análise 2 (círculo vermelho, figura 57), onde houve um pico repetino ao iniciar a segunda rodada de leitura das amostras. Apesar da variação brusca repetina, o equipamento se comportou de forma estável daí em diante. Como a variação entre as leituras, não houve prejuízo nas leituras.

5.13 VERIFICAÇÃO DOS FATORES DE FRACIONAMENTO- f_{Cu} e f_{Zn}

Os resultados anteriores mostram que Neptune- Geocrono-UnB apresentou boa estabilidade e portanto, a correção por Sample-Standard-Bracketing (SSB) se mostra um método aplicável para correção tanto do Cu como do Zn.

No entanto, visando melhorar a precisão do método SSB acoplado a correção por normalização externa, plotou-se gráficos $\ln x \ln$, para verificar as correlações entre o fracionamento de Cu e Zn. Em caso de boas correlações, a normalização externa torna-se aplicável.

Sessão de Análise 1

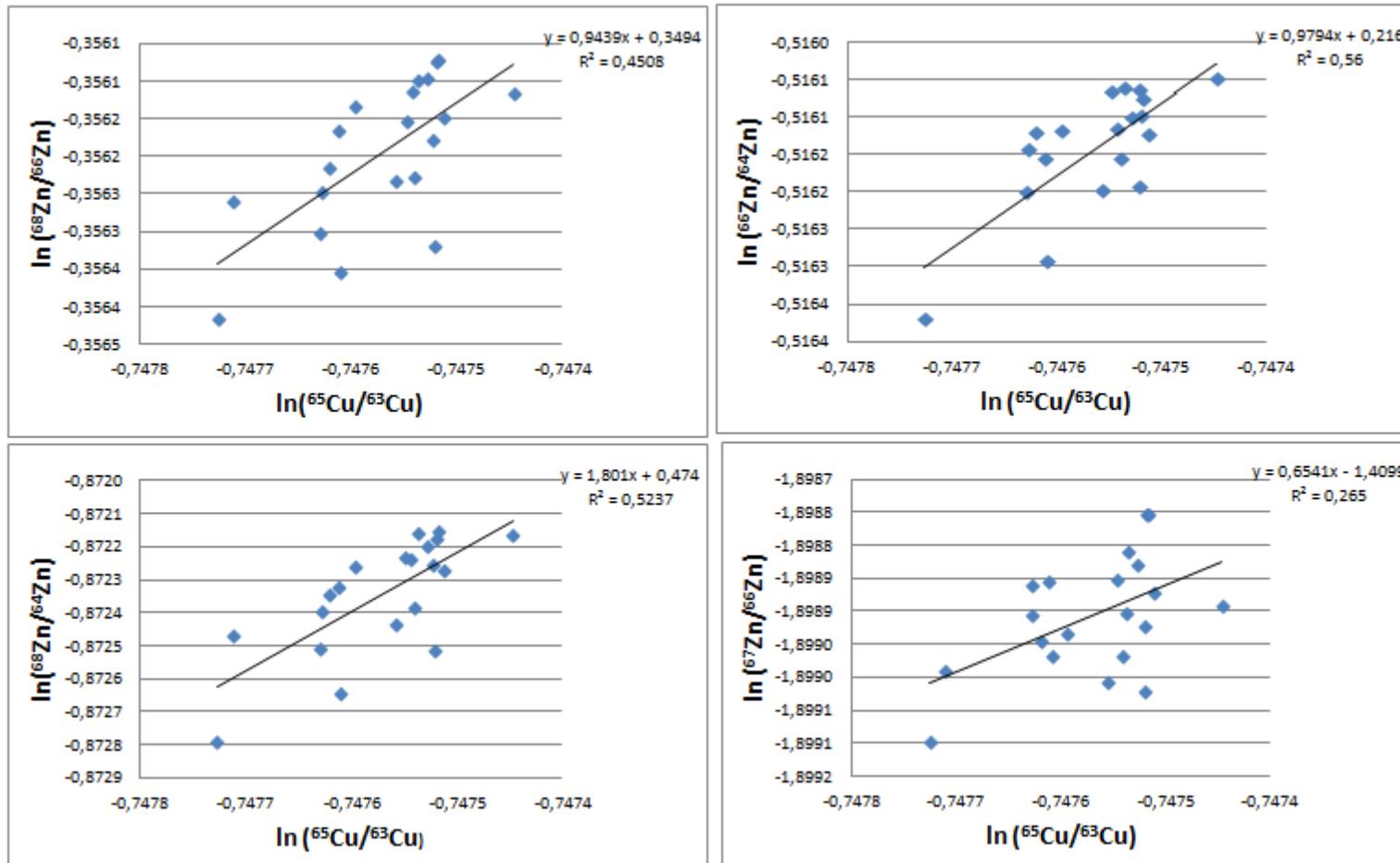


Fig. 59 Sessão de análise 1

.Gráficos $\ln \times \ln$ obtidos entre a razão $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ e as razões $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$, $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ e $^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ na sessão de análise 1. Observou-se nesta sessão de análise baixa correlação para todos os pares de razões utilizadas, consequência da baixa variação do viés de massa.

Sessão de Análise 2

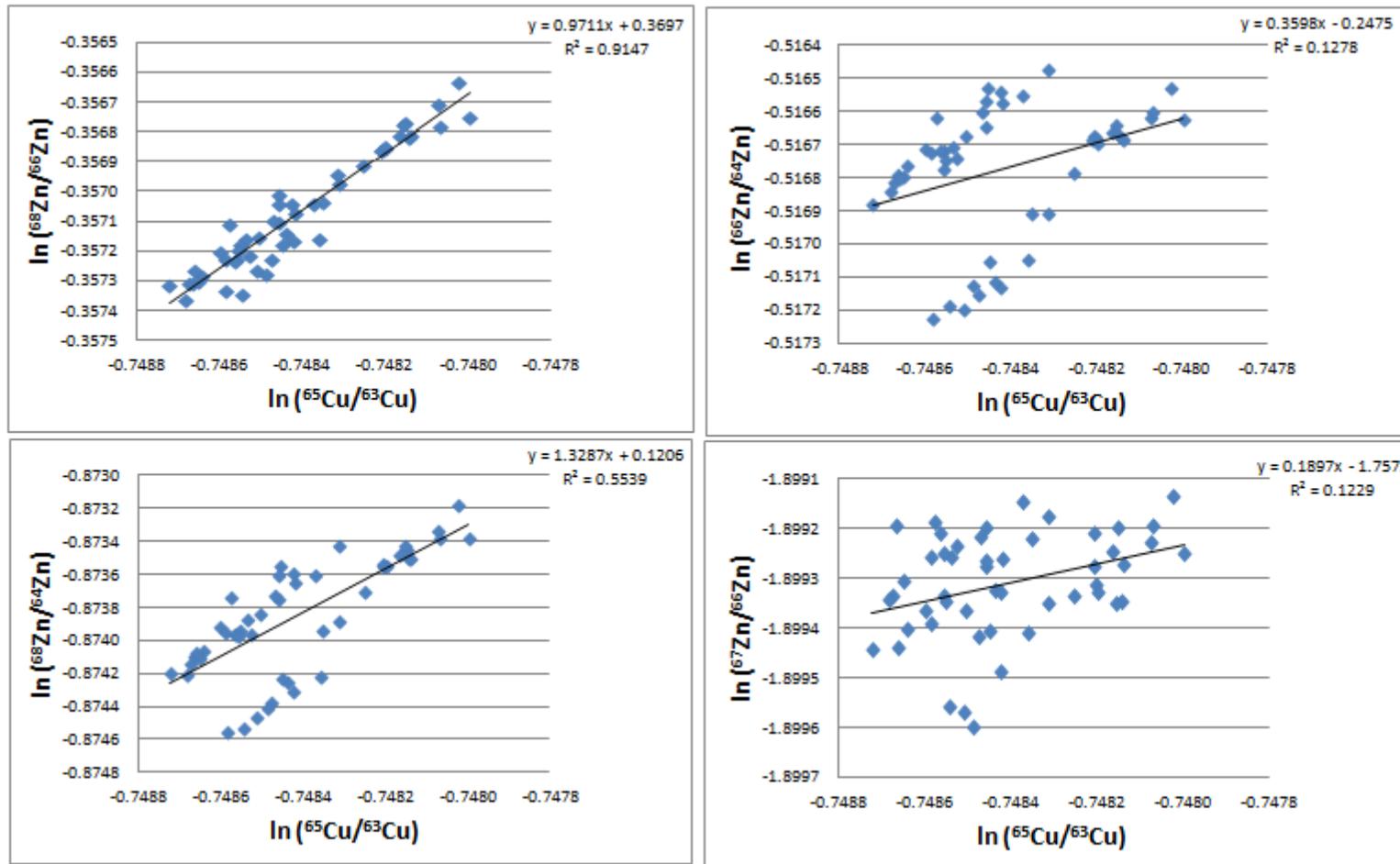


Fig. 60 Sessão de Análise 2

.Gráficos $\ln \times \ln$ obtidos entre a razão $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ e as razões $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$, $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ e $^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ na sessão de análise 2. Observou-se nesta sessão uma variação brusca no viés de massa das razões $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ e $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$, conforme observado na figu X. Desta forma, analisou-se as correlações separadamente, antes e depois desta variação (Fig 61).

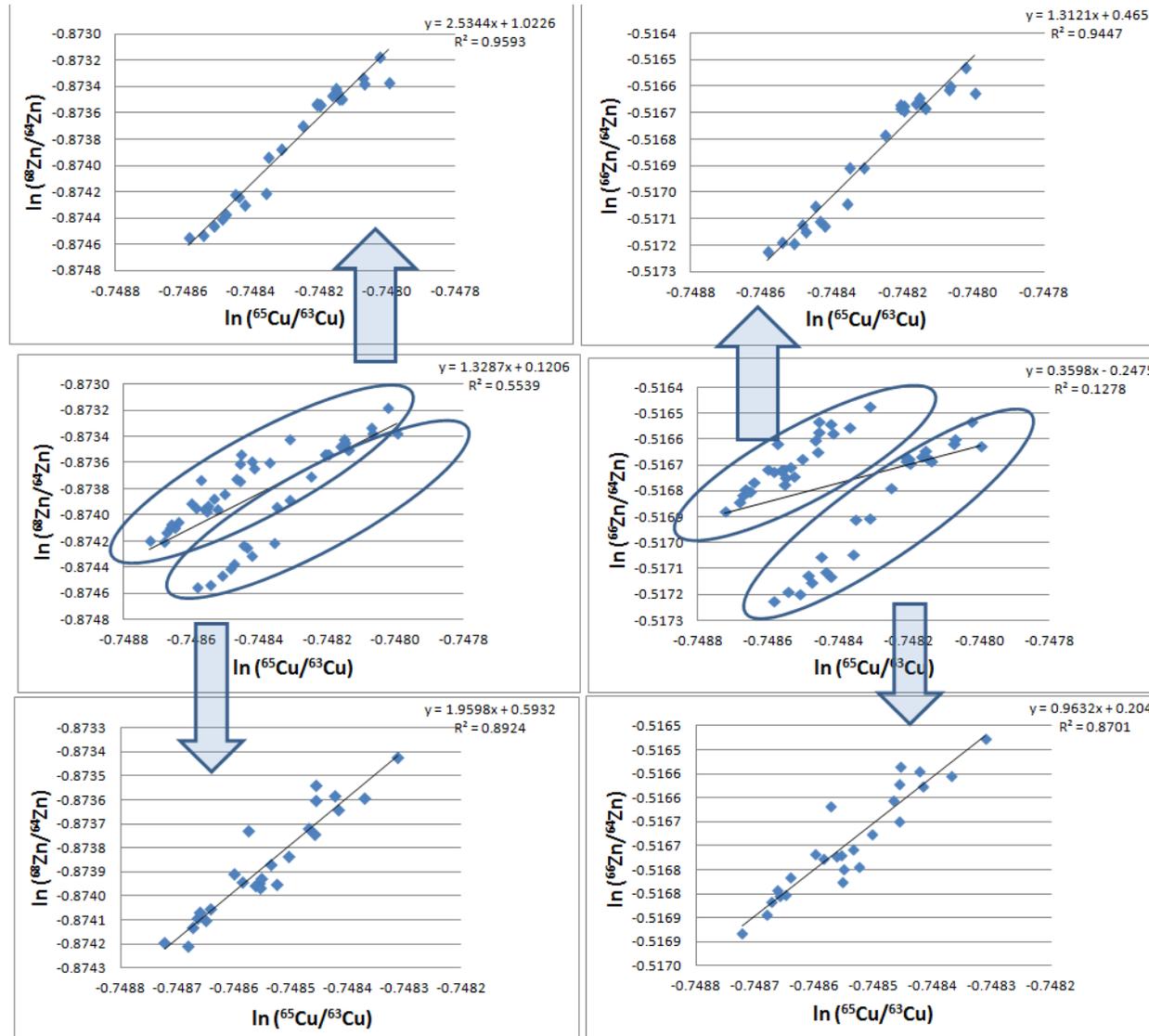


Fig. 61 Sessão de Análise 2 antes e depois do forte *drift* ocorrido entre a primeira e segunda rodada de leitura das amotras

Gráficos $\ln \times \ln$ obtidos entre a razão $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ e as razões, $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ e $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ na sessão de análise 2. Separou-se a análise em duas partes para estes pares de isótopos em antes e depois da forte variação do viés de massa.

Sessão de Análise 3

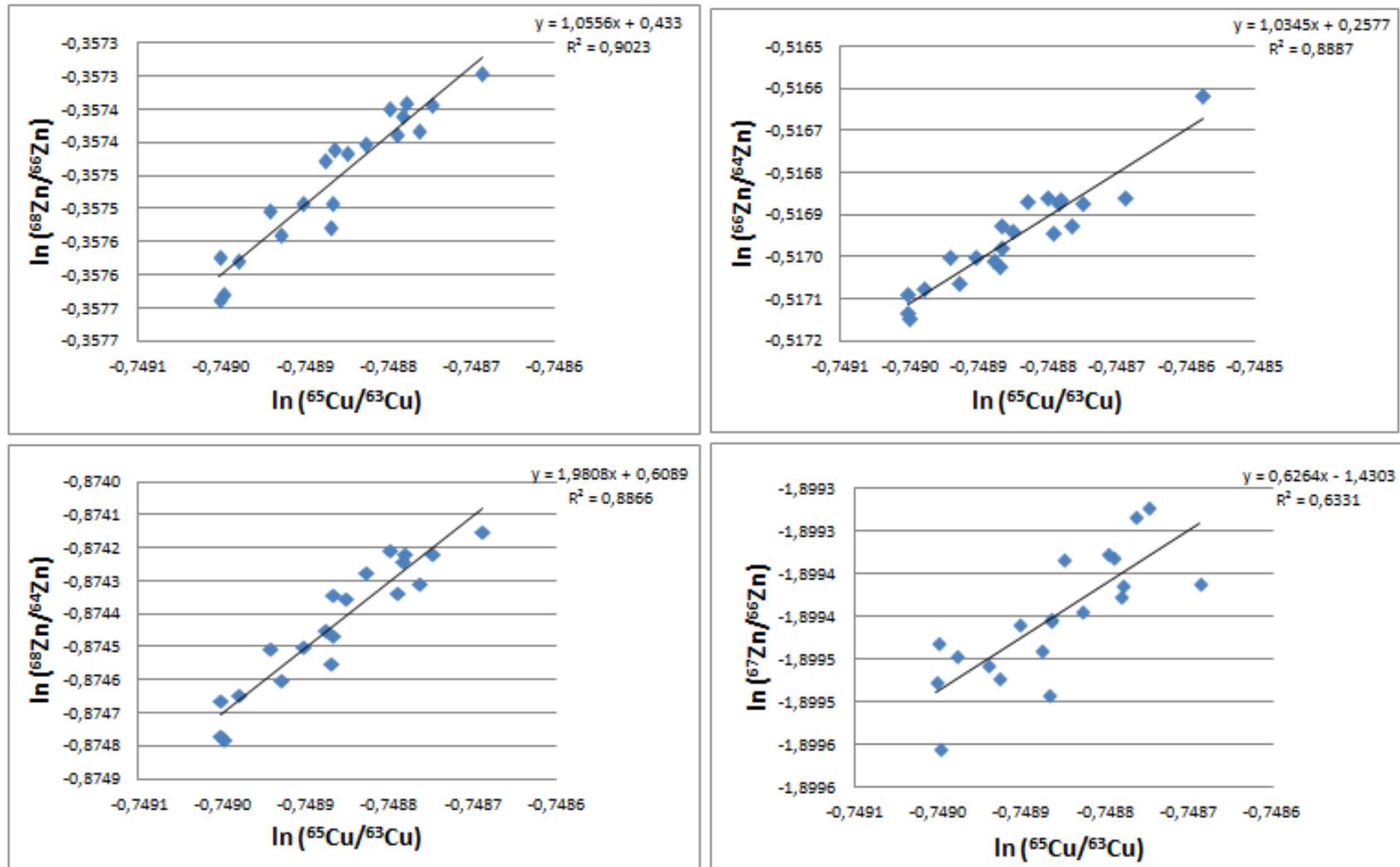


Fig. 62 Sessão de análise 3

Gráficos $\ln \times \ln$ obtidos entre a razão $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ e as razões $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$, $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ e $^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ na sessão de análise 3. Observou-se nesta sessão de análise que as retas tiveram inclinações próximas do valor teórico, no entanto, as correlações não foram tão boas.

Sessão de Análise 4

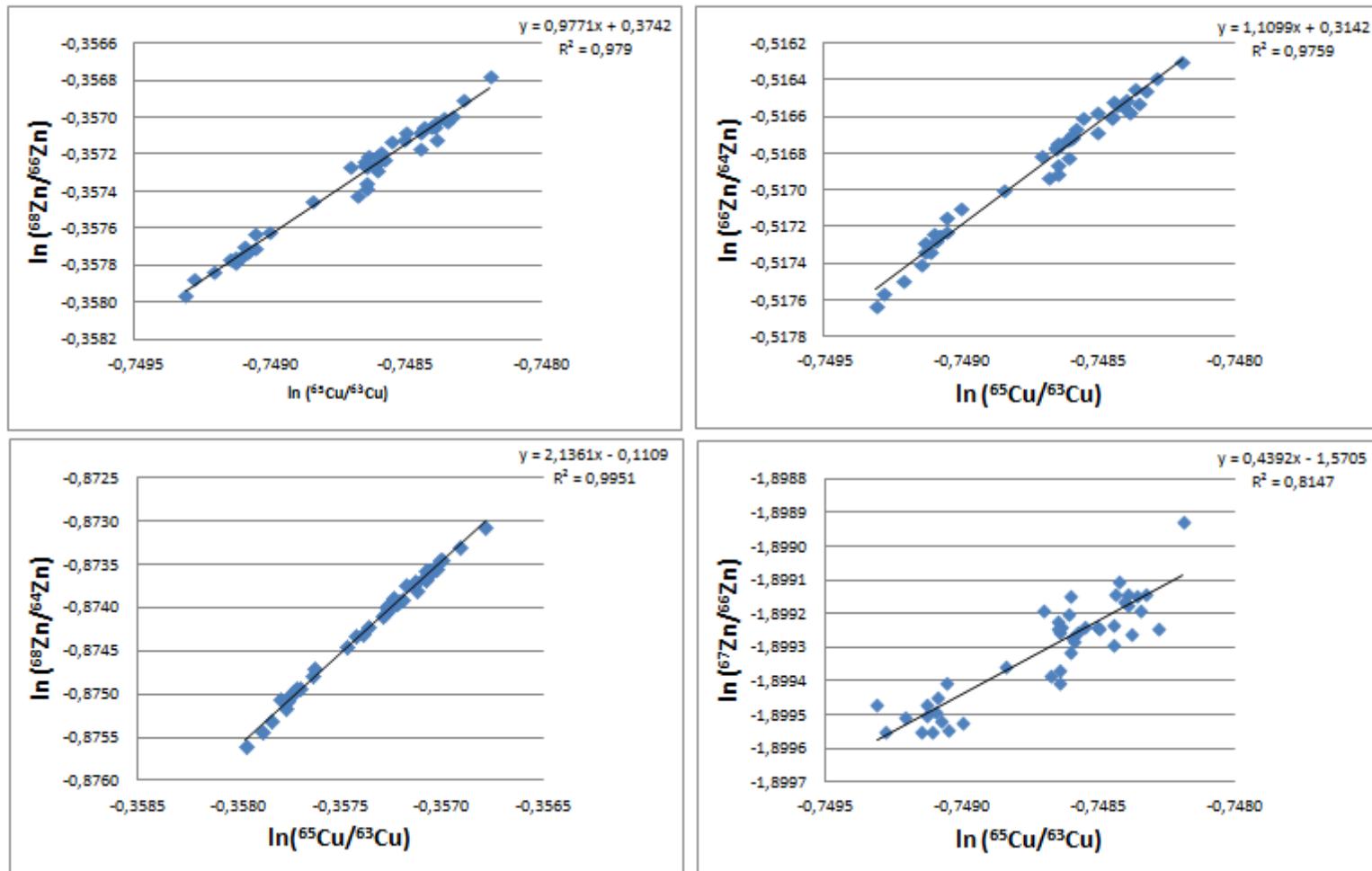


Fig. 63 Sessão de análise 4

Gráficos $\ln \times \ln$ obtidos entre a razão $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ e as razões $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$, $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ e $^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ na sessão de análise 4. Observou-se nesta sessão de análise que as retas tiveram inclinações próximas do valor teórico e razões de Cu e Zn mantiveram boas correlações, com exceção da razão $^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$.

RESUMO DAS 4 SESSÕES DE ANÁLISES

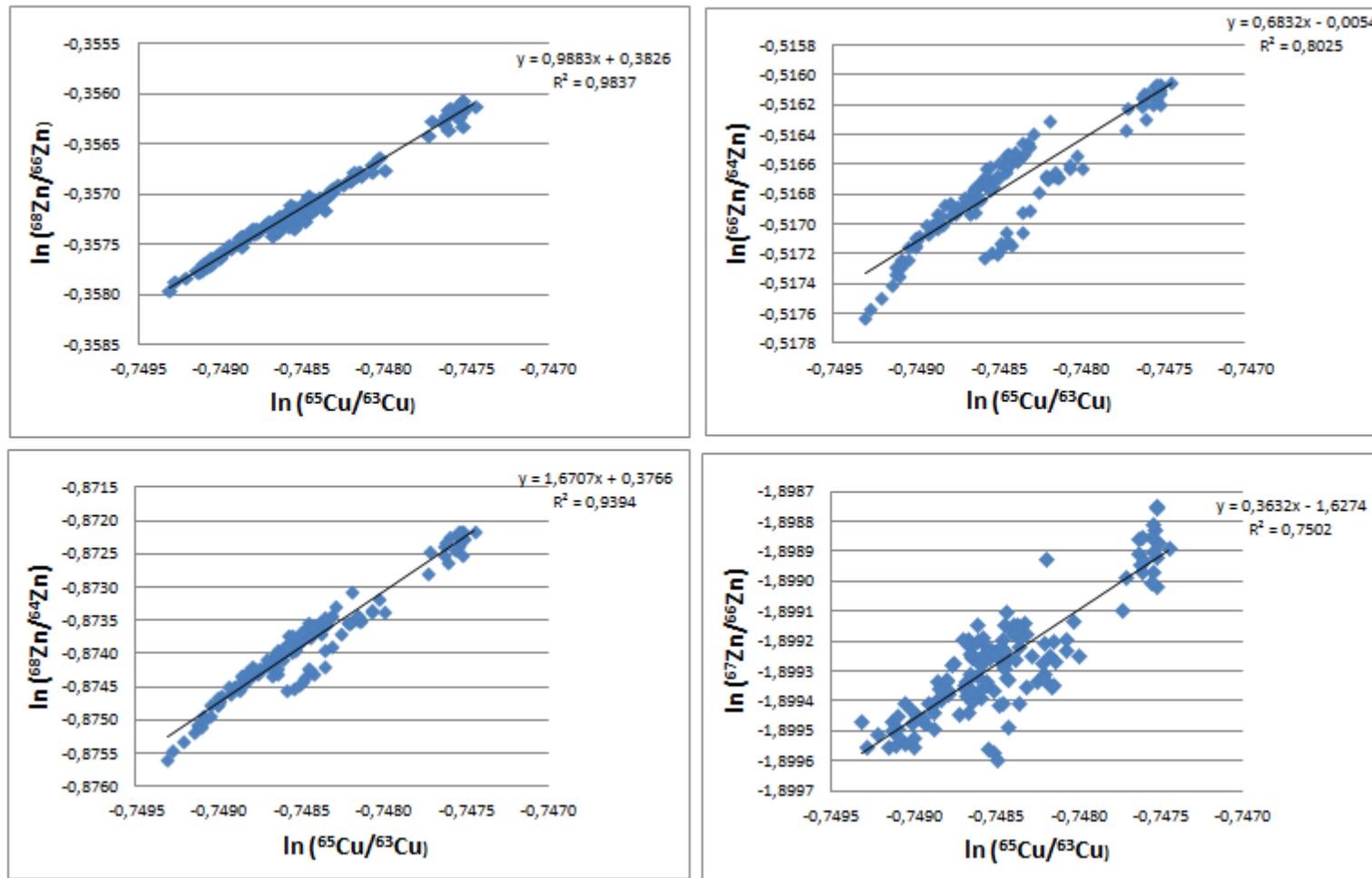


Fig. 64 Resumo das 4 sessões de análises

Gráficos $\ln \times \ln$ obtidos entre a razão $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ e as razões $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$, $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ e $^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ para todas as leituras realizadas sobre a solução padrão de Zn JT BAKER + Cu NIST 976 durante as 4 sessões de análises realizadas neste trabalho (total de 134 leituras).

Para melhor avaliar os resultados, estes foram resumidos na tabela 24:

Tabela 24: Resumo das análises dos padrões

	$\ln(^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}) \times \ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})$		$\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}) \times \ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})$		$\ln(^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}) \times \ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})$		$\ln(^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}) \times \ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})$	
Coefficiente angular Teórico	1,0		1,0		2,0		0,5	
Sessão de análise	Experimental	R ²						
1	0,94	0,45	0,98	0,56	1,8	0,52	0,65	0,26
2-	0,97	0,91	1,32	0,94	2,5	0,95	0,19	0,12
2-	-	-	0,96	0,87	1,95	0,89	-	-
3	1,05	0,90	1,03	0,88	1,98	0,88	0,62	0,63
4	0,97	0,98	1,10	0,98	2,13	0,99	0,44	0,81

Observa-se na tabela 24 que a alta estabilidade do equipamento provavelmente influenciou a diminuição da boa correlação das retas na sessão de análise 1. A sessão de análise 4, ao contrário, apresentou as melhores correlações, provavelmente associada ao maior *drift* em relações as sessões anteriores. Os resultados mostram que em geral as três razões isotópicas de razões $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ e $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ apresentaram valores concordantes com a inclinação teórica (indicando que $f_{\text{Cu}} = f_{\text{Zn}}$) e boas correlações com a razão $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$, ao contrário das razões isotópica $^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$.

Logo, as três primeiras abrem a possibilidade de corrigir o fracionamento do Cu e vice-versa.

A normalização externa pelo método M-SSB assume que $f_{\text{Cu}} = f_{\text{Zn}}$, portanto, os resultados obtidos indicam que este método pode ser utilizado, além do método SCBC que não requer $f_{\text{Cu}} = f_{\text{Zn}}$.

Desta forma, compararam-se os resultados obtidos pelos três métodos para os padrões para verificar qual método fornece valores mais precisos. Os resultados se encontram na seção seguinte, 5.14.

A correção SCBC não foi realizada pra Cu, pois o padrão utilizado de Zn possui um valor reportado como verdadeiro na literatura. Portanto, testou-se apenas a técnica SSB e M-SSB.

5.14 CORREÇÃO DO VIÉS DE MASSA

Em cada sessão analítica, padrões foram lidos em sequência e os valores de delta foram calculados utilizando três métodos de correção: SSB, SCBC e M-SSB. Como o delta, aqui está sendo calculado em referência ao próprio padrão, seus valores se aproximam de zero. Portanto, valores próximos de zero apontam boa acurácia do método. A precisão (2σ) foi calculada para cada sessão de análise e uma média das precisões ao final de todas as análises foram calculadas para cada método e para cada razão isotópica. Das 4 sessões de análise, duas foram mais longas (sessão 2 e 4). Estas sessões tiveram duas sequências de padrões analisadas, uma no início da sessão e outra próxima do final e portanto, são indicadas na tabelas como a (padrões início) e b(padrões final) respectivamente.

Abaixo, na tabela 25, encontram-se os resultados referentes à Zn.

Tabela 25: Comparação entre os resultados de delta obtidos por três métodos de correção SSB, SCBC, M-SSB aplicados nos padrões

MÉDIA	$\delta^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ SSB	$\delta^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ SCBC	$\delta^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ M-SSB	$\delta^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ SSB	$\delta^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ SCBC	$\delta^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ M-SSB	$\delta^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ SSB	$\delta^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ SCBC	$\delta^{67}\text{Zn}/^{67}\text{Zn}$ M-SSB
1	-0.01	-0.02	0.00	-0.02	-0.04	-0.01	-0.01	-0.03	0.00
2-a	-0.02	-0.04	0.00	-0.03	-0.06	-0.01	-0.03	-0.07	-0.01
2-b	-0.01	-0.02	0.00	-0.01	-0.03	0.00	-0.02	-0.04	-0.01
3	0.04	0.06	0.01	0.04	0.10	0.02	0.02	0.07	-0.01
4-a	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4-b	-0.01	-0.02	0.00	-0.02	-0.03	-0.01	0.01	0.00	0.02
Média Final	0.00	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00

Os dados mostram que as três razões isotópicas apresentaram resultados próximos de zero pelos três métodos de correção, indicando boa concordância entre as correções.

Na tabela 26, são mostrados as precisões obtidas para cada sessão de análise e a média obtida ao final delas. Observa-se em geral que o método M-SSB apresentou melhores precisões para as razões $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ e $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ e o método SCBC as piores precisões para os três pares de isótopos. Outra observação é importante é verificar que a razão $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ apresentou erros muito grandes (precisões baixas), provavelmente devido ao erro adicional da correção da interferência do ^{64}Zn (a razão $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ não mostrados aqui, também apresentou erros da mesma magnitude).

Tabela 26: Comparação entre as precisões (2σ , $n=6$) obtidas por três métodos de Correção SSB, SCBC, M-SSB aplicado aos padrões

Precisão 2σ	$^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	$^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	$^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	$^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	$\delta^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	$^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	$^{67}\text{Zn}/^{67}\text{Zn}$	$^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	$^{67}\text{Zn}/^{67}\text{Zn}$
	SSB	SCBC	M-SSB	SSB	SCBC	M-SSB	SSB	SCBC	M-SSB
1	0.09	0.11	0.08	0.25	0.25	0.23	0.14	0.21	0.12
2-a	0.16	0.27	0.06	0.15	0.32	0.18	0.24	0.43	0.21
2-b	0.06	0.08	0.05	0.20	0.16	0.20	0.17	0.23	0.17
3	0.14	0.25	0.04	0.19	0.42	0.11	0.05	0.22	0.13
4-a	0.07	0.09	0.07	0.52	0.45	0.55	0.11	0.08	0.12
4-b	0.04	0.09	0.05	0.12	0.21	0.09	0.20	0.22	0.21
Média final	0.10	0.15	0.06	0.24	0.30	0.23	0.15	0.23	0.16

Tabela 26 b: Comparação entre os resultados de $\delta^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ obtidos por dois métodos de correção SSB, M-SSB aplicados nos padrões e a média das precisões das sessões analíticas

Média	SSB		M-SSB		Precisão 2σ	SSB		M-SSB	
	$\delta^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$	$\delta^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ - $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	$\delta^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ - $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	$\delta^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ - $2*^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$		$\delta^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ Cu	$\delta^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ - $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	$\delta^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ - $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$	$\delta^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ - $2*^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$
1	-0.01	0.00	0.01	0.01	1	0.04	0.08	0.23	0.45
2-a	-0.02	0.00	0.01	0.03	2-a	0.12	0.06	0.20	0.47
2-b	-0.01	0.00	0.00	-0.01	2-b	0.03	0.05	0.20	0.21
3.00	0.03	-0.01	-0.02	-0.01	3.00	0.12	0.04	0.11	0.21
4-a	0.00	0.00	0.00	0.00	4-a	0.05	0.07	0.55	1.12
4-b	-0.01	-0.01	-0.01	-0.03	4-b	0.06	0.05	0.51	0.51
Média	0.00	0.00	0.00	0.00	Média	0.07	0.06	0.30	0.49

Para Cu, a razão $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$ apresentou-se como a razão mais apropriada para sua correção, com precisão $2\sigma=0.07$

5.15 EFEITO DE MATRIZ SOBRE O DOPANTE

A aplicação da Normalização Externa exige que a constante de fracionamento de Cu e Zn sejam iguais tanto para padrões quanto para as amostras. Apesar de não existir uma maneira quantitativa de determinar esta relação para as amostras, aqui se optou por calcular o delta dos dopantes. Variações muito grandes indicariam um forte efeito matriz, que provavelmente torna a relação diferente do padrão. Variações menores indicam soluções mais limpas e mais suscetíveis a correção pela Normalização Externa.

Tabela 27: Valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ e $\delta^{68*}\text{Zn}$ para os dopantes da amostra

	$\delta^{65}\text{Cu}$ - dopante amostras de Zn	$\delta^{68*}\text{Zn}$ - dopante amostras de Cu
A Cu	0.05	0.36
B Cu	0.10	0.45
C Cu	0.10	0.54
D Cu	0.19	0.35
E Cu	0.11	1.86
G Cu	0.09	0.33
H Cu	0.04	18.13
BCR-2 Cu	0.08	15.84
A1	0.08	0.42
A21	0.11	0.48
A73	0.04	0.98
A104	0.06	0.98

Os resultados mostram que o efeito de matriz sobre *Cu -dopante* é pequeno, enquanto o efeito de matriz para *Zn -dopante* das amostras de Cu é muito maior, principalmente nas amostras H e BCR-2. Enquanto, o efeito matriz sobre Cu-dopante é próximo da precisão analítica, o efeito matriz sobre Zn-dopante é muito maior, provavelmente por causa da quantidade maior de elementos residuais da matriz nas amostras de Cu.

Em vista destes resultados, a Normalização Externa para Cu parece inviável, enquanto para Zn existem bons indícios de aplicabilidade. Desta maneira, aplicou-se apenas a correção por SSB, para as amostras de Cu, descartando a normalização externa. Para as amostras de Zn foram utilizado os três métodos de correção: SSB, SCSB, M-SSB.

5.16 CORREÇÃO DO VIÉS DE MASSA PARA AMOSTRAS DE Cu

Amostras de Cu tiveram seus $\delta^{65}\text{Cu}$ calculados por SSB, os resultados encontram-se na tabela 28:

Tabela 28: Valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ das amostras da Bacia do Lago Paranoá

Amostras	$\delta^{65}\text{Cu}$
A	-0.23
B	-0.18
C	0.15
D	-0.22
E	-0.24
G	0.02
H	-0.01
Torto	-0.19
Bananal	-0.32
Riacho Fundo	0.06
Cabeça-de-veado	-0.23
Taquara	-0.31
Roncador	-0.15
Ardósia	0.33
A1	0.05
A21	0.04
A73	-0.05
A104	-0.18
2σ*	0.09

*2 σ é a média dos erros (2 σ) das duplicatas de cada amostra.

5.17 MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Materiais de Referência ainda são escassos na literatura em relação às composições isotópicas de Cu e Zn. O material mais utilizado até aqui para comparar resultados interlaboratoriais foi o BCR-1, reportado em diversos trabalhos: Archer et Vance (2004), Cloquet *et al.* (2006), Viers *et al.* (2007) e Chapman *et al.*(2006).

Outros materiais de referências como minério de calamina BCR-030, nódulo magnésiano NOD-P-1 (USGS), minério Cu-Co SU-1 (CRMP) foram reportados por Chapman *et al.*(2006). Estes autores enfatizam a importância dos materiais de referência no controle de qualidade dos dados, como também a importância de incluir a mais ampla suíte de materiais possíveis. Neste sentido, materiais de referência disponíveis no laboratório de Geoquímica e de Geocronologia da Universidade de Brasília foram analisados no intuito de aplicá-los para controle analítico de futuros trabalhos e também para comparar com dados de outros laboratórios.

Dentre eles, o basalto BCR-2 já foi publicado por Bigalke *et al.*(2010a). O resultado obtido neste trabalho mostrou boa concordância com destes autores ($t < t_{\text{crítico}}$, 95% de confiança). Os três outros materiais analisados Solo San Joaquin (NIST), Sedimento de rio JSD-1 (Japão) e Granito GH (CNRS) não possuem valores na literatura, porém, suas assinaturas isotópicas podem ser comparadas com outros trabalhos que utilizaram matrizes semelhantes.

O valor obtido para o Granito GH se inclui na faixa de assinaturas isotópicas de granitos obtidos por Li *et al.*(2009) , -0.4 a 0.4 por mil, enquanto o sedimento JSD-1 apresentou composição de -0.12 por mil, ou seja, enriquecido no isótopo leve semelhantes ao material particulado analisado por Vance *et al.*(2008). e semelhante para a maioria das amostras do Lago Paranoá.

O solo San Joaquin NIST apresentou a composição isotópica de 0.14.

Tabela 29: Valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ obtidos para amostras de referência

Material de Referência	$\delta^{65}\text{Cu}$	Outros trabalhos
BasaltoBCR-2 (USGS)	0.29±0.09	0.22 ±0.06 Bigalke <i>et al.</i> (2010a)
Solo San Joaquin (NIST)	0.14±0.09	-
Sedimento de rio JSD-1 (Japão)	-0.12±0.09	-
GRANITO-GH (CNRS)	-0.31±0.09	-

As composições isotópicas de Zn não foram incluídas aqui, pois o padrão utilizado difere do padrão tradicionalmente utilizado na maioria dos trabalhos, JMC. A aquisição deste padrão deverá ser feita em breve, e os valores serão então reportados a este padrão.

5.18 CORREÇÃO DO VIÉS DE MASSA PARA AMOSTRAS DE Zn

Peel *et al.*(2007) realizaram análises isotópica de Zn para amostras de plantas e compararam os resultados obtidos por 4 métodos: SSB, M-SSB, SCBC e EEN. Os resultados deste autores demonstram uma boa concordância entre as médias obtidas por M-SSB, SCBC e EEN, porém, estas se diferenciam em 0.15 ‰ em média dos resultados corrigidos por SSB. Os resultados apontam que a forte variação do viés de massa ao longo das análises (> 2.6 ‰) deteriora a eficiência do método SSB.

Petit *et al.*(2008) compararam análises isotópicas de Zn de soluções padrões MERK E1219 corrigidas por SCBC, SSB e EEN em plasma seco e plasma úmido. Em plasma úmido, de forma semelhante a Peel *et al.*(2007), os resultados do SSB diferenciaram em 0.15 ‰ dos resultados obtidos por SCBC e EEN que tiveram resultados mais próximos.No entanto, utilizando plasma seco (com desolvatador) a maior estabilidade do equipamento forneceu resultados concordantes entre os três métodos.

Petit *et al.*(2008) afirma que SSB requer soluções livres de elementos residuais da matriz, para não alterar o fator de fracionamento dos analitos nas amostras dos padrões, além de alta estabilidade do equipamento.

De forma semelhante aos trabalhos dos autores acima, as três razões isotópicas de Zn, $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ e $^{67}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, tiveram seus respectivos valores de delta calculados três métodos de correção: SCBC, M-SSB e SSB.

Segundo Peel *et al.*(2007), a comparação entre métodos diferentes de correção para o viés de massa assegura a qualidade das análises isotópica, já que permite verificar o método mais confiável.

Para avaliar a diferença entre os métodos, utilizou-se aqui Análise de Variância (ANOVA). Os resultados da ANOVA encontram-se em anexo.

A ANOVA indicou que para a razão $^{68}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$, os três métodos de correção são equivalentes. Este é um indicio que esta razão é a mais apropriada no presente trabalho para expressar os resultados isotópicos de Zn (as demais apresentaram $F_o > F_{\text{crítico}}$, $p > 0,05$). Além disso, a boa concordância das médias entre SSB, SCBC e M-SSB denotam a alta estabilidade do equipamento e a limpidez das amostras de Zn após separação cromatográfica.

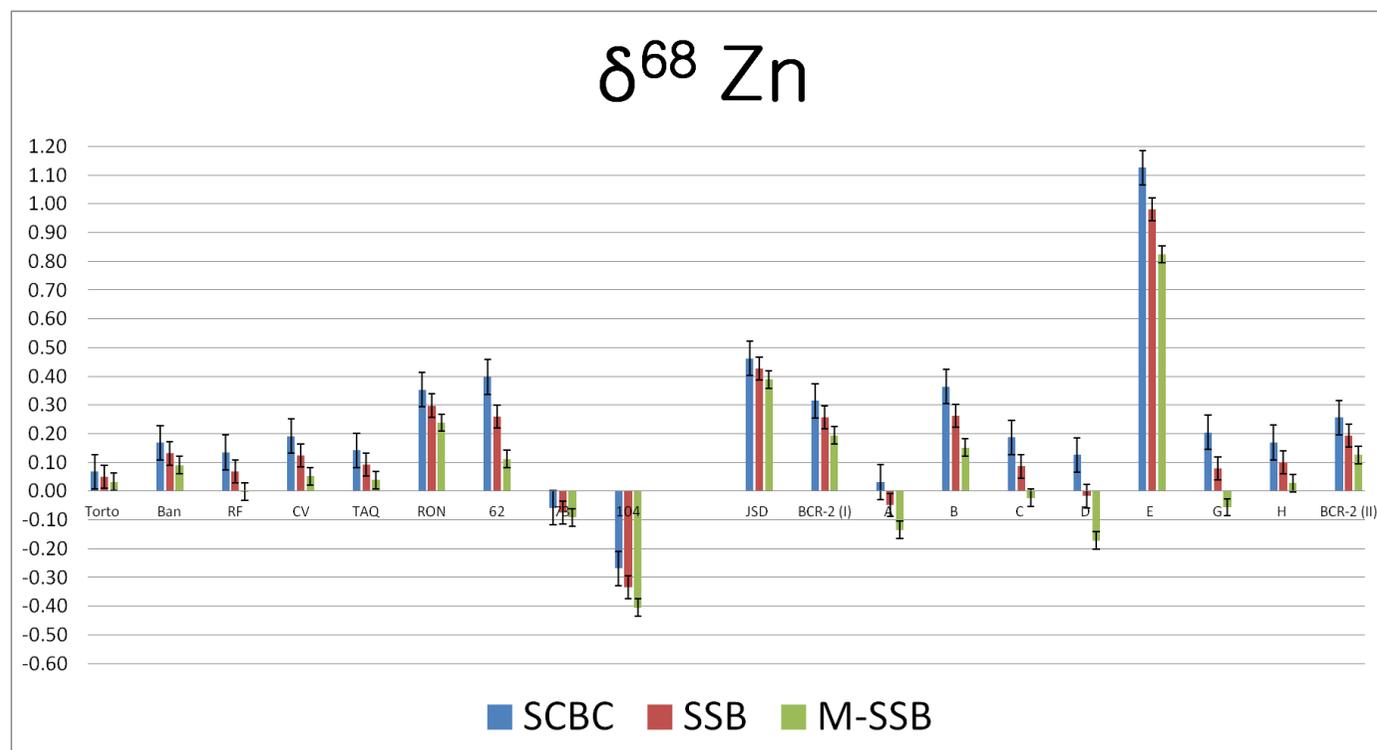
Os valores de delta finais foram calculados com base na média dos três métodos empregados, de forma semelhante à Pokrovsky *et al.*(2008).

Nas páginas seguintes encontram-se os resultados obtidos para cada par isotópico de Zn.

Amostra	$\delta^{68}\text{Zn}$ SCBC	$\delta^{68}\text{Zn}$ SSB	$\delta^{68}\text{Zn}$ M- SSB	Média
Torto Zn	0.07	0.05	0.03	0.05
B1-Zn	0.17	0.13	0.09	0.13
RF II-Zn	0.14	0.07	0.00	0.07
Cl-Zn	0.19	0.12	0.05	0.12
TAQ-Zn	0.14	0.09	0.04	0.09
RON-Zn	0.35	0.30	0.24	0.30
62 X-Zn	0.40	0.26	0.11	0.26
73 - Zn	-0.06	-0.07	-0.09	-0.07
104 Zn	-0.27	-0.33	-0.41	-0.34
JSD Zn	0.46	0.43	0.39	0.43
BCR-2 Zn	0.31	0.26	0.19	0.25
A Zn	0.03	-0.05	-0.13	-0.05
B Zn	0.36	0.26	0.15	0.26
C Zn	0.19	0.09	-0.02	0.08
D Zn	0.13	-0.02	-0.17	-0.02
E Zn	1.13	0.98	0.82	0.98
G Zn	0.20	0.08	-0.06	0.08
H Zn	0.17	0.10	0.03	0.10
BCR-2 Zn	0.26	0.19	0.13	0.19
Precisão (2 σ)	0.06	0.04	0.03	

Tabela 30: Resultados de $\delta^{68}\text{Zn}$ para amostras da Bacia do Lago Paranoá

Fig. 65. Resultados de $\delta^{68}\text{Zn}$ para amostras da Bacia do Lago Paranoá obtidos por SCBC, SSB e M-SSB.

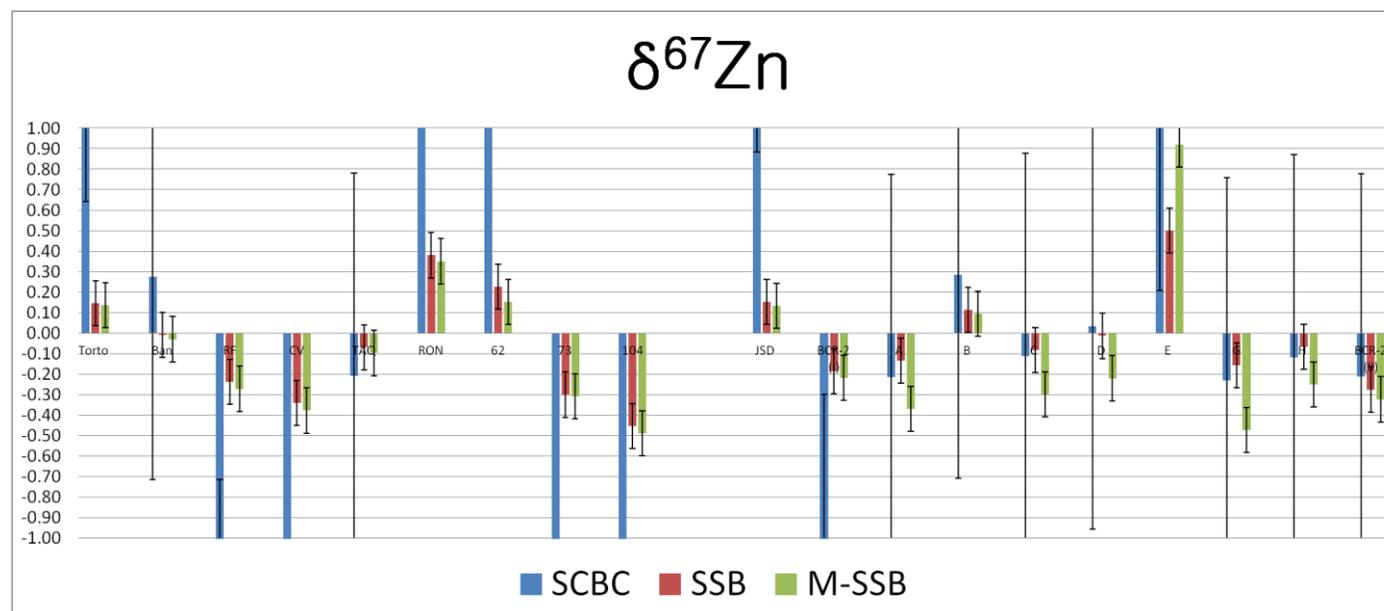


A Análise de Variância (ANOVA) apresentou $F < F_{\text{crítico}}$, e portanto, os três métodos não diferem significativamente para $p > 0,05$.

Amostra	$\delta^{67}\text{Zn}$ SCBC	$\delta^{67}\text{Zn}$ SSB	$\delta^{67}\text{Zn}$ M-SSB	Média
Torto Zn	1.63	0.15	0.14	0.64
B1-Zn	0.27	-0.01	-0.03	0.08
RF II-Zn	-1.71	-0.24	-0.27	-0.74
Cl- Zn	-2.74	-0.34	-0.38	-1.15
TAQ-Zn	-0.21	-0.07	-0.10	-0.13
RON- Zn	4.35	0.38	0.35	1.69
62 X- Zn	3.64	0.22	0.15	1.34
73 - Zn	-2.85	-0.30	-0.31	-1.15
104 Zn	-3.87	-0.45	-0.49	-1.60
JSD Zn	1.87	0.15	0.13	0.72
BCR-2 Zn	-1.29	-0.19	-0.22	-0.57
A Zn	-0.21	-0.13	-0.37	-0.24
B Zn	0.28	0.11	0.09	0.16
C Zn	-0.11	-0.08	-0.30	-0.16
D Zn	0.03	-0.01	-0.22	-0.07
E Zn	1.20	0.50	0.92	0.87
G Zn	-0.23	-0.16	-0.47	-0.29
H Zn	-0.12	-0.07	-0.25	-0.15
BCR-2 Zn	-0.21	-0.28	-0.32	-0.27
Precisão (2σ)	0.99	0.11	0.11	0.99

Tabela 31: Resultados de $\delta^{67}\text{Zn}$ para amostras da Bacia do Lago Paranoá

Fig. 66: Resultados de $\delta^{67}\text{Zn}$ para amostras da Bacia do Lago Paranoá obtidos por SCBC, SSB e M-SSB

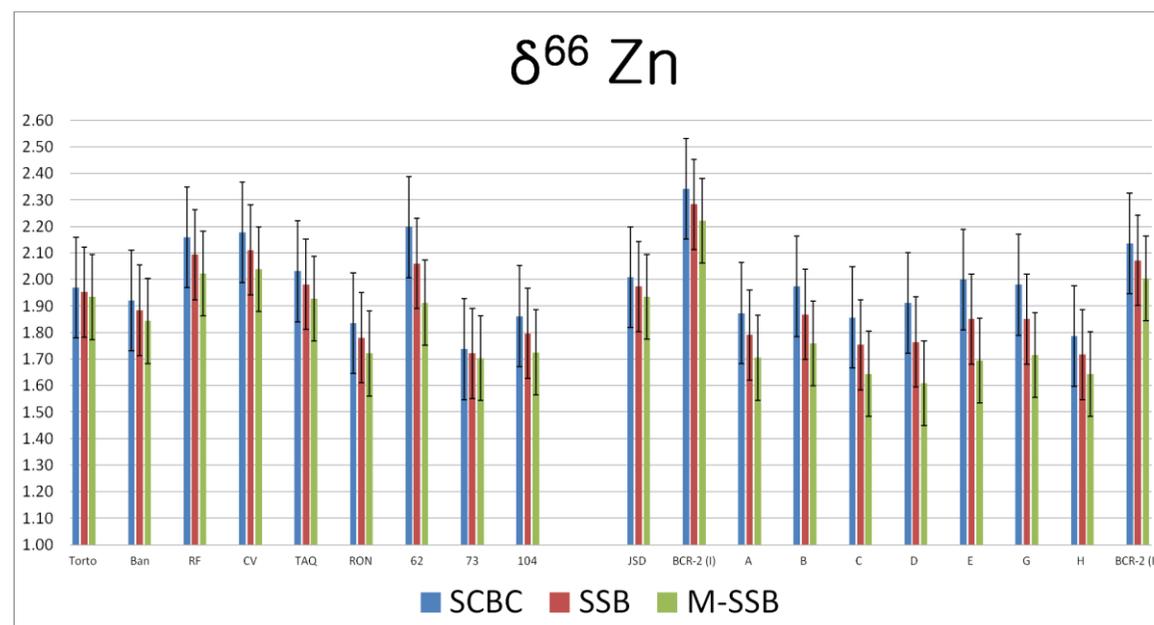


A Análise de Variância (ANOVA) apresentou $F < F_{\text{crítico}}$, e portanto, os três métodos não diferem significativamente para $p > 0,05$.

Amostra	$\delta^{66}\text{Zn}$ SCBC	$\delta^{66}\text{Zn}$ SSB	$\delta^{66}\text{Zn}$ M-SSB	Média
Torto Zn	1.97	1.95	1.93	1.95
B1-Zn	1.92	1.88	1.84	1.88
RF II-Zn	2.16	2.09	2.02	2.09
Cl- Zn	2.18	2.11	2.04	2.11
TAQ-Zn	2.03	1.98	1.93	1.98
RON- Zn	1.83	1.78	1.72	1.78
62 X- Zn	2.20	2.06	1.91	2.06
73 - Zn	1.74	1.72	1.70	1.72
104 Zn	1.86	1.80	1.73	1.79
JSD Zn	2.01	1.97	1.93	1.97
BCR-2 Zn	2.34	2.28	2.22	2.28
A Zn	1.87	1.79	1.70	1.79
B Zn	1.97	1.87	1.76	1.87
C Zn	1.86	1.75	1.64	1.75
D Zn	1.91	1.76	1.61	1.76
E Zn	2.00	1.85	1.69	1.85
G Zn	1.98	1.85	1.72	1.85
H Zn	1.79	1.72	1.64	1.72
BCR-2 Zn	2.14	2.07	2.00	2.07
Precisão (2σ)	0.19	0.17	0.16	

Tabela 32: Resultados de $\delta^{66}\text{Zn}$ para amostras da Bacia do Lago Paranoá

Fig. 67 Resultados de $\delta^{66}\text{Zn}$ para amostras da Bacia do Lago Paranoá obtidos por SCBC, SSB e M-SSB.



A Análise de Variância (ANOVA) apresentou $F > F_{\text{crítico}}$, e portanto, os três métodos não diferem significativamente para $p > 0,05$.

CAPÍTULO 6

-APLICAÇÃO DOS ISÓTOPOS DE Cu E Zn NA BACIA DO LAGO PARANOÁ –

6.1 ANÁLISE MULTIVARIADA DOS DADOS GEOQUÍMICOS

Para auxiliar na interpretação dos dados isotópicos de Cu e Zn, a técnica de Análise de Principais Componentes (APC) e Análise de Agrupamento Hierárquica foram aplicadas sobre os dados geoquímicos. O intuito principal nesta etapa foi extrair informações essenciais como os principais fatores controladores da distribuição dos elementos Cu e Zn nos sedimentos, bem como suas fontes e assim associar às suas composições isotópicas. Além disso, utilizou-se a base de dados disponíveis por estudos anteriores- Maia (2003), Moreira (2002) e Echeverria (2007).

Abaixo, encontra-se um gráfico com comparação entre as concentrações dos elementos obtidos neste trabalho e o de Maia (2003).

Maia (2003) realizou uma amostragem mais ampla (37 pontos ao todo, figura 20 e 21 cap. 3), assim, calculou-se a média para cada braço e parte central do lago e comparar com os resultados obtidos no presente trabalho (Fig.68 e 69). O resultado na parte central indicado como C no gráfico foi feito com a média das amostras C,G, H.

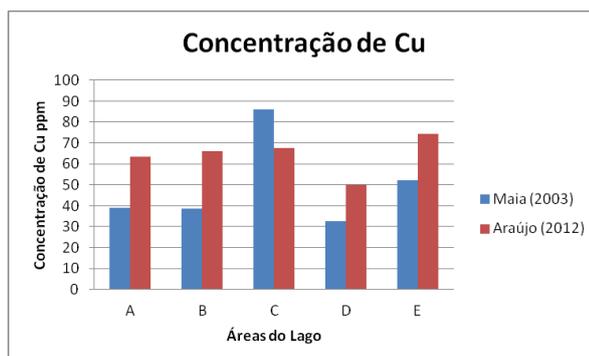


Fig. 68 Concentração de Cobre entre Maia (2008) e Araújo (2012)

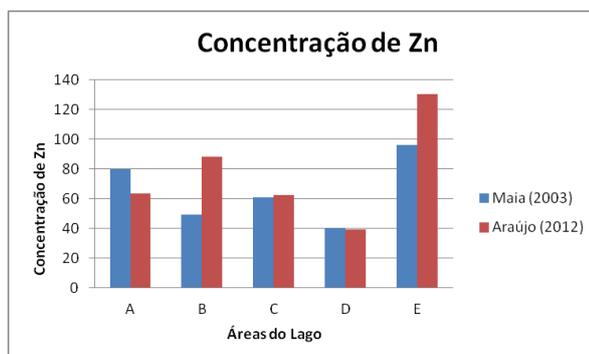


Fig. 69 Concentração de Zn Maia (2008) e Araújo (2012)

Os resultados da figura 70, mostram que valores de Cu neste trabalho foram mais altos do que os de Maia (2003) por 20 ppm em média, com exceção da parte central que foi menor. Observa-se que somente o braço D apresentou valor abaixo de 60 ppm, valor considerado ausente de poluição segundo a referência geoquímica de Moreira & Boaventura (2003), podendo indicar um aumento da concentração deste elemento nos últimos 9 anos.

O resultado diferenciado em relação a parte central pode estar associado a heterogeneidade de concentrações neste local. Ao contrário dos braços que possuem concentrações mais uniformes, a parte central apresenta concentrações de 40 a 110 ppm. Portanto, uma amostragem maior talvez indicasse um aumento na concentração de Cu em concordância com os braços A,B, D e E.

Em relação às amostras de Zn, os valores obtidos foram próximos com os de Maia (2003) para as amostras A, C, D e diferenças significativas foram para as amostras B e E, indicando talvez um acréscimo do aporte de Zn nestes braços.

O resultado da análise de classificação hierárquica se encontra na figura 70. Identificou-se 3 grupos principais entre as amostras: um grupo representado pelas amostras, com maior enriquecimento de elementos traços e granulometria mais fina; um segundo grupo representado pelos tributários Riacho Fundo, Cabeça de Veado, Bananal e Torto, com menor enriquecimento de elementos traços e granulometria mais grossa; e um terceiro grupo representado pelas amostras Taquara, Roncador e a amostra "B" (representante do Braço Gama/Cabeça de veado). A amostra "B" se apresentou em um grupo a parte no dendograma, denotando uma amostra diferenciada, no entanto, se aproxima das amostras Taquara e Roncador, evidenciando uma similaridade geológica baseada na unidade R3 dos metarritmitos e também pela menor influência antrópica.

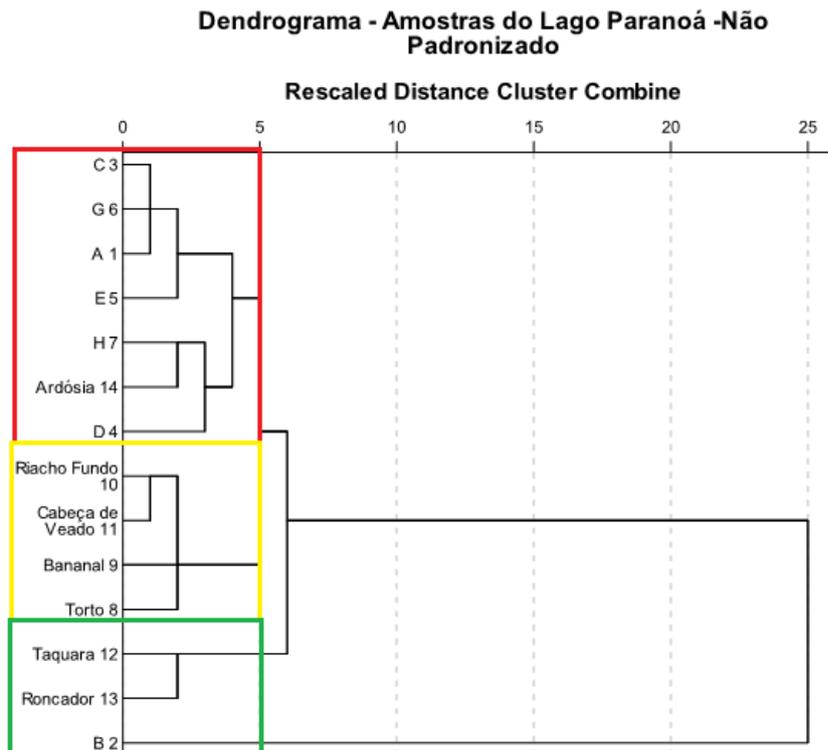


Fig. 70 Resultado da Análise de Agrupamento Hierárquico

Em relação à análise de principais componentes, o método resumiu todos os parâmetros analisados em três principais componentes (PC), representando 80% da variância total dos dados (Anexos, tabela 39). PC1 obteve elevados pesos (>0.6) para Zr, Cr, V, Ni, Cr, Be, Co representando 48% da variância. PC2 obteve elevados pesos (>0.8) para Ti, Mn, Fe, MOSV, Cu e Zn.

Os resultados da APC indicaram a formação de 4 grupos, conforme figura 71. O grupo 1, destacado em vermelho, sugere que Cu e Zn possuem dois principais fatores controladores de suas mobilidades no sistema: a adsorção em óxidos/hidróxidos de Fe, Al e Mn e Ti e associações com a matéria orgânica. Este grupo também indica um forte componente antrópico, tendo em vista que grande parte da matéria orgânica advém de efluentes da ETES. Maia *et al.*(2006) analisou Hg nos sedimentos e este elemento obteve boa correlação com Cu, Zn, e matéria orgânica (MO). Gioia *et al.*(2003) obteve razões isotópicas de Pb não-natural próximas a ETE. Estes dados indicam que as ETES são fontes não somente de contaminantes orgânicos mas também de metais.

O grupo 2 apresentou uma alta associação entre a maioria dos elementos traços, sugerindo um fator comum para o controle destes elementos, provavelmente a granulometria dos sedimentos (Moreira *et al.*(2003); Maia *et al.*(2006). Os elementos Ba, Sr, Mg e K indicam o intemperismo das ardósias (Maia *et al.*, 2006). O grupo 4 é composto somente por Na. A falta de associação deste elemento com os demais se deve aos valores baixos e homogêneos encontrados nas amostras, consequências de sua alta solubilidade.

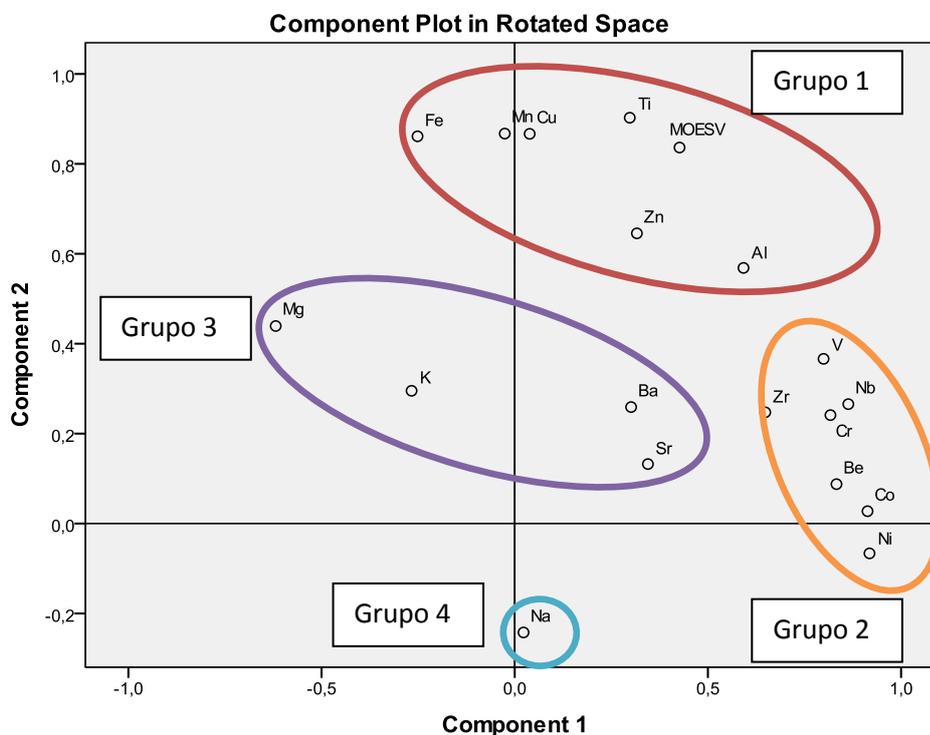


Fig. 71 Resultado da Análise de Principais Componentes

Os resultados dos dendograma e APC apontam concordância com estudos geoquímicos anteriores e demonstra que a amostragem feita neste trabalho caracteriza bem as propriedades geoquímicas do lago.

6.2 DADOS ISÓTOPICOS DE Zn

As assinaturas isotópicas de Cu e Zn obtidas foram associadas com seus valores de concentração. Desta forma, buscou-se encontrar possíveis assinaturas características para áreas de background ou para áreas consideradas poluídas.

Na figura 72, encontram-se os resultados para Zn:

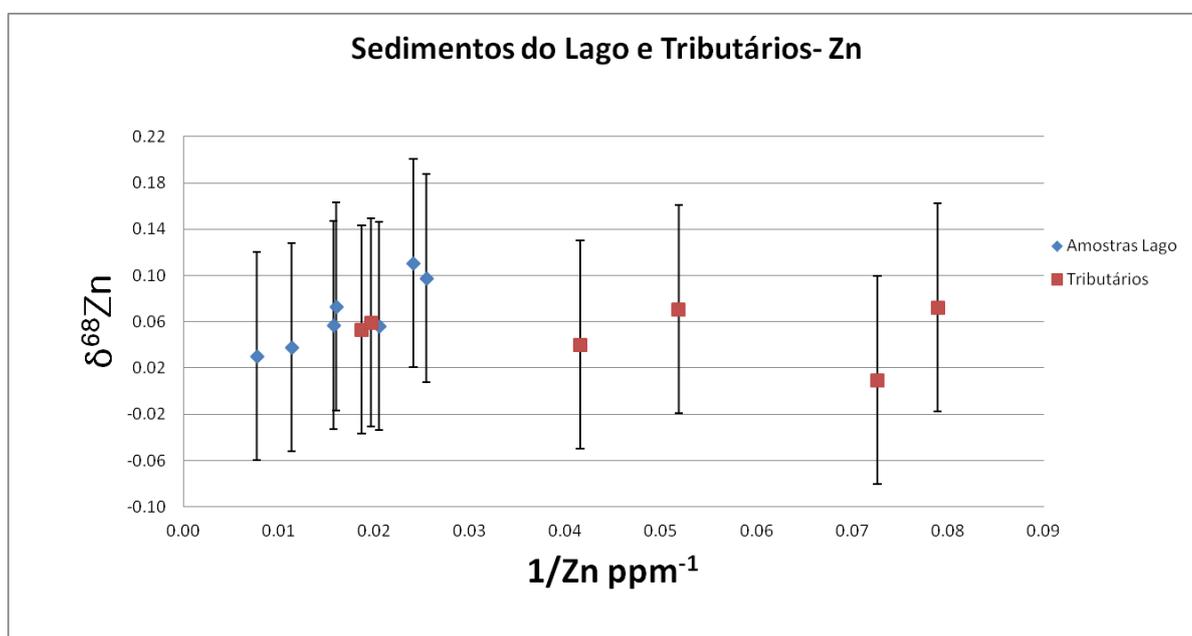


Fig 72. Composições isotópicas de Zn dos sedimentos.

A figura 72 demonstra que os valores de $\delta^{68}\text{Zn}$ para as amostras de sedimento do Lago Paranoá e de seus tributários situaram na faixa de 0.03 a 0.11‰. A diferença de 0.09‰ entre o menor e maior valor é próximo da precisão das análises ($2\sigma=0.09\text{‰}$), indicando assinaturas isotópicas praticamente iguais entre as amostras.

A homogeneidade obtida para a composição isotópica de Zn pode indicar que diversas fontes de Zn da bacia apresentam assinaturas isotópicas semelhantes, ou que as diferentes assinaturas de distintas fontes sejam sobrepostas pela assinatura isotópica de processos bióticos tais como captação do elemento pelas plantas (Viers *et al.*,2007; Weiss *et al.*2005) ou microorganismos (Dolgopolova *et al.*2006; Zhu *et al.*2002, Gélabert *et al.*2006) ou ainda por reações pedológicas como aponta Juilot *et al.*(2011).

Isótopos de Zn tem obtido êxito em distinguir fontes antrópicas e naturais em sítios impactados por emissão atmosférica e rejeitos oriundos de processos de fundição de minérios. Estes estudos indicam que altas temperaturas e processos de condensação de Zn podem induzir significantes fracionamentos isotópicos que podem ser utilizados para traçar fontes antrópicas. Em geral, o Zn na fase vapor é enriquecido no isótopo leve, enquanto resíduos dos processos de fundição são enriquecidos nos isótopos pesados. Levando isso em conta, talvez o estudo do material particulado atmosférico seja mais indicado para detecção de fontes antrópicas no Lago Paranoá, bem como um estudo mais detalhado das assinaturas isotópicas do solo. Em estudo de materiais particulados atmosféricos na cidade de São Paulo, Gioia *et al.*(2008) em seus resultados preliminares obtiveram diferentes assinaturas isotópicas de Zn entre a áreas background e áreas afetadas por atividades industriais ou pelo tráfego intenso.

Como ainda, não dispúnhamos do padrão JMC, utilizado na maioria dos trabalhos publicados, a comparação dos valores de delta fica limitada.

6.3 DADOS ISOTÓPICOS DE Cu

Isótopos de Cu apresentaram composições mais diferenciadas em relação aos isótopos de Zn. As amostras de sedimentos do Lago e tributários e a amostra de ardósia apresentaram valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ na faixa de -0.32 a 0.33‰, uma variação maior que 8 vezes a precisão obtida ($2\sigma=0.09\text{‰}$).

Para verificar possíveis assinaturas isotópicas que caracterizassem a área de background e das áreas poluídas, buscou-se correlacionar o teor de Cu das amostras e seus respectivos valores $\delta^{65}\text{Cu}$ e os índices de Igeo. Na tabela 33, são apresentados os valores de concentração em ordem crescente e na figura 73 a representação gráfica dos dados.

Amostras	$\delta^{65}\text{Cu}$	[Cu] ppm	Igeo	Classificação
BAN	-0.32	11.83	0	Não poluído
CV	-0.23	11.83	0	Não poluído
TAQ	-0.31	12.36	0	Não poluído
RF	0.06	12.97	0	Não poluído
TORTO	-0.19	14.98	0	Não poluído
RONC	-0.15	25.14	0	Não poluído
H	-0.01	40.64	0	Não poluído
D	-0.22	50.09	0	Não poluído
G	0.02	54.44	0	Não poluído
A	-0.23	63.50	1	Moderadamente Poluído
B	-0.18	66.23	1	Moderadamente Poluído
C	0.15	67.72	1	Moderadamente Poluído
E	-0.24	74.21	1	Moderadamente Poluído

Ordem Crescente de Concentração

Tabela 33: Relação entre valores de $\delta^{65}\text{Cu}$, concentração de Cu e Igeo.

Na tabela 33 nota-se as que composições isotópicas entre amostras de *background* como Taquara ([Cu]= 12, 4 ppm, Igeo=0) apresentaram valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ semelhantes às amostra A ou E localizadas próximas às ETEs ([Cu]= 63,6 ppm e 74,2 ppm, Igeo =1). Estes resultados indicam não haver assinaturas características para área de *background* e nem para áreas contaminadas.

Os resultados indicam também que os tributários apresentaram composições próximas de seus respectivos braços: Bananal e E; Cabeça-de-Veado/Roncador e B; Torto e D. Estes resultados apontam a provável ausência de fatores que mudem significativamente seus valores de $\delta^{65}\text{Cu}$. A exceção foi o tributário Riacho Fundo e seu braço correspondente, A, que apresentaram valores bem diferentes, 0,06‰ e -0,23, respectivamente.

Dados referentes às assinaturas naturais de Cu em amostras de sedimento ainda são escassas na literatura. Maréchal *et al.*(1999) e Albarède (2004) reportaram valores positivos de $\delta^{65}\text{Cu}$ em uma faixa de 0,09 à 0,35‰ com uma média de $0,24 \pm 0,09\%$ e uma média de $0,31 \pm 0,12\%$ para sedimentos e material particulado suspenso (MPS) marinho para nódulos Fe-Mn. Petit *et al.*(2008) apresentou resultados que apresentaram significantes fracionamentos, de 0,21 a 1,13‰ para sedimentos e MPS. O trabalho mais profundo foi realizado por Vance *et al.*(2008) que apresentou composições isotópicas de Cu de diversos rios, estuários e oceanos do mundo. Na análise de MPS, os autores obtiveram valores negativos entre -0,24 a -1,02‰, para todos os rios. Os autores apontam um fracionamento de Cu entre a fase dissolvida e a particulada no processo de intemperismo, onde a primeira se torna enriquecida no isótopo pesado e a segunda enriquecida no isótopo leve. No entanto, Vance *et al.*(2008) também sugere que a intensidade do intemperismo apresenta pouca correlação com as composições isotópica. Como exemplo, indica as similaridades entre as composições isotópicas do material particulado de rios tropicais com rios árticos.

Os resultados aqui obtidos, em sua maioria, apresentaram valores negativos e, portanto, em concordância com a hipótese de Vance et al.(2008) de fracionamento entre a parte dissolvida e particulada durante o intemperismo.

Outra hipótese para explicar os valores negativos de $\delta^{65}\text{Cu}$ dos sedimentos pode estar associada a matéria orgânica resultante da decomposição das plantas. Esta foi a hipótese utilizada por Bigalke et al. (2011) para explicar a composição isotópica leve em todos os horizontes orgânicos de 4 perfis de solo (2 cambiosolos e 2 podsolos). Tal hipótese se baseia em estudos como de Jouvin et al. (2008) e Weinstein et al. (2011) que indicaram fracionamento dos isótopos de Cu durante absorção e transporte em plantas, onde em geral folhas se tornam enriquecidas no isótopo mais leve. Weinstein et al.(2011) encontraram valores $\Delta\delta^{65}\text{Cu}(\text{folha-semente}) = -0,34$ e Jouvin et al.(2008) $\Delta\delta^{65}\text{Cu}(\text{folha-solo}) = -0,33\%$ a $-0,94\%$.

Na fig.73 abaixo, observa-se a formação de 4 grupos entre as amostras de sedimentos quando plotado os valores de $\delta^{65}\text{Cu}$ e os valores de concentração.

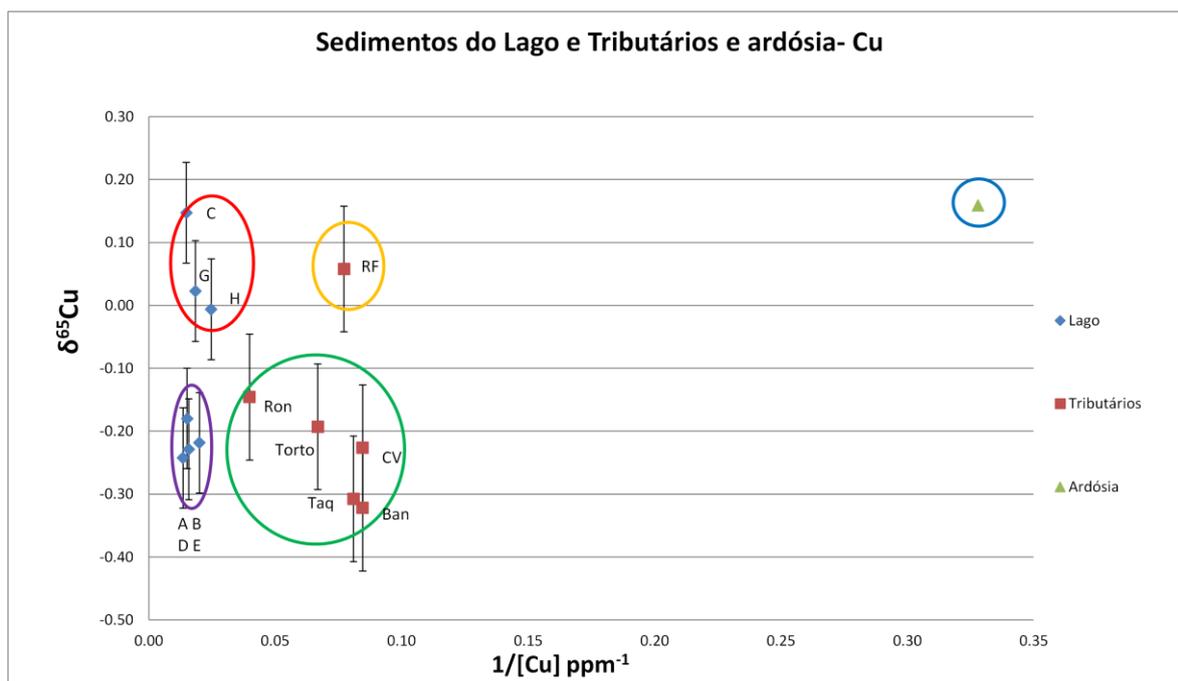


Fig. 73 Composições isotópicas de Cu dos sedimentos e da amostra de ardósia. As análises isotópicas formaram 4 grupos para sedimentos: um grupo correspondente as amostras do centro do lago (C,G,H-círculo vermelho), o tributário do Riacho Fundo(círculo amarelo), um grupo representando as amostras dos braços (A,B,D,E-círculo roxo) e um grupo com os demais tributários.

Observa-se que os círculos a direita da figura correspondem às amostras dos tributários com uma menor concentração de Cu. Nota-se também que todos os tributários estão agrupados, com exceção do Riacho Fundo que apresenta composição isotópica diferenciada em relação aos demais, formando um grupo à parte (círculo amarelo à direita). Entre as amostras do Lago, situadas nos dois círculos à esquerda da figura devido ao maior teor de Cu, obtiveram-se dois grupos: as amostras C,G,H (correspondente à parte central do lago-círculo vermelho à esquerda) que apresentaram composições isotópicas mais pesadas e amostras dos braços (A,B,D,E) com composições isotópicas mais leves (círculo roxo à esquerda).

A composição isotópica mais pesada das amostras C,G e H podem estar relacionadas com processos redox, ocasionado pela déficit de oxigênio dissolvido na coluna d'água.

Segundo Esteves (1998), lagos profundos (acima de 20 m) de regiões tropicais permanecem estratificados nesta estação, desestratificando-se somente no inverno. Durante a estratificação, o oxigênio produzido no epilímnio (que geralmente corresponde a zona fótica) não atinge o hipolímnio que passa a ter condições anóxicas

Ferrante *et al.*(2001), Philomeno (2007) e Gomes (comunicação pessoal, 2012) notaram estratificação térmica do Lago Paranoá durante o verão. Gomes (comunicação pessoal, 2012) também analisou oxigênio dissolvido na coluna d'água durante a coleta das amostras deste trabalho e constatou valores próximos da anoxia. Tal fato é confirmado pelos dados fornecidos pela CAESB, vide anexos, página 131).

Além da estratificação, outros fatores podem influenciar no decréscimo de oxigênio na coluna d'água, entre eles a turbidez da água e o aporte de matéria orgânica.

Segundo Campos (2010) um aumento de turbidez da água e diminuição da luz incidente na coluna d'água, acarreta a diminuição da zona fótica e por conseguinte a produção de oxigênio por fotossíntese. Philomeno *et al.*(2009) constatou aumento de turbidez durante o período chuvoso o qual corresponde o período de coleta das amostras.

Esteves (1998) ainda aponta que durante o período de chuvas, também ocorre um aumento considerável da concentração da matéria orgânica dissolvida e particulada que aumenta a taxa de decomposição microbiana e conseqüentemente diminui o oxigênio dissolvido na coluna d'água. Levando em conta o grande aporte de matéria orgânica para o Lago Paranoá advindo das ETES e as observações anteriores, existem fortes indícios de condições anaeróbicas na parte central do lago.

Estas condições anaeróbicas no hipolímnio podem promover a redução de Cu^{2+} para Cu^+ . Zhu et al.(2000), Erlich et al.(2004) e Mark et al.(2006) demonstraram que isótopos pesados tendem a manter o estado de oxidação mais alto, que em geral promove ligações mais curtas e termodinamicamente estáveis. Logo, a composição isotópica pesada das amostras C,G,H podem ser explicada da seguinte maneira: isótopos leves ^{63}Cu reduzem preferencialmente em relação aos isótopos pesados ^{65}Cu e devido a razão carga/raio dos íons Cu^+ ser menor, estes podem ser resolubilizados para a coluna'água. Dissolução de óxidos-hidróxidos pela redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} também podem estar associados. Em consequência disso, o sedimento perde preferencialmente os isótopos leves e se enriquece nos isótopos pesados. A pequena diferença na composição isotópica em relação aos resultados de processos redox de Zhu et al.(2000) e Erlich et al.(2004) – que alcançam fracionamentos de até 3.0‰- , podem estar vinculados a remobilização do isótopo leve pela coprecipitação na forma de sulfetos, advindos da dissociação do H_2S formado na região anóxica.

A fig.74 sintetiza os principais fatores relacionados com o consumo do oxigênio dissolvido na coluna d'água na parte central do Lago Paranoá e a formação de condições anaeróbicas próximas de seu fundo: consumo do oxigênio pela matéria orgânica e a não reposição de oxigênio no hipolímnio pela ausência de fotossíntese (zona afótica). Durante o período de chuvas, também pode estar envolvido a diminuição do oxigênio dissolvido devido à diminuição da taxa de fotossíntese, ocasionada pelo aumento da turbidez da água.

A amostra do ribeirão Riacho Fundo foi coletada em ponto de baixa profundidade (>3 m), e portanto, estratificações na coluna d'água são improváveis. No entanto, o ponto de coleta da amostra esta inserida numa região de alta densidade urbana, onde ocorreu um grande e desordenado parcelamento de terras, sem qualquer infra-estrutura sanitária. Echeverria (2007) e Assunção et al.(2010) em estudos de água, indicaram uma forte poluição associada a resíduos e esgotos sanitários e durante a coleta desta amostra, neste trabalho, também foi constatado fortes odores e liberação de gases mau cheirosos pelos sedimentos. Tais gases podem estar associados a formação de gás sulfídrico (H_2S) e amônia, componentes sintetizados na ausência de oxigênio, por bactérias anaeróbicas que utilizam outros receptores de elétrons como nitrato e SO_4^{2-} . Assim, a assinatura isotópica semelhante àquelas encontradas no centro do lago e os fortes indícios de observados no momento de coleta, sugerem que reações redox também estão presentes nesta área da bacia.

Uma segunda hipótese para as composições isotópicas diferenciadas da parte central do lago e da amostra do Riacho Fundo seria associação destas composições a fontes antrópicas. Ornelas (1991), Maia et al.(2006) e Moreira & Boaventura (2003) mostraram o enriquecimento na parte central do lago devido sua geometria em "V". Portanto, o destino de contaminantes, como o Cu utilizado em atividades antrópicas tais como agricultura, associado ao material particulado em suspensão pode estar sendo transportado até a parte central do lago, onde é depositado devido à baixa energia. O tributário do Riacho Fundo por sua vez, pela forte pressão populacional e crescimento urbano presente em sua bacia pode justificar a composição isotópica pesada similar à parte central do lago, denotando uma fonte antrópica em comum.

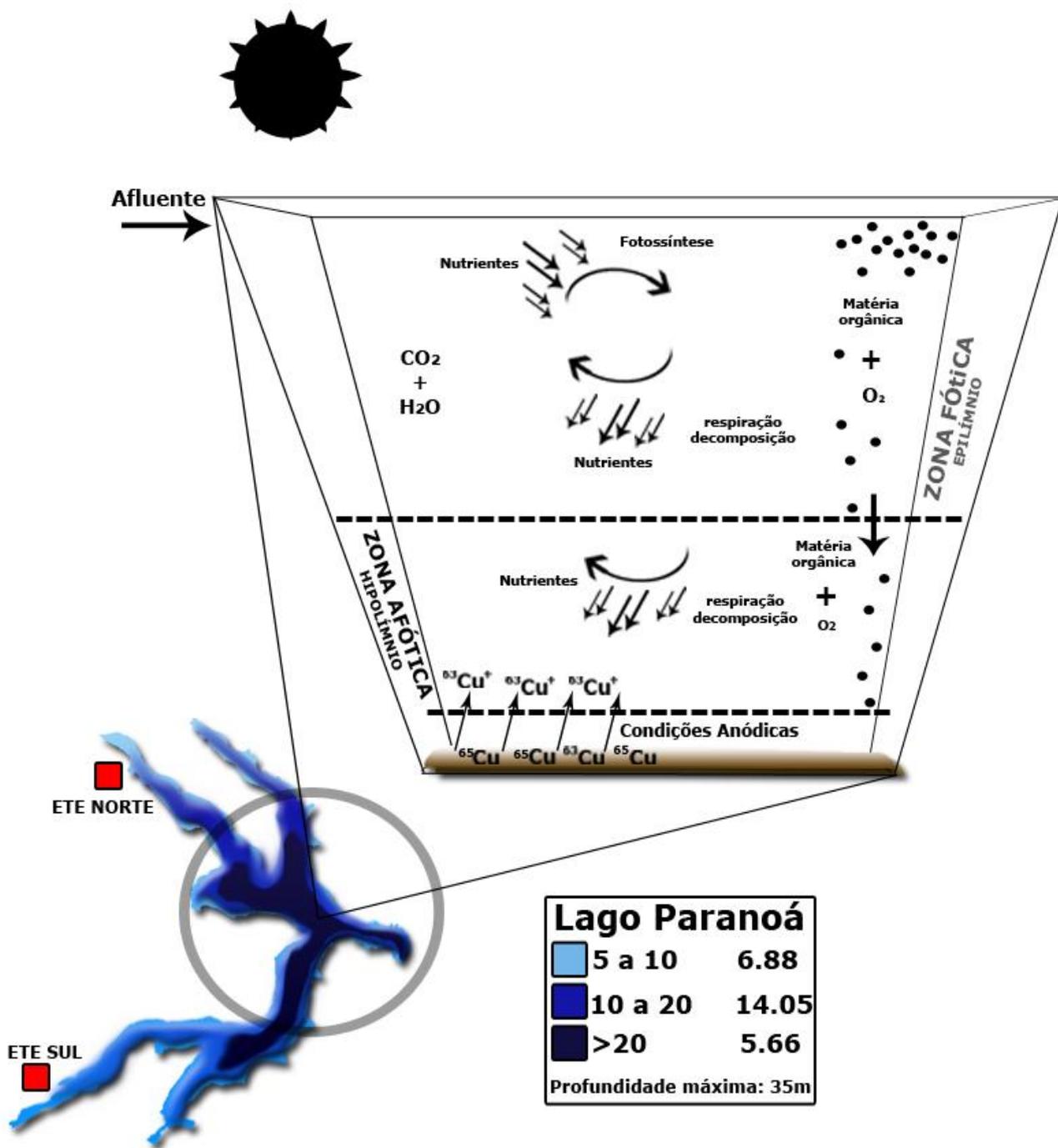


Fig. 74 Ilustração dos processos de consumo de oxigênio e fracionamento do Cu por processos redox.

6.4 PERFIL DE SEDIMENTO DO BRAÇO RIACHO FUNDO

Para análise de menores e maiores do perfil, escolheu-se amostras representantes de cada camada estratigráfica. As amostras analisadas e a descrição de suas respectivas camadas, encontram-se nos anexos, tabela 40.

Os resultados das concentrações de Cu e Zn do perfil são apresentados na fig.72.

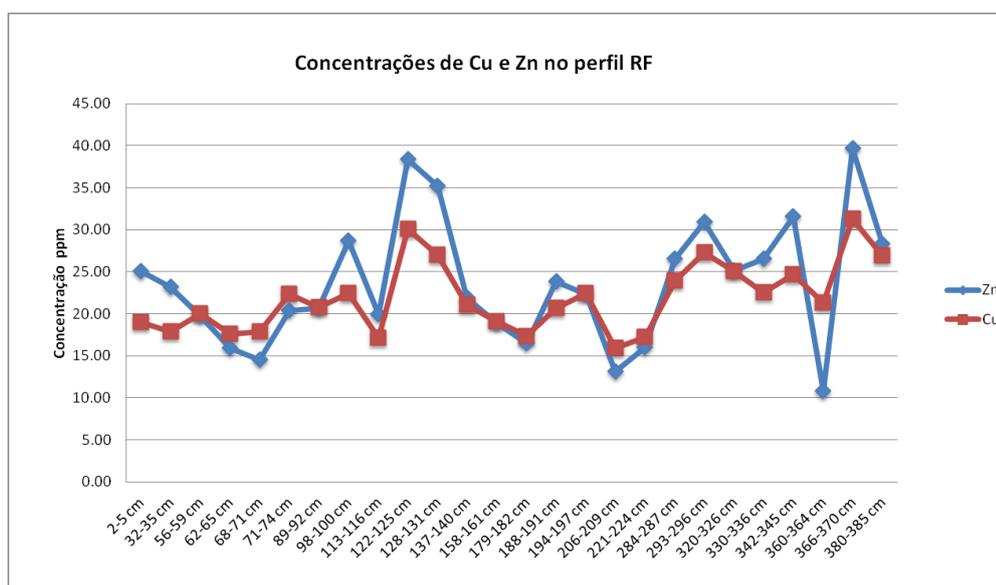


Fig. 75 Concentração de Cu e Zn ao longo do perfil

Observa-se pela fig. 75 que Cu e Zn variações semelhantes ao longo do perfil. A média de concentração de Cu foi $21,8 \pm 4,1$ ppm e $23,60 \pm 7,4$ ppm para Zn. As concentrações são baixas, situadas abaixo do valor limite de *background* estabelecido por Moreira & Boaventura (2003).

Em relação às composições isotópicas, os resultados estão na figura 76 abaixo:

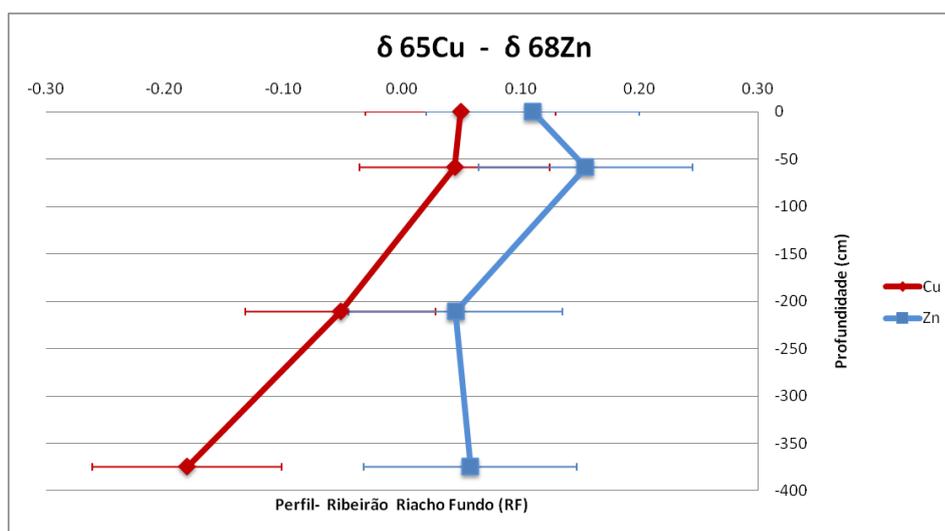


Fig. 76 Composições isotópicas de Cu no perfil RF

As composições isotópicas do perfil mostram um empobrecimento no isótopo leve com a profundidade para Cu. Esta tendência é similar para as composições isotópicas de Cu em perfis de solo estudados por Bigalke et al.(2010b). Para explicar os resultados, estes autores apontaram a adsorção preferencial dos isótopos pesados em óxidos-hidróxidos de Fe durante o transporte de Cu ao longo do perfil. A explicação baseia-se nos resultados experimentais de adsorção de Cu em óxidos-hidróxidos por Pokrovsky et al.(2008) que constataram o fracionamento do Cu pela adsorção preferencial do isótopo pesado ^{65}Cu .

Na hipótese da não ocorrência de transporte de Cu (a mais provável devido a forte associação do Cu aos argilominerais), ou seja, supondo que o Cu esteja mobilizado no perfil, explicações possíveis para as composições isotópicas seriam: (i) que as composições mais leves na base do perfil refletiria a maior composição de matéria orgânica nestas camadas, como é possível verificar na figura 79 em anexo. A coloração negra do sedimento, indica o processo avançado de decomposição de detritos vegetais e animais, materiais geralmente enriquecidos em isótopos leves (Viers et al.2007, Jouvin et al.2008, Weinstein et al.2008, Moynier et al.2008). (ii) A composição isotópica da parte mediana do perfil (2 metros a partir da sua base) possui composição isotópica intermediária entre o topo e a base. Uma possível explicação seria uma maior contribuição do solo nestes sedimentos e uma proporção menor de matéria orgânica. Os solos enriquecidos nos isótopos pesados de Cu devido à adsorção de óxidos-hidróxidos teriam uma contribuição maior na composição destes sedimentos a partir do momento que se iniciou o processo de urbanização da bacia do lago e o aumento de movimento de terras. Além disso, o aumento da granulometria do perfil nesta . E por fim,(iii) o topo mais enriquecido no isótopo pesado reflete a contribuição ainda maior do solo nestas camadas, associadas aos processos erosivos e supressão da vegetação próximo às margens ou pelos processos redox associados à matéria orgânica de esgotos domésticos não-tratados.

Em relação aos resultados isotópicos de Zn no perfil RF, observa-se pouca variação entre as diferentes profundidades. Esta pouca variação parece estar de acordo com as poucas variações encontradas para os sedimentos de modo geral na bacia do Lago. A falta de diferentes composições isotópicas parece um forte indicio de ausência de fracionamento no perfil e também ausência de transporte do Zn, em concordância com Sivry et al.(2008) e Sonke et al.(2008) e discordância com Weiss et al.(2007) que constataram fracionamento do Zn no perfil, onde o Zn mobilizado se tornou enriquecido no isótopo pesado, e o Zn transportado no isótopo leve.

Em geral, Zn apresenta afinidades com os argilominerais menores do que o Cu (Sanberg, 2008), o que torna transporte de Cu menos provável que o transporte de Zn.

Portanto, as assinaturas tanto do Cu como do Zn estão relacionadas provavelmente ao registro de fenômenos ocorridos na anteriormente bacia e não a processos posteriores ocorridos no perfil. Em resumo, os dados isotópicos de Cu do perfil podem refletir o processo de urbanização e desmatamento da vegetação das margens do curso d'água da bacia.

CAPÍTULO 7

-CONCLUSÕES -

No desenvolvimento da metodologia de análise isotópica de Cu e Zn realizada neste trabalho, diversas etapas como abertura de amostras, separação cromatográfica, correção de viés de massa e as condições operacionais foram verificadas e ajustadas para obter resultados acurados, precisos e reprodutíveis.

O protocolo de abertura de amostra em Savillex® mostrou-se eficiente com boas recuperações. Para eliminação da matéria orgânica das amostras de sedimento, a calcinação mostrou-se mais eficiente, prático e com menor consumo de reagentes, como H₂O₂.

Em relação ao desempenho do MC-ICP-NEPTUNE do Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília, o equipamento mostrou-se estável com pequenas variações do viés de massa ao longo das sessões analíticas (<0,5‰ para Cu e < 0,1‰ para Zn).

A alta estabilidade tornou viável a correção do viés de massa pelo método *Sample Standard Bracketing* (SSB) e boas reprodutibilidades dos padrões Zn JT Baker e Cu NIST 976 foram obtidas (< 0.1‰). As amostras foram lidas em duplicatas e apresentaram em média $2\sigma = 0.09$ e 0.04‰ para $\delta^{65}\text{Cu}$ e $\delta^{68}\text{Zn}$ respectivamente. O material de referência BCR-2 apresentou composição isotópica de Cu similar ao valor reportado por Bigalke *et al.* (2010a;2010b). Para os outros materiais de referência, espera-se que em breve sejam analisados por outros laboratórios e a comparação interlaboratorial possa ser realizada. De qualquer forma, podem ser utilizados no controle analítico dos próximos trabalhos que utilizarem a metodologia.

Estes primeiros dados isotópicos de Cu obtidos no Lago Paranoá refletem um grande potencial para rastrear fontes e processos que ocorrem na bacia. A utilização combinada com outras ferramentas de especiação do Cu e análise conjunta com parâmetros de água e sedimento podem constituir poderosas ferramentas ambientais para sistemas aquáticos. No caso de estudos de perfis de sedimento, a utilização de radionuclídeos para a datação de perfis provavelmente tornará a reconstrução dos processos biogeoquímicos e o histórico de contaminações mais precisos.

Zn aparentemente menos promissor, merece um estudo mais detalhado para avaliar sua real potencialidade. Estudos de outros compartimentos tais como solos, material particulado atmosférico e dissolvido, plantas e fitoplâncton são necessários para melhor avaliar seu potencial como ferramenta ambiental na área de estudo. Além disso, espera-se em breve converter os valores de $\delta^{68}\text{Zn}$ reportados em JT Baker para JMC e tornar possível a comparação com outros trabalhos publicados.

Para futuros estudos na Bacia do Lago Paranoá, sugere-se também uma atenção especial à matéria orgânica, já que esta exerce uma forte influência no comportamento do elemento metálicos. Estudos de caracterização principalmente das substâncias húmicas, poderão lançar luz sobre o transporte e mobilização, principalmente do Cu, o qual possui forte afinidade com a matéria orgânica.

Para especiação do Cu e Zn, a utilização de extração sequencial poderá ser útil na explicação das composições isotópicas e talvez possam fornecer subsídios necessários para conclusões definitivas a respeito das composições de Cu encontradas neste trabalho, ou seja, se estão associadas a processos redox ou fontes antrópicas.

Por fim, espera-se que a metodologia desenvolvida ao longo deste trabalho possa subsidiar futuros estudos nos mais diversos campos de pesquisa e contribuir no desenvolvimento da geoquímica isotópica do Cu e Zn.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albarede, F., Beard, B. (2004). Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1), 113-152.
- Albarède, F., Geoquímica: uma introdução, Tradução Fábio R. Dias, Ed. Oficina de Textos, São Paulo, 2011.
- Archer, C., Vance, D. (2004). Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn isotopes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(5), 656.
- Arnold, T. I. M., Kirk, G. U. Y. J. D., Wissuwa, M., Frei, M., Zhao, F.-jie, Mason, T. F. D., & Weiss, D. J. (2010). Evidence for the mechanisms of zinc uptake by rice using isotope fractionation. *Plant, Cell and Environment*, (33) 370-381.
- Asael, D., Matthews, A, Barmatthews, M., Halicz, L. (2007). Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). *Chemical Geology*, 243(3-4), 238-254.
- Balistrieri, L., Borrok, D., Wanty, R., Ridley, W. (2008). Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe (III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), 311-328.
- Bermin, J., Vance, D., Archer, C., Statham, P. (2006). The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chemical Geology*, 226(3-4), 280-297.
- Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., & Wilcke, W. (2010b). Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(23)
- Bigalke, M., Weyer, S., & Wilcke, W. (2010c). Copper isotope fractionation during complexation with insolubilized humic acid. *Environmental science & technology*, 44(14), 5496-502

- Bigalke, M., Weyer, S., & Wilcke, W. (2011). Stable Cu isotope fractionation in soils during oxidic weathering and podzolization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(11), 3119-3134. Elsevier Ltd.
- Bigalke, M., & Wilcke, W. (2010a). Stable Copper Isotopes : A Novel Tool to Trace Copper Behavior in Hydromorphic Soils, 74(1).
- Boaventura, G.R., 1991. Performance do espectrômetro de emissão com plasma (ICP), SpectroFlame FVM03, para determinação de 20 elementos químicos nas amostras de referência geoquímica DNC-1, W-2, UNB-B1 e UNB-G1. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica. São Paulo. Resumos., SBGq. V.2.p.423-426.
- Borrok, D. M., Gieré, R., Ren, M., Landa, E. R. (2010). Zinc isotopic composition of particulate matter generated during the combustion of coal and coal + tire-derived fuels. *Environmental science technology*, 44(23), 9219-24.
- Burnett, J.A.B., Mattos, S.P. & Azzolin, N.M.P., 2001. Intervenções da Companhia de Saneamento Básico in: Fonseca. F.O., 2001. Olhares sobre o Lago Paranoá, Brasília, 1ª edição SEMARH p.199-211.
- Campos, J. E. G., Freitas-Silva, F.H. (1998) Geologia do Distrito Federal. In: IEMA/SEMATEC/UnB. Inventário Hidrogeológico e dos Recursos Hídricos Superficiais do Distrito Federal, parte I, p. 86.
- Campos, M.L.A. M., Introdução à biogeoquímica de ambientes aquáticos, Ed. Átomo, Campinas, SP, 2010.
- Carvalho, I.G, Fundamentos da Geoquímica dos Processos Exógenos, Ed. Bureau Gráfica e Editora Ltda, Salvador, Bahia, 1995.
- CODEPLAN (1994) Mapa do Distrito Federal e Mapa das Unidades Hidrográficas do DF. Companhia de Desednvolvimento e Planejamento, Brasília, DF.
- Dolgopolova, A, Weiss, D., Seltmann, R., Kober, B., Mason, T., Coles, B., Stanley, C. (2006). Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the

- environment during mining and ore processing within the Orlovka–Spokoinoe mining site (Russia). *Applied Geochemistry*, 21(4), 563-579.
- Echeverria, R.M. Avaliação de impactos ambientais nos tributários do Lago Paranoá, Brasília-DF. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 2007.
- Eggleton, J., & Thomas, K. V. (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30, 973 - 980.
- Ehrlich, S., Butler, I., Halicz, L., Rickard, D., Oldroyd, A., Matthews, A. (2004). Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu (II) and covellite , CuS. *Chemical Geology*, 209, 259 - 269.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Levantamento e Reconhecimento de Solos do Distrito Federal. Rio de Janeiro, EMBRAPA/Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Boletim Técnico, 53), 1978.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro, Embrapa- CNPS. 412p.1999.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Manual de Análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2º edição. 2009. Editor técnico: Fábio Cesar da Silva.
- Esteves, F. de A.; Fundamentos de Limnologia, Interciência/FINEP: Rio de Janeiro, 1988.
- Faria, A. (1997) Mapas geológico do Distrito Federal. Brasília, DNP/UnB.
- Ferrante, J.E.T., Rancan, L., Netto, P.B. (2001). Meio Físico In: Fonseca, F. O., 2001, Olhares sobre o Lago Paranoá, Brasília, 1ª edição SEMARH, p. 45-79.
- Field, A., Descobrimo a estatística usando SPSS, tradução Lorí Viali, Ed. Artmed, Porto Alegre, 2009.
- Fillep, G. Soil Chemistry: processes and constituents. Budapeste: Akadémiai Kiadó, 1999.

- Fonseca, F.O. Olhares sobre o Lago Paranoá. Secretária de Meio Ambiente e Recursos Hídricos- SEMARH, Brasília-DF. (2001).
- Fonseca, C., Philomeno, M.G, Batist, C.. (2009). Limnological features after a flushing event in Paranoá Reservoir , central Brazil,. *Chemical Limnology* vol. 21(3), 277-285.
- Förstner, U. 1983. Assessment of metal pollution in rivers and estuaries. In: Thornton, I. (ed.) *Applied Environmental Geochemistry*. Londres: Academic Press. 395-423pp.
- Forstner, U. & Wittmann, G.T.W. (1981) *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, New York, 110-197.
- Gale, N. H., Woodhead, A. P., Stos-gale, Z. A., Walder, A., Bowen, I. (1999). Natural variations detected in the isotopic composition of copper : possible applications to archaeology and geochemistry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 184, 1-9.
- Gioia, S.M.C.L. Preparação da metodologia Sm-Nd para Datação de Amostras Geológicas e sua Aplicação em Rochas das Áreas de Firminópolis, Fazenda Nova e Americano do Brasil-GO. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 1997.
- Gioia, S. Weiss, D., Coles, B., Arnold, T., Babinski, M. (2008). Accurate and Precise Zinc Isotope Ratio Measurements in Urban Aerosols. *Analytical chemistry*, 80(24), 9776-9780.
- Gioia, S.M.C.L.; Pimentel, M.M.; Guimarães, E.M; Campos, J.E.G.;Dantas, E.L. and Maruoka, M.T.S. Atmospheric deposition and sources of anthropogenic lead in sediments from a recent lake in brasilia central brazil. *Short Papers – IV South American Symposium on Isotope Geology*, 2003.
- Herzog, G. F., Moynier, F., Albarède, F., Berezhnoy, a a. (2009). Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, Zagami, Pele's hairs, and a terrestrial basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19), 5884-5904.
- Juillot, F., Mare, C., Morin, G., Jouvin, D., Cacaly, S., Telouk, P., Benedetti, M. F., *et al.* (2011). Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and

- evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(October 1999), 2295-2308.
- Jouvin, D., Louvat, P., Benedetti, M., Juillot, F., Maréchal, C. (n.d.). Zn and Cu isotopic fractionation in the environment.
- Jouvin, D., Louvat, P., Juillot, F., Maréchal, C. N., Benedetti, M. F. (2009). Zinc isotopic fractionation: why organic matters. *Environmental science & technology*, 43(15), 5747-54.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.
- Lee, J.D. Química Inorgânica não tão concisa. Ed. Edgard Blucher. 2003.
- Leite, F., Validação em análise química, Ed. Átomo, Campinas, SP, 2008.
- Lepsch, I. F. 19 Lições de pedagogia, Ed. Oficina de Textos, São Paulo, 2011.
- Li, W. Analytical Methods, Chapter 3, PhD project 2012. Centre for Isotopes Studies at Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO), North Ryde, NSW, Austrália.
- Li, W., Jackson, S., Pearson, N., Alard, O., Chappell, B. (2009). The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia. *Chemical Geology*, 258(1-2), 38-49. Elsevier B.V.
- Maia, P.D. Estudo Geoquímico de Metais em Sedimentos do Lago Paranoá-DF. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília. 2003.
- Maia, P.D, Boaventura, G.R, Pires, A.C.B. Distribuição Espacial de elementos –traços em sedimentos do Lago Paranoá.-DF, Brasil. *Geochimica*, 20(2), 158-174.
- Maia, P. D., Guimarães, E. M., Moreira, R. C. A., Boaventura, G. R..Estudo mineralógico dos sedimentos do fundo do lago paranoá-DF-Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 35, n. 4, p. 535-541, 2005.

- Maréchal, C. N., Télouk, P., Albarède, F. (1999). Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1-4), 251-273.
- Markl, G., Lahaye, Y., Schwinn, G. (2006). Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16), 4215-4228.
- Martinelli, A.I; Ometto, J.P.H.B; Ferraz, E.S; Victoria, R.L; Camargo, P.B de; Moreira, M.Z. Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis, Ed. Oficina de Textos, São Paulo, 2009.
- Mason, T. F. D., Weiss, D. J., Horstwood, M., Parrish, R. R., Russell, S. S., Coles, B. J. (2004). High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 1. Spectral interferences and their correction. *Natural History*, 209-217.
- Mason, T. F. D., Weiss, D. J., Horstwood, M., Parrish, R. R., Russell, S. S., Coles, B. J. (2004). High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 2. Correcting for mass discrimination effects. *Natural History*, 218-226.
- Mathur, R., Titley, S., Barra, F., Brantley, S., Wilson, M., Phillips, A., Munizaga, F., *et al.* (2009). Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 102(1), 1-6. Elsevier B.V.
- Mattielli, N., Rimetz, J., Petit, J., Perdrix, E., Deboudt, K., Flament, P., Weis, D. (2006). Zn-Cu isotopic study and speciation of airborne metal particles within a 5-km zone of a lead/zinc smelter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18), A401-A401.
- Mendonça, J.F.B. Solo Substrato da Vida. 2ª edição. Embrapa. Brasília, DF, 2010.
- Menezes, P.H.B.J. Avaliação do efeito das ações antrópicas no processo de escoamento superficial e assoreamento na Bacia do Lago Paranoá. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 2010.
- Moreira, R.C.A. Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos em sedimentos na Bacia do Lago Paranoá-DF.

- Moreira, R.C.A. & Boaventura, G.R. (2003). Referência Geoquímica Regional para a para a Interpretação das Concentrações de Elementos Químicos nos Sedimentos da Bacia do Lago Paranoá - DF. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n. 6, p. 812-820, 2003.
- Morin, G., Jouvin, D., Juillot, F., Mare, C., Cacaly, S., Telouk, P., Benedetti, M. F., *et al.* (2011). Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(October 1999), 2295-2308.
- Moynier, F., Albarede, F., Herzog, G. (2006). Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(24), 6103-6117.
- Moynier, F., Blicherttoft, J., Telouk, P., Luck, J., Albarede, F. (2007). Comparative stable isotope geochemistry of Ni, Cu, Zn, and Fe in chondrites and iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(17), 4365-4379.
- Mulholland, D.S., Boaventura, G. R., Araújo, D. F (2012). Geological and anthropogenic influences on sediment metal composition in the upper Paracatu River Basin, Brazil. *Environ. Earth Science*, 1866-6280.
- Moynier, F., Pichat, S., Pons, M.-L., Fike, D., Balter, V., Albarède, F. (2009). Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chemical Geology*, 267(3-4), 125-130. Elsevier B.V.
- NIAIST- National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments Naoto Takeno. 2005.
- Oliveira, S.A.de, GOEDERT, W.J; SOUSA D.M.G.de. Curso de especialização por tutoria à distância: módulo 6: plantio direto fertilidade de solos. Brasília, DF: Abeas: UnB, 2001.94 .Apostila
- Petit, C. J. Géochimie isotopique du Cu-Zn et spéciation des Eléments en Trace Métalliques par titrage acidimétrique. Thèse de Doctorat. L'Université Libre de Bruxelles. 2009
- Petit, C.J; Jong, J. De; Chou, L.; Mattielli, N. Development of Cu and Zn Isotope MC-ICP-MS Measurements: Application to Suspended Particulate Matter and Sediments from the Scheldt Estuary. *Geostandards and geoanalytical research*. Vol. 32 — N° 2 p. 149 - 166. 2008

- Schonbachler, M., Carlson, R., Horan, M., Mock, T., Hauri, E. (2007). High precision Ag isotope measurements in geologic materials by multiple-collector ICPMS: An evaluation of dry versus wet plasma. *International Journal of Mass Spectrometry*, 261(2-3), 183-191.
- Shriver, D.F. & Atkins, P.W. *Química Inorgânica*. Ed. Bookman. 2003.
- Silva, F.C da; *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*, Embrapa Informação tecnológica, Brasília, DF, 2009.
- Skoog, D.A., West, D. M.; Holler J.F., Crouch Stanley R, *Fundamento de química analítica*, Ed. Pioneira Thompson Learning, 2006.
- Sperling, M.V. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Volume 1. 3ª edição. Ed. UFMG, 2005.
- Stenberg, A., Andrén, H., Malinovsky, D., Engström, E., Rodushkin, I., Baxter, D. C. (2004). Isotopic variations of Zn in biological materials. *Analytical chemistry*, 76(14), 3971-8.
- Thapalia, A., Borrok, D. M., Van Metre, P. C., Musgrove, M., Landa, E. R. (2010). Zn and Cu isotopes as tracers of anthropogenic contamination in a sediment core from an urban lake. *Environmental science & technology*, 44(5), 1544-50.
- Vance, D., Archer, C., Bermin, J., Perkins, J., Statham, P., Lohan, M., Ellwood, M., *et al.* (2008). The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(1-2), 204-213.
- Viers, J., Oliva, P., Nonell, A., Gélabert, A., Sonke, J. E., Freydier, R., Gainville, R., *et al.* (2007). Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil – plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi , Cameroon). *Chemical Geology*, 239, 124 - 137.
- Viers, J., Oliva, P., Nonell, A., Gélabert, A., Sonke, J. E., Freydier, R., Gainville, R., *et al.* (2007). Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil – plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi , Cameroon). *Chemical Geology*, 239, 124 - 137.

- Wall, A. J., Mathur, R., Post, J. E., Heaney, P. J. (2011). Cu isotope fractionation during bornite dissolution: An in situ X-ray diffraction analysis. *Ore Geology Reviews*, 42(1), 62-70. Elsevier B.V.
- Weinstein, C., Moynier, F., Wang, K., Paniello, R., Foriel, J., Catalano, J., Pichat, S. (2011). Isotopic fractionation of Cu in plants. *Chemical Geology*, 286(3-4), 266-271. Elsevier B.V.
- Wilcke, W., Bigalke, M., Weyer, S. (n.d.). Stable Isotope Ratios of Cu and Zn to Distinguish Anthropogenic from Native Cu and Zn in Soil, 0-1.
- Zhu, X. K., Guo, Y., Williams, R. J. P., O'Nions, R. K., Matthews, A., Belshaw, N. S., Canters, G. W., *et al.* (2002). Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1-2), 47-62.
- Zhu, X., Onions, R., Guo, Y., Belshaw, N., Rickard, D. (2000). Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 163(1-4), 139-149.

APÊNDICE

Procedimento para determinação da composição isotópica de Cu e Zn

I- Digestão de Amostra

- 1- Analisar as concentrações de Cu e Zn das amostras por ICP-AES ou ICP-MS.
- 2- A partir dos resultados de concentração, calcular a quantidade de amostra suficiente para fornecer pelo menos 1000 ng de Cu e Zn. Observar a quantidade de Ferro de forma a não ultrapassar o limite de 22 mg.
- 3- Em caso de amostras de sedimento com alto teor de matéria orgânica refratária, pesar 1 g ou mais de amostra em cadinho de porcelana e calcinar a 450 °C durante 5 horas antes de realizar a digestão ácida.
- 4- Em seguida, pesar amostra em Savillex® e iniciar o processo de digestão ácida segundo o protocolo abaixo:

PROTOCOLO DE ABERTURA DE AMOSTRAS EM SAVILLEX®
a. Adição de 4 ml de HF + 1 ml de HNO ₃ à 120 °C por 36 horas.
b. Após evaporação à 90°C, adição de 3ml de HCl + 1 ml de HNO ₃ à 120°C por 48 horas. (Se após esta etapa, ainda houver matéria orgânica não dissolvida, adiciona-se 2 ml de H ₂ O ₂ + 2 ml de HNO ₃ à frio por 24 horas. Após isto, aumenta-se a temperatura para 120°C e deixa reagir por 12 horas. Se a dissolução total ocorrer passa-se para etapa c. Caso contrário, adiciona-se pequenas alíquotas de 0,5 ml de H ₂ O ₂ em chapa quente à 60°C com cuidado e atenção para evitar o desprendimento de gases de forma vigorosa. Prossegue-se esta etapa até a completa eliminação da matéria orgânica.)
c. Após evaporação à 90°C, adição de 2 ml de HCl à 120°C por 24 horas.
d. Após evaporação à 90°C, adição de 1 ml de HCl à 120°C por 8 horas.

II- Separação Cromatográfica por Troca Iônica para separação do Cu e Zn

- 1- Limpar previamente a resina segundo os passos abaixo:
 - a- Adiciona-se água, espera a resina decantar (1 hora) e o sobrenadante é retirada por pipetagem.
 - b- Repete-se o procedimento 3 vezes para eliminar as partículas finas da resina.
 - c- Em seguida, adiciona 0,5 N HNO₃, espera a resina decantar (1 hora) e o sobrenadante é retirado por pipetagem.
 - d- Repete-se o procedimento 3 vezes.
 - e- Repete-se em seguida, as etapas a e b.
 - f- Por fim, deixar a resina armazenada em água.

- 2- Adicionar a resina na coluna BioRad® até 2 ml. Certificar-se de não haver buracos vazios no empacotamento da coluna.
- 3- Limpar a resina adicionando 3 ml de H₂O alternada com 6 ml de HNO₃ 0.5 N. Repete-se o procedimento 3 x
- 4- Em seguida utilizar o seguinte protocolo:

Eluente	ml	Etapa da eluição
6 N HCl + 0,001% H₂O₂	10	Condicionamento da Coluna
6 N HCl + 0,001% H₂O₂	1	Carregamento da Amostra
6 N HCl + 0,001% H₂O₂	10	Eluição da Matriz
6 N HCl + 0,001% H₂O₂	22	Eluição do Cobre
2N HCl + 0,001% H₂O₂	15	Eluição do Ferro
0.5 N HNO₃ + 0,001% H₂O₂	12	Eluição do Zinco

Ao final da cromatografia, repete-se o mesmo procedimento de limpeza descrito anteriormente (etapa 3) e a coluna é armazenada em tubo de centrifuga com água.

Obs: Durante o condicionamento da coluna, pode-se utilizar um bastão de plástico para revolver a resina e evitar seu forte empacotamento, o qual pode diminuir o fluxo da eluição.

III- Verificação do rendimento da coluna e da presença de interferentes

- 1- Após separação das frações do Cu e Zn, secar no “Clean Box”. Em seguida, redissolver as amostras em HNO₃ 0.05 N.
- 2- Tomar uma alíquota de 0.5 ml e diluir em 5ml de HNO₃ 3% para análise em ICP-MS.
- 3- Verificar a presença de interferentes nas frações de Cu e Zn. Interferentes de Cu e Zn- (como Ti e Cr)- não deve ultrapassar a 50% do valor da concentração dos analitos. Caso haja uma concentração maior, redilua a amostra em 6 N HCl + 0,001% H₂O₂ e repasse na coluna amostra para eliminação definitiva.

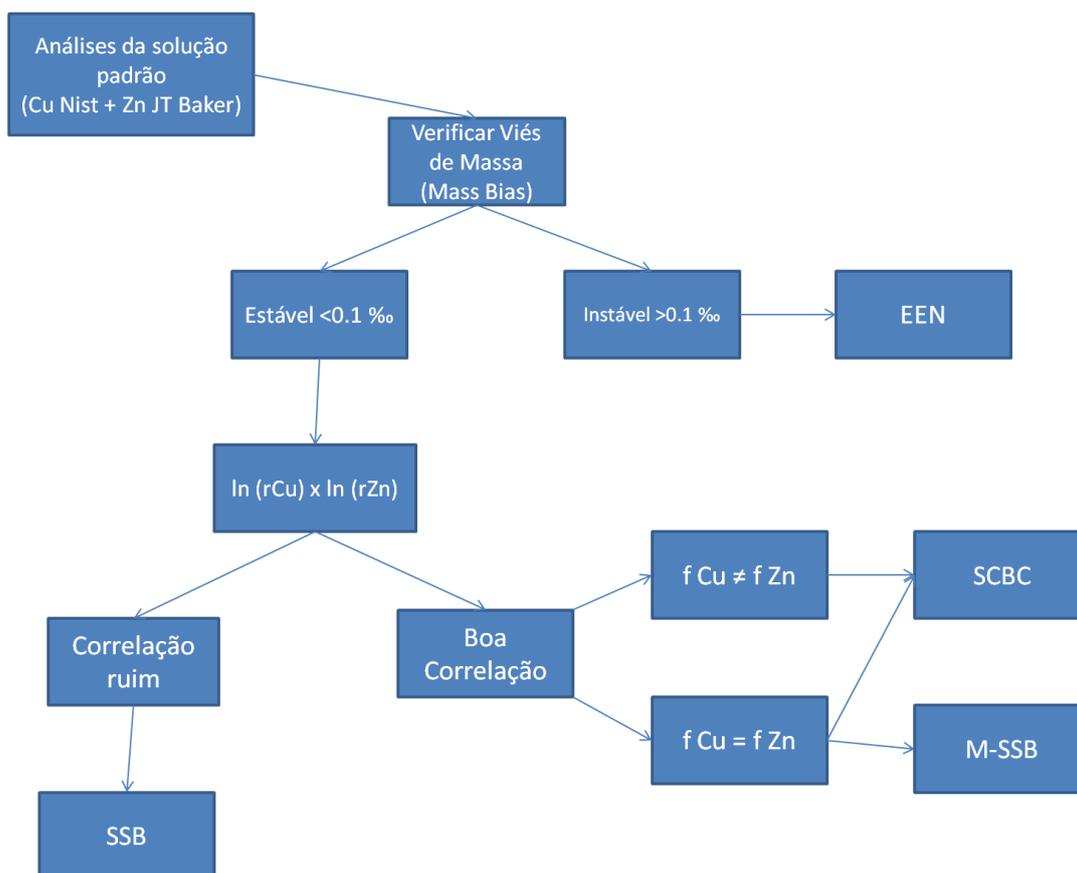
IV- Análise em MC-ICP-MS

- 1- Após ligar o aparelho e alinhar os platôs dos detectores, otimizar os parâmetros do equipamento para obtenção de sensibilidade e estabilidade satisfatórias.
- 2- Esperar 1 ou 2 horas para iniciar a sessão de análise.
- 3- Realizar as análises seguindo a sequência: -padrão-branco-amostra-branco-padrão.

- 4- Utilizar a intensidade do branco para descontar da intensidade das leituras dos padrões e amostras de forma on-line.

V- Correção do Mass Bias

- 1- Organizar os dados em planilha.
- 2- Verificar a variação do Mass Bias e dos fatores de fracionamento f_{Cu} e f_{Zn} através de gráficos $\ln \times \ln$. Em seguida escolher os métodos de correção segundo o esquema abaixo:



- 3- Apesar do esquema acima indicar o melhor método de correção, recomenda-se utilizar todos e comparar seus valores. Havendo concordância dos resultados pode-se utilizar a média destes, caso contrário, utilizar materiais de referência ou testes estatísticos (ANOVA) para auxiliar na melhor opção de correção.

ANEXOS

Tabela 34: Coordenadas Geográficas dos Pontos de Coleta das Amostras

COORDENADAS GEOGRÁFICAS DOS PONTOS DE COLETA DAS AMOSTRAS		
	L	UTM (N)
A	190941	8247874
B	193915	8246954
C	200060	8252041
D	194941	8258395
E	192899	8257080
G	197424	8249932
H	198197	8252912
Torto	192851	8259678
Bananal	188209	8258951
Riacho Fundo	183545	8245890
Cabeça de Veado	194456	8243991
Roncador	191014	8235695
Taquara	189887	8235619
Ardósia	192851	8259678
Perfil RH	187057	8245476

Tabela 35 - Sedimentos da Bacia do Lago Paranoá - Elementos Maiores

	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	Na	K
A	25.5	35.0	14.2	LD	0.3	1.6	0.3	1.5
B	33.3	27.9	7.1	LD	0.1	1.3	0.7	2.1
C	33.0	25.8	12.5	LD	0.2	1.2	0.4	1.5
D	42.9	23.4	10.6	LD	0.4	1.4	0.4	0.6
E	19.6	21.6	7.5	LD	0.3	1.0	0.3	2.0
G	25.1	21.6	8.2	LD	0.5	1.0	0.5	1.5
H	31.0	23.50	7.2	LD	0.6	1.2	0.2	2.5
Torto	38.0	2.7	1.2	LD	0.0	0.1	0.1	0.3
Bananal	29.4	10.59	4.2	LD	0.5	0.5	0.3	1.2
Riacho Fundo	52.1	7.3	2.6	LD	0.1	0.5	0.1	0.8
Cabeça de Veado	37.0	6.1	1.8	LD	0.3	0.4	0.3	0.4
Taquara	27.5	34.2	1.4	LD	0.0	1.0	0.1	0.2
Roncador	28.9	30.2	0.9	LD	0.0	0.9	0.6	0.4
ARDÓSIA	28.8	27.6	6.1	LD	0.3	0.5	2.3	2.7

Tabela 36 Sedimentos da Bacia do Lago Paranoá -Elementos Menores

	Nb	Cu	Zn	Zr	Be	Co	Ba	Sr	Mn	V	Ni	Cr	MOSV
A	29.9	63.5	63.6	285.5	2.1	13.5	445.8	19.41	0.03	232.6	8.0	137.3	33.9
B	54.4	66.2	88.4	754.9	7.3	35.8	1613.6	80.96	0.04	467.1	22.1	303.9	24.3
C	24.5	67.7	62.6	263.1	1.8	5.3	427.4	19.56	0.04	186.6	7.2	114.7	24.4
D	23.8	50.0	39.3	229.9	1.2	8.7	222.2	11.10	0.05	174.6	5.5	97.2	38.5
E	32.5	74.2	130.6	313.3	2.6	16.7	405.7	12.73	0.04	249.9	9.8	154.5	24.6
G	22.3	54.4	48.8	245.4	1.5	3.7	436.4	22.97	0.03	190.9	1.9	120.7	23.5
H	12.4	40.6	41.5	192.3	0.9	1.9	356.4	18.99	0.01	134.4	2.8	86.6	26.3
Torto	19.8	14.9	13.7	75.8	0.9	6.7	85.2	0.21	0.00	48.0	6.7	46.87	3.5
Bananal	13.0	11.8	24.0	144.2	0.9	1.9	147.5	10.46	0.01	95.8	2.8	75.8	10.4
Riacho Fundo	8.4	12.9	19.3	225.8	0.08	1.9	174.5	5.75	0.02	70.2	2.8	45.1	10.1
Cabeça de Veado	8.1	11.8	12.6	209.3	0.1	1.9	127.5	3.41	0.00	67.2	2.8	39.7	11.9
Taquara	28.5	12.3	53.6	420.5	6.5	11.7	198.3	19.47	0.01	323.9	12.0	249.6	29.0
Roncador	57.3	25.1	50.9	389.0	5.0	66.2	289.6	16.47	0.01	349.3	59.1	223.9	28.9
ARDÓSIA	11.6	6.2	9.72	113.9	1.5	1.9	349.7	36.80	0.00	100.1	2.8	90.0	0.0

Tabela 37- Elementos Maiores do perfil RF										
AMOSTRA	PROFUNDIDADE	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Ti (%)	Ca (%)	Mg (%)	Mn(%)	Na(%)	K (%)
A-1	2-5 cm	37.7	16.3	5.5	1.0	0.5	LD	LD	0.1	1.2
A-11	32-35 cm	37.0	17.4	5.3	1.0	0.2	LD	LD	0.1	1.3
A-19	56-59 cm	38.5	17.8	5.4	1.0	0.2	LD	LD	0.1	1.2
A-21	62-65 cm	29.7	15.7	5.0	0.9	0.1	LD	LD	0.1	1.2
A-23	68-71 cm	44.5	16.5	5.0	1.0	0.2	LD	LD	LD	1.3
A-24	71-74 cm	43.0	17.7	5.3	1.0	0.1	0.4	LD	LD	1.2
A-30	89-92 cm	43.5	21.3	7.1	LD	0.3	0.5	LD	0.1	1.3
A-33	98-100 cm	49.7	18.4	6.4	1.2	0.1	LD	LD	LD	1.0
A-37	113-116 cm	54.6	14.5	5.2	0.5	0.1	LD	LD	0.1	1.0
A-40	122-125 cm	50.7	17.6	6.3	1.1	0.6	LD	LD	0.1	1.0
A-42	128-131 cm	59.0	16.5	6.5	1.0	0.2	LD	LD	LD	0.9
A-45	137-140 cm	39.3	15.1	5.3	0.9	LD	LD	0.1	0.1	1.0
A-52	158-161 cm	64.7	16.0	6.9	1.0	0.8	LD	LD	0.1	1.1
A-59	179-182 cm	60.3	12.6	4.5	0.9	LD	LD	LD	LD	0.9
A-62	188-191 cm	36.9	17.8	5.8	1.1	LD	LD	LD	LD	1.2
A-64	194-197 cm	25.2	17.6	7.6	1.0	0.1	LD	0.1	LD	1.5
A-68	206-209 cm	53.0	12.6	3.6	0.8	0.8	LD	LD	0.1	0.9
A-73	221-224 cm	58.2	14.5	4.5	0.9	0.1	LD	LD	LD	1.0
A-94	284-287 cm	46.3	18.5	9.3	1.1	0.8	LD	LD	0.1	1.1
A-97	293-296 cm	24.1	20.1	9.5	1.2	0.2	LD	LD	LD	1.2
A-98	320-326 cm	38.1	15.4	5.1	1.0	0.1	LD	LD	LD	0.2
A-99	330-336 cm	38.9	15.0	4.9	0.1	0.2	LD	LD	LD	0.7
A-100	342-345 cm	50.7	17.3	5.4	1.0	0.2	LD	LD	LD	1.0
A-102	360-364 cm	52.6	18.0	7.3	1.1	0.2	LD	LD	LD	0.2
A-103	366-370 cm	51.6	20.1	13.0	1.0	0.3	LD	LD	LD	0.9
A-104	380-385 cm	61.0	14.2	2.9	0.7	0.7	LD	LD	LD	1.1

Tabela 38 Elementos Menores do Sedimento RF

AMOSTRA	PROFUNDIDADE	Nb	Cu	Zn	Zr	Be	Co	Ba	Sr	V	Ni	Cr	MOSV
A-1	2-5 cm	14.8	19.0	25.1	310.5	1.6	LD	299.7	15.9	94.3	LD	81.9	15.7
A-11	32-35 cm	15.3	17.9	23.2	309.2	2.0	LD	290.1	10.7	113.8	LD	94.9	13.0
A-19	56-59 cm	13.0	20.0	19.7	249.1	1.9	LD	264.3	5.5	91.3	LD	72.1	12.3
A-21	62-65 cm	13.3	17.6	15.9	272.8	1.8	LD	280.9	7.7	91.9	LD	78.3	11.7
A-23	68-71 cm	15.3	17.8	14.5	256.8	1.8	LD	253.3	3.7	80.6	LD	65.6	10.5
A-24	71-74 cm	13.0	22.4	20.4	272.6	2.0	LD	272.0	3.9	7.0	39.1	13.3	14.3
A-30	89-92 cm	13.3	20.7	20.7	266.5	1.8	LD	299.7	7.7	97.9	LD	89.4	13.2
A-33	98-100 cm	15.3	22.5	28.6	307.8	1.9	2.5	303.5	9.0	119.1	LD	96.4	15.0
A-37	113-116 cm	13.0	17.1	19.9	332.0	1.6	LD	255.6	4.8	98.9	LD	76.7	11.5
A-40	122-125 cm	13.3	30.1	38.3	405.3	2.7	17.5	409.4	13.2	150.8	13.0	127.6	13.1
A-42	128-131 cm	15.3	27.0	35.2	324.2	1.8	4.7	322.9	8.7	121.7	LD	101.5	19.3
A-45	137-140 cm	13.0	21.0	21.9	304.8	1.5	LD	289.0	7.9	108.5	LD	83.7	12.3
A-52	158-161 cm	13.3	19.0	18.9	303.3	2.0	LD	317.5	9.8	99.4	LD	86.9	10.8
A-59	179-182 cm	15.3	17.4	16.4	300.9	1.2	LD	269.6	5.5	85.2	LD	73.5	9.4
A-62	188-191 cm	13.0	20.7	23.8	300.5	1.5	LD	333.3	7.6	116.9	LD	97.5	13.3
A-64	194-197 cm	13.3	22.4	22.3	290.0	1.9	LD	390.3	9.0	108.2	LD	92.8	13.7
A-68	206-209 cm	15.3	16.0	13.1	272.2	1.4	LD	276.0	4.5	71.7	LD	58.4	13.0
A-73	221-224 cm	13.0	17.3	16.0	280.0	1.5	LD	277.0	6.0	82.0	LD	64.9	15.0
A-94	284-287 cm	13.3	23.9	26.5	254.9	3.2	LD	363.6	8.4	115.1	LD	83.4	13.1
A-97	293-296 cm	15.3	27.3	30.9	266.9	3.9	15.0	447.0	12.0	158.6	13.0	104.7	24.3
A-98	320-326 cm	13.0	25.1	25.2	288.7	2.8	LD	360.3	9.3	114.3	LD	90.8	16.0
A-99	330-336 cm	13.3	22.5	26.5	301.7	2.1	3.0	313.6	8.2	105.3	LD	86.9	13.9
A-100	342-345 cm	15.3	24.7	31.6	25.9	4.0	13.7	337.8	6.7	121.9	16.0	85.9	14.8
A-102	360-364 cm	13.0	21.3	10.8	147.5	4.0	LD	90.1	0.0	64.4	LD	47.8	36.4
A-103	366-370 cm	13.3	31.3	39.6	213.3	6.5	21.0	312.0	5.9	193.9	18.3	99.2	22.6
A-104	380-385 cm	15.3	26.9	28.3	272.9	3.6	14.7	399.7	9.8	128.6	7.8	98.7	14.9

Tabela 39 Análise de Principais Componentes

	Principais Componentes			Communalitie
	1	2	3	
Al	0,592	0,569	0,014	0,889
Fe	-0,252	0,861	0,084	0,891
Mg	-0,619	0,439	-0,181	0,733
Ti	0,298	0,903	0,094	0,925
Na	0,023	-0,242	0,072	0,877
K	-0,267	0,295	0,427	0,859
Nb	0,863	0,266	0,317	0,920
Cu	0,039	0,867	0,379	0,899
Zn	0,316	0,645	0,447	0,739
Zr	0,648	0,247	0,669	0,938
Be	0,833	0,088	0,448	0,903
Co	0,913	0,027	0,078	0,842
Ba	0,301	0,259	0,864	0,946
Sr	0,345	0,132	0,784	0,954
Mn	-0,026	0,867	0,291	0,851
V	0,799	0,366	0,458	0,983
Ni	0,918	-0,066	-0,069	0,853
Cr	0,817	0,241	0,459	0,940
MO E SV	0,427	0,836	-0,111	0,928

Tabela 40 - Descrição Geral do perfil RF					
CAMADA	AMOSTRAS ANALISADAS	COMPRIMENTO (cm)		LITOLOGIA	DESCRIÇÃO
1	A1	0	18	Silte	Material bege escuro com pedaços de galho , silte com areia fina e argila
2		18	21	Areia fina	Areia fina de cor bege clara contato basal brusco
3	A11	21	56	Silte argila	Material de cor bege escuro silte argila
4	A19	56	59	Areia silte	Areia fina com silte cor bege claro
5	A21	59	66	Silte areia fina	Silte areia de cor bege médio/escuro
6	A23	66	70	Areia fina	Areia fina solta
7	A23	70	71	Silte	Camada de silte com areia
8	A24	71	73	Areia fina	Material bege claro ao escuro, areia fina
9	A24	73	85	Transição	Transição com areia com fragmentos de matéria orgânica
10	A30	85	94	Argila silte	Cor bege escuro silte argila
11	A33	94	100	Silte areia	Areia com “faixas de silte” bege
12		100	112	Silte areia	Camada marrom escura com manchas escuras carvão
13	A37	112	117,5	Areia fina silte	Transição de área silte cor marrom claro ao escuro
14	A40	117,5	125	Silte argila	Cor bege escuro, silte argila
15	A42	125	134	Areia	Camada bege, silte
16	A45	134	143	Argila silte	Camada cinza escura com raízes argila e silte
17	A58	143	173	Argila	Camada com raízes apresentando pedaços de galhos com diâmetro de 10 mm cor de bege ao cinza escuro

18	A59	173	189	Areia fina argila	Camada com área fina e argila, cor bege escuro
19	A62	189	192	Argila	Camada apresentando cor cinza escura
20	A64	192	200	Argila	Camada apresentando cor escura
21	A68	203	211	Silte argila	Camada marrom escura silte argila
22	A73	211	229	Argila silte	Camada com material orgânico, escuro, com galhos de 1cm de largura 0,5 diâmetro, com estruturas dispersadas aleatoriamente de coloração alaranjada, argila silte
23		229	279	Argila silte	Camada de coloração escura apresentando raízes, argila silte
24	A94, A97,	279	300	Argila silte	Cor bege escuro silte argila
25		300	320	Areia silte	Camada com areia e silte de cor bege
26	A98	320	330	Areia fina silte	Camada com areia fina e silte de cor bege
27	99	330	350	Argila silte	Camada com argila e silte apresentando cor bege escura
28	A103	350	370	Silte argila	Camada com silte e argila de cor cinza apresentando "bolinhas" de 2mm de cor bege
29		370	375	Argila	Camada com silte e argila de cor cinza apresentando "bolinhas" de 2mm de cor bege fazendo transição curva para uma camada de cor negra rica em matéria orgânica
30	A104	375	390	Argila	Camada apresentando forte cor negra, argilosa e com muita matéria orgânica, inclusive raízes
31		390	400	Silte/areia fina/argila	Material orgânico cinza escuro de granulação silte/areia fina/argila com raiz milimétrica.

Fig 77: 1º METRO DO PERFIL



Fig 78: 3º METRO DO PERFIL

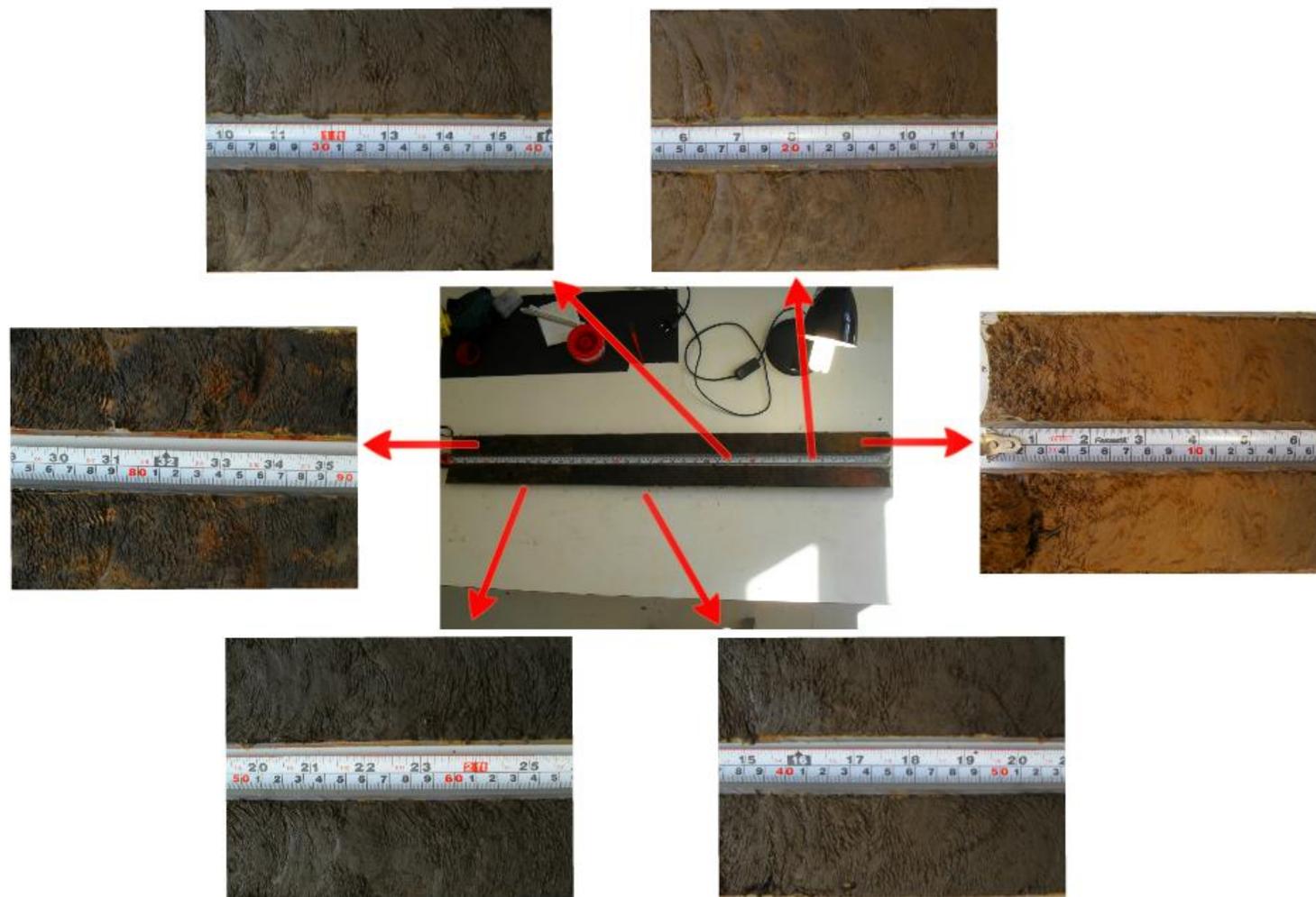


Fig.79 4º metro (esquerda) e 3º metro (direita)



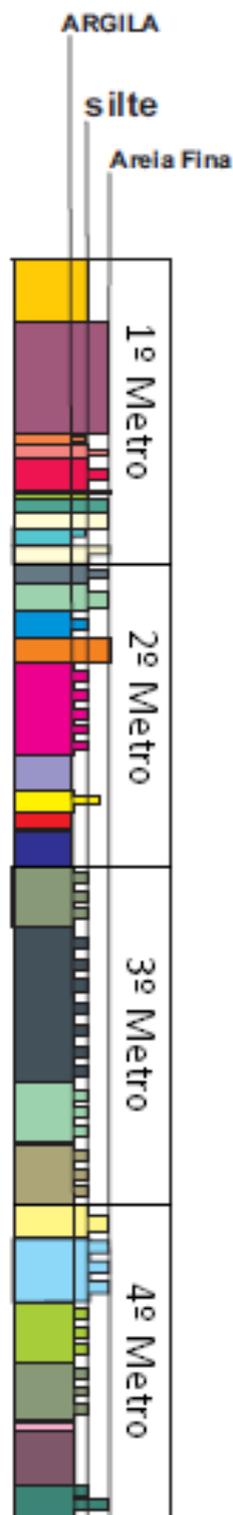


Fig. 80 Desenho esquemático do perfil com suas diferentes camadas e granulometrias.

Para uma visualização das diversas estratificações litológicas descritas do perfil, assim como suas granulometrias, foi feito um desenho esquemático. O mesmo foi desenhado em uma escala de 1:20. As camadas estão enumeradas do topo para a base do perfil. Como dito na seção de metodologia, o perfil foi seccionado a cada 3 cm (nos três primeiros metros), portanto, quanto maior o comprimento da estratificação, maior número de amostras compõem. Em alguns casos, amostras se situaram na fronteira entre duas estratificações, por isso, foi repetido na tabela o mesmo código de amostra pra camadas diferente

Tabela 41 -Resultado ANOVA
 $\delta^{68}\text{Zn}$

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	19	4.369122	0.229954	0.075671
Coluna 2	19	2.937287	0.154594	0.067265
Coluna 3	19	1.393432	0.073339	0.061838

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0.233129	2	0.116565	1.707704	0.190925	3.168246
Dentro dos grupos	3.685937	54	0.068258			
Total	3.919066	56				

Tabela 42 -Resultado ANOVA
 $\delta^{67}\text{Zn}$

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	19	-0.26339	-0.01386	4.185087
Coluna 2	19	-0.8233	-0.04333	0.061441
Coluna 3	19	-1.95442	-0.10286	0.117398

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0.078114	2	0.039057	0.02685	0.97352	3.168246
Dentro dos grupos	78.55067	54	1.454642			
Total	78.62879	56				

Tabela 43: Resultado
ANOVA $\delta^{66}\text{Zn}$

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	19	37.7507	1.986879	0.024581
Coluna 2	19	36.30113	1.910586	0.024752
Coluna 3	19	34.75728	1.82933	0.028401

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0.235883	2	0.117941	4.551713	0.014901	3.168246
Dentro dos grupos	1.399217	54	0.025911			
Total	1.6351	56				

Tabela 44: DADOS DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO- CAESB

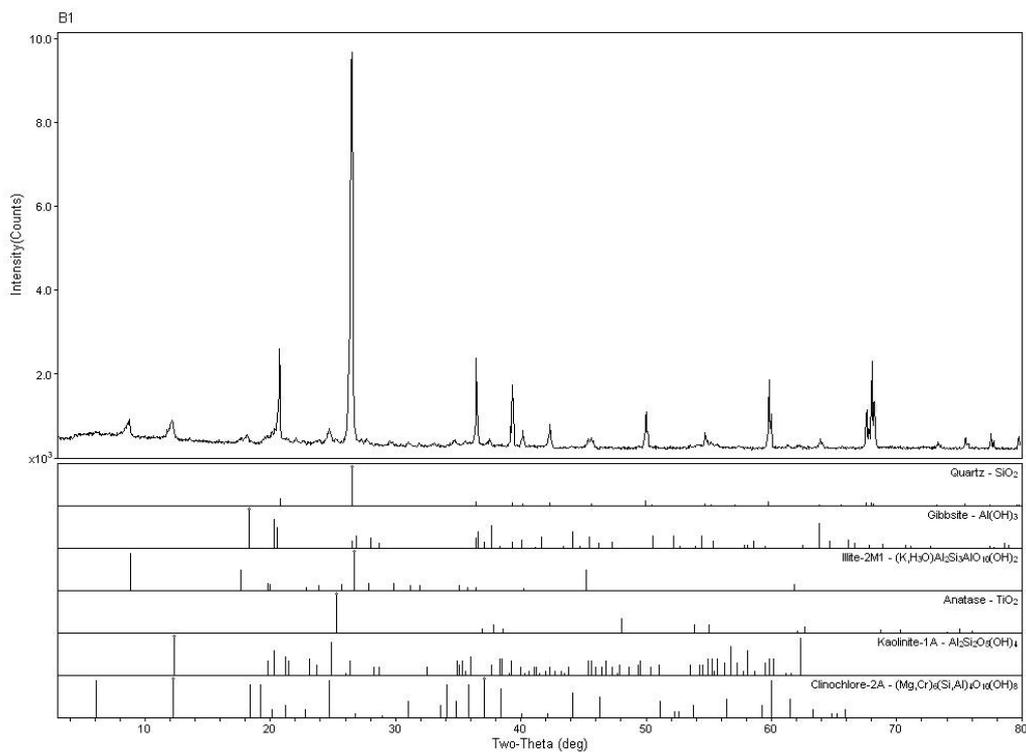
Período chuvoso

Data	Ponto	Temp.	OD
21/12/09	A4 - 1 metro	26.0	5.60
21/12/09	A5 - 1 metro	26.0	6.40
21/12/09	B - 1 metro	25.8	6.80
21/12/09	C - Superfície	26.2	6.68
21/12/09	C - 1 metro	25.7	6.40
21/12/09	C - 5 metros	25.7	5.58
21/12/09	C - 10 metros	25.2	5.20
21/12/09	C - 15 metros	24.2	2.86
21/12/09	C - 20 metros	23.0	2.05
21/12/09	C - 1 metro do fundo	22.5	1.21
21/12/09	D - 1 metro	24.8	6.95
21/12/09	E3 - 1 metro	25.1	6.70
11/01/10	A4 - 1 metro	27.4	6.38
11/01/10	A5 - 1 metro	27.1	6.90
11/01/10	B - 1 metro	27.3	7.01
11/01/10	C - Superfície	26.1	6.85
11/01/10	C - 1 metro	26.1	6.07
11/01/10	C - 5 metros	25.9	6.15
11/01/10	C - 10 metros	25.1	4.18
11/01/10	C - 15 metros	24.5	3.17
11/01/10	C - 20 metros	24.0	2.44
11/01/10	C - 1 metro do fundo	23.2	1.80
11/01/10	D - 1 metro	25.9	7.05
11/01/10	E3 - 1 metro	26.2	7.34
22/02/10	A4 - 1 metro	28.2	5.76
22/02/10	A5 - 1 metro	28.1	6.32
22/02/10	B - 1 metro	27.7	6.92
22/02/10	C - Superfície	27.4	6.65
22/02/10	C - 1 metro	26.9	6.75
22/02/10	C - 5 metros	26.9	7.6
22/02/10	C - 10 metros	26.4	5.41
22/02/10	C - 15 metros	24.4	2.12
22/02/10	C - 20 metros	24.0	1.88
22/02/10	C - 1 metro do fundo	23.7	1.88
22/02/10	D - 1 metro	26.9	7.02
22/02/10	E3 - 1 metro	27.3	7.11

Período de seca

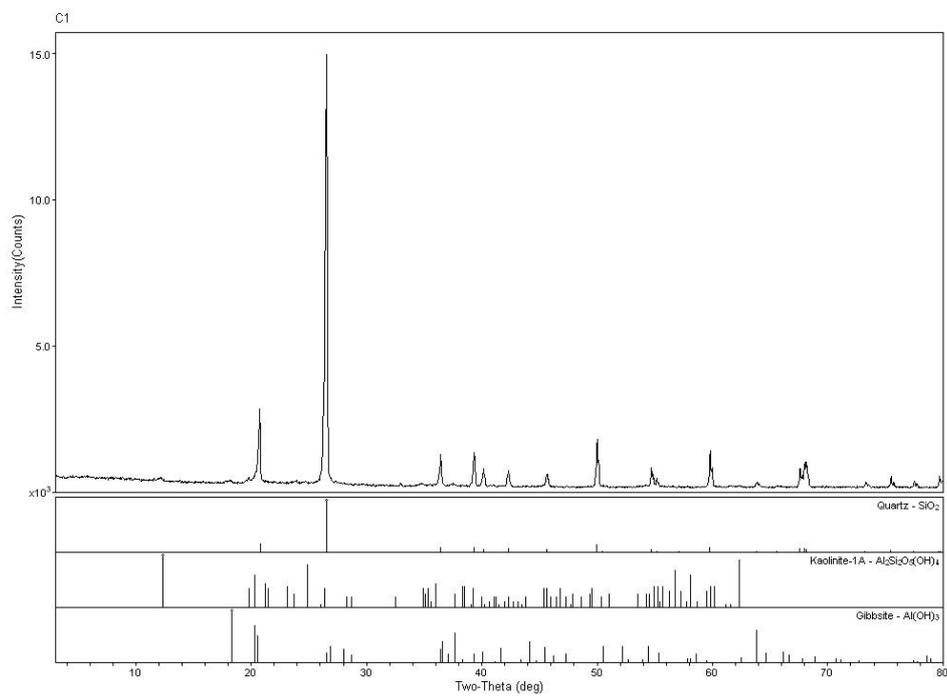
Data	Ponto	Temp.	OD
22/06/10	A4 - 1 metro	22.3	4.75
22/06/10	A5 - 1 metro	22.4	4.40
22/06/10	B - 1 metro	22.3	3.83
22/06/10	C - Superfície	22.5	6.25
22/06/10	C - 1 metro	22.5	6.87
22/06/10	C - 5 metros	22.3	5.35
22/06/10	C - 10 metros	22.2	4.32
22/06/10	C - 15 metros	22.2	3.67
22/06/10	C - 20 metros	22.1	3.35
22/06/10	C - 1 metro do fundo	22.2	4.35
22/06/10	D - 1 metro	22.1	4.88
22/06/10	E3 - 1 metro	22.1	5.79
21/07/10	A4 - 1 metro	22.0	5.9
21/07/10	A5 - 1 metro	21.9	5.98
21/07/10	B - 1 metro	21.9	6.93
21/07/10	C - Superfície	21.0	7.55
21/07/10	C - 1 metro	21.0	7.55
21/07/10	C - 5 metros	21.0	6.22
21/07/10	C - 10 metros	20.7	6.17
21/07/10	C - 15 metros	20.7	6.08
21/07/10	C - 20 metros	20.7	5.68
21/07/10	C - 1 metro do fundo	20.4	5.98
21/07/10	D - 1 metro	21.3	7.16
21/07/10	E3 - 1 metro	21.6	7.05
16/08/10	A4 - 1 metro	21.8	7.32
16/08/10	A5 - 1 metro	22.1	6.75
16/08/10	B - 1 metro	21.1	6.70
16/08/10	C - Superfície	21.3	7.36
16/08/10	C - 1 metro	21.3	7.21
16/08/10	C - 5 metros	21.3	6.23
16/08/10	C - 10 metros	21.1	6.33
16/08/10	C - 15 metros	21.1	5.88
16/08/10	C - 20 metros	20.8	6.10
16/08/10	C - 1 metro do fundo	20.7	5.48
16/08/10	D - 1 metro	21.6	5.57
16/08/10	E3 - 1 metro	21.4	5.61

RESULTADO DE MINERALOGIA



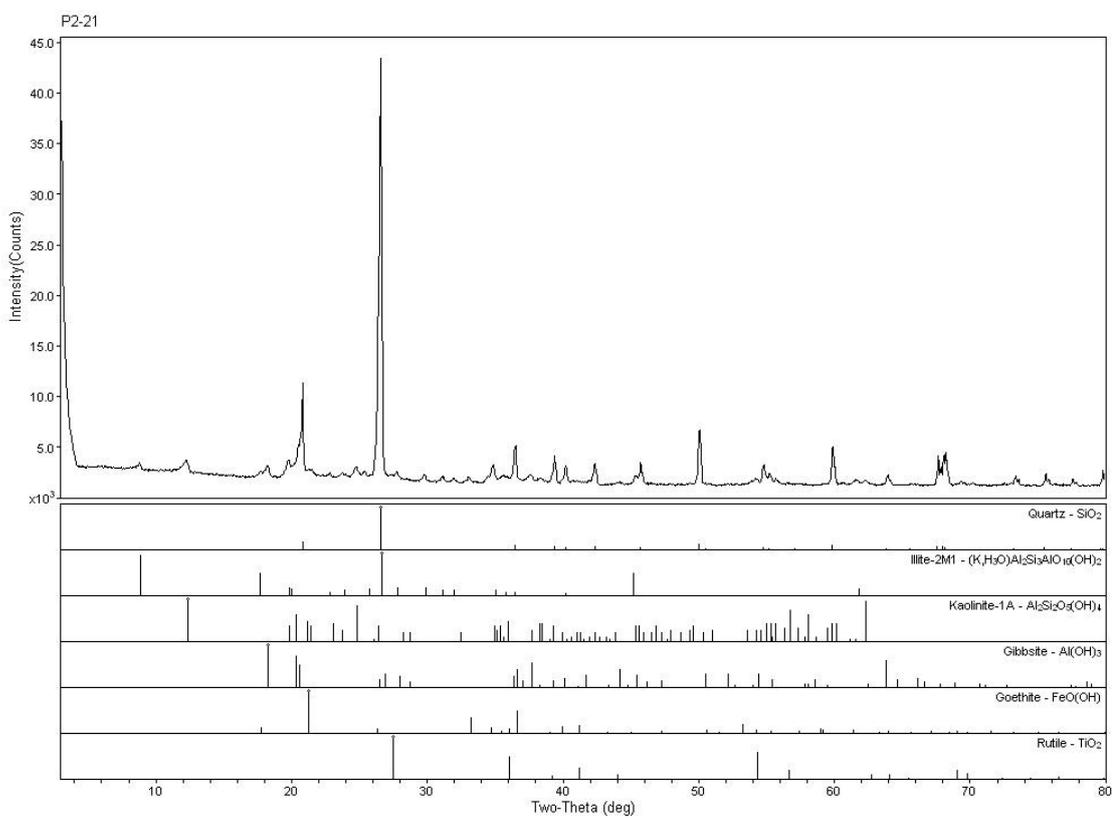
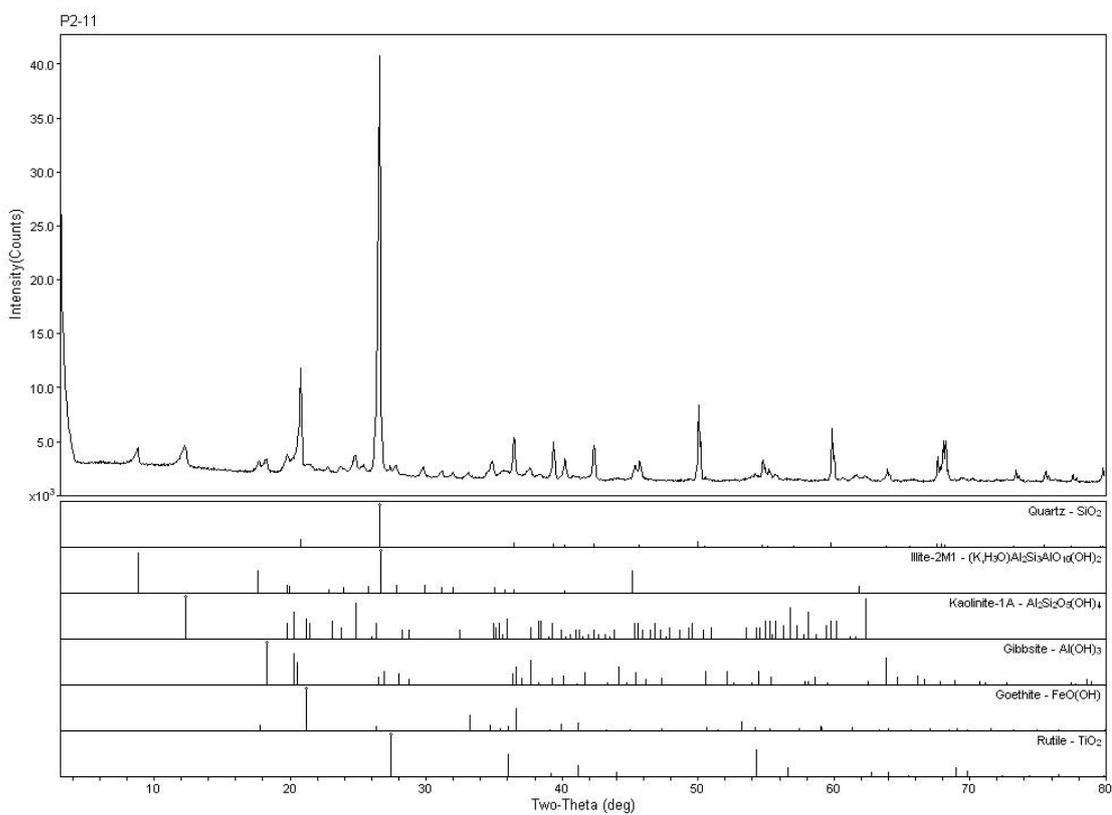
Campus Univ Darby Ribeiro

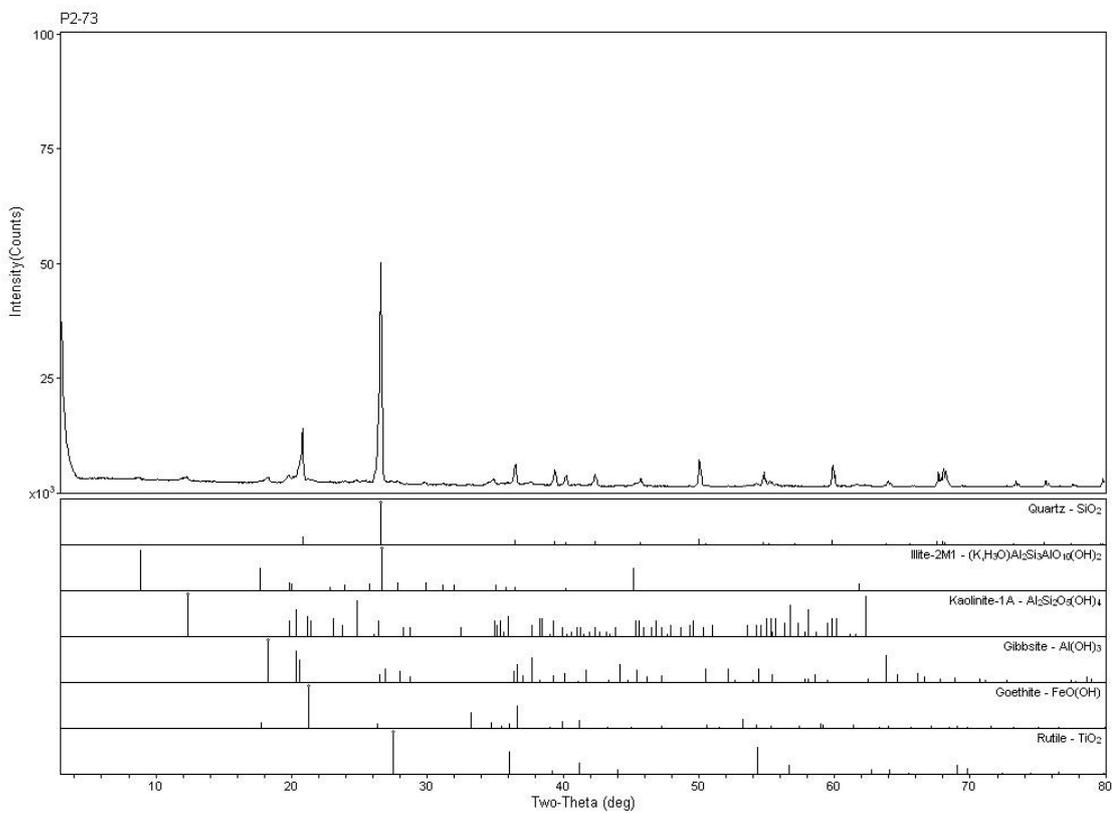
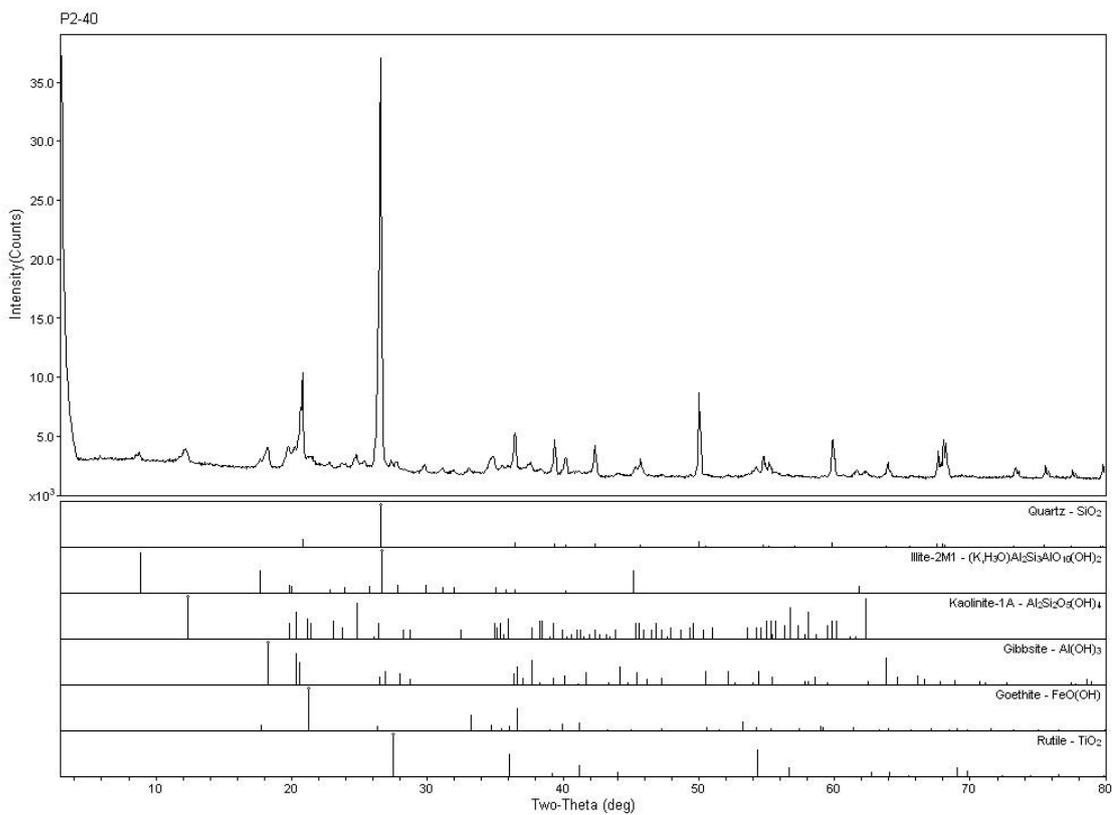
[RAIO-X116] Monday, March 12, 2012 09:19a (MDI/JADEB)

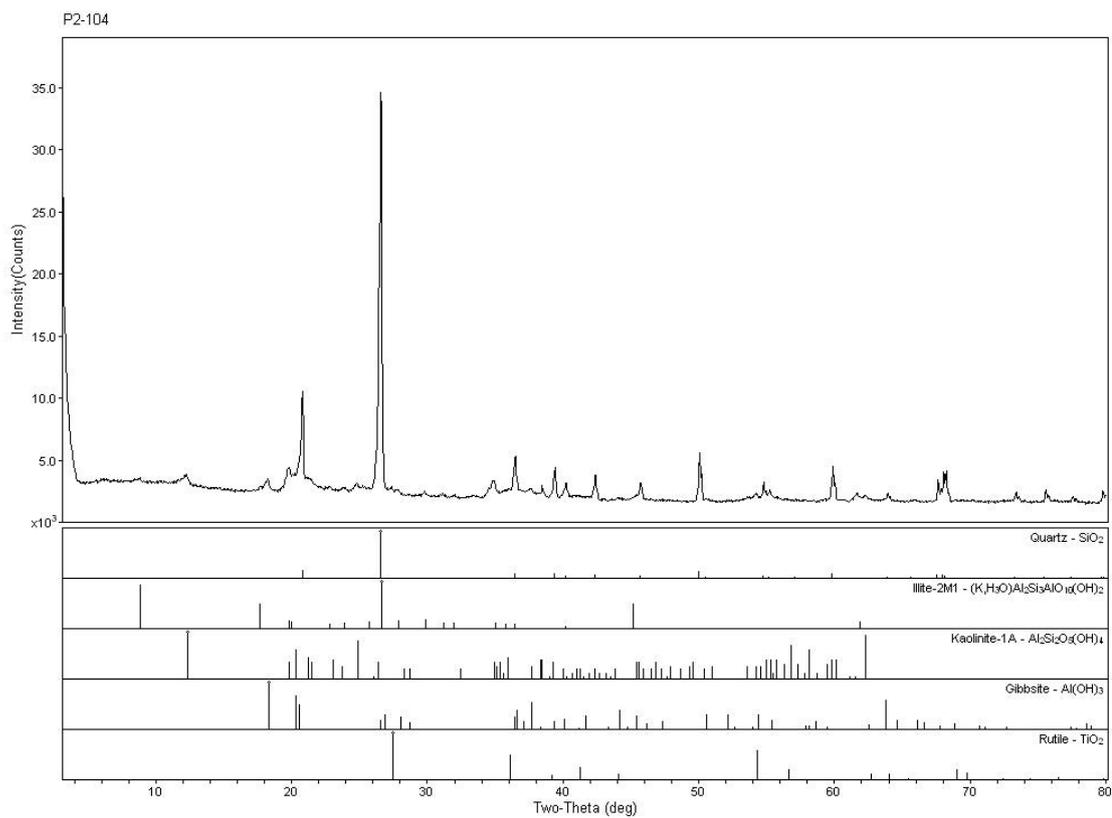


Campus Univ Darby Ribeiro

[RAIO-X116] Monday, March 12, 2012 09:19a (MDI/JADEB)

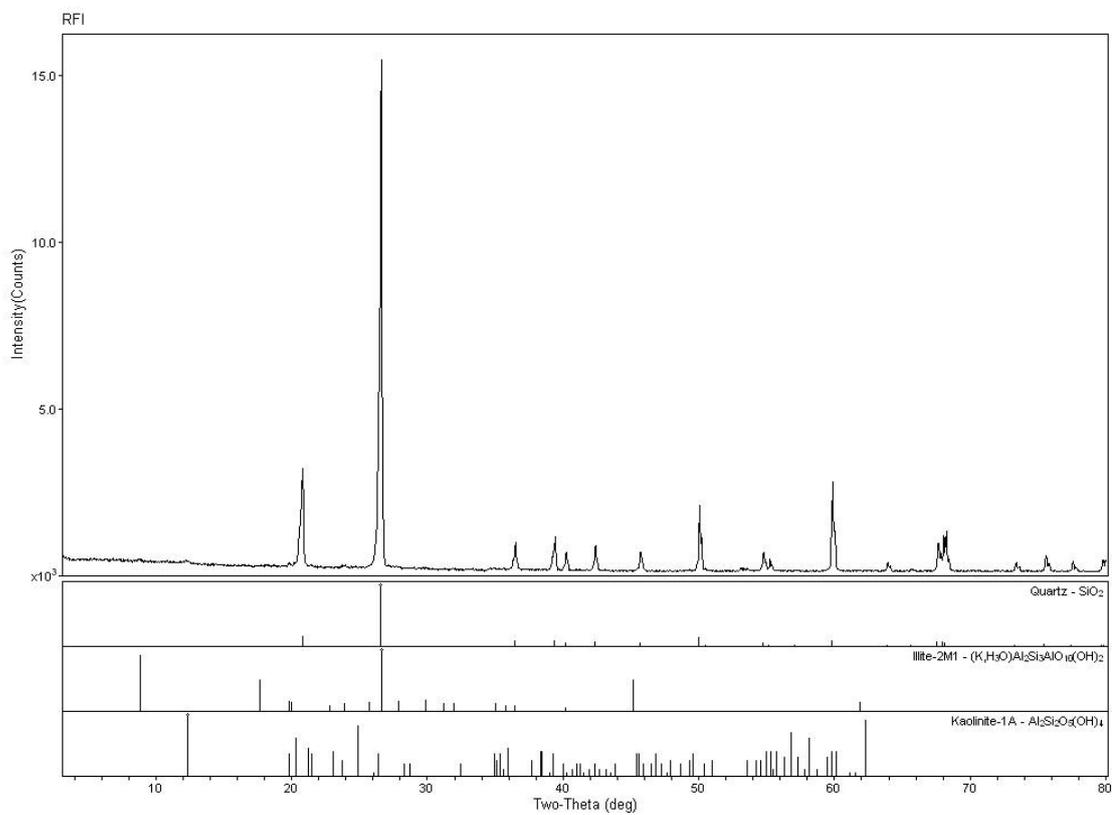






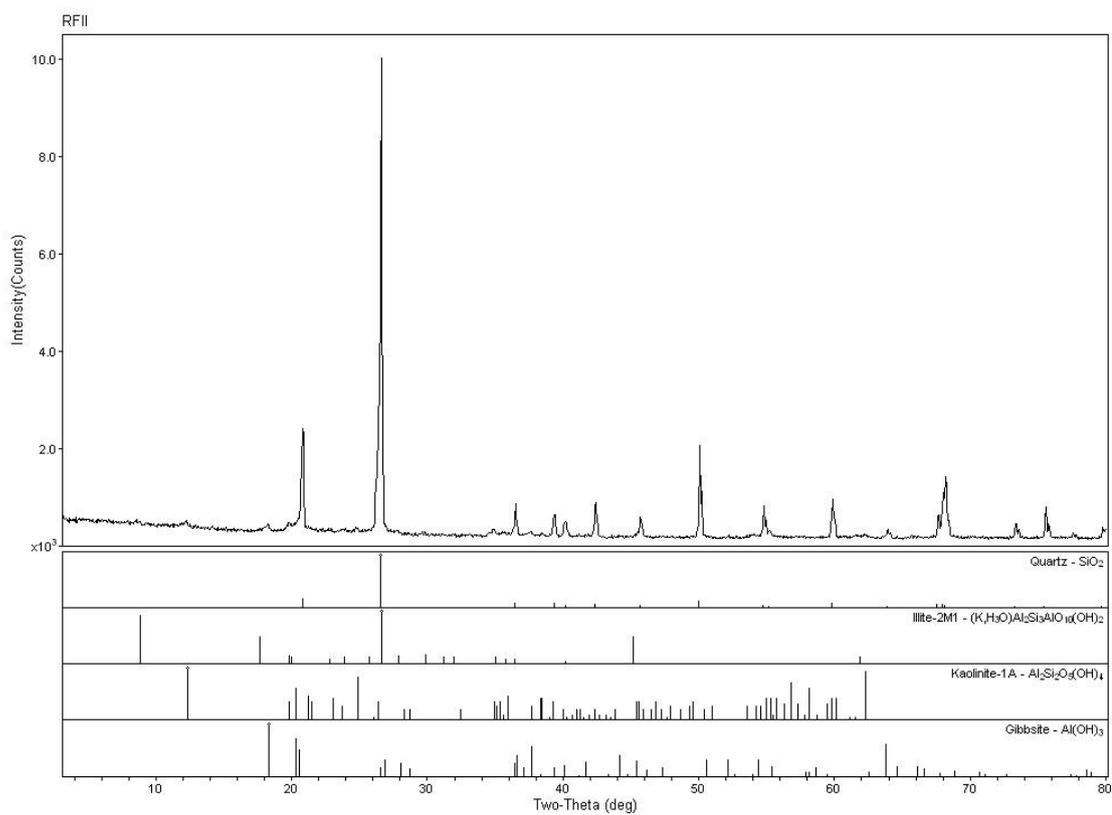
Campus Univ Darby Ribeiro

[RAIO-XII] Monday, March 12, 2012 09:21a (MDI/JADEB)



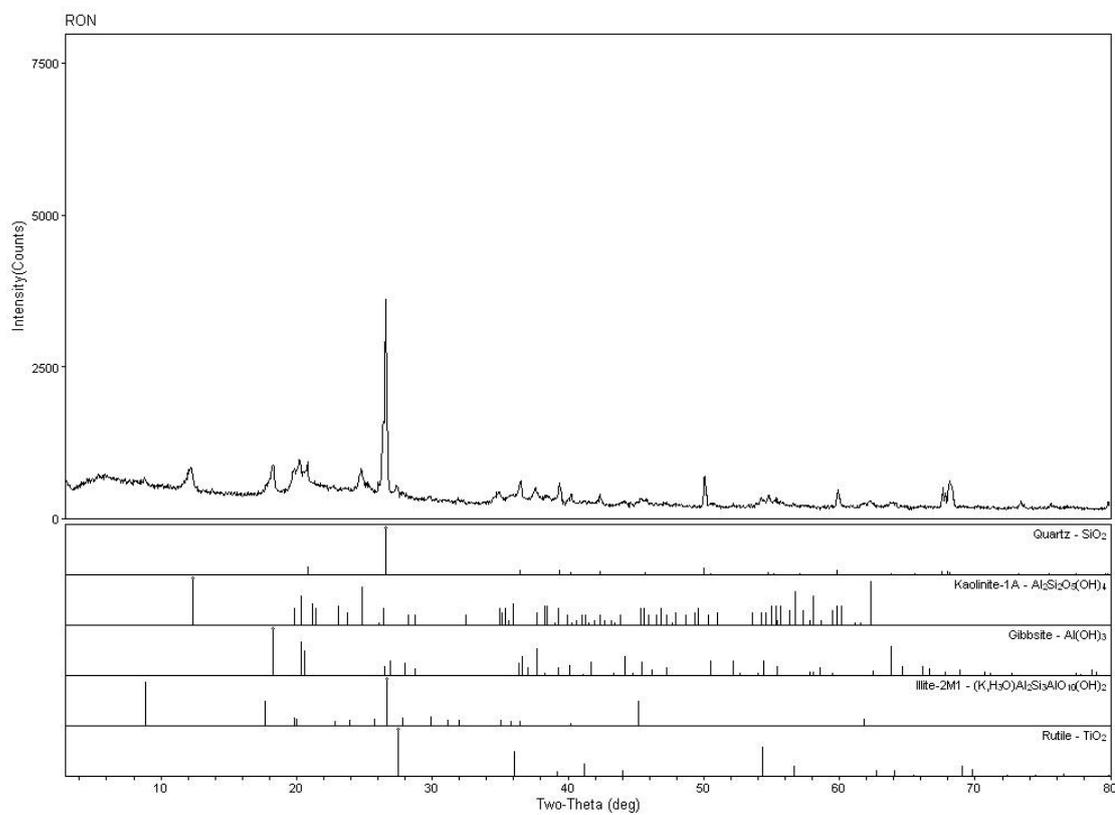
Campus Univ Darby Ribeiro

[RAIO-XII] Monday, March 12, 2012 09:25a (MDI/JADEB)



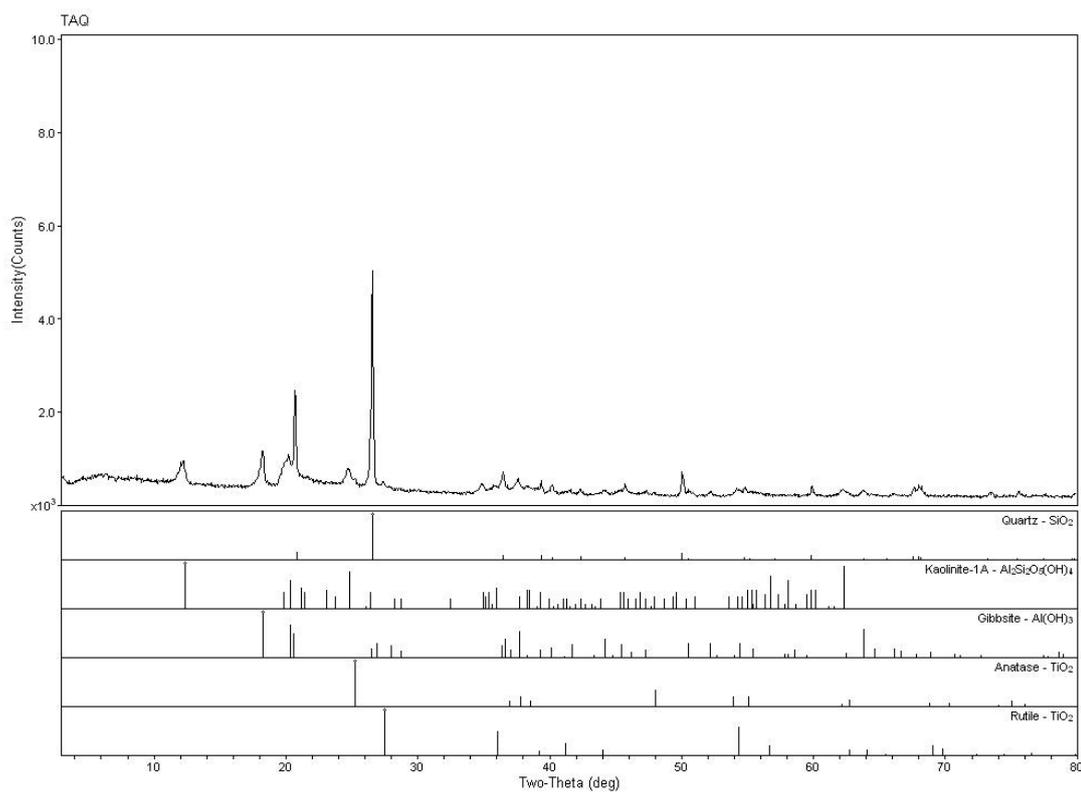
Campus Univ Darby Ribeiro

[RAIO-XII] Monday, March 12, 2012 09:27a (MDI/JADEB)



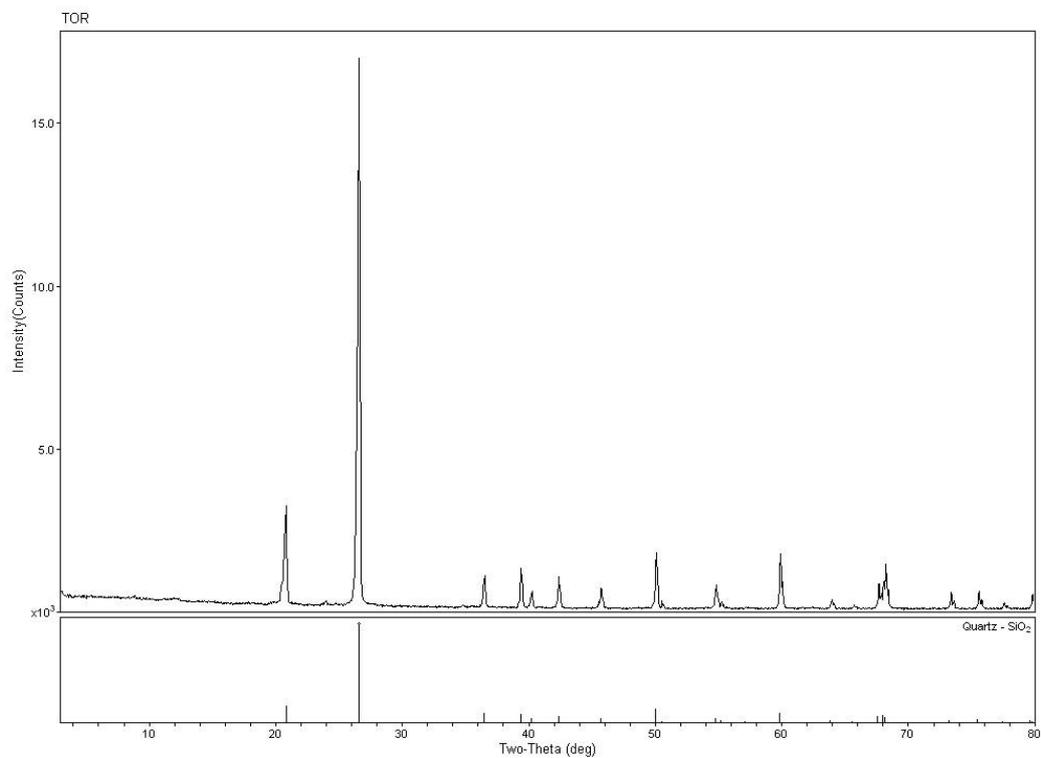
Campus Univ Darby Ribeiro

[RAIO-XII] Monday, March 12, 2012 09:27a (MDI/JADEB)



Campus Univ Darby Ribeiro

[RAIO-XII] Monday, March 12, 2012 09:28a (MDI/JADEB)



Campus Univ Darby Ribeiro

[RAIO-XII] Monday, March 12, 2012 09:29a (MDI/JADEB)