

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA (PPGG)

**DINÂMICA DOS METAIS EM AMBIENTE COSTEIRO CONTAMINADO
POR ATIVIDADE METALÚRGICA (BAÍA DE SEPETIBA - RJ)**

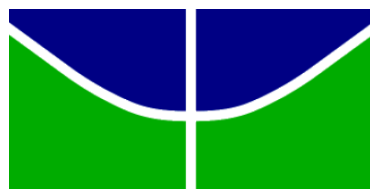
TESE DE DOUTORADO

Nº 171

MYLLER DE SOUSA TONHÁ

Orientador: Prof. Dr. JÉRÉMIE GARNIER

Brasília, 2021



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA
(PPGG)

**DINÂMICA DOS METAIS EM AMBIENTE COSTEIRO CONTAMINADO
POR ATIVIDADE METALÚRGICA (BAÍA DE SEPETIBA - RJ)**

TESE DE DOUTORADO. Nº 171

MYLLER DE SOUSA TONHÁ

Banca examinadora:

Prof. Dr. Jérémie Garnier (orientador)

Prof. Dr. Roberto Ventura (interno titular)

Profa. Dr. Lucieth C. Vieira (interno suplente)

Prof. Dr. Geraldo Boaventura (interno suplente)

Profa. Dr. Paola Barbosa (interno suplente)

Profa. Dr^a. Cecile Quantin (externo titular) (Université Paris Sud – França)

Prof. Dr. Antonio Fernando Souza Queiroz (externo titular) (UFBA)

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva (externo suplente) (UNICAMP)

Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau (externo suplente) (UFC)

Brasília, 2021

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

dd de Sousa Tonha, Myller
DINÂMICA DOS METAIS EM AMBIENTE COSTEIRO CONTAMINADO POR
ATIVIDADE METALÚRGICA (BAÍA DE SEPETIBA - RJ) / Myller de
Sousa Tonha; orientador Jérémie Garnier. -- Brasília, 2021.
279 p.

Tese (Doutorado - Doutorado em Geologia) -- Universidade
de Brasília, 2021.

1. Isótopos de zinco. 2. Extrações químicas. 3. Estuários
4. Mangues. 5. Rejeito metalúrgico. I. Garnier, Jérémie,
orient. II. Título.

*No início, tudo veio dela
Na sua falta, tudo esperei Nela
Aí veio ela e me deu eles
E sempre foi tudo possível por Ele*

M.S.T.

AGRADECIMENTOS

Faço aqui uma pequena tentativa de agradecer a uma enormidade de pessoas que me auxiliaram ou me carregaram até aqui. Vamos lá:

Ao meu querido Deus criador. O barco já está em alto mar e não dá mais para voltar.

À minha querida esposa Érica pela longa caminhada, pelo amor, pelas incontáveis vezes que me carregou no colo e pelos filhos abençoados Miguel e Gabriel.

À minha querida sogra Elisa, primeiramente pela filha, pelo carinho e pelo tempo doado nessa caminhada.

Aos meus parentes pelos anos da infância.

Aos parentes que escolhi por opção: Henrique, Frank, Illa, Francly, Dulsiléa, Mônica, Márcio, Wembesom, Glauco e família, Daniel e família...

Ao meu orientador, Jeremie. Sem palavras por tudo que conseguiu extrair de mim e da pesquisa durante esses 4 anos. Pela amizade e pela disponibilidade. Valeu Jerry!

Ao meu outro orientador, Daniel, o Araújo!! Obrigado por pavimentar os caminhos de Sepetiba e pela parceria. Valeu Danizera

À equipe Little Chick's pela parceria forte durante os campos e escrita dos artigos, especialmente aos amigos Bruno, Wilson, Rafael e Patrick.

Aos meus amigos da Química e do LAGEQ, em especial Joelma, João, Rachel, Joyce, Normara, Eltinho, Álvaro, Derlayne, Fernando, Renato, Carlos, Jeane, Vitória, Hikari...

No final são tantas pessoas que não cabem aqui. Obrigado a todos!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - finance code 001

RESUMO

As atividades metalúrgicas são as maiores fontes potenciais de contaminação metálica e são capazes de alterar consideravelmente o fluxo dos elementos nos ecossistemas. Uma vez disponíveis no ambiente aquático, os metais são distribuídos em diferentes compartimentos e, a depender dos processos e comportamentos biogeoquímicos nas interfaces (sedimento-água-biota), eles podem resultar em efeitos tóxicos aos organismos e ao homem. Devido à dificuldade analítica e conceitual inerentes ao estudo desses processos, torna-se pertinente desenvolver traçadores geoquímicos e um notável exemplo de inovação analítica é a medição com alta precisão das composições isotópicas de metais de transição, como Zn. Uma interessante área de estudo para aplicar esse modelo de ferramentas integradas é a Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Essa região foi severamente contaminada por Zn e outros metais traço entre as décadas de 1960 e 1990 por toneladas de rejeitos metalúrgicos lixiviados ou erodidos para os manguezais circunvizinhos. Recentemente, a pilha de rejeitos metalúrgicos foi encapsulada em 2012. Nesse contexto, o objetivo principal da presente tese foi investigar sobre a dinâmica do Zn (entre outros metais co-contaminantes) na Baía de Sepetiba. Para esse fim, foram combinadas diversas ferramentas geoquímicas, desde abordagens clássicas como estatística multivariada, extrações químicas (simples, sequencial e cinética) e caracterização mineralógica, até ferramentas de vanguarda, incluindo análise isotópica de Zn, espectroscopia de absorção de Raios-X e Gadolínio antropogênico. Nesse sentido, foram coletadas amostras de rejeito hidrometalúrgico, uma malha de sedimentos ao longo da baía e uma caracterização dos aportes fluviais. Os resultados das assinaturas isotópicas, expressos como $\delta^{66/64}\text{Zn}$, mostraram que a assinatura isotópica do rejeito total (*bulk*) não corresponde ao *endmember* antropogênico, mas deve-se observar acerca da assinatura do Zn facilmente extraível. As informações isotópicas e de partição geoquímica combinadas mostraram que grande parte do Zn antropogênico é alocado nas fases facilmente extraíveis dos sedimentos e, portanto, altamente propenso para a troca com a coluna d'água ou absorção biológica. Dessa forma, reações pós-deposicionais podem ter provocado um forte fracionamento isotópico que levaram a uma assinatura distinta do rejeito e capaz de ser identificada ao longo do transporte e acumulação nos sedimentos pela baía. Além disso, a assinatura do *pool* lábil foi concordante com as assinaturas isotópicas encontradas em ostras de estudos anteriores, o que ressalta a aplicabilidade da ferramenta isotópica em organismos biomonitorios. Em conclusão, esses resultados mostraram que Sepetiba encontra-se ainda com uma contaminação resiliente e biodisponível para a biota. Fontes urbanas devem contribuir para o balanço de massas dos aportes de Zn antropogênico. Esse estudo aponta novas direções nas aplicações isotópicas para elucidar rotas de bioacumulação e entradas de Zn antropogênico na cadeia trófica, bem como melhor compreender os mecanismos biogeoquímicos controladores do seu comportamento no *continuum* sedimento-solução-organismo.

Palavras-chave: Estuários, mangues, rejeito metalúrgico, extrações químicas, isótopos de zinco, especiação

ABSTRACT

Metallurgical activities are the major sources of metallic contamination for ecosystems capable of effectively change the flow of these elements in the anthroposphere. Once available in the aquatic environment, metals are distributed in several compartments depending on the biogeochemical processes and behaviors at the sediment-water-biota interfaces. Due to the analytical and conceptual difficulties inherent to these processes, it becomes pertinent to develop and implement geochemical tools in an integrated way to trace sources and elucidate processes related to the biogeochemical cycles of metals. An example of analytical innovation is the accurate measurement of isotopic compositions of transition metals, such as the Zn isotopic ratio, which is widely used to trace origin (natural and/or anthropic sources) and the physical-chemical processes in which metals are submitted (precipitation-dissolution, redox reactions, complexation, biological cycle, etc.). An interesting area of study to apply this model of integrated tools in Sepetiba Bay, Rio de Janeiro. This region was heavily impacted between the 1960s and the 1990s by tons of metallurgical material spilled into sediments from successive leaching events and large-scale overflows. The tailings pile was later encapsulated in 2012, but its effects persist nowadays, affecting fragile coastal ecosystems such as mangroves and estuaries. Thereafter, the main objective of this study was to investigate the Zn dynamics (among other metals) in Sepetiba Bay. For this purpose, several geochemical tools have been combined, such as classical tools as multivariate statistics, chemical extractions (simple, sequential, and kinetic), and mineralogical characterization, to more refined tools, including Zn isotopic analysis, X-ray absorption spectroscopy, and Gadolinium anthropogenic. In this sense, samples of hydrometallurgical waste were collected, a transect of sediments along the bay, and a characterization of river inputs. The results showed that the tailings and contaminated sediments had an excess of Zn associated with the most easily extractable fractions, named exchangeable/carbonate fraction. Our study demonstrated that the Zn isotopic signature of the bulk metallurgical wastes did not correspond to the anthropogenic endmember, but it should be assigned to the exchangeable/carbonate fraction. Furthermore, this signature matched with the Zn isotopic signatures found in oysters previous studied, which highlights the applicability of the isotopic tool in biomonitoring investigations. Our study reinforces the interest of using several analytical techniques to trace the contamination routes for the food chain and to elucidate complex environmental issues in the sediment-solution-organism continuum.

Keywords: Estuaries, mangroves, metallurgy, sequential extractions, zinc isotopes.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	xv
LISTA DE TABELAS.....	xix
LISTA DE EQUAÇÕES.....	xxi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xxii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ÁREA DE ESTUDO	
1.1 INTRODUÇÃO.....	7
1.2 OBJETIVOS.....	11
1.2.1 <i>Aspecto geral da baía de Sepetiba</i>	12
1.2.2 <i>Histórico e fontes de contaminação metálica na região de Sepetiba</i>	14
1.2.3 <i>Processo metalúrgico de produção de Zn: o caso da Ingá mercantil</i>	11
1.3 ESTRUTURA DA TESE.....	15
CAPÍTULO 2: INTRODUÇÃO AOS AMBIENTES COSTEIROS, FONTES DE METAIS E ESPECIAÇÃO.....	
2.1 PRINCIPAIS ECOSSITEMAS COSTEIROS.....	17
2.1.1 <i>Estuários: conceito e características físico-químicas</i>	17
2.1.2 <i>Florestas de mangues</i>	18
2.2 FONTES DE METAIS PARA OS AMBIENTES COSTEIROS: NATURAL E ANTROPOGÊNICA.....	20
2.3 ESPECIAÇÃO, PARTIÇÃO E MOBILIDADE.....	22
2.3.1 <i>Aspectos gerais sobre a especiação e classificações</i>	22
2.3.2 <i>Partição em meio aquoso</i>	22
2.3.3 <i>Partição sólida: material particulado em suspensão e sedimentos</i>	26
2.3.4 <i>Mecanismos de partição em escala molecular</i>	27

2.3.5	<i>Partição química por tipo de ligação</i>	30
2.3.6	<i>Diagênese precoce</i>	31
CAPÍTULO 3: ABORDAGEM ANALÍTICA DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA.....		34
3.1	INTRODUÇÃO E CONCEITOS INICIAIS	35
3.2	EXTRAÇÕES SELETIVAS SIMPLES (ESSi)	37
3.3	EXTRAÇÕES SELETIVAS SEQUENCIAIS (ESSeq)	38
3.4	EXTRAÇÕES SELETIVAS CINÉTICAS (ESCi).....	44
3.5	EXTRAÇÕES SELETIVAS APLICADAS À BAÍA DE SEPETIBA	45
CAPÍTULO 4: ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE Zn: UMA BREVE REVISÃO.....		47
4.1	INTRODUÇÃO AOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS: INSTRUMENTAÇÃO E TEORIA... 49	
4.1.1	<i>Instrumentação dos espectrômetros de massas</i>	49
4.1.2	<i>Fontes de erros na determinação das razões isotópicas</i>	51
4.1.3	<i>Fracionamento isotópico cinético e por equilíbrio</i>	52
4.2	O SISTEMA ISOTÓPICO DO Zn	56
4.2.1	<i>Isótopos de Zn como ferramenta de rastreamento de fontes</i>	57
4.2.1.1	<i>Composição isotópica de fontes naturais de Zn</i>	58
4.2.1.2	<i>Composição isotópica de fontes antropogênicas de Zn</i>	60
a)	<i>Atividade de Mineração:</i>	61
b)	<i>Indústria metalúrgica e termelétrica:</i>	61
c)	<i>Atividades urbanas</i>	63
4.2.2	<i>Isótopos de Zn como ferramenta de investigação de processos biogeoquímicos</i>	64
4.2.2.1	<i>Fracionamento entre espécies aquosas de Zn</i>	65
4.2.2.2	<i>Fracionamento pela adsorção às superfícies de minerais (fases portadoras)</i> ..	65
4.2.2.3	<i>Fracionamento por precipitação de fases minerais</i>	66
4.2.2.4	<i>Fracionamento por dissolução (lixiviação) de fases minerais</i>	67

4.2.2.5	<i>Fracionamento em complexos orgânicos</i>	68
4.2.2.6	<i>Fracionamento biológico: adsorção à superfície biológica e absorção intracelular</i>	68
4.3	ISÓTOPOS DE Zn ACOPLADOS A FERRAMENTAS GEOQUÍMICAS	69
4.4	ISÓTOPOS DE Zn EM AMBIENTE COSTEIRO: RASTREAMENTO DE FONTES ANTROPOGÊNICAS E PROCESSOS BIOGEOQUÍMICOS NA BAÍA DE SEPETIBA, BRAZIL.....	72
CAPÍTULO 5: AMOSTRAGEM, MATERIAIS E MÉTODOS.....		74
5.1.	Amostragem e preparação:	75
5.2.	Métodos	78
5.2.1	<i>Mineralogia</i>	79
5.2.2	<i>Digestão ácida das amostras</i>	79
5.2.3	<i>Extrações químicas</i>	80
5.2.3.1	Extrações sequenciais	80
5.2.3.2	Extrações cinéticas.....	80
5.2.4	<i>Análises químicas</i>	81
5.2.4.1.	Aspectos gerais sobre ICP-OES.....	81
5.2.4.2.	Validação analítica do ICP-OES.....	83
5.2.5	<i>Controle de qualidade das análises químicas</i>	84
5.2.6	<i>Análise isotópica do Zn</i>	85
5.2.7	<i>Estatística multivariada</i>	87
CAPÍTULO 6: BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION.....		88
6.1.	PREFÁCIO DO CAPÍTULO 6.....	89
6.2.	GRAPHICAL ABSTRACT	90
6.3.	HIGHLIGHTS.....	91
6.4.	ABSTRACT	92
6.5.	INTRODUCTION.....	93

6.6. MATERIALS AND METHODS.....	96
6.6.1. <i>Study area</i>	96
6.6.2. <i>Sampling and sample preparation</i>	99
6.6.3. <i>Analytical procedures</i>	100
6.6.3.1. <i>Mineralogical and total organic carbon analysis</i>	100
6.6.3.2. <i>Total digestion of solid samples</i>	100
6.6.3.3. <i>Sequential extractions</i>	100
6.6.3.4. <i>Metal concentration analysis and quality data control</i>	101
6.6.3.5. <i>Zinc isotopic analyses</i>	102
6.6.4. <i>Pollution level and risk assessments</i>	103
6.6.5. <i>Data analysis and descriptive statistics</i>	103
6.7. RESULTS	106
6.7.1. <i>Mineralogy, major elements, and geochemical zones</i>	106
6.7.2. <i>Zn concentrations and enrichment factors</i>	106
6.7.3. <i>Spatial and BCR partitioning of Zn</i>	108
6.7.3.1 Exchangeable/carbonates fraction (ZnF1).....	108
6.7.3.2 Reducible fraction or fraction associated with <i>Fe-Mn oxyhydroxides</i> (ZnF2)	108
6.7.3.3 Oxidizable fraction (ZnF3) and residual fraction (ZnF4).....	109
6.7.4. <i>Zn isotopic compositions</i>	109
6.8. DISCUSSION	110
6.8.1. <i>Zn distribution and speciation</i>	111
6.8.2. <i>Zn isotopic signature</i>	113
6.8.2.1. Zn isotopic fractionation during the electroplating process	115
6.8.2.2. Zn isotopic fractionation of electroplating waste leakage in a mangrove system	
116	
6.8.2.3. Zn isotopic behavior in the SE mangrove system	116

6.8.3. <i>Zn exchangeable/carbonate pool and its implications for biota transfer: coupling Zn isotopes and speciation</i>	119
6.9. CONCLUSIONS.....	120
ACKNOWLEDGMENTS.....	122
6.10. SUPPLEMENTARY DATA.....	122
CAPÍTULO 7: Zn SPECIATION AND KINETICS OF REMOBILIZATION FROM ELECTROPLATING WASTES.....	127
7.1. PREFÁCIO DO CAPÍTULO 7.....	128
7.2. GRAPHICAL ABSTRACT.....	128
7.3. ABSTRACT.....	129
7.4. INTRODUCTION.....	129
7.5. MATERIALS AND METHODS.....	131
7.5.1 <i>Study site and ZLR sample</i>	131
7.5.2 <i>ZLR characterization and quality control</i>	133
7.5.3 <i>Characterization of metallurgical wastes (ZLR)</i>	133
7.5.4 <i>X-ray absorption spectroscopy</i>	133
7.5.5 <i>Extraction procedures</i>	134
7.5.6 <i>Dissolved solubility modeling and data analyze</i>	135
7.5.7 <i>Zn isotopic purification and analyzes</i>	136
7.6. RESULTS AND DISCUSSION.....	136
7.6.1 <i>Characterization of hydrometallurgical waste (ZLR)</i>	136
7.6.2 <i>Dissolution of the main mineral phases of ZLR</i>	143
7.6.3 <i>Contaminant dissolution and solubility control</i>	145
7.6.4 <i>Zn isotopic compositions and Zn speciation by EXAFS</i>	147
7.6.5 <i>Environmental impacts and perspectives (*to improve after Zn isotopic results)</i>	148
7.7. SUPPLEMENTARY INFORMATION.....	149

CAPÍTULO 8: TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED BRAZILIAN RIVER

.....	156
8.1. PREFÁCIO DO CAPÍTULO 8.....	157
8.2. GRAPHICAL ABSTRACT.....	158
8.3. ABSTRACT.....	159
8.4. INTRODUCTION	160
8.5. MATERIALS AND METHODS.....	162
8.5.1. <i>Study area</i>	162
8.5.2. <i>Sampling and sample preparation</i>	164
8.5.3. <i>Analytical procedures</i>	164
8.5.4. <i>Zinc isotope analysis</i>	165
8.5.5. <i>Enrichment factors for the surficial sediment</i>	166
8.5.6. <i>Statistical analysis</i>	167
8.6. RESULTS	167
8.6.1. <i>Main properties of dissolved phase</i>	167
8.6.2. <i>Elemental concentrations and mineralogical characterization of sediments and soils</i> 168	
8.6.3. <i>Principal Component Analysis</i>	168
8.6.4. <i>Trace metal partition in sediments</i>	169
8.6.5. <i>Zn isotope compositions of sediments and SPM</i>	169
8.7. DISCUSSION	173
8.7.1. <i>Metal pollution status of the PSR-GR fluvial basin</i>	173
8.7.2. <i>Identifying natural and anthropogenic sources by multivariate analysis</i>	174
8.7.3. <i>Geochemical partitioning of trace metals</i>	175
8.7.4. <i>Investigating Zn sources and mixing processes using Zn isotopes</i>	176

8.8.	CONCLUSIONS	179
8.9.	SUPPLEMENTARY DATA.....	181
CAPÍTULO 9: ASSESSMENT OF METAL SOURCES AND DYNAMICS IN SEWAGE POLLUTED RIVER		194
9.1.	RESUMO	195
9.2.	INTRODUÇÃO.....	195
9.3.	MATERIAIS E MÉTODOS	198
9.3.1.	<i>Área de estudo e amostragem.....</i>	<i>198</i>
9.3.2.	<i>Extração simples com ácido acético 0,11M</i>	<i>199</i>
9.3.3.	<i>Concentrações de Zn antropogênico e proxy geoquímico</i>	<i>200</i>
9.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	200
9.4.1.	<i>Parâmetros físico-químicos na fase dissolvida</i>	<i>200</i>
9.4.2.	<i>Granulometria, mineralogia, composição química e fração EDTA.....</i>	<i>202</i>
9.4.3.	<i>Estatística multivariada.....</i>	<i>202</i>
9.4.4.	<i>Elementos terras raras e Gd antropogênico</i>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
9.4.5.	<i>Rastreamento de fontes utilizando isótopos de Zn e conclusões</i>	<i>206</i>
CAPÍTULO 10: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS		208
CAPÍTULO 11: REFERÊNCIAS		215

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Mapa da localização da Baía de Sepetiba.....	13
Figura 1.2. Distribuição espacial da granulometria e de carbono orgânico na Baía de Sepetiba.	15
Figura 1.3. Uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica de Sepetiba entre 1985 e 2015.....	15
Figura 1.4. Estado da arte de estudos em Sepetiba: .	11
Figura 1.5. Fluxograma do processo industrial de produção de Zn e Cd pela Cia Ingá.....	13
Figura 1.6. Mapa de localização da antiga pilha de rejeitos da Ingá mercantil.....	14
Figura 2.1. Localização geográfica dos estuários no Brasil.	18
Figura 2.2. Modelo de mistura em um ambiente estuarino.	19
Figura 2.3. Transporte e acúmulo de metais e carbono nos manguezais.	20
Figura 2.4. Comparação porcentual da contribuição humana no ciclo biogeoquímico dos elementos.	21
Figura 2.5. Modelo conceitual dos processos que controlam a partição das espécies químicas nos compartimentos:	23
Figura 2.6. Experimentos de adsorção do Zn em diferentes fases minerais (goetita, hematita, pirolusita, birnesita, corundum e gibsita) em função do pH.....	24
Figura 2.7. a) Diagrama Eh-pH para o sistema Zn (Zn-O-H-S-C); b) Diagrama de especiação do Zn em função do pH, em água do mar (25 °C).	25
Figura 2.8. Ilustração da variedade de processos moleculares que afetam a especiação dos metais em ambientes naturais..	28
Figura 2.9. Esquema simplificado dos diferentes modos de adsorção na superfície de oxihidróxidos de Fe-Mn.	29
Figura 2.10. Modelo conceitual dos mecanismos de “sequestro” de metais em escala molecular	31
Figura 2.11. Modelo representativo das reações de diagênese precoce (ou mineralização da matéria orgânica).	33
Figura 2.12. Representação esquemática dos diferentes fluxos de metais traços entre ecossistemas aquáticos com ênfase nos processos geoquímicos de ciclagem de metais na coluna d’água e nos sedimentos.	33

Figura 3.1. Esquema das extrações seletivas simples e sequenciais conforme mobilidade do metal nas diferentes fases definidas operacionalmente e capacidade de extração do reagente químico.....	40
Figura 3.2. a) Esquema dos processos de mobilização de metais traços em ambiente estuarino; e b) Diagrama <i>Pourbaix</i> (Eh-pH) do elemento ferro.....	41
Figura 3.3. Especação do Zn em um perfil sedimentar obtido por especação sólida XAS. Fonte:	42
Figura 3.4. À esquerda, resultados de extração sequencial de 6 pilhas de rejeitos de mineração (<i>Tar Creek Superfund Site, EUA</i>)	43
Figura 3.5. Evolução da especação do Zn em função do tempo nos experimentos de ressuspensão, determinada por XAS.....	45
Figura 4.1. Representação esquemática de um MC-ICP-MS	50
Figura 4.2. Ilustração de um fracionamento isotópico durante a dissolução um mineral hipotético.....	53
Figura 4.3. a) fracionamentos isotópicos cinético e b) fracionamento de equilíbrio	54
Figura 4.4. a) Fracionamento Rayleigh em um processo unidirecional da reação de redução e precipitação de Cr(VI) para Cr(III). b) fracionamento isotópico do Zn durante sorção em hidróxido de ferro (linha tracejada vermelha), precipitação como sulfetos - esfarelita (linha azul), precipitação como carbonatos - hidrozincita (linha verde) e fosfato de Zn - (linha rocha).	55
Figura 4.5. Modelo de mistura binário entre dois endmembers: natural e antropogênico.....	57
Figura 4.6. Composição isotópica dos principais minérios de Zn.	59
Figura 4.7. Composições isotópicas do Zn para várias fontes antropogênicas.....	60
Figura 4.8. Diagrama esquemático com um resumo dos valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ encontrados em ecossistemas impactados por atividade metalúrgica de Zn e Pb:.....	62
Figura 4.9. Gráfico $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ versus concentração de Zn em rios e lagos urbanizados para a fase particulada (SPM).....	64
Figura 4.10. Comportamento do Zn em experimento de adsorção em óxido de al: adsorção na camada interna (via inferior) e precipitação (via superior)	67
Figura 4.11. Resumo dos principais valores de fracionamentos isotópicos causados por processos físicos e químicos.....	70

Figura 4.12. Representação esquemática do fracionamento isotópico do Zn no sistema solo-planta em valores de $\Delta^{66/64}\text{Zn}$.	71
Figura 4.13. Modelo de mistura proposto para determinar a contribuição antropogênica dos sedimentos distribuídos ao longo da baía de Sepetiba.	73
Figura 5.1. Mapa geral da baía de Sepetiba com respectivas áreas de amostragem	76
Figura 5.2. Visão geral do aparelho ICP-OES Agilent 5100.	82
Figura 6.1. The map and sampling sites of the location of the Sepetiba Bay (Brazil).	97
Figura 6.2. Zinc isotope ratio $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ bulk versus Zn concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$).	110
Figura 6.3. Chemical partitioning ($\mu\text{g g}^{-1}$) and isotopic compositions of Zn ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$) average from Sepetiba Bay distributed over 4 groups	111
Figura 6.4. Zinc isotope ratio $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ bulk versus	113
Figura 6.5. Illustrative sketch of Sepetiba Bay Zn biocycle from ore to biota, basis on the distribution of Zn concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$), Zn partitioning (BCR extraction) and $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ of bulk and exchangeable/carbonates fraction.	114
Figura 7.1. Location of the study area highlighting the temporal evolution of the tailing pond in the middle down rectangle (d) from 2010 in the left down rectangle (c) to 2012 in the right down rectangle (e) after encapsulation of ZLR.	132
Figura 7.2 XRD patterns of hydrometallurgical waste after (ZLR) and before the kinetic extraction procedure (ZLRlix) from Sepetiba bay. Abbreviations: Smect = smectite; Ill. = illite; Kaol. = kaolinite; Gyps. = gypsum; Qz. = quartz; Hem. = hematite.	138
Figura 7.3 SEM-EDS elemental mapping of bulk ZLR before the kinetic extraction. Legend: Qz = quartz; OxFe = iron oxide; Ox-Al-Fe = Fe/Al oxyhydroxides.	139
Figura 7.4 SEM-EDS analysis of ZLR after the kinetic extraction (ZLRlix). Legend: Qz = quartz; OxFe = iron oxide; Ox-Al-Fe = Fe/Al oxyhydroxides.	139
Figura 7.5 Zinc K-edge EXAFS $\chi(k)$ spectra weighted by k^3 for reference compounds (ZnO, ZnS, Zn-LDH, and ZnADS-kaolinite), ZLR and ZLR F1 samples.	142
Figura 7.6 Kinetic extraction results:	144
Figura 7.7 Zn isotopy results	148

Figura 8.1. Map of sampling area in the Paraíba do Sul (PSR) and Guandu Rivers (GR) highlighting the main anthropogenic activities and showing the large watershed, sampling sites (black triangles R1 to R6), and the water reservoirs.....	163
Figura 8.2. Box-and-whisker plots of the trace metals concentrations (left) and Principal Component Analysis (PCA) (right) of dissolved (2a and 2b), suspended particulate material (2c and 2d), and sediment (2e and 2f) from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR).	170
Figura 8.3. A plot of the Zn isotope ratio ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$) versus Zn/Al in solid materials (sediment, suspended particulate matter/SPM, soil, and rock) from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR).....	176
Figura 8.4. Illustrative scheme of the main anthropogenic activities with the inputs of trace metals from the diverted system of Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR).	179
Figura. 9.1 Mapa da área de estudo e dos pontos de amostragem no Rio Cabuçu-Piraquê (Valão) com destaque para a geologia local e áreas urbanizadas.	199
Figura. 9.2 DRX representativos da mineralogia local de amostras localizadas no transecto do Rio Valão: SPM no ponto VL3 (a) e sedimento no ponto VL5 (b). Siglas: qz = quartzo, gibbs = gibbsita, brucita, hem = hematita, kaol = caolinita e ill = illita.	201
Figura. 9.3 Variação espacial das concentrações dos metais no transecto do Rio Cabuçu-Piraquê nas fases dissolvida (a), SPM (c) e sedimentos (e) com respectivas análises dos componentes principais (PCA). As áreas vermelhas e azuis representam os agrupamentos de prová.....	204
Figura. 9.4 a) Concentração de REE na fase dissolvida do transecto coletado no rio Cabuçu-Piraquê (Valão) normalizado pelo PASS.....	206
Figura. 10.1 Estado da arte da composição isotópica de Zn na Baía de Sepetiba.	209

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Área superficial, capacidade de sorção e PCZ de algumas superfícies adsorventes mais comuns (n.d. = não determinado).	30
Tabela 3.1. Levantamento das frações potencialmente biodisponíveis na baía de Sepetiba. Legenda: SE: Saco Do Engenho; SF: São Francisco; CG: Coroa Grande; ENS: Enseada; ITAC: Itacuruçá. <i>*verificar localização na figura abaixo.</i>	46
Tabela 5.1. Descrição das amostras com localização geográfica e tipo de material coletado. Abreviações: S = sedimento superficial, C = perfil de sedimento, SO = solo, R = rocha, W = água superficial, MPS = material particulado em suspensão, CR = caranguejos.	77
Tabela 5.2. Parâmetros operacionais do ICP-OES Agilent 5110.	82
Tabela 5.3. Principais figuras de mérito obtidas na validação metodológica do ICP-OES, onde LD = limite de detecção do método, FLT = faixa linear de trabalho, RSD = desvio padrão relativo, RPT = repetibilidade em dias distintos.	84
Tabela 5.4. Controle de qualidade dos materiais certificados Nist 1646a, San Joaquin soil 2709a, BHVO-2, BCR-701, and SLRS-6. Os resultados são expressos com média \pm desvio padrão das replicatas (n).	85
Tabela 5.5. Protocolo de purificação cromatográfica de Zn com resina de troca iônica.	86
Tabela 6.1. Samples name and localization including geographic environment and type of material used for chemical, Zn speciation (BCR extraction) and isotopic analysis	98
Tabela 6.2. Zn concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) in the different fractions of the sequential extraction BCR (F1, F2, F3, and F4), enrichment factor (EF), and isotopic compositions ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$) averages of Zn in the metallurgical waste, bulk surficial samples (sediments, waters, and soil), suspended particulate material (SPM), rock, and exchangeable/carbonates fraction (ZnF1) from Sepetiba Bay.	104
Tabela 6.3. Zn concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) in the different fraction of the BCR (F1, F2, F3 and F4), enrichment factor (EF Zn), Zn isotopic composition ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$) of sediments as the function of the depth of the core T3 and T6 retrieved in the Sepetiba Bay (see location of Fig. 6.1).	105
Tabela 7.1. Bulk chemical composition of the ZLR before and at the end of the kinetic extraction (ZLRlix) (mean \pm SD, n = 3) collected in the tailing pond from Sepetiba Bay.	137

Tabela 7.2 Chemical extractions results of BCR® SEP and KEP. k1 is quick, k2 is the middle, and k3 is the slower extraction ratios. The C ₁ , C ₂ , and C ₃ are the respective concentrations of extracted metals. C _{ext} is the total extractable at the end of the kinetic procedure in mg kg and % of the total metal (between parentheses).	147
Tabela 8.1. Range of trace metals concentrations in dissolved, suspended particulate matter (SPM), and sediments from the Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR) compared to selected rivers from other studies, WHO (2017) and USEPA (2000) limits, and values for the Upper Continental Crust (UCC).	171
Tabela 8.2. Zn concentrations in dissolved phase (Zndiss), suspended particulate matter (ZnSPM), and sediments (Znsed), with respective Zn isotopic compositions ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$, n = 2, 2 s), and Zn concentrations in the different fractions of the sequential extraction BCR (F1, F2, F3, and F4), in the solid samples (sediments, soil, and rock) from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR).	172
Tabela 9.1 Dados dos pontos de coleta e parâmetros físico-químicos da fração dissolvida medidas in situ.	198
Tabela 9.2 Dados compilados das análises químicas do transecto do Rio Valão (Brasil). UCC = upper continental crust, SPB = Sepetiba background.	201

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Reação de lixiviação ácida da hemimorfita.....	16
Equação 2: Reação de lixiviação ácida da willemita.....	16
Equação 3: Reação de eletrodeposição do Zn.....	17
Equação 4: Redução bacteriana do sulfato.....	38
Equação 5: Metais extraíveis como sulfetos (SEM).....	38
Equação 6: Ácido sulfídrico extraível com metais (AVS).....	38
Equação 7: Energia vibracional de um oscilador harmônico clássico.....	51
Equação 8: Frequência (ν) - Lei de Hook.....	51
Equação 9: Massa reduzida de uma molécula diatômica A-B.....	51
Equação 10: Fator de fracionamento (α).....	54
Equação 11: Fracionamento entre 2 compartimentos, 2 substâncias ou 2 fases, etc. (Δ).....	54
Equação 12: Fracionamento Rayleigh.....	54
Equação 13: Fator de enriquecimento.....	54
Equação 14: Razão isotópica do Zn (ϵ).....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BCR	<i>Bureau Communautaire de Reference</i>
CDRJ	Companhia Docas do Rio de Janeiro
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DCE	Dupla camada elétrica
DTPA	Ácido dietilentriaminopentaacético
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético)
ESSi	Extrações seletivas simples
ESSEeq	Extrações seletivas sequenciais
EXAFS	<i>Extended X-ray absorption fine structure</i>
FTIR	Infra-vermelho com transformada de Fourier
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JMC	<i>Johnson Matthey Company</i>
MC-ICP-MS	Plasma indutivamente acoplado com multi-coletores
PCZ	Ponto de Carga Zero
RMN	Ressonância magnética nuclear
RPS	Rio Paraíba do Sul
SSB	<i>Sample Standard Bracketing</i>
SE	Saco do Engenho
SEM-AVS	<i>Simultaneously Extracted Metals/Acid Volatile Sulfides</i>
SETAC	Sociedade de Toxicologia e Química Ambiental
SQG	<i>Sediment quality guidelines</i>
TKCSA	ThyssenKrupp Companhia Siderúrgica do Atlântico
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV/Vis	Espectroscopia de Ultra-violeta e visível
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i>
ZMT	Zona Máxima de Turbidez

Capítulo 1

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ÁREA DE ESTUDO

1.1 INTRODUÇÃO

O intenso crescimento econômico e populacional, somado ao uso extensivo e inadequado dos recursos naturais pelo homem, tem causado a contaminação dos ecossistemas aquáticos e induzido, direta ou indiretamente, a degradação dos solos, dos sedimentos, das águas, conseqüentemente, ameaçado a biodiversidade da fauna e flora. Entre os diversos tipos de contaminantes antropogênicos, os metais requerem especial atenção em virtude dos efeitos adversos que podem impor à biota e à saúde humana. Esses contaminantes são oriundos de fontes pontuais (metalurgia, mineração, efluentes industriais e urbanos) ou difusas (escoamento superficial, deposição - úmida e seca - e atmosférica), naturais ou antrópicas, na forma de partículas suspensas ou espécies químicas dissolvidas, e são persistentes nos ecossistemas (Machado et al., 2016).

O setor metalúrgico de minérios de metais fornece *commodities* e produtos indispensáveis para o ser humano, no entanto, podem alterar fortemente o ciclo biogeoquímico desses metais. Recentemente, a preocupação a respeito dos impactos da atividade metalúrgica cresceu depois de sucessivos rompimentos das barragens de rejeitos da mina de ferro da Samarco em Mariana e em Brumadinho, localizadas em Minas Gerais (MG). Esses casos evidenciaram a problemática da gestão dos rejeitos e seus destinos a longo prazo, bem como no entendimento dos efeitos nocivos da contaminação posterior e a longo prazo. Dentre os metais traço presentes em rejeitos metalúrgicos, o zinco (Zn) foi classificado em 2015 como o sétimo metal mais tóxico (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015). Por outro lado, o Zn constitui um elemento essencial ao metabolismo dos organismos, sendo o segundo metal de transição mais abundante no corpo humano (~2 mg) associado principalmente à inúmeras enzimas.

Os rejeitos gerados pela indústria da mineração e da metalurgia constituem um passivo ambiental que pode provocar a contaminação de frágeis ecossistemas circunvizinhos, como os ambientes costeiros, manguezais e estuários. Segundo Alongi (1998 e 2005), esses ecossistemas são estratégicos porque concentram a maior parte da população mundial (~61%) e das atividades econômicas. Localizados entre o continente e o oceano, eles possuem particular relevância ambiental devido à alta produtividade biológica, biodiversidade, reciclagem da matéria orgânica e de nutrientes, retenção de metais, regulação do clima e proteção das costas e do oceano (Finlayson et al., 2005). Esses ambientes são submetidos a gradientes de salinidade e de Eh/pH que influenciam os processos físico-químicos e os ciclos biogeoquímicos dos

elementos na zona crítica. Segundo Sparks (2007), zona crítica é a região de interface entre a litosfera-atmosfera-hidrosfera-biosfera.

Um dos mais importantes compartimentos da zona crítica são os sedimentos em virtude da sua capacidade de retenção (sorção), acumulação (sumidouro), transformação química (por exemplo, a diagênese precoce) e eventual liberação de metais (dessorção) para a coluna d'água (Du Laing et al., 2009). Na interface sedimento-água, Brown et al. (2008) apontam que os metais podem ser distribuídos entre as fases dissolvida e particulada (material em suspensão e sedimentos), dependendo das condições geoquímicas do meio, como pH, Eh, temperatura, força iônica, carga particulada suspensa, matéria orgânica e reações de diagênese precoce. Essa interface é dinâmica e muitas reações de complexação, *redox*, adsorção, troca iônica, precipitação, co-precipitação e redissolução ocorrem simultaneamente, com ou sem mediação biológica. Dessa forma, as partículas têm um papel fundamental nos ciclos biogeoquímicos dos metais, no funcionamento dos ecossistemas de maneira geral e na sua transferência para a cadeia trófica.

O estudo dos ciclos biogeoquímicos dos metais na zona crítica envolve dificuldades conceituais e analíticas. A simples presença de metais no ambiente não implica necessariamente impacto negativo sobre os ecossistemas costeiros, visto que diversos processos biogeoquímicos regem a distribuição dos elementos entre os múltiplos compartimentos na interface sedimento-água-biota (Xu et al., 2016). Os equilíbrios entre as diferentes fases portadoras de metais e a distribuição entre os compartimentos devem ser considerados para avaliar comportamento e o potencial risco associado à presença de metais na zona crítica (Barrineau et al., 2015). Nesse contexto, torna-se relevante o estudo da especiação, partição sólida, biodisponibilidade e mobilidade dos metais nos sedimentos, exigindo conhecimento multidisciplinar, desenvolvimento de técnicas analíticas sensíveis/precisas e emprego de métodos quimiométricos. Esses estudos requerem uma combinação de ferramentas geoquímicas e uma abordagem holística sobre o estudo da dinâmica dos metais para o rastreamento das fontes de contaminação antropogênica, seu transporte, destino e possíveis rotas de bioacumulação.

Tradicionalmente, o método mais utilizado de se inferir sobre a especiação tem sido as extrações seletivas, que têm como base o uso de reagentes adequados de forma a solubilizar as diferentes frações do sedimento (Rauret et al., 2000; Tessier et al., 1979). As extrações seletivas podem ser simples (ESSi), quando empregam um reagente e tentam simular dessorção de metais e/ou potencial complexação e absorção pelos organismos; e podem ser extrações sequenciais (ESSeq), quando são usados reagentes seletivos, de forma sucessiva, para fornecer um

CAPÍTULO 1: ÁREA DE ESTUDO

panorama a respeito da partição dos elementos nas diversas fases portadoras ou frações do sedimento (trocável, carbonatos, ligadas a oxi-hidróxidos de Fe ou Mn, associados a compostos orgânicos e à matriz cristalina). Esse tipo de abordagem fornece informações quantitativas acerca da mobilidade e da (bio)disponibilidade e, conseqüentemente, do potencial risco associado à presença de metais nos sedimentos.

Recentes desenvolvimentos analíticos, como técnicas modernas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e de espectroscopia de massas, associadas ou não a técnicas convencionais, como Difractometria de Raio-X e extrações seletivas, permitiram estudar a especiação e a dinâmica dos metais com maior precisão e detalhe. A aplicação de técnicas espectroscópicas (por exemplo, XAS e microscopia eletrônica de varredura - SEM/EDS) em estudos ambientais permite avaliar diretamente a especiação de elementos nas amostras e os mecanismos moleculares de transformações abióticas (processo *redox*, de adsorção, precipitação/dissolução) e bióticos de contaminantes metálicos. No campo da espectrometria de absorção de raios-X (XAS), é possível medir a especiação sólida de alguns elementos com alta precisão e detalhe em nível molecular e atômico (Priadi et al., 2012). Essa técnica permite determinar diretamente os estados de oxidação e o tipo de ligação dos átomos que, por sua vez, são imprescindíveis para compreender sobre a mobilidade e a toxicidade potencial dos metais.

A instrumentação de espectrometria de massa atômica, incluindo o advento de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com multi-coletores (MC-ICP-MS), permitiu determinar com alta precisão as razões isotópicas em materiais biológicos e abióticos (Wiederhold, 2015). As assinaturas dos isótopos estáveis, geradas por fracionamento dependente e independente de massa, as alterações radiogênicas entre diferentes fontes e o uso de traçadores isotópicos representam novas ferramentas para monitorar a dinâmica dos metais no meio ambiente. Os isótopos de metais de transição podem ser fracionados por processos biogeoquímicos superficiais de baixa temperatura, tais como fenômenos de adsorção, complexação precipitação e incorporação biológica (Wiederhold, 2015b). Em estudos ambientais, isótopos de metais, como Zn, Cu, Fe e Ni, têm sido aplicados com sucesso para discriminar a respeito de fontes (natural x antrópica), quantificar processos geoquímicos (como formação de minerais secundários) e processos biológicos (como absorção, incorporação e excreção) (Moynier et al., 2017a). A eficácia dessa ferramenta decorre do significativo fracionamento isotópico que os metais apresentam em processos industriais, principalmente na metalurgia, resultando em subprodutos isotopicamente distintos da matéria-prima inicial e das

demais assinaturas naturais. Estudos recentes acoplando geoquímica isotópica com especiação sólida dos metais mostraram que os resultados obtidos permitem caracterizar e quantificar os mecanismos moleculares de transformações abióticas (e.g., processo *redox*, de adsorção, precipitação/dissolução) e bióticos de contaminantes metálicos (Wiederhold, 2015b). Porém, esse campo do conhecimento ainda encontra-se pouco explorado e requer aprimoramentos, principalmente quanto aos mecanismos de fracionamento isotópico em situações reais, ou seja, não controladas em laboratório.

Apesar de ser menos midiaticizada para o grande público, a contaminação gerada pela indústria metalúrgica na Baía de Sepetiba no estado do Rio de Janeiro (RJ) constitui um caso de grande relevância ambiental em virtude da histórica quantidade de metais lançados diretamente em áreas legalmente protegidas, como manguezais, estuários e planícies de maré com grande importância ecológica, social e econômica (Lacerda and Molisani, 2006). Vale ressaltar que o Brasil hospeda cerca de 15% do total de manguezais do mundo, cerca de 26.000 km², cuja preservação é fundamental para o equilíbrio ecológico, a captação de CO₂, a proteção contra erosão costeira, e o abrigo de animais (Barletta et al., 2019). A baía foi consideravelmente impactada ao longo das últimas décadas, principalmente devido à má gestão dos rejeitos produzidos pela metalúrgica Ingá Mercantil que foram carreados para o manguezal do Saco do Engenho (SE). Segundo Molisani et al. (2004), cerca de 24 t de Cd e 3.660 t de Zn foram lançados na baía. Para o estudo multidisciplinar relativo à dinâmica do Zn no contínuo sedimento-água-ecossistema e o desenvolvimento de novos traçadores sensíveis às contaminações e às atividades antrópicas, a baía de Sepetiba (RJ) representa um excelente laboratório natural. Além disso, a baía possui 3 megaportos, um grande parque industrial e mais de 9 milhões de habitantes que representam potenciais atividades poluidoras para a baía. Diversos estudos anteriores reportaram sobre as concentrações de metais nos diversos compartimentos geoquímicos, entretanto pouco se sabe sobre os processos controladores da dinâmica e destino dos metais.

Estudos prévios na Baía de Sepetiba com uso de isótopos de Zn, mostraram-se adequados para traçar fontes de Zn e potenciais rotas de bioacumulação nos organismos (Araújo et al., 2017a; Araújo et al., 2017b; Araújo et al., 2017c). O sistema isotópico utilizado pelos autores foi explicado por um processo de mistura de dois principais *endmembers*, um natural/litogênico e outro antropogênico/metalúrgico que se comportam de maneira conservativa. Além disso, os autores utilizaram ostras para traçar a fonte antropogênica e esses organismos também apresentaram elevadas concentrações de Zn e assinatura isotopicamente

CAPÍTULO 1: ÁREA DE ESTUDO

pesada. No entanto, o pleno uso das informações desses estudos requer uma melhor investigação dos aportes antropogênicos para a baía e um refinamento na compreensão do fracionamento isotópico ao longo dos processos biogeoquímicos que controlam a contaminação dos ecossistemas a partir do rejeito metalúrgico e a distribuição e destino do Zn na interface sedimento-água-biota. Sendo assim, muitas questões foram levantadas a partir dos estudos anteriores, as quais constituem importantes lacunas na literatura e motivação para o presente trabalho:

- 1) Apesar dos rejeitos terem sido encapsulados em 2012, estudos recentes mostraram que os sedimentos em suspensão apresentaram elevadas concentrações de Zn na região do manguezal vizinho à pilha de rejeitos (Saco do Engenho) e nas demais áreas da baía;
- 2) A reatividade do rejeito metalúrgico e a potencial redistribuição dos metais nos sedimentos contaminados continuam desconhecidas;
- 3) O aporte de Zn por vias fluviais advindo de fontes difusas da bacia de drenagem ainda não foram caracterizadas e sua contribuição permanece desconhecida. Estudos prévios com isótopos de Zn sugerem a existência de uma(s) fonte(s) adicionais de Zn, como esgoto e/ou industrial;
- 4) A partição geoquímica e as fases portadoras dos metais contaminantes são precariamente conhecidas e, por conseguinte, a (bio)disponibilidade e mobilidade e transferência para a cadeia trófica.

1.2 OBJETIVOS

O principal objetivo do presente estudo é compreender a dinâmica do Zn (e outros metais) na interface sólido-solução-biota na Baía de Sepetiba a partir de uma abordagem combinada de ferramentas geoquímicas como extrações químicas (simples, sequenciais e cinética), isótopos de Zn, especiação molecular do Zn (XAS) e estatística multivariada. Os demais objetivos podem ser assim delineados:

- 1) Caracterizar detalhadamente o rejeito hidrometalúrgico de forma a avaliar a estabilidade das principais fases minerais, a especiação molecular do Zn e os mecanismos detalhados da liberação dos metais (Zn, Pb e Cd);

- 2) Estudar a especiação e o fracionamento isotópico do Zn para identificar processos ocorridos na dispersão do Zn metalúrgico nos diferentes ecossistemas à jusante da barragem de rejeitos;
- 3) Verificar o aporte de Zn de fontes difusas para a Baía de Sepetiba advindos da bacia hidrográfica e, principalmente, estudar sobre a dinâmica desses metais nos complexos ambientes fluviais;
- 4) Avaliar o risco do Zn ser incorporado pelos organismos e estudar as rotas de bioacumulação do Zn pela caracterização da assinatura isotópica da fração trocável/associada a carbonatos (F1), geralmente considerada como potencialmente biodisponível, e comparar com as assinaturas isotópicas de organismos da Baía de Sepetiba (previamente publicados e inéditos);

1.3 ÁREA DE ESTUDO

1.3.1 Aspecto geral da baía de Sepetiba

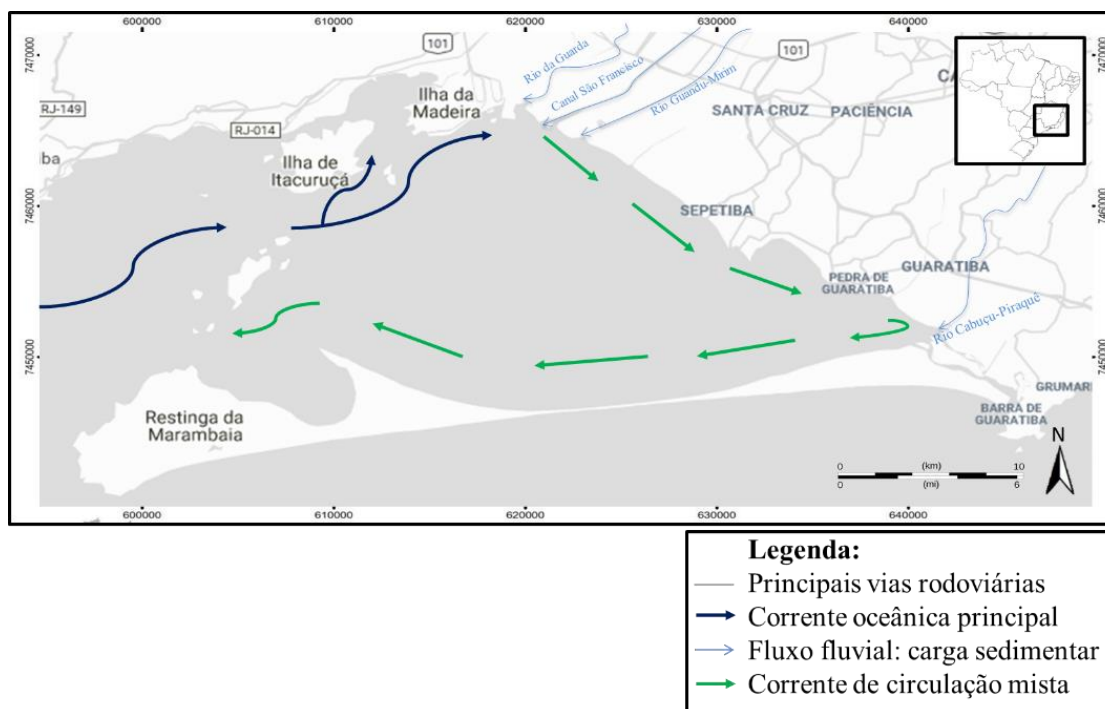
A Baía de Sepetiba é uma laguna semifechada de 520 km² do tipo microtidal localizada a 60 km da cidade do Rio de Janeiro (Brasil) (Fig. 1.1) que abriga importantes estuários e manguezais. Ao sul da baía, encontra-se a restinga de Marambaia com cerca de 40 km de extensão e largura que varia entre 120 e 1800 metros onde predominam sedimentos clásticos provenientes do Oceano Atlântico (Molisani et al., 2004). Ao norte, a baía é delimitada pelo continente com Domínio Serrano (Serra do Mar) e geologia predominantemente representada pelas elevações do arcabouço granito-gnáissico do pré-Cambriano (Roncarati and Carelli, 2012; Tupinambá et al., 1999). Na porção leste, a baía é delimitada por planícies litorâneas de marés do quaternário, com destaque para o manguezal de Guaratiba. Na porção oeste, encontra-se um cordão de ilhas migmatíticas por onde a baía é conectada ao oceano. O padrão de circulação principal das correntes na baía é no sentido horário do relógio. Esse padrão é controlado pelas marés e tem um tempo de residência estimado em 100 horas (Lacerda, 1994).

Aproximadamente 94% do aporte de água doce para a baía, estimado em 7,6 bilhões de m³, é proveniente dos Rios da Guarda e Guandu que foram canalizados e subdividido em dois canais (Canal de São Francisco e Canal do Guandú) (Lacerda and Molisani, 2006). Em menor escala, os Rios Mazomba-Cação, Cabuçu-Piraquê e Canal do Itá representam juntos quase 2% do fluxo total (PACS, 2017). O curso do Rio Guandu foi modificado na década de 1950 para receber cerca de 160 m³ s⁻¹ de água transposta do Rio Paraíba do Sul (RPS) para abastecer mais de 85% da população da região metropolitana do RJ. Cerca de 94% da vazão do Rio Guandu

CAPÍTULO 1: ÁREA DE ESTUDO

provém do RPS, que, por sua vez, tem 2/3 de suas águas transpostas para o Rio Guandu (Miguens et al., 2016). Desde sua nascente em São Paulo, a bacia hidrográfica do RPS perpassa o maior polo industrial brasileiro com mais de 6.500 empresas, responsável por cerca de 10% do PIB nacional (Britto et al., 2016).

Figura 1.1 - Mapa da localização da Baía de Sepetiba. Em destaque, setas com circulação interna. Elaboração: Henrique Roig e Myller Tonhá.



Fonte: Roncarati, H; Barrocas (1978), *apud* (Carvalho, 2014).

Foi estimado que do aporte global de 1,15 milhões de toneladas de material particulado para o interior da baía, 75% são provenientes do sistema Guandu e o restante provém das contribuições marinha, autigênica e por ressuspensão (Barcellos et al., 1998). A distribuição granulométrica e o potencial redox dos sedimentos da baía foram estudados por diversos autores. Devido às condições hidrodinâmicas de baixa energia, o que favorece o acúmulo de partículas finas < 63 µm (silte + argila) e matéria orgânica (Trevisan et al., 2020; Julio César Wasserman, 2005), a camada superficial de sedimento na baía é composto predominantemente de material fino/argiloso especialmente na porção sudeste da baía (Fig. 1.2).

1.3.2 *Histórico e fontes de contaminação metálica na região de Sepetiba*

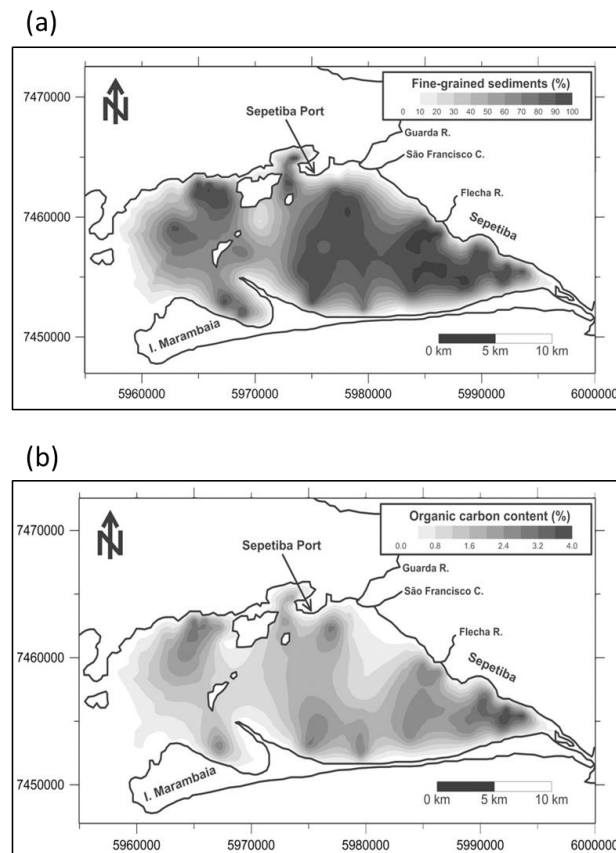
A Baía de Sepetiba desempenha um papel estratégico no principal centro geoeconômico do Brasil e hospeda uma grande parte da população da região metropolitana da cidade do Rio de Janeiro (estimada em 9,4 milhões de habitantes em cerca de 14 municípios). Nos últimos 30 anos, a sua bacia hidrográfica foi consideravelmente alterada por consequência das atividades urbanas e industriais. A expansão populacional na bacia hidrográfica de Sepetiba não foi acompanhada por uma infraestrutura de rede de captação e tratamento de esgotos adequada à essa realidade, o que tem provocado um enorme aporte de efluentes domésticos, ricos em matéria orgânica (INEA, 2012).

Segundo Araújo et al. (2017b), imagens de *Landsat* dos últimos 30 anos (Fig. 1.3) mostraram uma crescente supressão dos manguezais ($\downarrow 26\%$) e da vegetação natural ($\downarrow 5\%$), em conjunto com o aumento da área de extração de areia ($\uparrow 100$ vezes) e das áreas urbanizadas ($\uparrow 3\%$). Esses resultados ilustram a rápida industrialização e o crescimento populacional desordenado nas últimas 3 décadas. Além disso, a região hospeda um expressivo parque industrial com mais de 400 indústrias (metalurgia, borracha, alimentos, bebidas, têxtil, gráfica, etc.), incluindo o maior complexo siderúrgico da América Latina e uma importante atividade portuária com três portos em operação (Itaguaí, Sudeste e TKCSA) (Wasserman et al., 2013). A região consolidou-se como uma das principais exportadoras de minério de ferro e de carvão devido às suas condições logísticas favoráveis de integração entre o transporte rodoviário (Arco Metropolitano) - ferroviário - marítimo, que conecta a baía às principais jazidas de ferro de Minas Gerais. Apenas no porto de Itaguaí, a atividade portuária movimentou em 2012 quase 50 milhões de toneladas de minério de ferro (Docas, 2019).

Em seu estudo sobre as principais fontes de metais para a Baía de Sepetiba, Wasserman et al. (2005) sintetizou dados da literatura e demonstraram que a bacia de drenagem, em especial o Rio Guandu, é a principal fonte de Zn, Cd, Pb e Hg. Entretanto, o autor fez um levantamento apenas com dados das **fontes fluviais**, no qual não foi levada em consideração as fontes locais de metais para a baía, tais como a urbanização da região costeira e a atividade metalúrgica desenvolvida na região durante as décadas de 1960 a 1990 pela Cia Ingá Mercantil e os seus rejeitos acumulados. De fato, diversos estudos realizados ao longo das últimas 3 décadas apontaram que esses rejeitos foram mobilizados para a baía ao longo dos anos e contaminaram os sedimentos da baía de Sepetiba (Araújo et al., 2017c; Barcellos, 1995; de Lacerda et al., 1987; Gomes et al., 2009; Marins et al., 2004; Souza et al., 1986).

CAPÍTULO 1: ÁREA DE ESTUDO

Figura 1.2 - Distribuição espacial da granulometria e de carbono orgânico na Baía de Sepetiba.

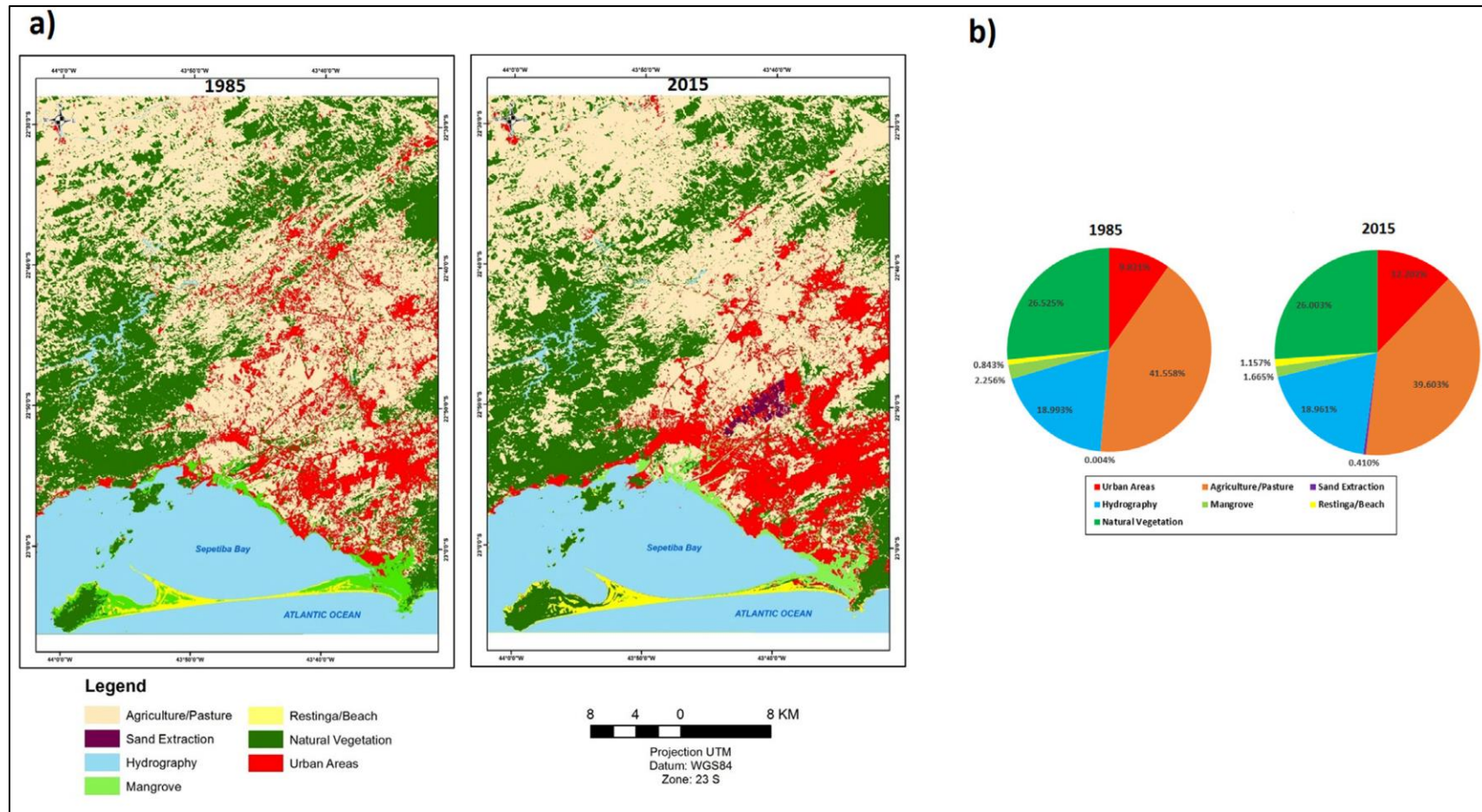


Fonte: Ribeiro et al. (2013).

Foram realizados diversos estudos ambientais com uma ampla malha amostral ($n > 90$) sobre a concentração de metais dissolvidos, material particulado em suspensão e sedimentos (superficiais e perfis) (Fig. 1.4) (Araújo et al., 2017c; Barcellos, 1995; Barcellos et al., 1991; Rocha et al., 2012). Os resultados obtidos nesses estudos apontam que as concentrações de Zn são maiores nas regiões da zona metalúrgica e nas partes nordeste-leste da Baía (Fig. 1.4a). Com relação à fase dissolvida, Aguiar (1994) apontou que as concentrações de Zn excederam $200 \mu\text{g L}^{-1}$ nas áreas mais contaminadas (zona metalúrgica e leste da baía) (Fig. 1.4b). Do ponto de vista **espacial**, os resultados mostram que o Zn é associado às partículas mais finas e foi dispersado/distribuído pela baía a partir da zona metalúrgica e conforme influência da corrente marinha principal (sentido horário). Em estudos de perfis sedimentares (ponto de vista **temporal**) do manguezal do Saco do Engenho, região mais afetada pela atividade metalúrgica, as concentrações de Zn chegaram a $40.000 \text{ mg kg}^{-1}$ (Figs. 1.4c e 1.4d) (Araújo et al., 2017c; Barcellos et al., 1991).

CAPÍTULO 1: ÁREA DE ESTUDO

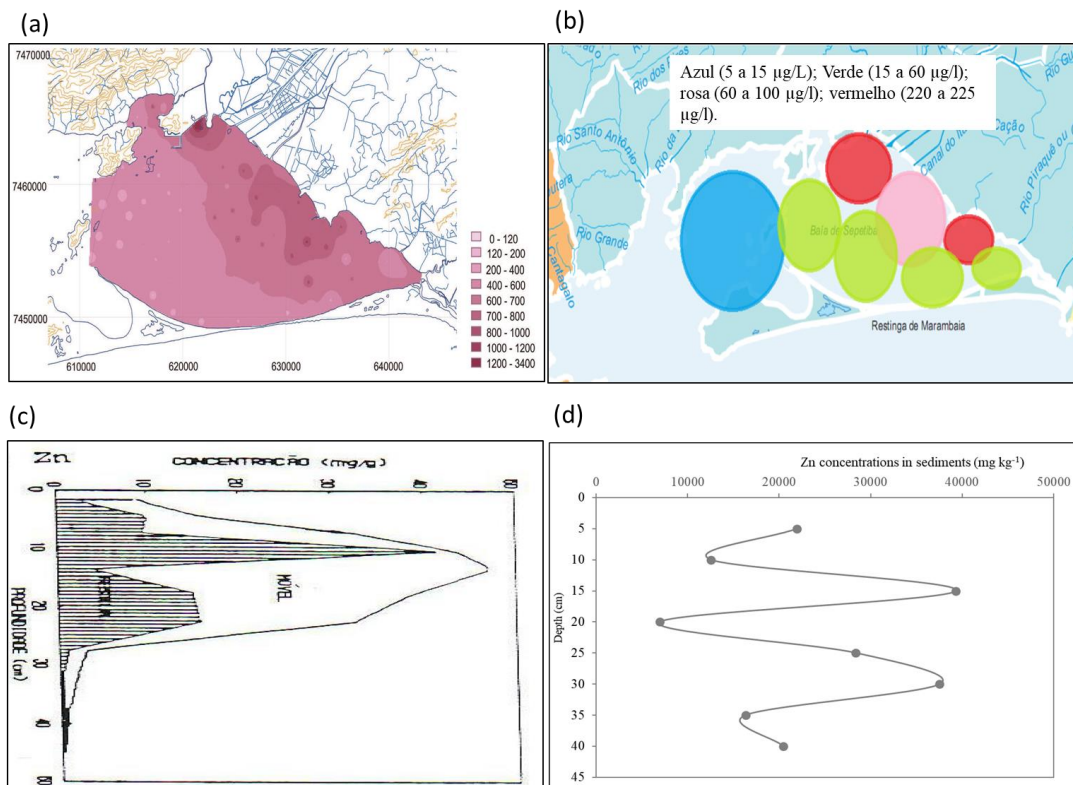
Figura 1.3 - Uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica de Sepetiba entre 1985 e 2015.



Fonte: Araújo et al. (2017).

CAPÍTULO 1: ÁREA DE ESTUDO

Figura 1.4 - Estado da arte de estudos em Sepetiba: a) distribuição espacial do [Zn] em sedimento superficial (mg kg^{-1}); b) distribuição espacial do [Zn] dissolvido (0-1 m) (mg L^{-1}); c) e d) perfis de sedimentos na região metalúrgica (Saco do Engenho) em 1991 e 2017.



Fontes: a e b Ferreira (2010) *apud* Aguiar (1994); c Barcellos et al. (1991); d Araújo et al. (2017).

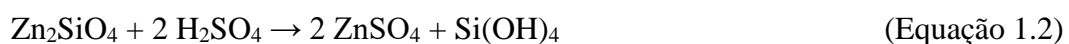
1.3.3 Processo metalúrgico de produção de Zn: o caso da Ingá mercantil

Na década de 1960, a planta de galvanoplastia da Cia Ingá Mercantil começou a operar perto ilha da Madeira, Itaguaí (Figs. 1.5 e 1.6). O processo de purificação do Zn utilizava minérios silicáticos (hemimorfita: $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e willemita: SiO_4Zn_2) oriundos de Vazante (Minas Gerais, Brasil), considerado o mais importante depósito de Zn não sulfetado do mundo (Monteiro et al., 2007). Os resíduos sólidos, chamado na literatura de ZLR (*zinc leaching residue*) (Souza et al., 2007), de baixo pH e ricos em metais (Cd, Zn, Pb, Fe, Cr e Mn) gerados no processo de refino do Zn foram armazenados ao ar livre em uma bacia de contenção, formando uma enorme pilha de rejeitos vermelha (Fig. 1.5). Nesse sentido, Barcellos et al. (1991) estimaram que a massa acumulada total de metais ao longo dos 40 anos de atividades da Ingá Mercantil chegou a 49.000 toneladas de Zn e 910 toneladas de Cd. As frequentes chuvas na região (1.000 a 2.230 mm) levaram a acidentes e lançamento de rejeitos por transbordamento

e até mesmo ao rompimento do dique de contenção. Os principais acidentes foram registrados em 1996, 2003 e 2006. Segundo Bufoni e Carvalho (2009), cerca de 50 milhões de litros de lama de rejeitos vazaram somente no acidente de 1996. Para evitar outro acidente dessa magnitude, a pilha de rejeito foi encapsulada em 2012 e, de acordo com Delmonte (2010), a pilha de rejeitos representa atualmente baixo risco de contaminação das águas subterrâneas por percolação. Mesmo após o fim das operações da Ingá em 1997 e do encapsulamento dos rejeitos em 2012 (Fig. 1.6), estudos recentes mostraram que as partículas de sedimentos do manguezal do Saco do Engenho e transportadas pela baía apresentam teores elevados de metais (Molisani et al., 2004; Araújo et al., 2017). Com relação aos fluxos anuais de metais, os autores calcularam que cerca de 24 t a⁻¹ de Cd e 3660 t a⁻¹ de Zn foram “exportados” do canal do Saco do Engenho para a baía (Molisani et al., 2004).

Sobre o processo de refino hidrometalúrgico do Zn utilizado pela Ingá Mercantil, há um evidente interesse em conhecer sobre os materiais e reações utilizados no sentido de melhorar o entendimento sobre as propriedades físico-química-mineralógica do rejeito (Figs. 1.5 e 1.6). A composição desse rejeito (ZLR) é complexa e formada principalmente por Zn (2 a 7%), óxidos de ferro, metais em menor proporção (Pb, As e Cd) e resquícios de minério que não foram lixiviados. O processo patenteado pela Cia Ingá pode ser dividido em 4 etapas (H1, H2, H3 e H4) (Delmonte, 2010; Ikenobu, 2000; Radino, 1957), conforme esquematizado na Fig. 1.5. O principal rejeito R1 (= ZLR) era gerado na primeira etapa (H1) e é o material estudado no presente trabalho. Os outros rejeitos R2/R3 eram estocados na bacia de concreto para posterior reaproveitamento e o rejeito R4 era vendido para indústrias de fertilizantes.

H1) Os minérios de Zn silicáticos eram misturados com água em um moinho de via úmida formando uma suspensão de minérios (polpa). Essa polpa era lixiviada com uma solução de ataque (MnO + FeSO₄ + H₂SO₄) a quente (< 70 °C). Em seguida, a mistura era neutralizada com borra alcalina de carbureto de cálcio e depois decantada. Nesse momento, o resíduo sólido (**R1 = ZLR**) era transportado para uma pilha de rejeitos “provisória” no interior da área industrial, enquanto que a fração líquida seguia para a segunda etapa (H2). As principais reações envolvidas em H1 são:



H2) À fração líquida da etapa H1 era adicionada Zn em pó para precipitar uma polpa rica em Cd, momento em que os setores de produção de Zn e Cd eram

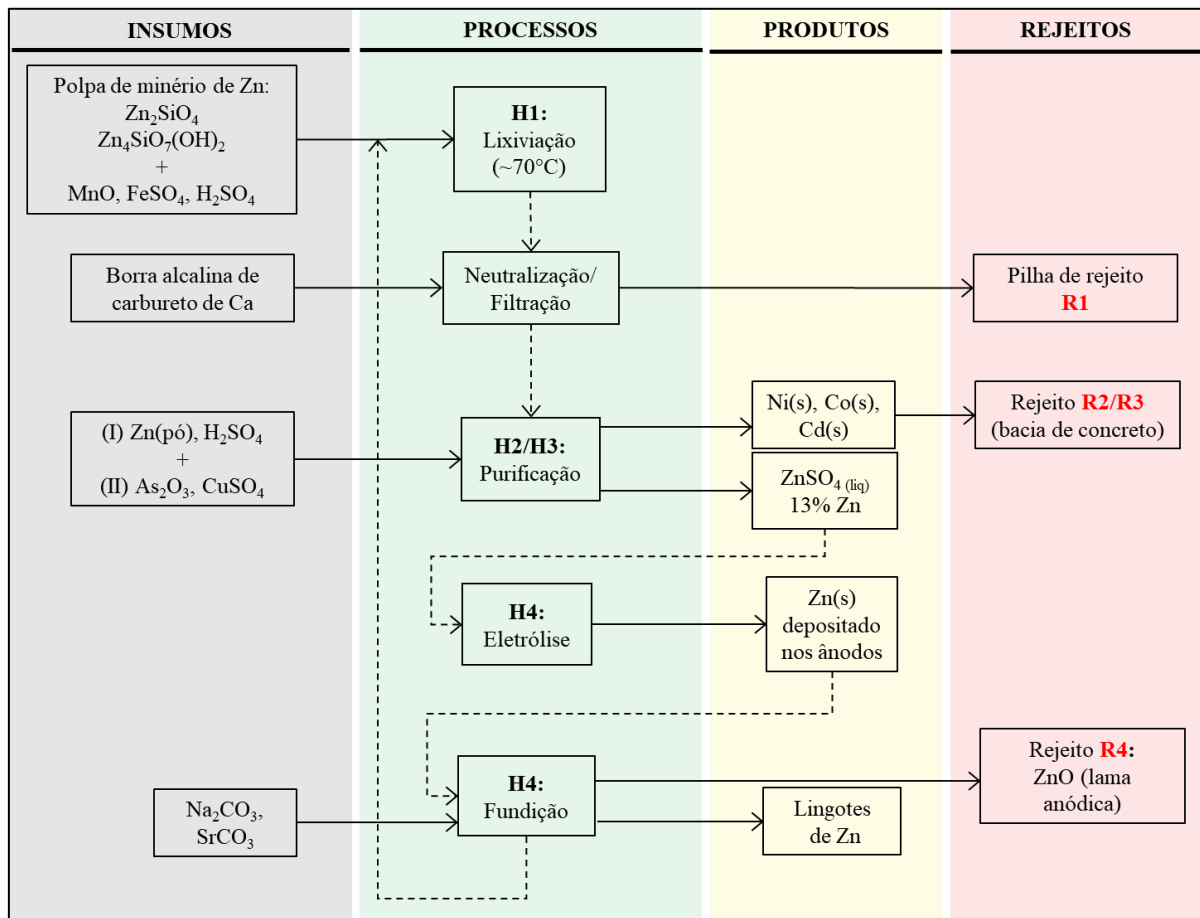
CAPÍTULO 1: ÁREA DE ESTUDO

desvinculados. A suspensão era filtrada e seguia para a terceira etapa (**H3**), enquanto que o resíduo precipitado rico em Cd (**R2**) era estocado na bacia de concreto;

H3) O objetivo da etapa H3 era remover impurezas de Ni e Co através de aquecimento e reações químicas com uma mistura de reagentes ($\text{As}_2\text{O}_3 + \text{CuSO}_4$). Em seguida, a suspensão resultante era filtrada e gerava o terceiro rejeito do processo (**R3**), também estocado na bacia de concreto;

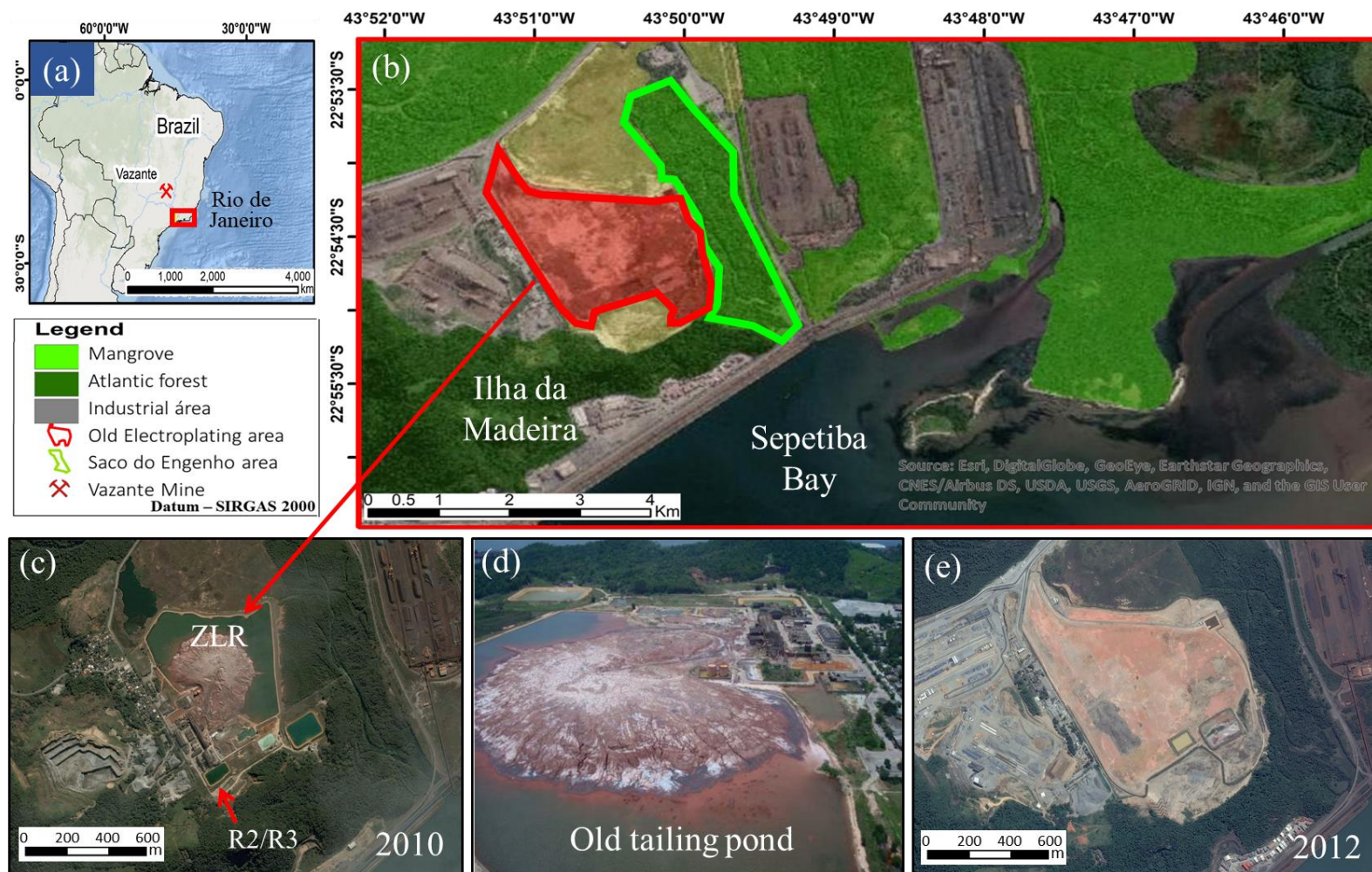
H4) Ao final, a solução purificada composta basicamente de sulfato de Zn era submetida a processos eletrolíticos, raspados dos cátodos, fundidos e moldados para formar lingotes de Zn com elevada pureza (99,995%). Um quarto rejeito (**R4**) rico em óxido de Zn era formado nesse processo de fundição e modelagem e, posteriormente era vendido para indústrias de fertilizantes.

Figura 1.5-Fluxograma do processo industrial de produção de Zn e Cd pela Cia Ingá Mercantil.



Fonte: Myller Tonhá, adaptado de Delmonte (2010) e Ferreira (2010).

Figura 1.6 - Mapa de localização e vista aérea da antiga pilha de rejeitos da Ingá mercantil antes e após o encapsulamento.

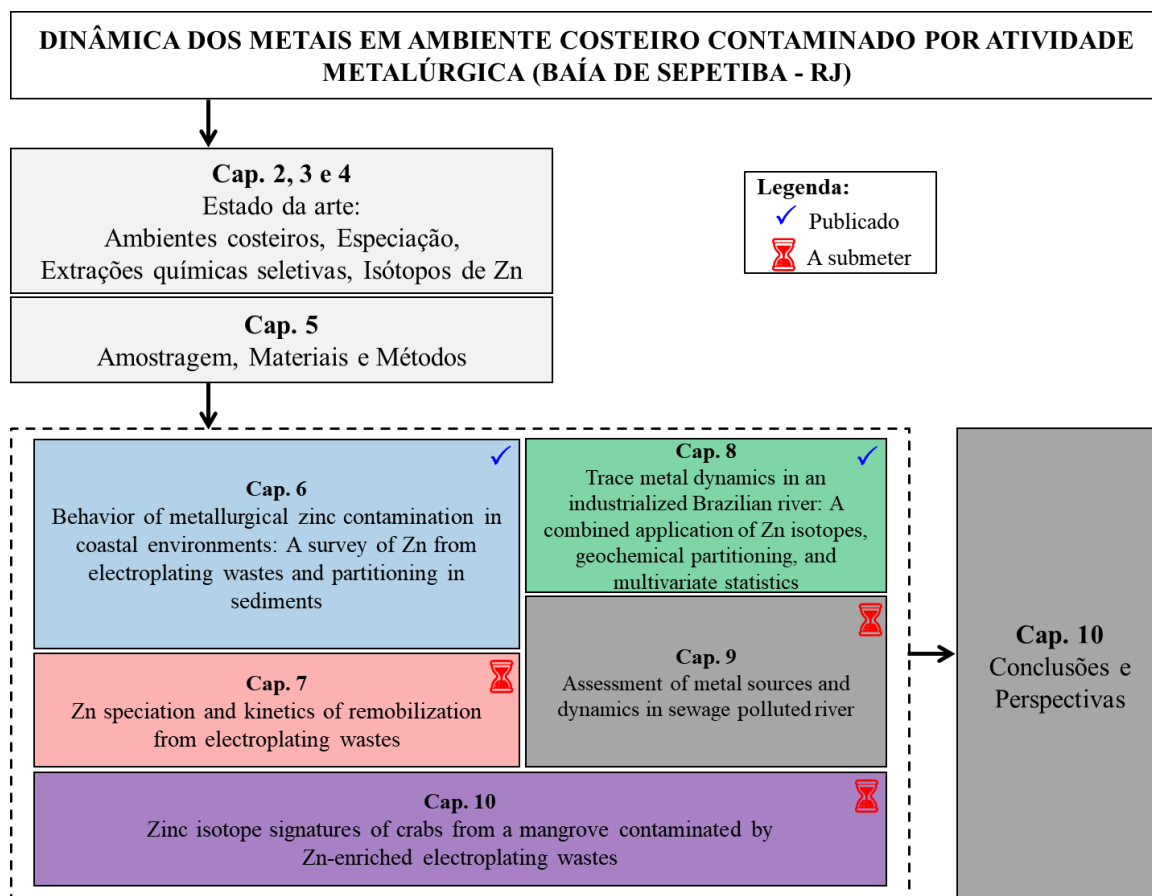


Fonte: Roig H.L. e Tonhá M.S., adaptado de Delmonte (2010) e Ferreira (2010).

1.4 ESTRUTURA DA TESE

Devido ao caráter multidisciplinar do tema abordado, a ampla seção “Estado da Arte” aborda vários temas e foi assim subdividida em 3 partes (capítulos 2, 3 e 4). Esses capítulos constituem os 3 pilares para o desenvolvimento teórico da presente tese: Ambientes costeiros, Especiação propriamente dita e Abordagem analítica da especiação. O tema “Amostragem, Materiais e Métodos” busca organizar a ampla malha amostral realizada nas campanhas de coleta, bem como resumir algumas das principais metodologias utilizadas. Os resultados obtidos sobre os compartimentos sólidos, líquidos e biológicos durante o desenvolvimento da tese são apresentados na forma de 5 artigos (2 publicados e 3 em fase de redação) nos capítulos 6, 7, 8, 9 e 10. Por fim, as conclusões e perspectivas são abordadas no Capítulo 10.

Figura 1.7 - Estrutura da presente tese.



Capítulo 2

Estado da Arte - Parte 1: INTRODUÇÃO AOS AMBIENTES COSTEIROS, FONTES DE METAIS E ESPECIAÇÃO

Sumário Capítulo 2:	15
2.1 PRINCIPAIS ECOSSITEMAS COSTEIROS	17
2.1.1 <i>Estuários: conceito e características físico-químicas</i>	17
2.1.2 <i>Florestas de mangues</i>	18
2.2 FONTES DE METAIS PARA OS AMBIENTES COSTEIROS: NATURAL E ANTROPOGÊNICA	20
2.3 ESPECIAÇÃO, PARTIÇÃO E MOBILIDADE.....	22
2.3.1 <i>Aspectos gerais sobre a especiação e classificações</i>	22
2.3.2 <i>Partição em meio aquoso</i>	22
2.3.3 <i>Partição sólida: material particulado em suspensão e sedimentos</i>	26
2.3.4 <i>Mecanismos de partição em escala molecular</i>	27
2.3.5 <i>Partição química por tipo de ligação</i>	30
2.3.6 <i>Diagênese precoce</i>	31

2.1 PRINCIPAIS ECOSSITEMAS COSTEIROS

2.1.1 *Estuários: conceito e características físico-químicas*

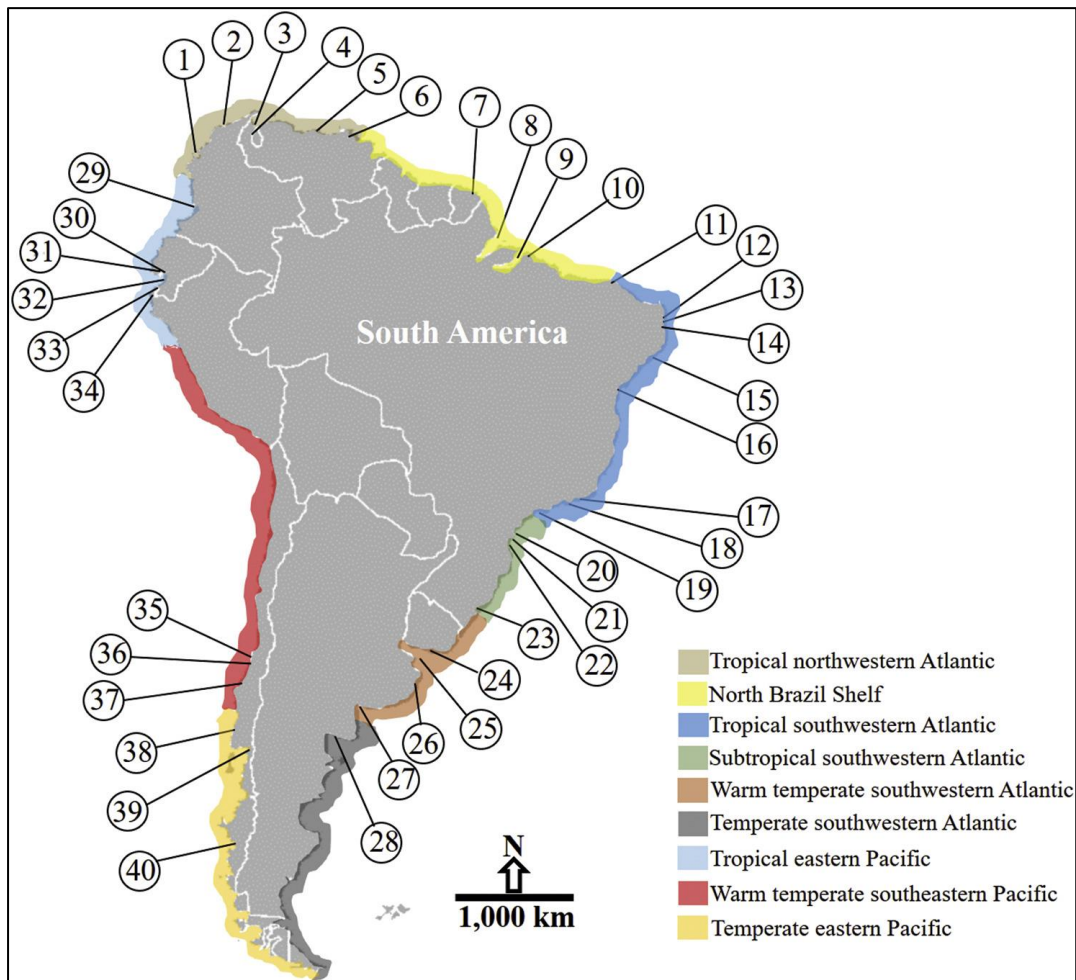
Os estuários são ecossistemas definidos como “corpos de águas costeiras semi-fechados situados na zona de transição entre o continente e o oceano, onde as águas salgadas de origem marinha são efetivamente misturadas e diluídas pelas águas fluviais provenientes da plataforma continental” (Bianchi, 2007). Esses dinâmicos ecossistemas são conhecidos pelas suas elevadas diversidade biótica e produção primária devido à abundante oferta de nutrientes de origem fluvial. Os principais estuários do Brasil são mostrados na Fig. 2.1 (Barletta et al., 2019).

Os ciclos biogeoquímicos dos metais nos estuários são controlados em maior ou menor grau por fatores **físicos** (correntes marinhas, ciclo de marés, descarga fluvial e dos lençóis freáticos e eventos de ressuspensão), **químicos** (pH-Eh, força iônica e capacidade de tamponação), **geológicos** (mudanças climáticas regionais, alteração do nível do mar, geomorfologia e processos sedimentares) e **biológicos** (migração de peixes, transporte de larvas, etc.) (Barbier et al., 2011). Esses fatores em conjunto tornam os estuários um ecossistema complexo e com equilíbrios frágeis. A intensa mistura entre as águas fluviais e marinhas e o considerável gradiente de força iônica podem afetar significativamente as formas dissolvidas e particuladas dos metais por meio de processos de sorção, dessorção e floculação (de Souza Machado et al., 2016). O comportamento dessa mistura pode ser conservativo ou não, dependendo se as concentrações de metais diminuirão linearmente com o aumento da salinidade (*theoretical dilution line* na Fig. 2.2) (Bianchi, 2007).

Os estuários, de forma geral, possuem elevadas concentrações de partículas finas (suspensas ou sedimentadas) e matéria orgânica que podem frequentemente agregar e flocular. A coagulação das partículas leva à formação de **aglomerados** (materiais orgânicos e inorgânicos associados por fracas forças de adsorção), **agregados** (partículas inorgânicas associadas por fortes forças inter- e intramoleculares) e **flocos** (material biogênico associados por forças eletroquímicas) (Du Laing et al., 2009). O processo de coagulação em águas fluviais é controlado principalmente pelos argilominerais, uma vez que as cargas negativas superficiais dificultam a agregação das partículas por repulsão eletrostática. Contudo, assim que a salinidade começa a aumentar na zona de mistura do ambiente estuarino, as forças repulsivas são neutralizadas pelo aumento da concentração de íons (e.g., Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^-) e predominam forças intermoleculares de *van der Waals* que promovem a coagulação (Stumm

and Morgan, 1970). Na Zona de Máxima Turbidez (ZMT) dos estuários esse processo de coagulação é mais intenso. Conforme Hobbie (2000), na ZMT ocorre maior acumulação de material particulado (MPS), maior taxa de sedimentação e maior atividade microbiana que influenciam fortemente no ciclo biogeoquímico do carbono e dos metais.

Figura 2.1 - Localização geográfica dos estuários no Brasil.



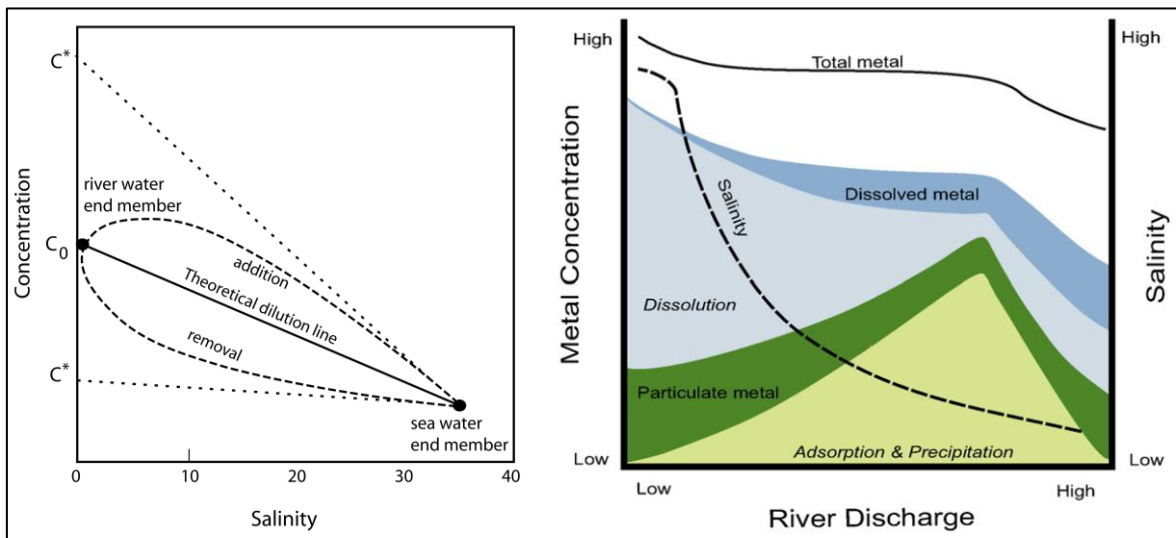
Fonte: Barletta et al. (2019).

2.1.2 Florestas de manguezais

O manguezal é um ecossistema típico de ambientes costeiros tropicais e subtropicais (entre 30° N e 30° S) que se desenvolve em regiões planas e protegidas da forte ação das marés (Sanders et al., 2010). O manguezal é uma vegetação que representa cerca de 8% de toda a costa do planeta (132000 km²) e constitui um ecossistema com elevada produtividade biológica e suporte para diversas cadeias tróficas (Martin et al., 2019). São reconhecidas 16 famílias de

florestas de manguezais distribuídas nas regiões costeiras do mundo, com predomínio da família *Rhizophoraceae* e *Avicenniaceae* (Marchand et al., 2004). As árvores adaptadas às condições de alta salinidade possuem um sistema complexo de raízes (pneumatóforos) que conferem maior estabilidade no ambiente alagado, regulam o excesso de sal nos tecidos vegetais e permitem troca de gases em um ambiente predominantemente anóxico (Gueiros et al., 2003).

Figura 2.2 - Modelo de mistura em um ambiente estuarino.

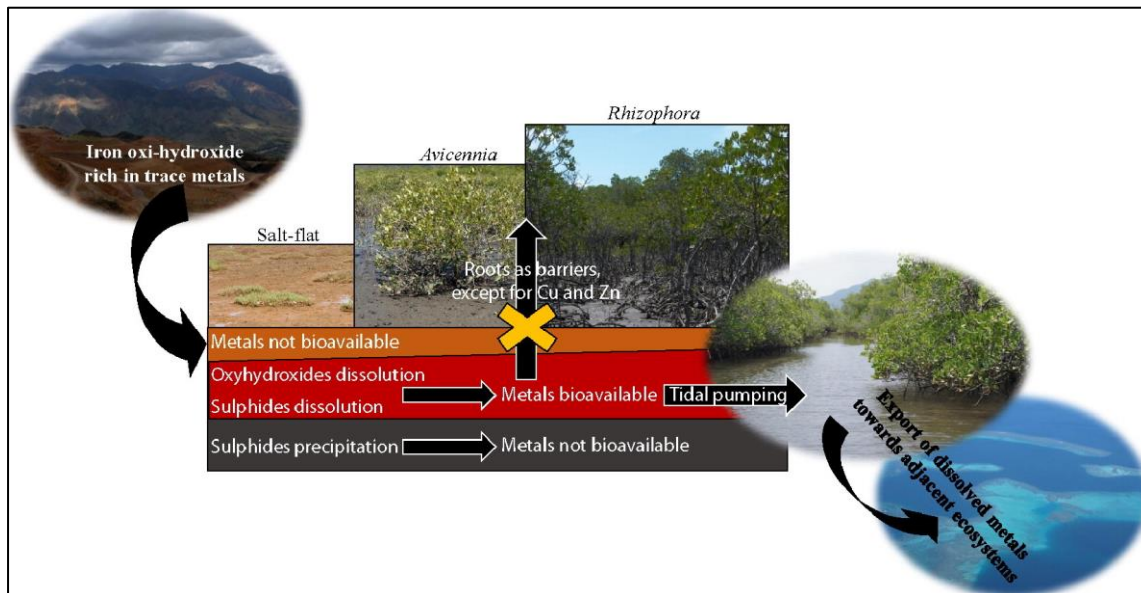


Fontes: Bianchi et al. (1997); Machado et al. (2016).

Mesmo sob influência de marés e correntes, a topografia de baixa declividade dos manguezais favorece a deposição de sedimentos finos e acumulação de metais e matéria orgânica, sendo considerado um ecossistema fundamental no ciclo global do carbono (Kristensen et al., 2008). Como será discutido mais adiante, existem diversos mecanismos que conferem aos manguezais a capacidade de reter e acumular metais e matéria orgânica (Machado and Lacerda, 2004). Nesse ecossistemas, estima-se que aproximadamente 75% do carbono orgânico é acumulado nos sedimentos, enquanto que o restante é acumulado nas folhas e galhos em decomposição (*litter*) e na biomassa local (plantas, caranguejos e outras espécies nativas) (Alongi et al., 2005). A matéria orgânica depositada pode ser decomposta por diversos organismos bioturbadores que podem reoxigenar o meio e controlar as condições *redox* na interface sedimento-água intersticial-coluna d'água (Marchand et al., 2016). Essas condições peculiares dos manguezais influenciam consideravelmente o ciclo biogeoquímico dos metais (Machado and Lacerda, 2004), que serão melhor abordadas na seção 2.3.4. A Fig. 2.3 mostra

um esquema simplificado do transporte de metais oriundos da plataforma continental até a sua acumulação nos manguezais e possível liberação para os oceanos.

Figura 2.3 - Transporte e acúmulo de metais e carbono nos manguezais.



Fonte: Marchand et al. (2016).

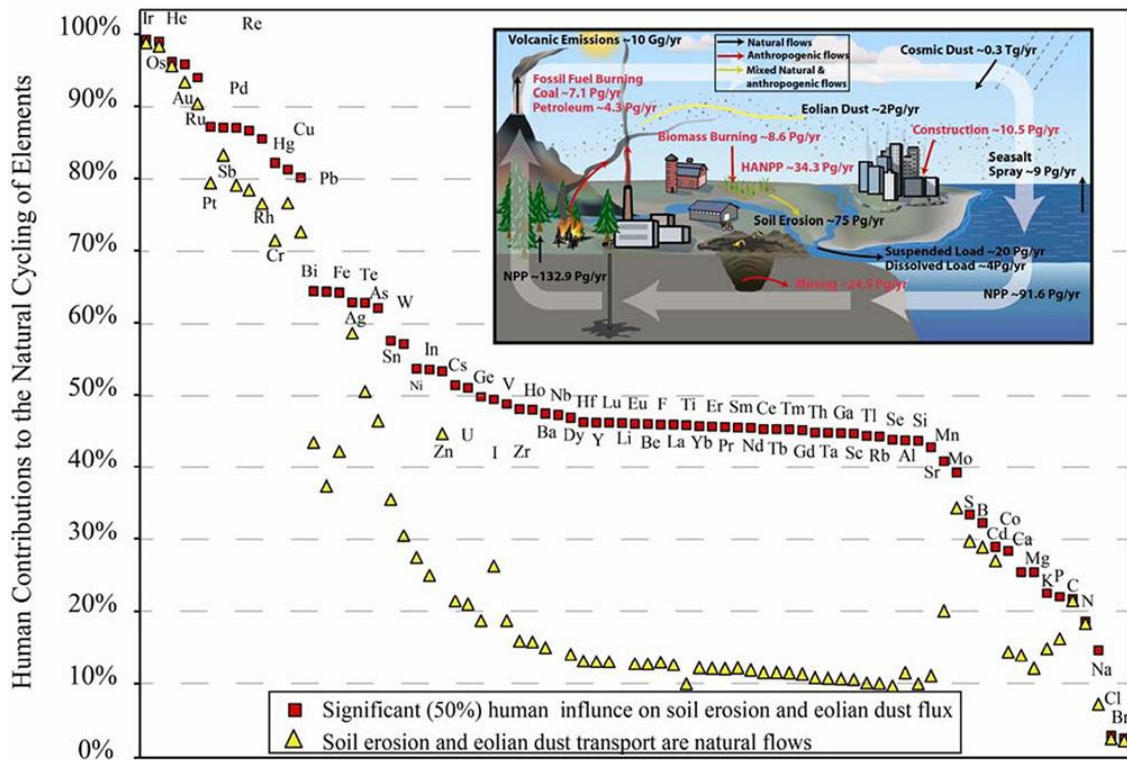
2.2 FONTES DE METAIS PARA OS AMBIENTES COSTEIROS: NATURAL E ANTROPOGÊNICA

As fontes de metais para os ambientes aquáticos podem ser naturais (litogênicas) e antropogênicas. As principais fontes naturais são decorrentes dos processos de intemperismo das rochas e solos, erosão e atividades vulcânicas (Salomons and Förstner, 1984). As concentrações de metais dessas fontes são consideradas como *background* natural mesmo em áreas naturalmente enriquecidas em metais. A crosta continental superior (UCC) é comumente utilizada como referência para valores considerados *background*. Uma das referências mais utilizadas na literatura foi publicada em 1995 por Wedepohl na qual os valores de UCC para os metais As, Cd, Pb e Zn foram estimados em 2, 0.102, 17 e 52 mg kg⁻¹, respectivamente.

Dentre as atividades antropogênicas, os rejeitos de mineração e metalurgia são consideradas as principais fontes poluidoras, podendo provocar profundas mudanças no ciclo biogeoquímico dos metais e ainda deixarem um legado que pode persistir por várias décadas (Calas, 2017; Kossoff et al., 2014). As fontes antropogênicas de metais podem ser dispersas de forma pontual (contínua ou acidental) ou de forma difusa, por efluentes domésticos e agrícolas,

escoamento superficial de regiões urbanas e queima de combustíveis fósseis (Chang et al., 2014). Conforme Crutzen (2002) e Zalasiewicz et al. (2010), a intensificação industrial nos séculos XIX e XX alterou tão significativamente o ciclo natural dos elementos que o termo “**Antropoceno**” foi proposto como uma nova era geológica. Nesse sentido, Sen and Peucker-Ehrenbrink (2012) demonstraram que a contribuição antropogênica para o fluxo total de alguns elementos químicos supera a contribuição natural, tais como Hg com $\approx 80\%$, Pb com $\approx 78\%$ e As com $\approx 62\%$ (Fig. 2.4).

Figura 2.4 - Comparação percentual da contribuição humana no ciclo biogeoquímico dos elementos.



Fonte: Sen and Peucker-Ehrenbrink (2012).

O estudo da fonte dos elementos químicos torna-se ainda mais relevante quando se trata de contaminação por metais que podem desencadear danos ao regular funcionamento dos ecossistemas e à saúde humana. Apesar da toxicidade associada aos metais, a maioria deles tem um papel essencial para as reações biogeoquímicas nos organismos, porém em teores baixos. Dessa forma, se o metal for imprescindível para o metabolismo, crescimento e desenvolvimento de um organismo, ele será considerado um elemento essencial (EE) (Metals et al., 2007). Existe

uma denominada “janela de essencialidade” na qual o organismo regula a concentração do EE por homeostase sem sofrer “estresse”. Mais adiante, na seção 2.5.2, será apresentado o conceito de risco em estudos ambientais que indica a probabilidade de ocorrerem efeitos adversos à biota se um determinado contaminante exceder determinado valor superior à janela de essencialidade.

2.3 ESPECIAÇÃO, PARTIÇÃO E MOBILIDADE

2.3.1 Aspectos gerais sobre a especiação e classificações

A simples presença de elevados teores de metais nos ecossistemas não é causa suficiente para provocar efeitos tóxicos nos organismos, mas a sua especiação, mobilidade e biodisponibilidade devem ser levadas em consideração (Kersten and Förstner, 1986; Ure and Davidson, 2002). A IUPAC (2000), define a especiação como a “distribuição de uma espécie em um sistema entre seus diferentes estados de oxidação, distribuição eletrônica, estrutura molecular, e/ou composição isotópica”. As inúmeras reações biogeoquímicas na interface sedimento-água-organismos, como dissolução, precipitação, adsorção e complexação influenciam na especiação dos elementos metálicos e na partição entre os compartimentos (Fig. 2.5).

O estudo da especiação é um desafio analítico uma vez que muitas espécies estão presentes em níveis de concentração na ordem de ultra-traço e estão associadas às matrizes complexas que podem ter seu equilíbrio perturbado devido à técnica analítica utilizada (Pickering, 2007). De acordo com esse autor, o estudo da especiação pode utilizar técnicas de partição que serão organizadas por subseções:

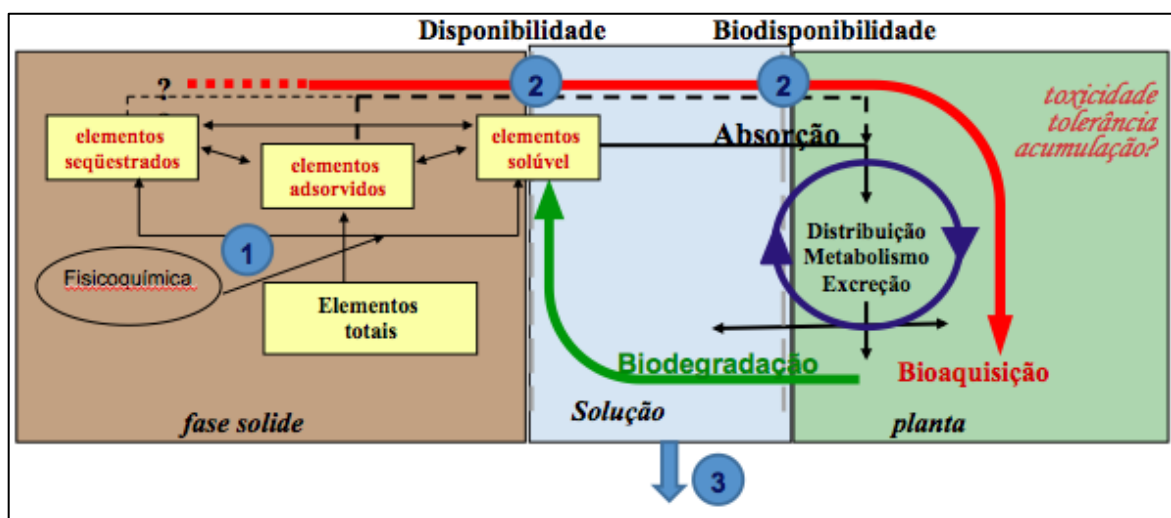
- **Partição líquida** (subseção 2.3.2): no caso de metais em solução são utilizadas técnicas de ultrafiltração e diálise (membranas de poros $< 0,22 \mu\text{m}$, $< 0,10 \mu\text{m}$ etc.);
- **Partição sólida:** no caso de metais associados às partículas são utilizadas técnicas de granulometria, ensaios de peneiramento, especiação sólida utilizando energia síncroton (EXAFS, XANES etc.) e extrações químicas seletivas.

2.3.2 Partição em meio aquoso

Vários parâmetros afetam a especiação dos metais em meio aquoso, como por exemplo o pH, potencial *redox* (Eh), concentração de cátions maiores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+), salinidade, concentração de ligantes inorgânicos (e.g., Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , NH_4^+ , HS^- e S^{2-}) e orgânicos (e.g., substâncias húmicas e fúlvicas) (Du Laing et al., 2009, 2008). Valores menores de pH e maiores durezas ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) aumentam a solubilidade dos metais como resultado do

aumento da competição pelos sítios negativamente carregados dos ligantes, o que promove processos de dessorção e potencialmente eleva a toxicidade desses metais (Chou et al., 2018). Esse comportamento é frequente nos ambientes estuarinos, onde a mistura de água doce e marinha induz mudanças físico-químicas que controlam a especiação dos metais.

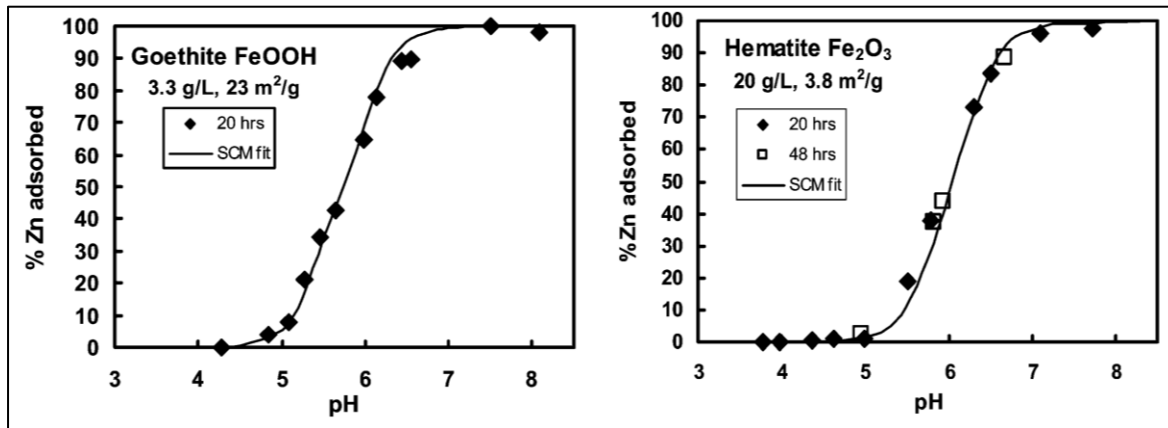
Figura 2.5 - Modelo conceitual dos processos que controlam a partição das espécies químicas nos compartimentos: 1- Partição dos elementos no compartimento sólido; 2- interface sólido-solução e solução/biota com noção de disponibilidade e biodisponibilidade dos elementos; 3- mobilidade em fase aquosa dos elementos.



Fonte: Comunicação pessoal com Jeremie Garnier (2008), adaptado de Peijnenburg and Jager (2003).

Alguns autores relatam que de forma geral há uma anticorrelação entre a salinidade e o coeficiente de partição dos metais-traço (K_d), definido como a razão entre a concentração de um certo metal (M) na fase particulada (M_{part}) e na fase dissolvida (M_{diss}) (Turner and Millward, 2002a). No caso dos metais Zn e Cd, esse processo de partição favorece a fase dissolvida em ambientes com maior salinidade devido a maior constante de estabilidade dos cloro-complexos formados (Gerringa et al., 1998). Diversos estudos se dedicaram a melhorar a compreensão do comportamento dos metais no ambiente estuarino, dos quais destaca-se na Fig. 2.6 os resultados de Pokrovsky et al. (2005) sobre a adsorção do Zn em importantes fases minerais (*host phases*), como goetita e hematita. Os autores mostraram que o aumento do pH aumenta a adsorção do Zn às partículas, de forma semelhante ao que ocorre quando a água fluvial de menor pH é misturada nos estuários com a água marinha de pH mais elevado.

Figura 2.6 - Experimentos de adsorção do Zn em diferentes fases minerais (goetita, hematita, pirolusita, birnesita, corundum e gibsita) em função do pH. Os símbolos são os dados experimentais e a linha sólida é o resultado modelado.



Fonte: Pokrovsky et al. (2005).

Segundo Öhlander et al. (2016), as espécies metálicas podem ser transportadas em frações classificadas de acordo com o tamanho das partículas filtráveis em determinada membrana com tamanho de poro selecionado (**partição física**):

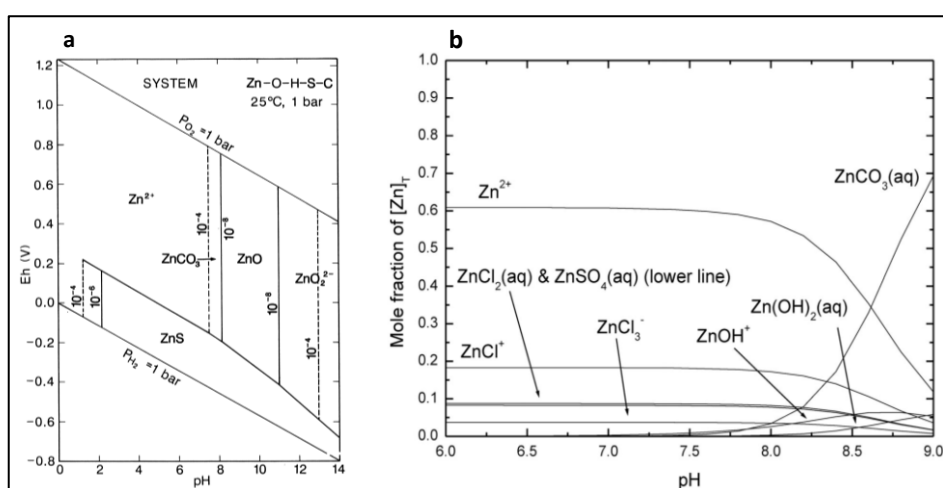
- **Fração < 1 nm** (“verdadeiramente dissolvida”): íons livres (Zn^{2+} , Fe^{2+}), hidratados ($Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Cu(H_2O)_6^{3+}$, $Zn(H_2O)_6^{2+}$), geralmente considerada a fração biodisponível e, conseqüentemente, mais tóxica;
- **Fração < 0,22 μm** : complexos orgânicos (aminoácidos), materiais orgânicos de alto peso molecular (ácidos húmicos e fúlvicos) e colóides inorgânicos (oxihidróxidos de Fe, Mn e Al, $Me-CO_3$ e argilominerais);
- **Fração > 0,22 μm** : partículas em suspensão (orgânicas, minerais etc.), fração associada à biota, adsorvidas ou incorporadas.

A definição convencional da fração dissolvida é a parte do material total que passa pela membrana de 0,22 μm de poro (Viers et al., 2009a). A fração dissolvida inclui colóides que são partículas de pequenas dimensões (1 nm - 1 μm) com grande capacidade de adsorver e transportar metais, devido às suas propriedades de alta área superficial e estabilidade eletrostática. Em condições ideais de salinidade, pH e temperatura, os colóides podem percorrer longas distâncias e podem controlar a biodisponibilidade e toxicidade dos metais associados (Domingos et al., 2015). Alguns exemplos dos principais colóides em ambientes aquáticos

incluem argilominerais, oxihidróxidos de Fe, Mn e Al e macromoléculas orgânicas (e.g., ácidos fúlvicos e húmicos resultantes da decomposição da matéria orgânica) (Ilna et al., 2016). Muitos estudos relataram sobre o aumento da estabilidade eletrostática e estérica (espacial) quando macromoléculas orgânicas e colóides inorgânicos são associadas, como por exemplo oxihidróxidos de Fe à argilominerais, filamentos orgânicos à sílica amorfa e polissacarídeos (Liu et al., 2013).

O potencial de oxi-redução (Eh) também exerce um relevante papel na especiação dos metais. Em condições oxidantes e pH mais básico, as espécies predominantes de Fe e Mn são os oxihidróxidos de baixa solubilidade; em condições redutoras e pH mais ácido, esses oxihidróxidos são solubilizados durante a decomposição da matéria orgânica, levando ao aumento da concentração dos metais na forma reduzida (Fe^{2+} e Mn^{2+}) nas águas intersticiais (Rigaud et al., 2013). Alguns metais como Zn^{2+} e Cd^{2+} são menos sensíveis às variações de Eh, o que torna o papel do pH mais decisivo na especiação desses metais (diagrama de *Pourbaix*, Fig. 2.7a) (Chou et al., 2018). No caso do Zn, por exemplo, em água do mar e pH mais ácido predominam cloro-complexos, sulfatos e aquo-complexos; em pH mais básico predominam hidróxi-complexos (Powell et al., 2015). Esse comportamento fica melhor evidenciado quando o diagrama de *Pourbaix* é visualizado juntamente com o diagrama de especiação do Zn em função do pH na Fig. 2.7b.

Figura 2.7 - a) Diagrama Eh-pH para o sistema Zn (Zn-O-H-S-C); b) Diagrama de especiação do Zn em função do pH, em água do mar (25 °C).



Fonte: a) Brookins (1988); b) Powell et al. (2015).

2.3.3 Partição sólida: material particulado em suspensão e sedimentos

O material particulado em suspensão (MPS) e os sedimentos são o principal meio de associação e acumulação dos metais e, por isso, são muito utilizados em estudos de qualidade ambiental (Horowitz, 2008). As partículas suspensas têm sua principal origem nos processos de intemperismo das rochas/solos e transporte para os rios. Dependendo desses processos, as partículas são constituídas por minerais primários (e.g., quartzo e silicatos resistentes), secundários (e.g., argilominerais e óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al), e biogênicos (e.g., apatita e aragonita) (Viers et al., 2009). Em geral, essas fases minerais possuem elevada área superficial e carga de superfície o que confere às partículas um alto poder de adsorção e acumulação de metais. Dessa forma, os materiais particulados contêm significativamente mais metais-traço do que a fase dissolvida, podendo chegar a mais de 90% do teor total (Benoit et al., 1994; Calmano et al., 1993).

Os sedimentos têm sua origem na deposição e sedimentação das partículas suspensas em condições hidrodinâmicas ideais (Förstner, 2004). A diminuição do fluxo e o aumento da taxa de residência levam à deposição das partículas nas camadas inferiores (assoalhos) podendo formar os sedimentos. De acordo com a origem das partículas, os sedimentos podem ser alóctones (extra-bacia) quando de origem terrígena ou autóctones (intra-bacia) quando originados de reações químicas (sedimentos autigênicos) ou físicas (sedimentos biogênicos).

Diversos estudos indicam que os sedimentos costeiros, tais como zonas alagadas, estuários e manguezais atuam como “sumidouros” (*sink*) de metais (Barbier et al., 2011; Marchand et al., 2006a). Segundo Duursma (1998), essa ideia é um pouco inadequada “pois sugere que os metais retidos nos sedimentos nunca mais serão remobilizados”. Dessa forma, a melhor analogia para definir a função dos sedimentos nos ecossistemas seriam “esponjas” de metais, que podem ser retidos, acumulados e, posteriormente, liberados. Portanto, os sedimentos podem atuar como fonte de metais (*source*) se houver alterações significativas provocadas por bioturbação, deflorestamento, dragagem, marés etc. (Mason, 2013).

Essas propriedades de transporte, deposição e função *sink & source* dos sedimentos são influenciadas diretamente pela granulometria das partículas (Sparks, 2005). O tamanho dos grãos exerce papel fundamental na dinâmica dos metais, tanto em amostras consideradas *background* como contaminadas. Regra geral, as partículas que têm maior capacidade de reter e transportar metais são aquelas com menor tamanho de grão e maior área superficial (Tabela 2.1). Se o critério for a partição de acordo com o tamanho das partículas (**partição física**), os sedimentos podem ser classificados nas frações areia (> 63 µm), silte (2 - 63 µm) e argila (< 2 µm) (Horowitz, 1985). Nesse sentido, com o objetivo de testar a relevância das diferentes

frações na labilidade e bioacessibilidade do Zn em resíduo de mineração, Schaidler et al. (2007) separou as amostras em 8 frações (37 a 0,16 μm). Como esperado, os autores mostraram que frações mais finas acumulam mais Zn (220.000 mg kg^{-1}) em relação às frações mais grosseiras (9.100 mg kg^{-1}).

2.3.4 Mecanismos de partição em escala molecular

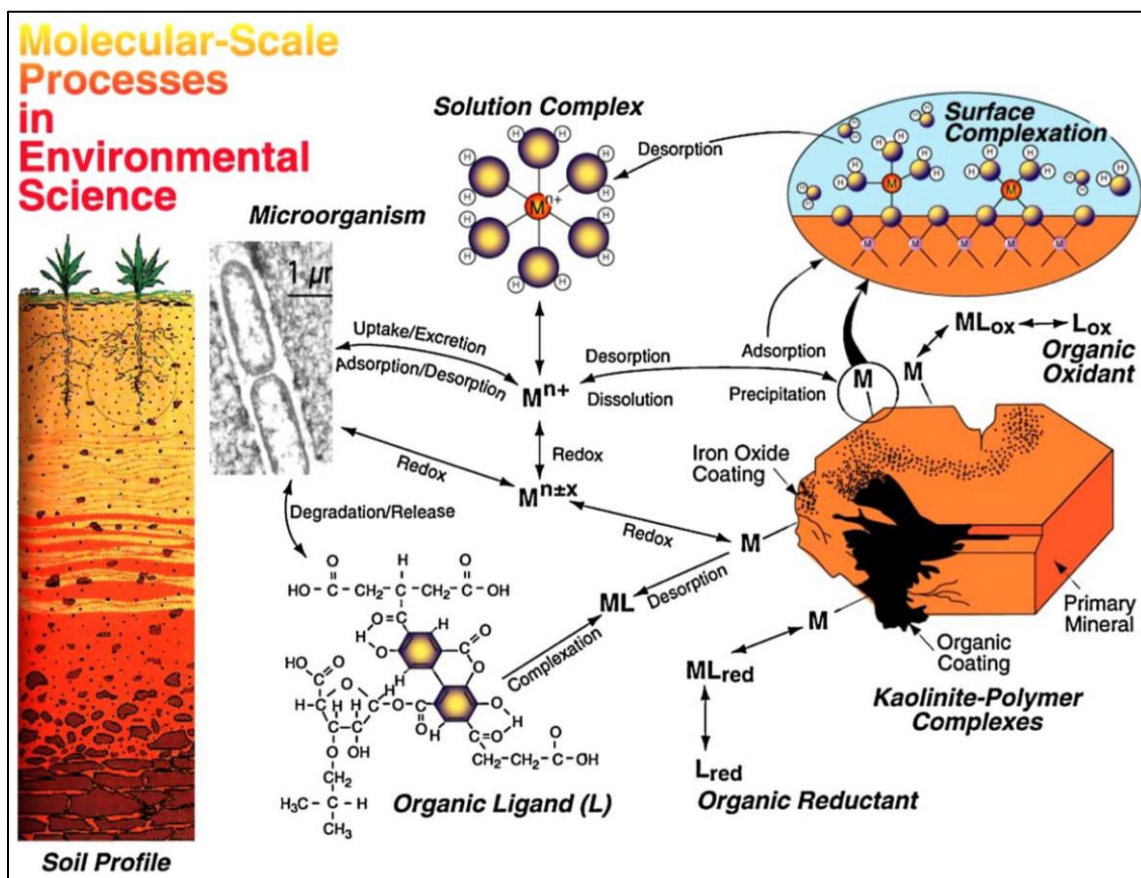
Como abordado anteriormente, as propriedades texturais das partículas são de fundamental importância para o controle da dinâmica e mobilidade dos metais nos ecossistemas. Os principais mecanismos de atuação das partículas incluem fenômenos de superfícies relacionados à partição química quanto ao critério do tipo de ligação química (Brown et al., 1999). Os autores apontam que as principais formas de associação entre as partículas e os metais são **adsorção, coprecipitação, precipitação, complexação e incorporação na estrutura cristalina dos minerais** (Fig. 2.8). Embora muitos estudos de sorção tenham se concentrado em superfícies minerais “limpas”, as superfícies revestidas (*coating surfaces*) são a regra em ambientes naturais, como exemplificado na Fig. 2.8.

O processo de adsorção é um dos principais mecanismos de retenção dos metais (adsorbato) às superfícies das partículas (adsorvente). Desde que termodinâmica e cineticamente favoráveis, esse processo envolve a acumulação dos metais na interface de duas fases (e.g., sólido-sólido, líquido-sólido e sólido-biota) (Sparks, 2005). A adsorção pode ser física ou química, e pode envolver ou não trocas iônicas. O processo em que algumas frações adsorvem cátions e permutam com equivalentes quantidades de outros cátions chama-se troca iônica. A medida da capacidade de troca catiônica (CEC) é atribuída aos sítios negativos da superfície adsorvente (permanente ou pH-dependente), como por exemplo os sítios FeOH^- dos hidróxidos de ferro, OH^- da matéria orgânica, $\text{AlOH}^{2-}/\text{Al}(\text{OH})_2^-$ dos argilominerais. Na Tabela 2.1 está esquematizada a relação entre a área superficial e a capacidade de troca. Nota-se que o aumento da área superficial incrementa consideravelmente a capacidade de adsorção do substrato e, conseqüentemente, leva à redução da mobilidade e disponibilidade dos metais (Cuadros et al., 2017; Uddin, 2017). No caso dos argilominerais, eles atuam mais como substrato mecânico para a matéria orgânica e os oxihidróxidos de Fe-Mn do que como adsorventes diretos dos metais (Förstner, 1981).

O fenômeno de superfície envolvido no processo de adsorção na interface sólido-solução pode ser melhor compreendido pelo modelo de dupla camada elétrica (Fig. 2.9) (Brown, Jr. and Calas, 2012). Os íons de carga oposta à carga da superfície sólida (contra-íons)

são atraídos, enquanto os íons de mesma carga (co-íons) são repelidos. O conceito de dupla camada elétrica surge a partir desse arranjo de cargas distribuídas de forma difusa na interface sólido-solução, visto que na primeira camada (“camada de Stern”) os contra-íons estão mais concentrados, enquanto que na segunda camada (“camada difusa”) são os co-íons que estão mais concentrados. Esse comportamento antagônico faz com que o potencial elétrico diminua gradualmente à medida que se afasta do sítio ativo carregado.

Figura 2.8 - Ilustração da variedade de processos moleculares que afetam a especiação dos metais em ambientes naturais.

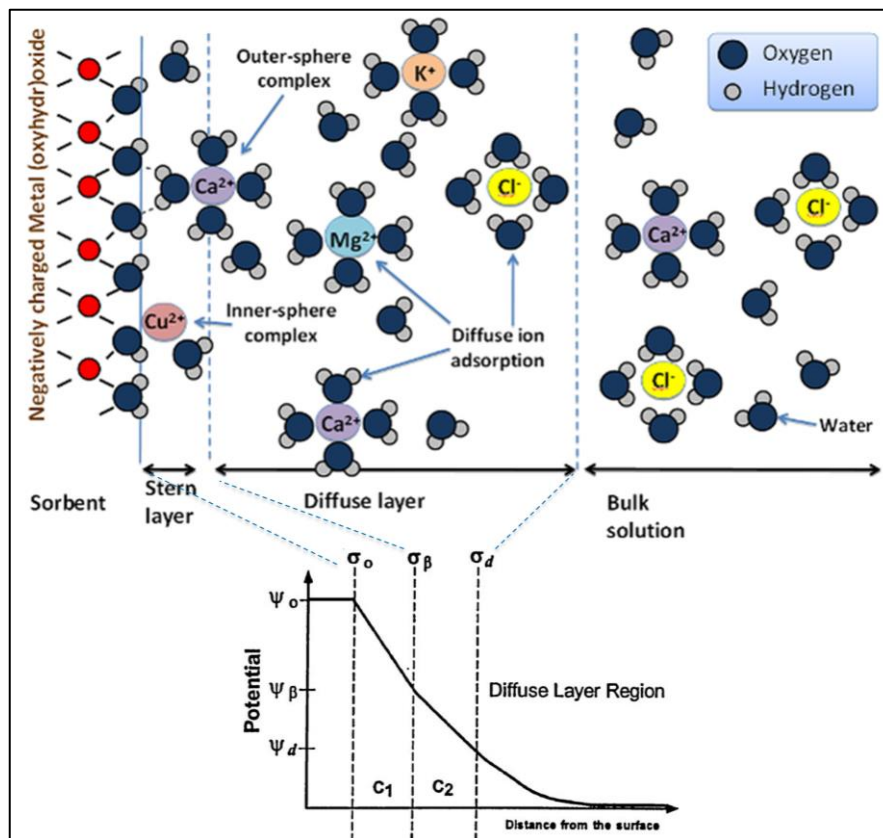


Fonte: Brown et al. (1999).

A sorção ocorre devido à interação química entre os metais e a superfície adsorvente que pode ocorrer nas formas de ligações covalentes, iônicas, trocas iônicas, complexação, ligações de hidrogênio, interação eletrostática de *Van der Waals*, entre outras (Brown, Jr. and Calas, 2012). Essa sorção pode ser classificada como do tipo **esfera interna** (interação lenta, não reversível e específica) ou **esfera externa** (interação rápida, reversível e não específica). Em geral, a sorção do tipo esfera interna refere-se aos metais fortemente adsorvidos que podem ser desorvidos somente por alterações significativas do ambiente, como uma diminuição do pH.

e aumento da força iônica da solução. Por outro lado, os metais fracamente adsorvidos podem ser desorvidos por pequenas alterações locais, como aumento de forças iônicas ou do pH da solução. A Fig. 2.9 esquematiza o modelo da dupla camada elétrica mostrando o enriquecimento de cátions na camada de Stern em contrapartida ao enriquecimento de ânions à medida que se afasta do sítio adsorvente.

Figura 2.9 - Esquema simplificado dos diferentes modos de adsorção na superfície de oxihidróxidos de Fe-Mn. No detalhe, um modelo simplificado da dupla camada elétrica.



Fonte: Brown, Jr. and Calas (2012); Thompson and Goyne (2012).

A superfície sólida do adsorvente contém sítios que não são totalmente coordenados e, portanto, são eletricamente carregados (Sparks, 2015, 2005). Essas cargas podem ser classificadas como **permanentes** (estruturais) se oriundas de substituição isomórfica ou **variáveis** se resultante de protonação, desprotonação e adsorção de cátions e ânions. Por exemplo, os argilominerais montmorilonita e vermiculita exibem carga superficial permanente e independente das variações de pH. Por outro lado, o argilomineral caulinita, a matéria

orgânica e os oxihidróxidos de Fe-Mn apresentam carga superficial variável e dependente do pH. Em valores de $\text{pH} > 7$, a superfície torna-se negativamente carregada devido à desprotonação; em $\text{pH} < 7$ a superfície torna-se positivamente carregada devido à protonação dos grupos funcionais (Thompson and Goynes, 2012). Quando a superfície do adsorvente se torna neutra a um determinado valor de pH, nesse momento é atingido o denominado **Ponto de Carga Zero** (PCZ) (Tabela 2.1).

Outros processos de captura de metais são a precipitação, co-precipitação e biomineralização de compostos na forma Me-X (Me = metal; X = SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , S^{2-} etc.) (Fig. 2.10). Em comparação à adsorção, esses processos são igualmente relevantes quando se trata de “sequestro” de metais. Porém, diferem devido a maior estabilidade do precipitado formado (baixo produto de solubilidade K_{ps}) e devido à formação de uma estrutura tridimensional (O’Day and Vlassopoulos, 2010). Se a precipitação de metais for controlada por microrganismos tais como bactérias, algas, diatomáceas ou todos esses de forma associada (**biofilme**), o mineral formado no interior da célula é chamado de biogênico (Pires and Lacerda, 2008).

Tabela 2.1 - Área superficial, capacidade de sorção e PCZ de algumas superfícies adsorventes mais comuns (n.d. = não determinado).

Material	Área superficial Específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Capacidade de troca ($\text{mEq } 100 \text{g}^{-1}$)	pH_{PCZ}
Calcita	13	n.d.	8 - 9,5
Caolinita	10 - 50	3 - 15	4,6
Ilita	30 - 80	10 - 40	n.d.
Montmorilonita	50 - 150	80 - 120	2,5
Hidróxido de Fe	300	10 - 25	8,5
Sílica amorfa	n.d.	11 - 34	2,0
Ácidos húmicos de solos	1900	170 - 590	n.d.

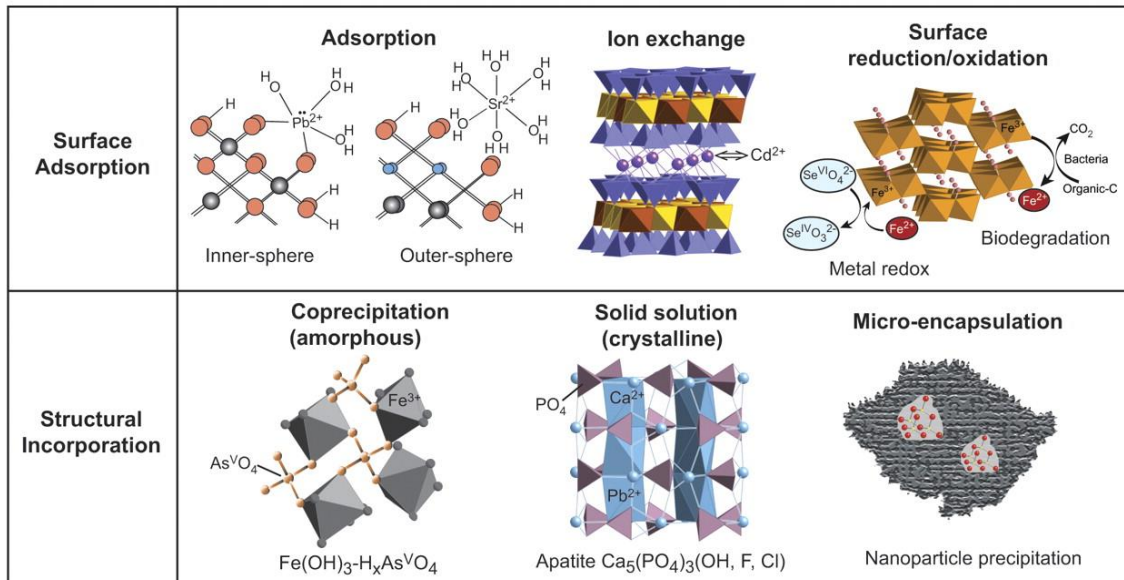
Fonte: Förstner (1981); Horowitz (1985).

2.3.5 Partição química por tipo de ligação

Como discutido nas seções anteriores, algumas propriedades conferem às partículas (suspensas e sedimentos) a capacidade de reter metais com melhor eficácia, como por exemplo uma maior área superficial e predominância de material fino ($< 63 \mu\text{m}$). Essas características juntamente com a assembleia mineral, predominância de fontes litogênicas ou antropogênicas,

valores de Eh/pH entre muitos outros aspectos irão definir a forma de associação dos metais. Nesse sentido, a **partição química - fração química** refere-se à forma de associação dos metais às partículas (Sutherland, 2000; Thanh-Nho et al., 2019). Os metais podem ocorrer nas seguintes frações: trocável (sulfatos, cloretos etc.), carbonatos, oxihidróxidos de Fe-Mn, matéria orgânica (ácidos húmicos e fúlvicos), sulfetos e refratária (minerais resistentes como silicatos, aluminossilicatos e alguns argilominerais). Esses aspectos serão melhores abordados no Capítulo 3 da Revisão Bibliográfica.

Figura 2.10 - Modelo conceitual dos mecanismos de “sequestro” de metais em escala molecular.



Fonte: O’Day and Vlassopoulos (2010).

2.3.6 Diagênese precoce

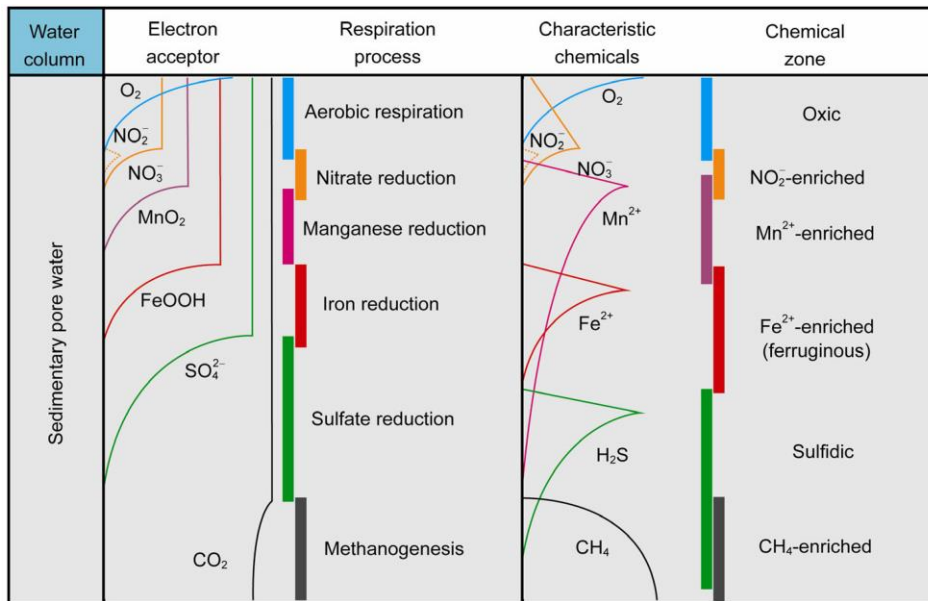
A especiação, a partição e a mobilidade dos metais nos sedimentos podem ser alteradas em virtude da variação das condições *redox* dos sedimentos, que pode ser ocasionada pelo ciclo de marés, diminuição do fluxo de oxigênio dissolvido em um perfil sedimentar e pelas reações de diagênese precoce (Audry et al., 2010; Gueiros et al., 2003; Huerta-Diaz and Morse, 1992; Morse et al., 1987; Tapia and Audry, 2013). Em um conceito amplo, a diagênese nos sedimentos é definida como a soma dos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem logo após a deposição das partículas (Montañez and Crossey, 2017). Esses processos diagenéticos ocorrem em condições de temperatura e pressão mais amenas que os processos metamórficos e, em geral,

sob condições superficiais ($p \approx 1$ bar e $T < 30$ °C) até profundidades maiores ($p < 2.5$ kbar e $T < 250$ °C) (Selley, 2005). Se a diagênese ocorrer em condições superficiais após a compactação de finas partículas sedimentares, ela é classificada como **precoce** (Henrichs, 1992). De forma geral, são reações promovidas por bactérias que usam aceptores de elétrons, como o próprio oxigênio nos primeiros centímetros do perfil sedimentar, íons nitrato, oxihidróxidos de Fe-Mn ou o sulfato nas camadas mais inferiores (Fig. 2.11) (Rigaud et al., 2013; Sanders et al., 2012).

No caso de serem consumidos os oxihidróxidos de Fe-Mn por exemplo, os íons Fe^{2+}/Mn^{2+} podem ser verticalmente mobilizados e juntamente carrear os metais antes adsorvidos, podendo gerar um gradiente químico na coluna de águas intersticiais. Se ocorrer um fluxo de metais para as camadas superiores (**óxicas**), possivelmente os metais irão co-precipitar juntamente com os oxihidróxidos de Fe-Mn. Por outro lado, se ocorrer um fluxo para as camadas inferiores (**anóxicas**), os metais podem co-precipitar juntamente com íons Fe^{2+}/Mn^{2+} que podem se associar aos íons HS^- e HCO_3^- (liberados pela sulfato-redução da matéria orgânica), formando sulfetos e carbonatos **autigênicos**, como pirita framboidal e anquerita, respectivamente (Henkel et al., 2016; Ye et al., 2010). De acordo com Huerta-Diaz et al. (1998) e Morse and Luther (1999), a incorporação dos metais por **piritização** é dependente das condições termodinâmicas, cinéticas e *redox* locais.

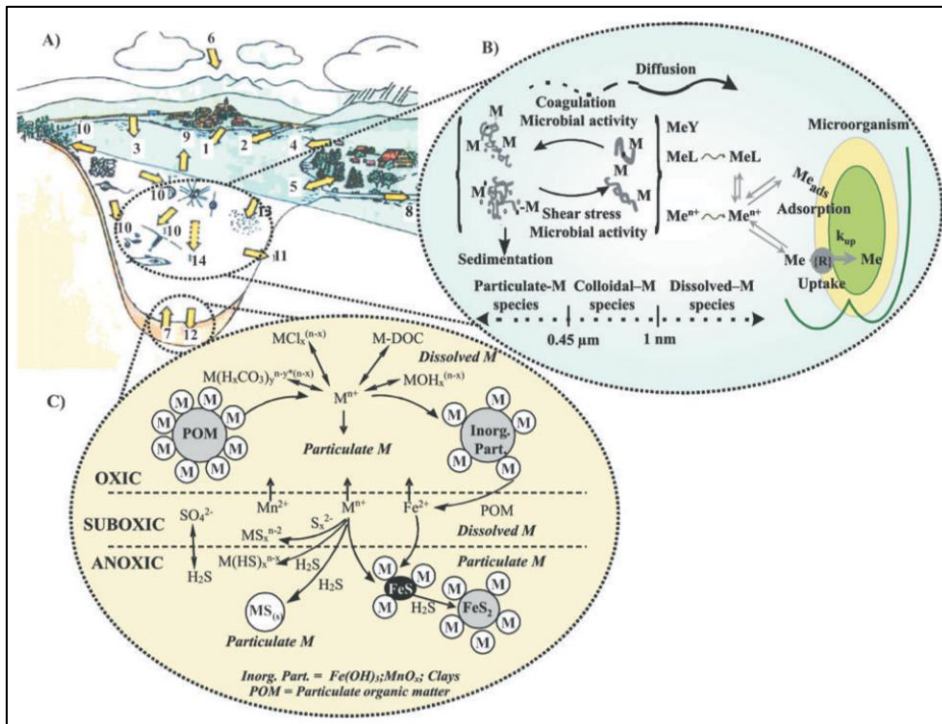
De acordo com o balanço dessas reações, podem ocorrer fluxos de metais dos sedimentos para a coluna d'água ou vice-versa, conduzindo os sedimentos superficiais a ser tanto fonte e sumidouros de metais em função das condições biogeoquímicas. O equilíbrio dessas reações determina a especiação e a dinâmica dos metais que podem ser particionados nos diferentes compartimentos (e.g., sedimento, dissolvido, material particulado) (Horowitz, 1985). Esses parâmetros irão controlar a mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade potencial dos elementos nos ecossistemas biogeoquímicos superficiais (Brown et al., 1999), conforme pode ser esquematizado na Fig. 2.12.

Figura 2.11 - Modelo representativo das reações de diagênese precoce (ou mineralização da matéria orgânica).



Fonte: Li et al. (2015).

Figura 2.12 - Representação esquemática dos diferentes fluxos de metais traços entre ecossistemas aquáticos com ênfase nos processos geoquímicos de ciclagem de metais na coluna d'água e nos sedimentos.



Fonte: Tercier-Waeber and Taillefert (2008).

Capítulo 3

Estado da Arte - Parte 2: ABORDAGEM ANALÍTICA DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA

Sumário Capítulo 3

3.1	INTRODUÇÃO E CONCEITOS INICIAIS	35
3.2	EXTRAÇÕES SELETIVAS SIMPLES (ESSi)	37
3.3	EXTRAÇÕES SELETIVAS SEQUENCIAIS (ESSeq)	38
3.4	EXTRAÇÕES SELETIVAS CINÉTICAS (ESCi).....	44
3.5	EXTRAÇÕES SELETIVAS APLICADAS À BAÍA DE SEPETIBA.....	45

3.1 INTRODUÇÃO E CONCEITOS INICIAIS

Uma das abordagens mais utilizadas para caracterizar e quantificar a especiação dos metais é por meio de métodos de extrações seletivas (ES), que têm como princípio o uso de reagentes seletivos de forma a solubilizar diferentes frações do sedimento (Bacon and Davidson, 2008). Essas extrações auxiliam nos estudos da **especiação operacional** dos metais e têm por objetivo investigar sobre a **mobilidade, partição, liberação** desses metais nos ecossistemas, **potencial risco** associado à contaminação e provável **entrada na cadeia trófica** (Ure, 1991). As ES podem oferecer detalhes sobre a dinâmica dos metais nos ecossistemas, o que depende da forma como eles estão associados à matriz mineral. Dificilmente essa abordagem holística poderia ser aferida utilizando somente valores de concentração total (Abollino et al., 2011). Além disso, as extrações seletivas podem ser acopladas às técnicas de isotopia e mineralogia (e.g., Difratometria de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, e Absorção de Raio-X de estruturas finas - EXAFS), o que confere um panorama ainda mais detalhado no estudo da especiação.

As extrações seletivas podem ser classificadas em simples (ESSi), sequenciais (ESSeq) e cinéticas (ESCin) (Fangueiro et al., 2002). As ESSi utilizam um único reagente e têm como alvo uma espécie ou fase mineral. Como exemplo, a extração CBD (*citrate-bicarbonate-buffer*) utiliza uma mistura de ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) e tampão de citrato-bicarbonato e tem como alvo os óxidos de Fe cristalinos (Zelazny et al., 1986). As extrações ESSeq utilizam reagentes seletivos de forma sucessiva para extrair metais associados às fases minerais específicas. E finalmente, as ESCin têm por objetivo medir a taxa de dissociação de um metal em função do tempo. Antes das seções seguintes, é importante definir alguns conceitos muito utilizados no campo do estudo da especiação química (Chapman, 2007; Ruby et al., 1999):

- a) Contaminação: é a simples presença de um metal com teores acima dos valores estabelecidos como *background*;
- b) Poluição: contaminação que pode resultar em efeitos biológicos adversos;
- c) Risco ecológico: probabilidade de que efeitos ecológicos indesejáveis possam ocorrer como resultado da exposição a fatores de *stress*;
- d) Biodisponibilidade potencial: quantidade do elemento encontrado no sedimento que está potencialmente disponível para incorporação biológica. Esse conceito é intimamente relacionado ao equilíbrio entre disponibilidade e capacidade de absorção dos metais pelos organismos. Vale destacar que os próprios organismos podem atuar no controle da biodisponibilidade através da excreção de complexantes

orgânicos (sideróforos) e sorção à parede de suas células. Esse *pool* de metais biodisponíveis pode ser estimado como a fração do metal extraível com ácidos fracos (e.g., HCl 0,1 M) ou agente complexante moderado (e.g., EDTA);

- e) Biodisponibilidade absoluta oral: fração da dose administrada do metal que passa pelo epitélio no trato gastrointestinal que pode ser absorvida pelo sistema circulatório. Geralmente é estimada através de testes *in vitro* com organismos reais;
- f) Bioacumulação: processo de absorção efetiva de metais pelos organismos, que pode provocar efeitos bioquímicos adversos como reduzir o crescimento e a fecundidade.

3.2 EXTRAÇÕES SELETIVAS SIMPLES (ESSi)

Uma das abordagens mais utilizadas para o estudo da especiação operacional dos metais é a extração seletiva simples (ESSi). Se o objetivo do estudo for quantificar o compartimento potencialmente biodisponível dos metais, esse procedimento pode utilizar reagentes seletivos que simulam a transferência dos metais do solo/sedimento para a planta/organismo. A maior vantagem da ESSi frente às outras técnicas de ES é a agilidade do método. A desvantagem é a menor seletividade, visto que mais de uma fase mineral pode ser dissolvida pelo reagente (Rao et al., 2008). As ESSi mais utilizadas na literatura empregam soluções salinas diluídas como CaCl₂/MgCl₂ e agentes complexantes como EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) e DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético). Enquanto as soluções salinas simulam as trocas iônicas, os agentes complexantes mimetizam a adsorção/absorção dos metais pelos organismos. O EDTA tem sido preferido em estudos que simulam a absorção dos metais pelo trato gastrointestinal dos organismos, enquanto que o CaCl₂ e o DTPA têm sido mais utilizados em estudos voltados para o sistema solo-planta (Feng et al., 2005; Hamdoun et al., 2015; Menzies et al., 2007; Weissmannová and Pavlovský, 2017).

O procedimento que utiliza o quelante DTPA foi padronizado por Lindsay and Norvell (1978) e desde então tem sido amplamente aplicado a estudos ambientais (Cheng et al., 2004; Hayes et al., 2009; Saulais et al., 2011). Em solos da província de Fujian, China, os metais extraíveis com DTPA mostraram boa correlação com a concentração encontrada nas partes comestíveis das plantas estudadas (repolho, nabo e espinafre) (Wang et al., 2006). Nos solos, essa correlação possivelmente ocorre porque o DTPA extrai parte dos metais associados aos carbonatos e aos ácidos húmicos (Nazif et al., 2015). Esses autores utilizaram diluição isotópica e mostraram que o DTPA é um reagente adequado para prover informações sobre o *pool* biodisponível do Zn para a planta.

Outro reagente químico quelante muito utilizado na literatura de estudos ambientais é o EDTA (Hamdoun et al., 2015; Labanowski et al., 2008; Römkens et al., 2009). A alta correlação ($r^2 > 0,80$) entre a concentração de Cd total encontrada em grãos de arroz e a concentração Cd-EDTA foi utilizada como parâmetro para que essa fração extraível fosse empregada como um indicador de segurança alimentar do arroz (Wang et al., 2020). Song et al. (2017) realizaram ensaios de extrações com EDTA para estudar o Cd potencialmente biodisponível para um caniço ribeirinho (*Phragmites australis*). A significativa correlação ($r^2 > 0,84$) encontrada entre Cd-EDTA e a concentração bioacumulada pela planta mostrou a relevância do EDTA para predizer o *pool* potencialmente biodisponível.

Um importante procedimento para estimar operacionalmente a biodisponibilidade dos metais em sedimentos anóxicos é o modelo SEM-AVS, do inglês *Simultaneously Extracted Metals* (SEM) e *Acid Volatile Sulfides* (AVS) (Toro et al., 2005). O método submete o sedimento a uma ESSi com HCl concentrado e estima a quantidade de metais associados a sulfetos (SEM), carbonatos, oxihidróxidos de Fe-Mn e metais fracamente adsorvidos às superfícies minerais. Os sulfetos volatilizados no procedimento são determinados simultaneamente, conforme as equações 3.1, 3.2 e 3.3. A razão SEM/AVS é uma ferramenta simples porém robusta para estimar a biodisponibilidade dos metais: se a concentração de AVS exceder a soma SEM ($\Sigma SEM = SEM_{Zn} + SEM_{Cd} + SEM_{Pb} + SEM_{Cu}$ etc.) existe excesso de sulfetos nos sedimentos e os metais encontram-se menos biodisponíveis; se existe carência de AVS, os metais encontram-se mais biodisponíveis (Ribeiro et al., 2013).



3.3 EXTRAÇÕES SELETIVAS SEQUENCIAIS (ESSeq)

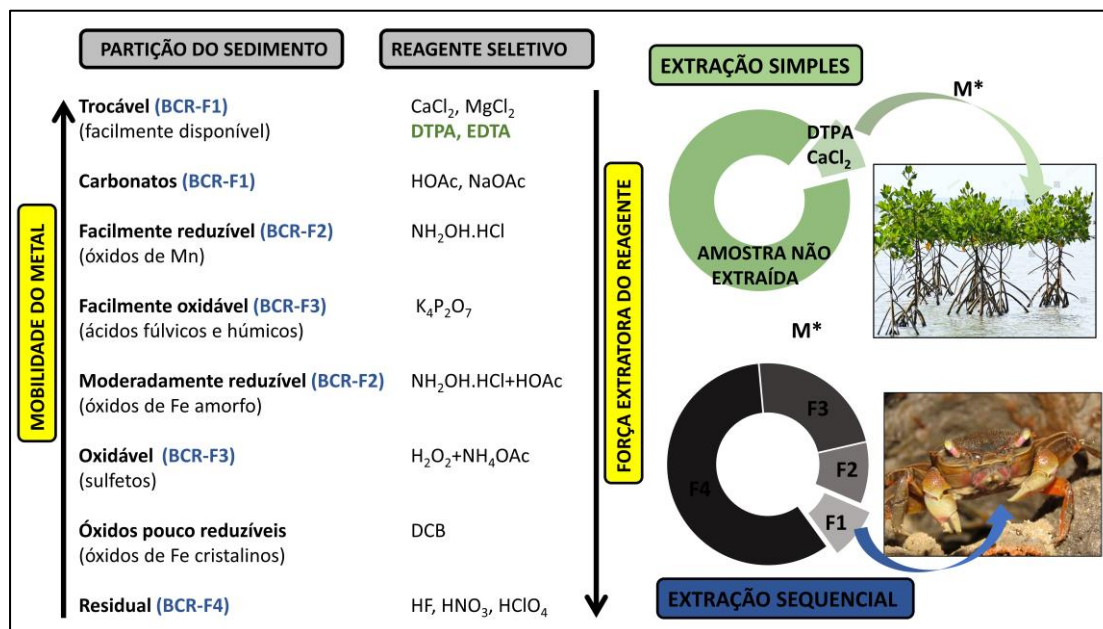
Desde o início da década 1980, a extração seletiva sequencial (ESSeq) é uma ferramenta amplamente utilizada para fornecer informações sobre o comportamento ambiental de elementos potencialmente tóxicos aos ecossistemas (Tessier et al., 1979). O conceito por trás da ESSeq é a extração de elementos químicos associados às diferentes fases minerais e em diferentes formas de ligação por meio do uso de reagentes químicos seletivos e de forma sucessiva. Nesse sentido, as frações mais lábeis são solubilizadas nas primeiras etapas do procedimento, enquanto as frações mais fortemente associadas à estrutura mineral são extraídas por último (Bacon and Davidson, 2008). As maiores serventias das ESSeq são fornecer

informações operacionais sobre as **fases geoquímicas** nas quais os metais estão associados e o **risco associado** dessas fases liberarem os metais dos sedimentos para o ecossistema (Filgueiras et al., 2002). Algumas das limitações da ESSeq incluem a baixa seletividade de algumas soluções extratoras, a redistribuição dos elementos entre as fases como precipitação ou readsorção dos metais solubilizados e a falta de condições experimentais padrões que permitam comparar diferentes estudos (Kheboian and Bauer, 1987).

Uma das primeiras e mais conhecidas metodologias de ESSeq foi desenvolvida por Tessier et al. (1979). Vários estudos têm feito o uso dessa ferramenta em diversas áreas do conhecimento. Uma pesquisa realizada na base de dados *ISI Web of Science* (agosto/2020) com as palavras-chave “*sequential extraction*”, “*metal**” e “*environment**” retornou mais de 1600 estudos somente nos últimos 28 anos nas áreas das Ciências Ambientais, Ciências do Solo, Recursos Hídricos, Ciências Marinhas, Toxicologia, entre outras. Após o estudo de Tessier et al. (1979), uma variedade de metodologias de ESSeq foram desenvolvidas e, de forma geral, elas adotam de 4 a 8 etapas, conforme esquema da Fig. 3.1 (Okoro and Fatoki, 2012). Ao longo das décadas de 1980 e 1990, o *Bureau Communautaire de Reference* (BCR) da *European Commission* aperfeiçoou as diversas metodologias de ESSeq e propôs um procedimento padrão com 4 etapas (Rauret et al., 1999; Sahuquillo et al., 2003). As principais vantagens do método BCR são tornar os vários estudos ambientais comparáveis e validar a qualidade das medições mediante a criação de um material de referência certificado (e.g., BCR CRM 601 e 701).

A metodologia BCR informa sobre as frações **F1** (trocável e associada a carbonatos), **F2** (redutível), **F3** (oxidável) e **F4** (residual) (Sahuquillo et al., 2003). A fração F1 inclui metais adsorvidos às partículas do sedimento via atração eletrostática fraca e provenientes de carbonatos, sulfatos e cloretos, e são suscetíveis às mudanças de pH. A fração F2 representa os metais associados aos oxihidróxidos de Fe e Mn e é termodinamicamente instável se as condições locais se tornarem anóxicas. Por outro lado, a fração F3 apresenta os metais associados à matéria orgânica e aos sulfetos que podem ser liberados para o ambiente se as condições locais se tornarem oxidantes. A fração F4 representa os metais considerados não móveis, estáveis em diversas condições ambientais por estarem associados à estrutura cristalina de silicatos e aluminossilicatos (Thanh-Nho et al., 2019).

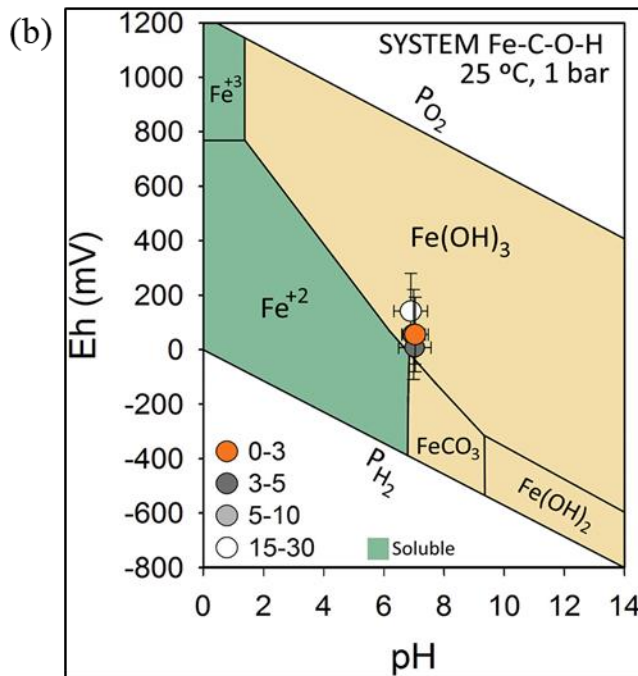
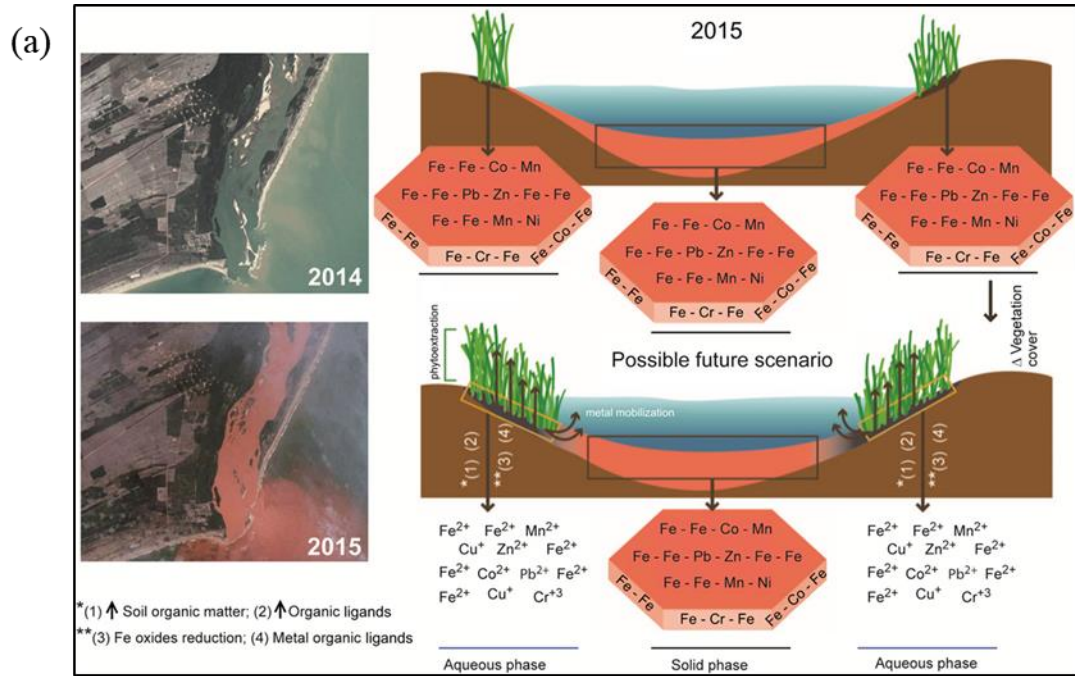
Figura 3.1 - Esquema das extrações seletivas simples e sequenciais conforme mobilidade do metal nas diferentes fases definidas operacionalmente e capacidade de extração do reagente químico. M* metal potencialmente biodisponível.



Fonte: Myller Tonhá.

Nos ambientes costeiros, particularmente nos estuários e manguezais, devido às condições de mistura de fontes e variação das marés, a partição e a especiação dos metais nas diferentes fases geoquímicas são fortemente influenciadas pelas condições *redox*, pH, mineralogia, tamanho das partículas e até pelas espécies nativas dos manguezais, como os caranguejos (Marchand et al., 2004). Como exemplo recente desse tema no Brasil, podemos destacar Queiroz et al. (2018) que estudaram sobre a especiação dos metais nos sedimentos à jusante da barragem da Samarco que rompeu em 2015. A partição dos metais na lama de rejeitos depositada no estuário do Rio Doce mostrou que os metais estavam predominantemente associados à fração F2 (oxihidróxidos de Fe e Mn) e F4 (residual) (Fig. 3.2). Em condições oxidantes, a fração F2 dos metais configurava baixo risco devido à estabilidade termodinâmica dos oxihidróxidos de Fe/Mn. Entretanto, o ambiente dinâmico dos estuários com presumíveis flutuações *redox* provocadas pela maré e pela decomposição microbiana da matéria orgânica (diagênese) pode levar ao consumo dos oxihidróxidos de Fe/Mn nas reações diagenéticas. Por conseguinte, esse possível cenário configura um relevante risco dos metais associados à essas fases minerais serem mobilizados para a coluna d'água.

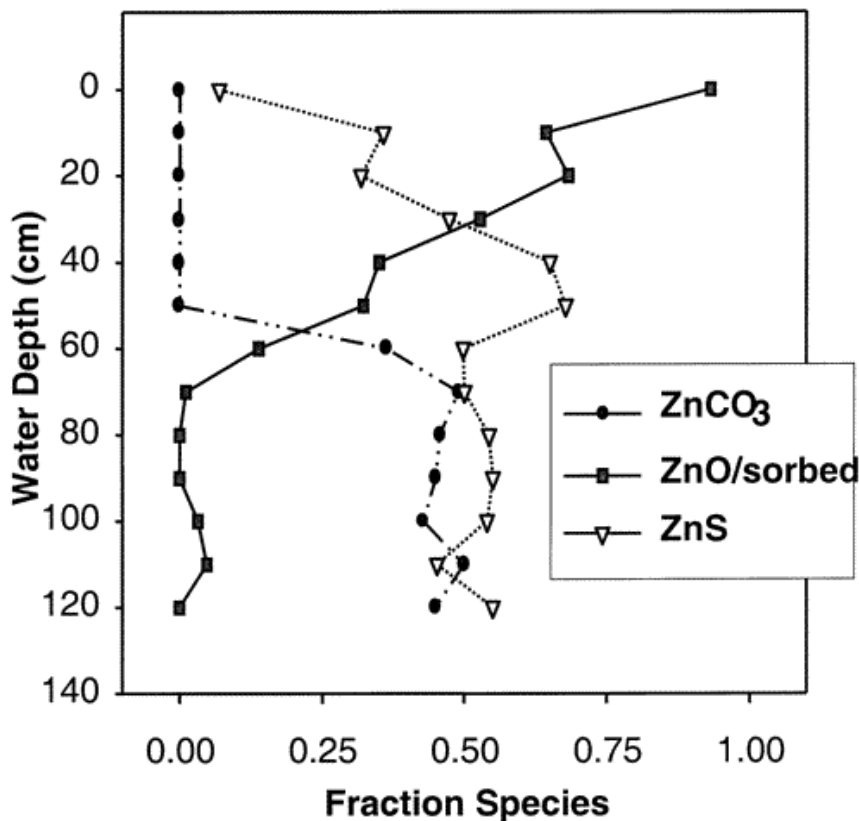
Figura 3.2 - a) Esquema dos processos de mobilização de metais traços em ambiente estuarino; e b) Diagrama *Pourbaix* (Eh-pH) do elemento ferro.



Fonte: Queiroz et al. (2018).

Mesmo diante das limitações da ESSeq, Bostick et al. (2001) demonstraram que em um perfil sedimentar os resultados da extração química foi similar aos resultados da especiação sólida utilizando fonte *síncrotron* (EXAFS). Os resultados de ESSeq mostraram que o Zn esteve predominantemente associado às frações dos carbonatos, óxidos não cristalinos, óxidos cristalinos e AVS. Por meio da especiação sólida por XAS, foram detectadas principalmente as espécies ZnO, Zn-oxihidróxidos, ZnS e ZnCO₃. Os autores não compararam as metodologias sistematicamente, mas afirmaram que as diferenças obtidas pelas técnicas foram pequenas. Conforme mostrado na Fig. 3.3, as condições *redox* do perfil foi o fator preponderante para definir a especiação do Zn: as espécies ZnO ou Zn adsorvido a oxihidróxidos prevaleceram nas camadas mais superiores do perfil (região oxidante), enquanto que as espécies ZnS e ZnCO₃ predominaram nas camadas mais inferiores do perfil (região redutora). Por outro lado, outros autores aplicaram essas duas técnicas na especiação do Zn e constataram que as limitações da ESSeq geraram dados de especiação diversos daqueles obtidos por EXAFS (Peltier et al., 2005; Scheinost et al., 2002a).

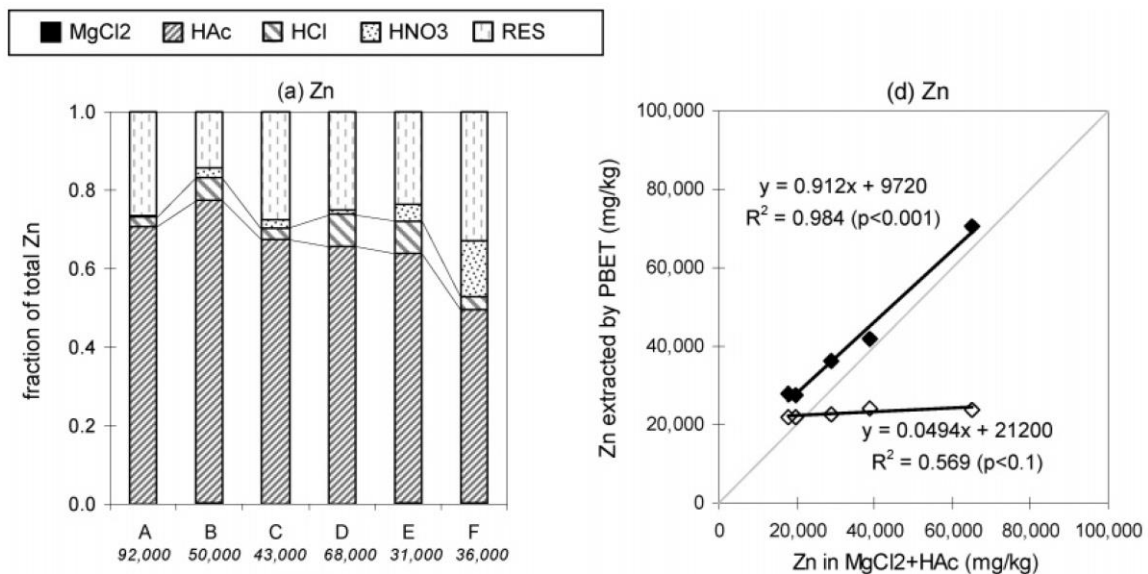
Figura 3.3 - Especiação do Zn em um perfil sedimentar obtido por especiação sólida XAS.



Fonte: Bostick et al. (2001).

Assim como ocorre com as extrações simples com EDTA e DTPA (seção 3.2), alguns estudos demonstraram que em amostras de rejeito de mineração existe uma relevante correlação entre os resultados da fração F1 (MgCl₂ + ácido acético) e os potenciais efeitos biológicos adversos (Schaidler et al., 2007). Esses autores separaram os rejeitos em diferentes granulometrias (0,16-1 µm, 1-2,5 µm, 2,5-10 µm e 10-37 µm) e observaram que a maior parte do Zn foi extraído na fração F1 (66%) em razão da baixa ou nenhuma cristalinidade dos rejeitos. Os resultados dos testes fisiológicos *in vitro* foram fortemente correlacionados com a fração F1 no caso da bioacessibilidade oral ($r^2 = 0,98$) e fracamente correlacionado com a bioacessibilidade respiratória ($r^2 = 0,56$) (Fig. 3.4). Os autores concluíram que o intemperismo e o retrabalho dos sedimentos (*reworking*) alteram a especiação dos metais que são convertidos em frações mais lábeis e potencialmente biodisponíveis. De forma similar, Molina et al. (2013) mostraram por testes *in vivo* que a fração F1 também pode ser utilizada para prever a bioacumulação em ratos do Zn proveniente de rejeitos de mineração e hemimorfita (Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂·H₂O), mostrando um $r^2 > 0,88$.

Figura 3.4 - À esquerda, resultados de extração sequencial de 6 pilhas de rejeitos de mineração (*Tar Creek Superfund Site, EUA*). Números em itálicos representam a concentração total do Zn em mg/kg. À direita, resultados da fração F1 (MgCl₂ + HAc) dos testes fisiológicos: losango fechado testes em fluido gástrico e losango aberto testes em fluido pulmonar.



Fonte: Schaidler et al. (2007).

3.4 EXTRAÇÕES SELETIVAS CINÉTICAS (ESCi)

A extração seletiva cinética (ESCi) é uma notável ferramenta de extração operacional que leva em consideração o **tempo** e a **velocidade** que os metais levam para serem dissociados de uma determinada matriz mineral (Fangueiro et al., 2002). As ESCi têm por principal objetivo mimetizar em laboratório alguns eventos biogeoquímicos que ocorrem em ambientes reais, como o intemperismo de metais de pilhas de rejeitos metalúrgicos (*slags*) (Ettler et al., 2016b); lixiviação e reaproveitamento de metais de rejeitos hidrometalúrgicos de Zn (ZLR) (Sethurajan et al., 2017b); e solos (Camizuli et al., 2014a) e sedimentos de mangue (Chakraborty et al., 2015) contaminados por resíduos de mineração e que atuam posteriormente como fontes de metais para o ecossistema. Esses eventos biogeoquímicos podem ser estudados utilizando as ESCi para prever sobre a estabilidade de longo prazo dos metais associados a esses compartimentos (*slags*, ZLR etc.), o que torna essa técnica muito útil em estudos de risco ambiental (Piatak et al., 2015).

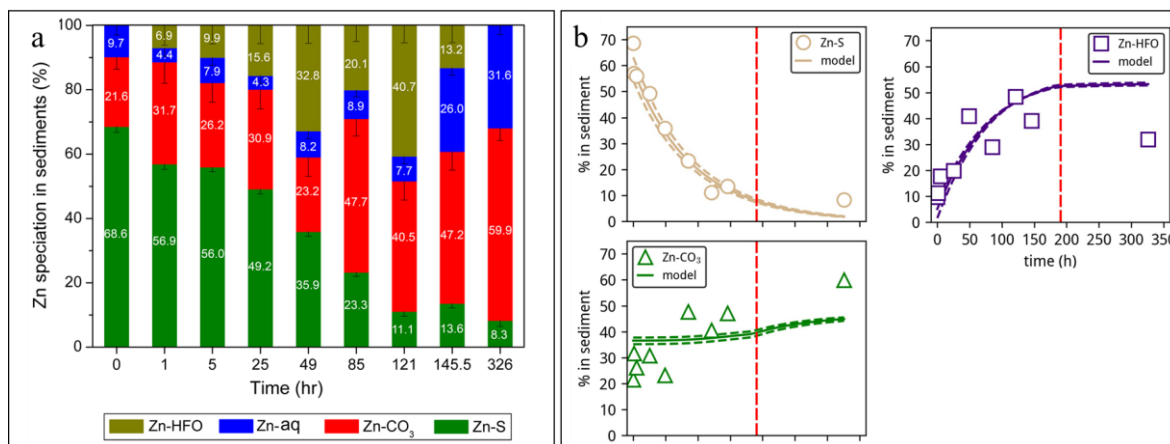
Existe uma diversidade de ensaios de ESCi que variam em relação à solução utilizada, razão sólido-solução (S/L), preparação da amostra (úmida ou seca), renovação ou não da solução extratora, entre outras variáveis. Algumas das soluções mais utilizadas são água destilada levemente acidificada (pH = 4,2) que tenta simular uma água de chuva (Mikoda et al., 2019), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 2mM/ NaNO_3 0,04 mg L⁻¹ (Ren et al., 2015), água MQ pura para simular condições ambientais neutras (EN 12457, 2002; Vítková et al., 2011a), ácido cítrico para simular complexação de ácidos húmicos em solos (Kierczak et al., 2013) e ácido acético fraco (<0,4 M) (Halim et al., 2005; Ke et al., 2014).

Uma poderosa ferramenta que é habitualmente utilizada em conjunto com as ESCi é a modelagem geoquímica a partir de softwares apropriados como VISUAL MINTEQ, PHREEQC, MINEQL+ (Bethke, 2007). Essa abordagem pode ser utilizada para simular a dissolução e precipitação de fases sólidas e os principais processos de sorção em função do tempo ou progresso de uma reação (Piatak et al., 2015). Os dados de entrada (*inputs*) desses softwares são aqueles obtidos experimentalmente (pH, temperatura, pCO₂, concentração de cátions, ânions etc.) e os principais resultados (*outputs*) calculados em função da base de dados termodinâmicos são a distribuição das espécies (%) e o grau de saturação (SI) com relação às diversas fases. Os valores de SI remontam sobre o equilíbrio termodinâmico calculado para determinada fase em relação à solução que pode estar insaturada (SI < 0), saturada (SI > 0), ou em equilíbrio (SI = 0).

Xie et al. (2019) realizaram um estudo sobre os mecanismos geoquímicos que controlam a mobilidade do Zn durante experimentos de ressuspensão de sedimentos de um lago

historicamente contaminados por uma indústria metalúrgica. Os autores mostraram pela técnica de XAS que as espécies inicialmente predominantes no sedimento foram ZnS, Zn²⁺-ferrihidrita e Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ (Fig. 3.5a). Os experimentos de ESCi realizados com a própria água do lago mostraram que apenas 15% do Zn foi mobilizado e que os 85% remanescentes foram reorganizados em fases secundárias. Os resultados de XAS e modelagem geoquímica (PHREEQC) mostraram que ocorreu uma dissolução oxidativa do ZnS com uma concomitante redistribuição do Zn para as fases Zn²⁺-ferrihidrita e Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ (Fig. 3.5b).

Figura 3.5 - Evolução da especiação do Zn em função do tempo nos experimentos de ressuspensão, determinada por XAS. b) Evolução da especiação do Zn com destaque a curva cinética. A linha vermelha representa o limite de SI > 0 para a hidrozincita.



Fonte: Xie et al. (2019).

3.5 EXTRAÇÕES SELETIVAS APLICADAS À BAÍA DE SEPETIBA

Nos últimos 30 anos, alguns estudos têm aplicado técnicas de extração simples, sequencial e AVS na Baía de Sepetiba (Tabela 3.1). Os primeiros estudos remontam à década de 1980, entre eles de Souza et al. (1986) e Fiszman et al. (1984). Em seguida, Barcellos et al. (1991) avaliaram a fração dos metais fracamente associada aos sedimentos utilizando HCl 0,1 M. Os autores não disponibilizaram as tabelas de dados, mas é possível notar que a concentração total de Zn no perfil estudado chegou a apresentar valores próximos de 40.000 mg kg⁻¹ e Zn extraível maior que 70% do Zn total. Recentemente, Monte et al. (2015) obtiveram dados de metais extraíveis com HCl 1 M em estudo voltado para a ressuspensão de sedimentos afetados por dragagem. Rodrigues et al. (2017) em estudo de risco para a comunidade

bentônica, utilizaram extrações com HCl 1 M com o objetivo de testar a ecotoxicidade dos sedimentos de Sepetiba.

Muitos dos trabalhos listados na Tabela 3.1 utilizam o método USEPA 3051a (*United States Environmental Protético Agency*) e denominam essa digestão de extração seletiva. Claramente esses resultados superestimam o teor de metais potencialmente biodisponíveis uma vez que são utilizados ácidos fortes (HCl 1 M + HNO₃ 14 M). Além disso, diversos trabalhos em Sepetiba fizeram uso da extração AVS o que foi de grande valia em sedimentos anóxicos com expressiva atividade diagenética.

Tabela 3.1 - Levantamento das frações potencialmente biodisponíveis na baía de Sepetiba. Legenda: SE: Saco Do Engenho; SF: São Francisco; CG: Coroa Grande; ENS: Enseada; ITAC: Itacuruçá. *verificar localização na figura abaixo.

Ano	Autores	Locais	Reagente da extração seletiva	Zn _{máx} (mg kg ⁻¹)
1984	Fizman et al.	SE - valão	HCl 0,1 M	65 - 96
1986	de Souza et al.	Canal SF	Extração sequencial	não fez Zn
1991	Barcellos et al.	SE	HCl 0,1M	32.000
2011	Rosa	SE	BCR	770
2012	Morales	Parte oeste da baía	HNO ₃ 0,1 M	177
2013	Coimbra	CG, ENS	HCl 1M + Água régia	230 - 439
2014	Alves-Neto et al.	Valão	HCl 50 %	1200
2015	Monte et al.	Frente SE	HCl 1M + HNO ₃ conc.	124 - 4772
2016	Pereira et al.	SE	SEM-AVS - HCl 6 M	1755
2017	Rodrigues et al.	SE, CG, ITAC	SEM/AVS - HCl 6M	1447 - 1.920

Capítulo 4

Estado da Arte - Parte 3: ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE Zn: UMA BREVE REVISÃO

Sumário Capítulo 4	47
4.1 INTRODUÇÃO AOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS: INSTRUMENTAÇÃO E TEORIA 49	
4.1.1 Instrumentação dos espectrômetros de massas	49
4.1.2 Fontes de erros na determinação das razões isotópicas	51
4.1.3 Fracionamento isotópico cinético e por equilíbrio	52
4.2 O SISTEMA ISOTÓPICO DO Zn	56
4.2.1 Isótopos de Zn como ferramenta de rastreamento de fontes	57
4.2.2 Isótopos de Zn como ferramenta de investigação de processos biogeoquímicos	64
4.3 ISÓTOPOS DE Zn ACOPLADOS A DIVERSAS FERRAMENTAS GEOQUÍMICAS	69
4.4 ISÓTOPOS DE Zn EM AMBIENTE COSTEIRO: RASTREAMENTO DE FONTES ANTROPOGÊNICAS E PROCESSOS BIOGEOQUÍMICOS NA BAÍA DE SEPETIBA, BRAZIL	72

4.1 INTRODUÇÃO AOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS: INSTRUMENTAÇÃO E TEORIA

4.1.1 Instrumentação dos espectrômetros de massas

Os avanços nos últimos 20 anos no desenvolvimento dos espectrômetros de massas de alta resolução têm permitido que as razões isotópicas dos metais de transição (e.g., Fe e Ni) e de pós-transição (e.g., Zn e Pb) sejam medidas com elevada precisão. Esses avanços abriram novas perspectivas para que as razões isotópicas fossem utilizadas como traçadores de fontes/processos naturais/antropogênicos no campo do estudo das Geociências (Moynier et al., 2017; Wiederhold, 2015). Os espectrômetros de massas modernos utilizam uma combinação de analisador de massas baseado em um campo magnético e em múltiplos copos detectores de Faraday para medir as razões isotópicas com alta precisão. Porém, a fonte de íons pode variar dependendo do tipo de aparelho: i) espectrômetros de massas por ionização térmica (TIMS) que utilizam um filamento metálico, geralmente de tungstênio, para ionizar os sais metálicos; ii) espectrômetros de massas de razão isotópica (IRMS) que utilizam um bombardeamento de elétrons para ionizar as moléculas gasosas; e iii) espectrômetros de massas com copos multicoletores (MC-ICP-MS) que utilizam plasma de argônio para ionizar sprays de soluções ou aerossóis sólidos (Fig. 4.1).

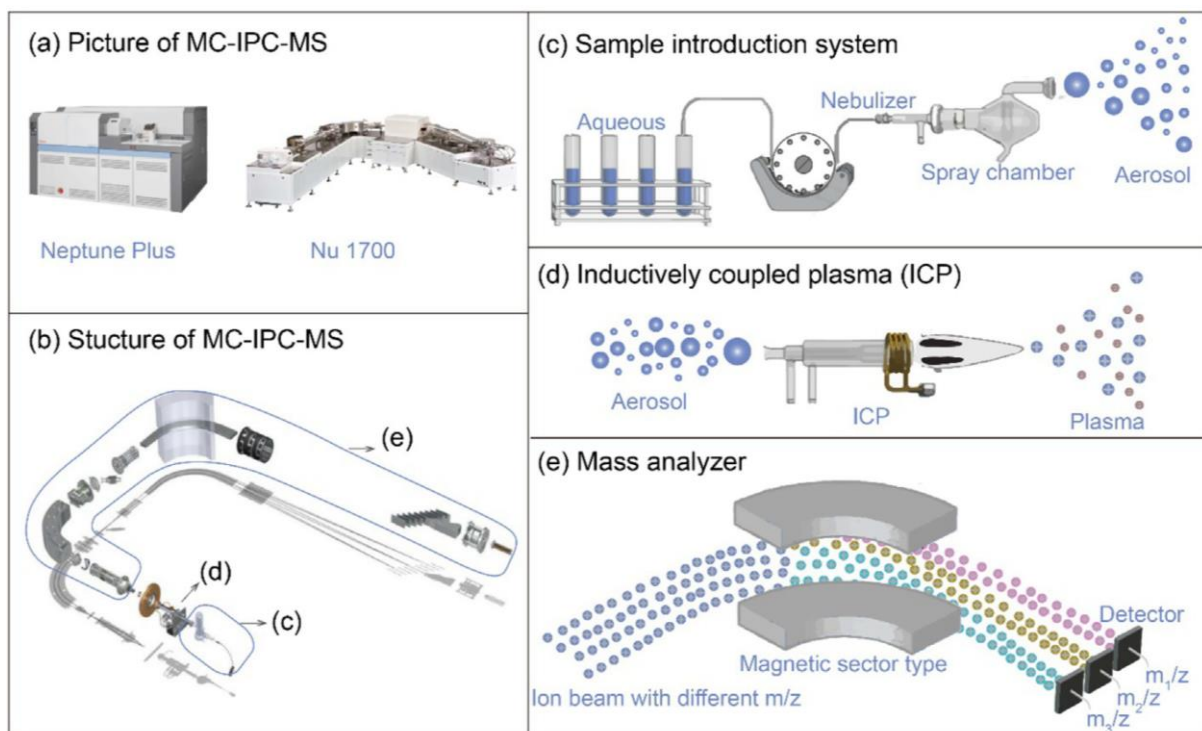
As vantagens e desvantagens de cada espectrômetro são discutíveis, porém os TIMS e IRMS têm sido preteridos em relação ao MC-ICP-MS quando se trata de razão isotópica de metais de transição, denominados **isótopos não-tradicionais**. Isso ocorre porque aqueles espectrômetros promovem uma ionização menos eficiente e o desvio instrumental das razões isotópicas (*mass bias*) dificilmente pode ser corrigido (Albarede, 2009). Por exemplo, a precisão analítica (2s) medida para a razão isotópica do Cu ($^{64}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$) em espectrômetro TIMS chega a 1,5%, o que impede a sua aplicação para esse elemento entre outros metais de transição (Li et al., 2019). Um esquema simplificado de um MC-ICP-MS é mostrado na Fig. 4.1. Esse instrumento consiste em 3 compartimentos principais: sistema de introdução de amostras (Fig. 4.1c), fonte de íons - plasma propriamente dito (Fig. 4.1d), setor ótico que inclui redes de difração e campo magnético, e setor coletor de íons ou analisador de massas (copos multicoletores) (Bullen and Eisenhauer, 2009).

No primeiro setor do MC-ICP-MS, a amostra é introduzida na forma gasosa (via *laser ablation*) ou na forma líquida (via nebulizador). As pequenas partículas (gasosas ou aerossóis) passam por um eficiente processo de atomização e ionização térmica no plasma de alta temperatura (~10.000 °C), ainda sob pressão atmosférica. Entre o primeiro e o segundo setor

deve haver uma interface, pois eles operam em pressões diferentes. De forma resumida, a interface é constituída por cones metálicos, amostrador e *skimmer*, montados coaxialmente para aumentar o vácuo de forma gradual e eliminar componentes residuais.

Os íons gerados seguem para o segundo setor onde serão acelerados sob alto vácuo ($\sim 10^{-11}$ bar) e alto potencial elétrico (> 10 kV), para, em seguida, serem focados eletronicamente para criar um discreto feixe de íons. Os íons seguem pelo setor ótico passando por estreitas fendas onde os diferentes isótopos são colimados e selecionados em função da sua massa. Em seguida, o feixe de íons passa por um discriminador eletrostático que reduz a distribuição energética dos íons de forma a criar um feixe quase que “monoenergético”. Ainda no 2º setor, os íons passam por um forte campo magnético (quadrupolo) e têm seu trajeto modificado em função da razão massa e carga (m/z), de tal forma que os íons mais leves desviam mais e os íons mais pesados desviam menos.

Figura 4.1 - Representação esquemática de um MC-ICP-MS. a) Fotografia de um MC-ICP-MS (Neptune Plus), b) Estrutura do MC-ICP-MS, subdividido em 4 partes principais; c) sistema de introdução de amostras; d) fonte de íons, plasma propriamente dito; e) analisador de massas (campo magnético).



Fonte: Li et al. (2019).

O final do trajeto dos íons coincide com a posição dos coletores, localizados no terceiro setor. Os copos multicoletores, também chamados de copos de Faraday, têm sua geometria e composição metálica projetadas para otimizar a captura dos íons. A principal função dos multicoletores é receber e reter os íons para formar uma corrente elétrica ou registrar as colisões individuais que, em seguida, são convertidos eletronicamente em sinais para serem interpretados no *software* e gerar as abundâncias relativas dos isótopos dos elementos (Bullen and Eisenhauer, 2009)

4.1.2 Fontes de erros na determinação das razões isotópicas

De forma geral, as principais fontes de erros em espectrômetros MC-ICP-MS estão associadas à precisão do método (ruído do sistema etc.) ou à exatidão (discriminação de massas, *background*, tempo morto do detector etc.). Os erros mais críticos nessa técnica são aqueles associados à exatidão, uma vez que o avanço tecnológico dos copos multicoletores e o modo estacionário de operação dos campos magnéticos reduziram os erros relativos sobre a precisão. Quando os íons são transmitidos com diferentes eficiências pelo espectrômetro, resultando em sensibilidade não uniforme em uma faixa de massas e levando a medidas inadequadas das razões isotópicas, surge o erro por discriminação de massas ou viés de massa (*mass bias*) (Maréchal et al., 1999). Ainda não foram identificadas todas as fontes e mecanismos do *mass bias*, mas se sabe que ele ocorre em praticamente todos os compartimentos do aparelho e é resultado das próprias diferenças de massas (Allègre, 2008). A dopagem da amostra com um padrão (*spike*) de um elemento com razão isotópica conhecida e similar (normalização externa) é uma das formas mais utilizadas para minimizar esse efeito. Podemos citar como exemplo o caso do Zn, em que a amostra é dopada com Cu NIST SRM 976. Outro método muito aplicado nas análises isotópicas é o *Sample Standard Bracketing* (SSB), desenvolvido por Zhu et al. (2000). A amostra deve ser analisada entre dois padrões e o desvio da razão isotópica deve ser expresso em relação à média dos padrões anterior e posterior. O método de normalização externa pode ser acoplado com o método SSB para obter resultados mais precisos (Araújo et al., 2017c; Bermin et al., 2006). Finalmente, outra possível fonte de erro nas medidas das razões isotópicas refere-se às interferências no mesmo sinal do isótopo analisado, como a interferência isobárica, interferência poliatômica e interferência por espécies duplamente carregada (Taylor et al., 1998).

4.1.3 Fracionamento isotópico cinético e por equilíbrio

A variabilidade dos isótopos estáveis pode ser explicada pelo fracionamento isotópico, definido como um processo físico, químico ou biológico que altera a composição isotópica dos produtos e reagentes em uma reação (Schauble, 2004). Em linhas gerais, a teoria do fracionamento isotópico provém de modelos termodinâmicos de mecânica quântica que envolvem cálculos de vibração e rotação molecular (O'Neil, 1986). Esses modelos aproximam o comportamento das moléculas como um **oscilador harmônico** diatômico em que a energia vibracional é diretamente proporcional à frequência (ν) da molécula que, por sua vez, é inversamente proporcional à raiz quadrada da sua massa reduzida (μ) (círculos E_L e E_H , A e B, Fig. 4.2). No caso de uma molécula diatômica, se um de seus átomos for substituído por um isótopo mais pesado, a massa específica aumentará, a frequência diminuirá e a energia vibracional diminuirá. Em resumo, as moléculas constituídas por isótopos mais pesados são mais estáveis, isto é, têm menor energia vibracional (maior energia potencial ou maior energia de ligação) que as moléculas formadas por isótopos leves. Em temperaturas mais elevadas, o fracionamento isotópico foge do modelo do oscilador harmônico.

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu \quad \text{Equação 4.1}$$

$$\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{-1} \quad \text{Equação 4.2}$$

$$\mu = (M_A M_B)/(M_A + M_B)^{-1} \quad \text{Equação 4.3}$$

Eq. 4.1. Equação da energia vibracional de uma espécie, onde n = número de onda (0, 1, 2,...), h = constante de Planck ($6,62 \times 10^{-37}$ J.s, e ν = frequência (seg^{-1})

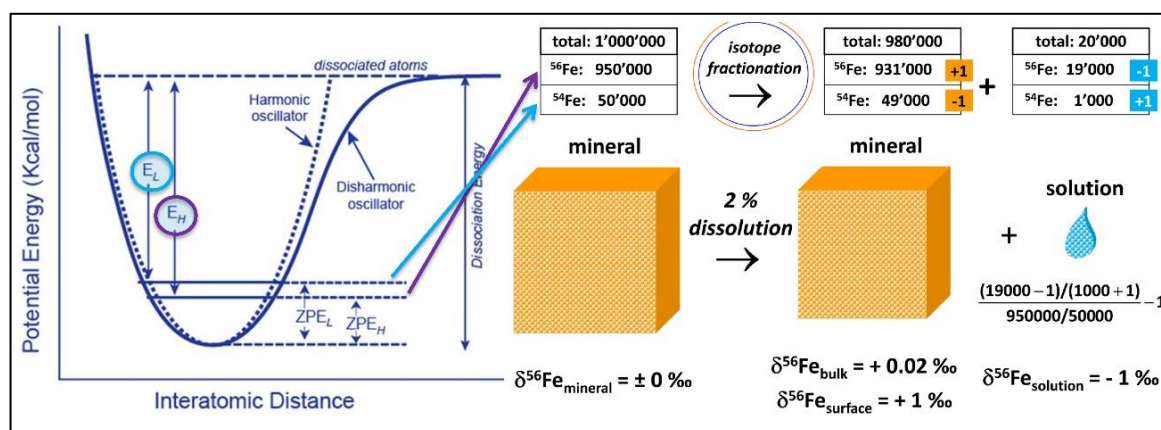
Eq. 4.2. Equação da frequência (ν), onde k = constante de força (N m^{-1}), μ = massa reduzida da Lei de Hooke.

Eq. 4.3. Equação da massa reduzida para uma molécula constituída dos 2 átomos A e B.

Um clássico exemplo para demonstrar as diferentes propriedades dos isótopos é a dissolução de um mineral hipotético (Fig. 4.2). O enriquecimento isotópico em um compartimento deve sistematicamente ser acompanhado por uma perda em outro compartimento. O fracionamento isotópico em sistemas menores é muito mais fácil de ser visualizado do que em sistemas maiores pela simples razão da magnitude das grandezas envolvidas. No caso do exemplo da Fig. 4.2, uma superfície de um mineral hipotético com 1

milhão de átomos representa 4% da composição total. A razão isotópica inicial é de 0‰ e a composição é formada por 950.000 átomos de ^{56}Fe (95 %) e 50.000 átomos de ^{54}Fe (5 %). Se 2% dos átomos forem lixiviados e não houver fracionamento no processo, teria na solução 20.000 átomos de Fe (19.000 átomos de ^{56}Fe e 1.000 átomos de ^{54}Fe) e restaria na superfície 980.000 átomos de Fe (931.000 átomos de ^{56}Fe e 49.000 átomos de ^{54}Fe). Nessa situação, não haveria fracionamento isotópico, nem na solução nem na superfície lixiviada. Entretanto, se apenas 1 átomo de ^{54}Fe fosse preferencialmente dissolvido, a razão isotópica dos compartimentos seria diferente. A assinatura na solução seria de -1‰ em contrapartida da assinatura superfície lixiviada de +1‰. O valor de $\delta^{56}\text{Fe}$ no mineral como um todo seria apenas +0,02‰ devido ao maior tamanho do compartimento (Wiederhold, 2015).

Figura 4.2 - Ilustração de um fracionamento isotópico durante a dissolução um mineral hipotético.

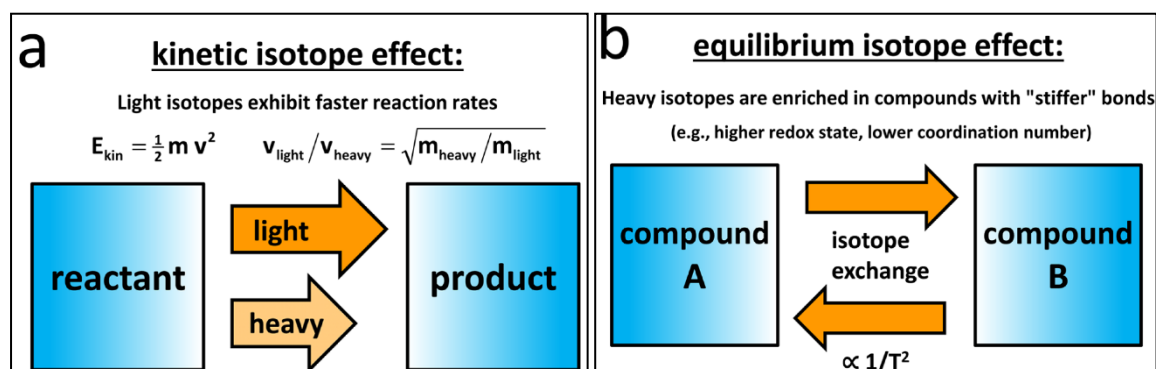


Fonte: Wiederhold (2015).

O fracionamento isotópico em amostras naturais pode ser dependente ou independente da massa dos isótopos (*esse não será abordado nesse texto visto que o Zn não passa por esse processo*). O fracionamento dependente da massa pode ser dividido em cinético e por equilíbrio (Fig. 4.3). O fracionamento cinético advém das diferentes velocidades de reação dos isótopos leves e pesados, como em processos físicos (evaporação, difusão), químicos (dissociação) e biológicos (quebra de ligação química via enzimática). São processos geralmente irreversíveis, unidirecionais e, principalmente, incompletos, que levam à remoção preferencial de um dos isótopos e ao enriquecimento do outro isótopo no meio original. Um processo completo anularia as diferenças de massas entre os isótopos e não haveria fracionamento. Por sua vez, o

fracionamento isotópico por equilíbrio ocorre quando duas fases reagem de forma reversível com velocidades das reações direta e inversa iguais. Esse fracionamento é controlado pelas diferenças de energias dos elementos nas duas fases e os isótopos mais pesados se concentram nas formas mais estáveis, como maiores estados de oxidação, menor configuração eletrônica e menor grau de coordenação (Wiederhold, 2015).

Figura 4.3 - a) fracionamentos isotópicos cinético e b) fracionamento de equilíbrio.



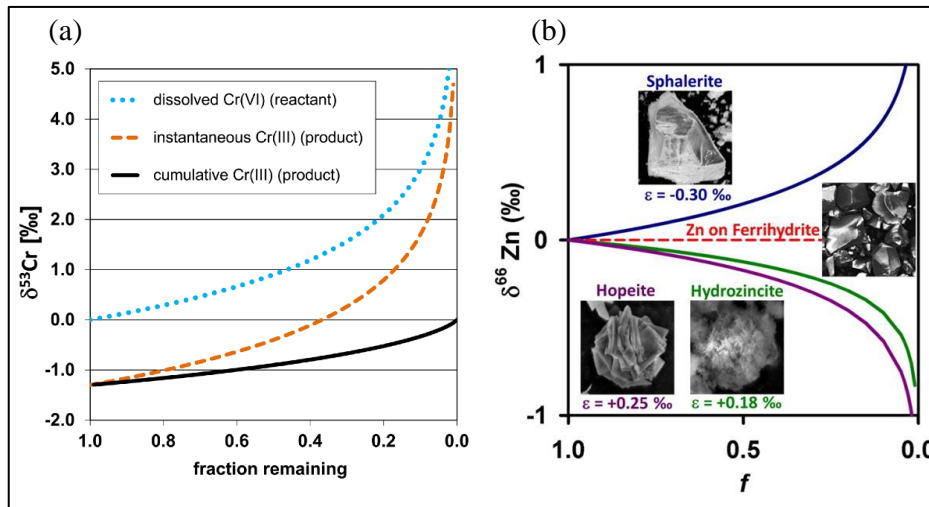
Fonte: Wiederhold (2015).

A partição entre dois isótopos estáveis de um elemento em duas substâncias, fases ou compartimentos (A e B) controladas por fracionamento cinético ou equilíbrio pode ser descrita como **fator de fracionamento** α (eq. 4.4) em função das razões isotópicas de cada uma delas (R_A e R_B). Em geral, o fator de fracionamento cinético (α_{kin}) é maior que o fator de fracionamento de equilíbrio (α_{eq}). Como os valores de α são muito próximos de 1, ele pode ser descrito em função dos valores de δ (eq. 4.5) (Allègre, 2008).

Em um sistema fechado e equilibrado, a diferença entre os produtos e reagentes será controlada pelo fator de fracionamento (α) e um balanço de massa entre as frações A e B serão obtidas em função do α (Weiss et al., 2013). Maiores fracionamentos são observados nos reagentes remanescentes, especialmente quando a reação se aproxima da totalidade. É o caso do modelo de fracionamento Rayleigh, aplicável aos casos que transformam consideravelmente a composição isotópica inicial. A Fig. 4.4 apresenta dois exemplos que seguem o modelo Rayleigh em que a razão isotópica dos reagentes diminui mais intensamente à medida que a reação prossegue (da esquerda para a direita). A variável f é definida como a fração A/A° , ou seja, o avanço da reação diminui o valor de f . Se o fator de enriquecimento ϵ (eq. 4.7) para o

processo for conhecido, a extensão da reação pode ser mensurada utilizando o modelo Rayleigh (Wiederhold, 2015).

Figura 4.4 - a) Fracionamento Rayleigh em um processo unidirecional da reação de redução e precipitação de Cr(VI) para Cr(III). b) fracionamento isotópico do Zn durante sorção em hidróxido de ferro (linha tracejada vermelha), precipitação como sulfetos - esfarelita (linha azul), precipitação como carbonatos - hidrozincita (linha verde) e fosfato de Zn - hopeíta (linha rocha).



Fontes: Veeramani et al. (2015); Wiederhold (2015).

$$\text{Fator de fracionamento: } \alpha_{B-A}^{i/j} = \frac{R_B}{R_A} = \frac{(\delta^{i/j}_B + 10^3)}{(\delta^{i/j}_A + 10^3)} \quad \text{Equação 4.4}$$

$$10^3 \ln \alpha_{B-A} \approx \delta^{i/j}_B - \delta^{i/j}_A \approx \Delta_{B-A}^{i/j} \quad \text{Equação 4.5}$$

$$\text{Fracionamento Rayleigh: } \delta^{i/j}_B = \delta^{i/j}_{B_0} + \Delta_{B-A}^{i/j} \cdot f_A \quad \text{Equação 4.6}$$

$$\epsilon = (\alpha - 1) \cdot 1000 \quad \text{Equação 4.7}$$

Eq. 4.4. Equação do fator de fracionamento, onde $\alpha =$, $\delta =$, $R =$, ϵ , $\delta^{i/j}_A$ e $\delta^{i/j}_B$ são os valores de δ nas substâncias ou fases A e B, respectivamente, relativo aos isótopos pesados (i) e leves (j);

Eq. 4.5. Relação entre α , δ e $\Delta^{i/j}_{B-A}$ (“capa delta”) é o fracionamento entre as substâncias ou fases A e B.

Eq. 4.6. Equação do fracionamento Rayleigh, onde $\delta^{i/j}_{B_0}$ é o valor de δ inicial de B e f_A é a fração em A/A°.

4.2 O SISTEMA ISOTÓPICO DO Zn

Na natureza, o Zn possui 5 isótopos estáveis: ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn e ^{70}Zn , com uma abundância relativa de 48,6%, 27,9%, 4,1%, 18,7% e 0,6%, respectivamente (MARÉCHAL et al., 1999). A razão isotópica $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ é a mais utilizada na literatura devido a maior abundância desses isótopos e o padrão mais usado tem sido o JMC (*Johnson Matthey Company*). A notação δ (“del”, em ‰, equação 4.8) e o uso de um Material Padrão de Referência (do inglês *Standard Reference Materials* - SRM) permitem que os dados isotópicos sejam comparáveis.

$$\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}(\text{‰}) = \left(\frac{R(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{R(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC}}} - 1 \right) * 1000 \quad \text{Equação 4.8}$$

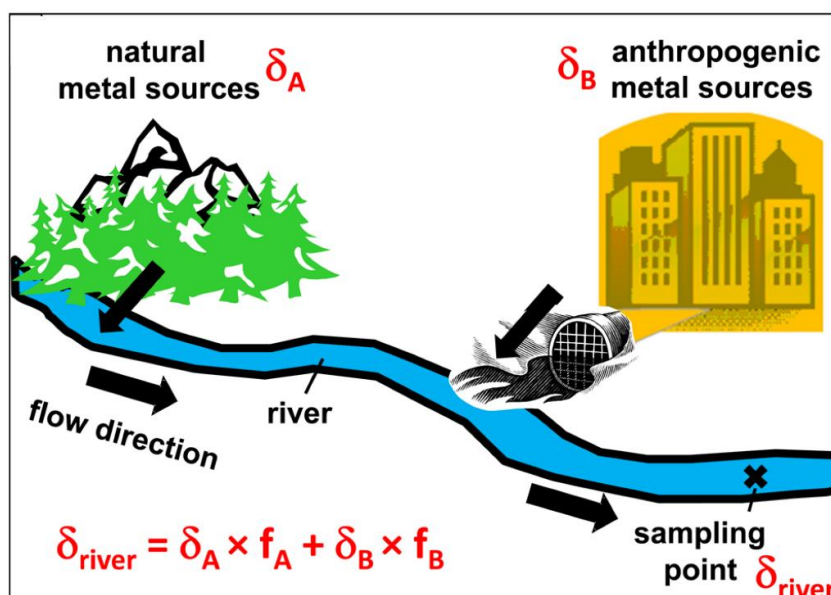
O sistema isotópico do Zn apresenta menores valores de razão isotópica quando comparados com os sistemas isotópicos tradicionais de H, C, N e O. Os valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}$ de fontes naturais (litogênicas) e antropogênicas costumam variar de valores negativos para os isótopos leves (-0,5‰) a valores positivos para os isótopos mais pesados (+2,5‰). Segundo O’NEIL (1986), os maiores valores de fracionamento devem-se a diversos fatores, dos quais pode ser destacado: a) menor massa atômica dos elementos (ver eqs. 4.1 a e 4.3); b) maior diferença de massa entre os isótopos estáveis; e c) tendência de formar fortes ligações covalentes.

Após o estudo analítico pioneiro de Maréchal et al. (1999), vários trabalhos aplicaram as razões isotópicas de Zn em diversos ecossistemas (e.g., marinho, costeiro e fluvial) para rastrear fontes naturais (e.g., rochas, sedimentos, solos, água e tecidos biológicos) e antropogênicas (e.g., efluentes urbanos e industriais, produtos industriais, rejeitos metalúrgicos e de mineração), além de auxiliar a elucidar sobre processos biogeoquímicos (e.g., adsorção, precipitação, dissolução, absorção por organismos). Alguns artigos de revisão compõem o estado da arte dessa nova área de estudo denominada “Biogeoquímica isotópica de Zn” (Albarède, 2004; Cloquet et al., 2008; Desaulty and Petelet-Giraud, 2020; John et al., 2007; Moynier et al., 2017a; Yin et al., 2015).

4.2.1 Isótopos de Zn como ferramenta de rastreamento de fontes

Os isótopos, de uma maneira geral, podem ser aplicados aos estudos que investigam os processos de mistura de duas fontes (*endmembers*), característica marcante dos ambientes fluviais, estuarinos e lacustres. Mesmo que o processo envolva diluição, a composição isotópica costuma permanecer entre os *endmembers* principais do sistema. No exemplo da Fig. 4.5, Wiederhold (2015) aplica um simples balanço de massa com uma fonte natural e uma antropogênica para estimar a assinatura isotópica da mistura.

Figura 4.5 - Modelo de mistura binário entre dois endmembers: natural e antropogênico.



Fonte : Wiederhold (2015).

Os isótopos de Zn têm sido aplicados com sucesso como traçador de fontes naturais e antropogênicas oriundas de atividades urbanas, agricultura, mineração e metalúrgicas (Araújo et al., 2017b; Chen et al., 2009; Rosca et al., 2019; Sivry et al., 2008; Souto-Oliveira et al., 2019). Outros autores utilizaram essa ferramenta para identificar e quantificar as contribuições das fontes em função do tempo (perfil sedimentar) e do espaço (distribuição espacial) (Thapalia et al., 2015a) decifrar mecanismos de transporte e destino do Zn e indicar processos de atenuação (Skierszkan et al., 2016). Uma das mais recentes aplicações dos isótopos de Zn tem sido nos estudos de rastreamento de Zn antropogênico de compartimentos abióticos para a

cadeia trófica através de processos de bioacumulação (Araújo et al., 2018; Ma et al., 2019; Martín et al., 2018).

4.2.1.1 Composição isotópica de fontes naturais de Zn

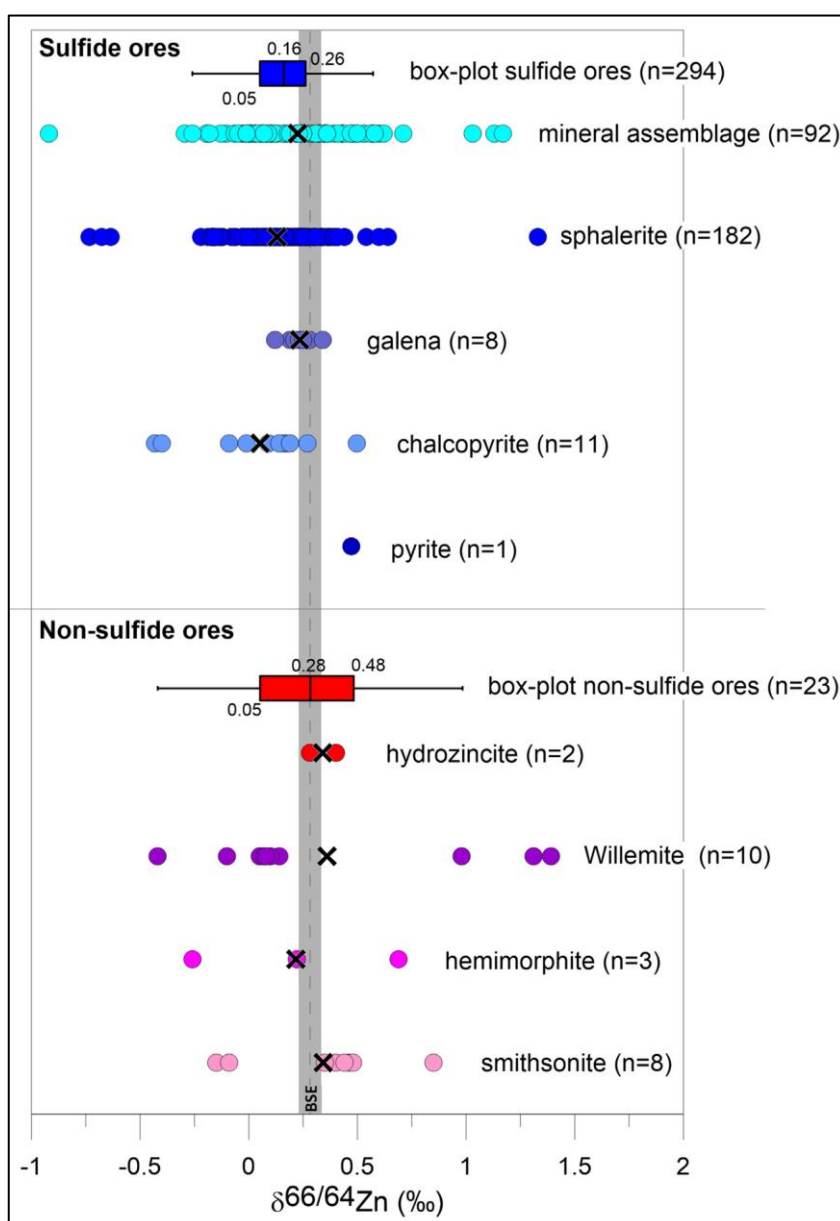
A concentração média de Zn na crosta continental superior (UCC) foi estimada em 71 mg kg⁻¹ por Wedepohl (1995). As principais fontes litogênicas provenientes do intemperismo de rochas têm composição isotópica média (em $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$) calculada de rochas ígneas de vários estudos anteriores e de materiais de referência como granito G-2 = +0.30‰ e granodiorito GSP-1 = +0.31‰ (Araújo et al., 2017b; Chen et al., 2013, 2016). Dessa forma, a $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ estimada para crosta continental superior (UCC) foi de $0,28 \pm 0,05\%$ (2s).

Com relação aos depósitos minerais sulfetados ou silicáticos, um grande range de fracionamento isotópico do Zn tem sido observado na formação desses minerais ($\Delta^{66/64}\text{Zn} \sim 1,5\%$) (Fig. 4.6). Esses valores dependem do ambiente cristalográfico e do número de coordenação do Zn (n=4, 5 ou 6), além do mecanismo de formação do mineral secundário, seja por processos hidrotermais de baixa temperatura ou oxidação supergênica do mineral primário esfarelita (ZnS) (Mondillo et al., 2018). Foi calculado um elevado fator β para a hemimorfita ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) devido ao ambiente tetraédrico do Zn (Zn-O 1,98 Å), o que é compatível com o elevado range de $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ para esse mineral encontrado na literatura (Ducher et al., 2016). Por outro lado, esses autores mostraram que a smithzonita (ZnCO_3) apresentou um menor fator β devido ao ambiente octaédrico do Zn (Zn-O 2,15 Å) e, conseqüentemente, menor range de $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$. Em resumo, esses autores apontaram que a dissolução parcial da esfarelita seguida pela precipitação de fases secundárias incorpora preferencialmente $\delta^{64}\text{Zn}$ no caso da smithzonita, e $\delta^{66}\text{Zn}$ no caso da hemimorfita e willemita.

Em ecossistemas fluviais e estuarinos não-impactados por atividades antropogênicas a literatura reporta $[\text{Zn}]_{\text{dissolvido}} < 2 \mu\text{g L}^{-1}$ e $[\text{Zn}]_{\text{SPM/sedimento}} 200 \text{ mg kg}^{-1}$ (Fig. 4.6) (Viers et al., 2009b). Para essa situação, Desaulty et al. (2020) realizou um levantamento bibliográfico e chegou a uma faixa de assinatura isotópica natural de +0,29 a +0,57 ‰ (n = 63) para a fase dissolvida e +0,14 a +0,32 ‰ para a fase particulada (n = 129). Dessa forma, foi observado um enriquecimento de isótopos pesados na fase dissolvida principalmente na região Zona Máxima de Turbidez (ZMT) dos estuários (Petit et al., 2015a). Os autores sugeriram que o aumento dos sítios de sorção na ZMT pode desencadear um fracionamento isotópico controlado por processos cinéticos no qual o $\delta^{66}\text{Zn}$ foi preferivelmente complexado aos sítios dos ácidos fúlvicos e da caolinita (Guinoiseau et al., 2017). De forma oposta, Peel et al. (2009) observaram

que o enriquecimento de $\delta^{64}\text{Zn}$ na fase particulada foi relacionado à preferencial adsorção/absorção desse isótopo às algas no verão devido à intensa produtividade primária nessa época do ano.

Figura 4.6 - Composição isotópica dos principais minérios de Zn. A razão isotópica média é representada por um “x” preto. Os *box-plots* nas cores azul representam os resultados da literatura compilados para os sulfetos de Zn e vermelha para os minerais não sulfetados. O retângulo vertical cinza representa o valor médio da crosta terrestre ($+0,28 \pm 0,05$ ‰).

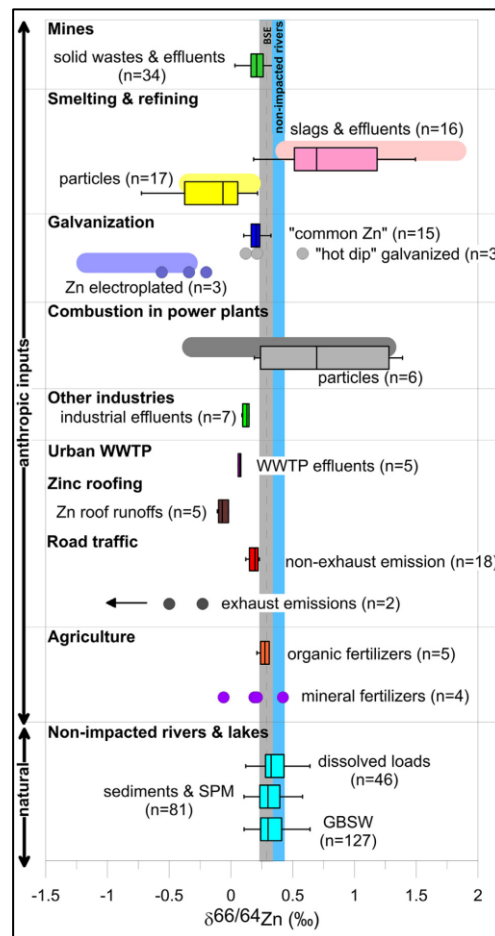


Fonte: (Desaulty and Petelet-Giraud, 2020).

4.2.1.2 Composição isotópica de fontes antropogênicas de Zn

O escoamento urbano, que inclui fontes difusas de tráfego rodoviário, esgotos e corrosão do aço de estruturas metálicas, e as indústrias de mineração, siderúrgicas (aço), metalúrgicas (Zn, Cu, Pb etc.) e termelétricas são as principais fontes de contaminação antropogênica de Zn (Abkhoshk et al., 2014; Jasinski, 2018; Sullivan and Worsley, 2002). Essas atividades podem provocar um pequeno ou intenso fracionamento nos isótopos de Zn e, conseqüentemente, introduzir isótopos de Zn leves ou pesados no ecossistema, compiladas na Fig. 4.7 e exploradas nas alíneas a seguir.

Figura 4.7 - Composições isotópicas do Zn para várias fontes antropogênicas: mineração, resíduo metalúrgico sólido (slags), emissões atmosféricas de fundidoras (smelters), partículas de termelétricas, efluentes de esgoto domésticos e partículas relacionadas ao tráfego urbano.



Fonte: Desaulty and Petelet-Giraud (2020).

a) Atividade de Mineração:

Estudo anterior mostrou que a água que percola por uma pilha de rejeitos de mineração se torna rica em Zn ($> 16 \text{ mg L}^{-1}$) e o efluente se torna ligeiramente enriquecido em isótopos de Zn leve ($\delta^{66/64}\text{Zn} = +0,16 \pm 0,10 \text{ ‰}$) em relação ao minério ZnS ($\delta^{66/64}\text{Zn} = 0,23 \pm 0,05 \text{ ‰}$) (Skierszkan et al., 2016). O estreito fracionamento isotópico entre a fonte e o efluente dificulta a aplicação dos isótopos de Zn nos ecossistemas impactados por mineração. Contudo, o estudo de Wanty et al. (2013) foi o único que mostrou um considerável fracionamento isotópico relacionado à precipitação da hidrozincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_6$), que chegou a apresentar $\delta^{66/64}\text{Zn}$ de $-0,10 \pm 0,24 \text{ ‰}$.

b) Indústria metalúrgica e termelétrica:

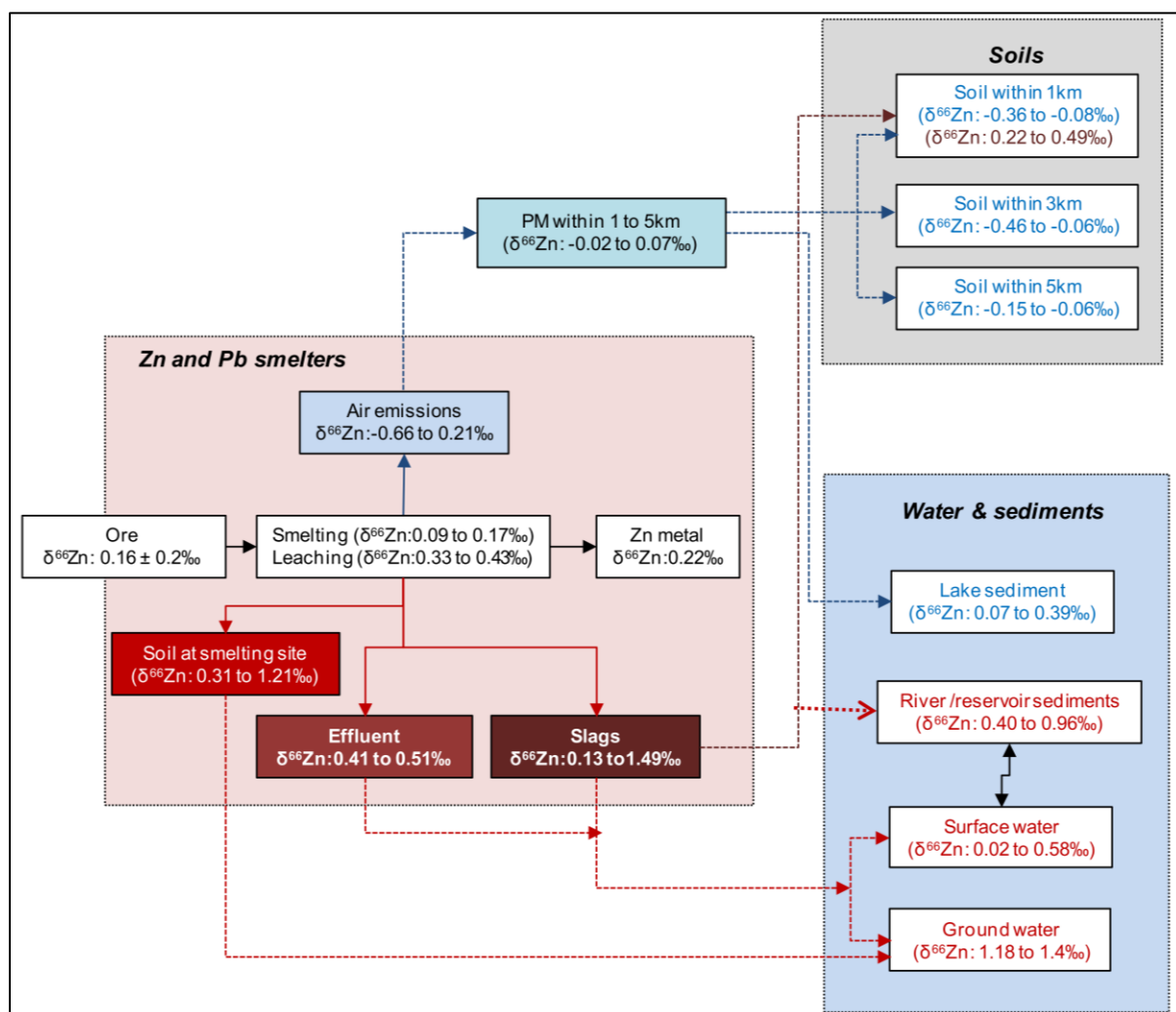
As fontes primárias para a indústria de refino do Zn são os minérios esfarelita (ZnS), hemimorfita ($\text{Zn}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$), willemita (Zn_2SiO_4), smithsonita (ZnCO_3) e hidrozincita ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) (E. Abkhoshk et al., 2014). A produção de Zn a partir desses minerais emprega tecnologias metalúrgicas de pirometalurgia (fundição imperial) ou hidrometalurgia. Com mais de 85% da produção mundial, o processo hidrometalúrgico predomina no setor (Gordon et al., 2003). A principal diferença entre os dois processos metalúrgicos é a primeira etapa de purificação do minério: a pirometalurgia emprega fornos de fundição ($\sim 1100 \text{ °C}$) e, geralmente, tem como matéria prima minerais sulfetados; enquanto a hidrometalurgia emprega uma mistura de reagentes ácidos a temperaturas amenas ($< 70 \text{ °C}$) e tem como matéria prima minerais silicáticos. A temperatura é o fator discriminante entre os dois processos que, nos processos pirometalúrgicos, causam consideráveis fracionamentos isotópicos.

As altas temperaturas empregadas nas indústrias metalúrgica, siderúrgica e termelétrica provocam reações de evaporação e condensação do Zn, o que leva a um enriquecimento de $\delta^{64}\text{Zn}$ nas partículas gasosas emitidas (*exhaust*) ($\delta^{66/64}\text{Zn} \sim -0,34$ a $+0,16\text{‰}$) (e.g., Mattielli et al., 2009; Ochoa Gonzalez and Weiss, 2015; Souto-Oliveira et al., 2019) e um gradual enriquecimento em $\delta^{66}\text{Zn}$ nos resíduos sólidos produzidos (*slags*) ($\delta^{66/64}\text{Zn} +0,44$ a $1,82 \text{ ‰}$) (Sivry et al., 2008a; Yin et al., 2018). Esse fracionamento isotópico do Zn depende do rendimento do processo industrial e pode ser modelado utilizando o fracionamento cinético (unidirecional) do tipo Rayleigh e o $\alpha_{\text{sólido-vapor}}$ calculado foi entre 1,0001 e 1,0004 (Mattielli et al., 2009; Sonke et al., 2008a). A eletrodeposição do Zn nos catodos para formar as ligas metálicas de alta pureza também segue esse tipo de fracionamento uma vez que os isótopos de

Zn mais leves deslocam-se por difusão com mais facilidade ($\delta^{66/64}\text{Zn}$ de -1,17 a -0,35‰) (Black et al., 2014; Kavner et al., 2008).

A partir da compreensão que a atividade metalúrgica fraciona consideravelmente os isótopos de Zn, fica mais simples compreender sobre valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}$ encontrados em ecossistemas contaminados por atividade metalúrgica (e.g., Araújo et al., 2018, 2017; Borrok et al., 2008; Shiel et al., 2010; Sivry et al., 2008b; Sonke et al., 2008b). De uma forma geral, os ecossistemas podem se tornar enriquecidos em $\delta^{66}\text{Zn}$ por efluentes líquidos ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} > +1,2$ ‰) ou enriquecidos em $\delta^{64}\text{Zn}$ por emissões atmosféricas ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0,07$ ‰). Em seu estudo de revisão, Yin et al. (2015) realizaram um levantamento da assinatura isotópica dos principais ecossistemas impactados por atividade metalúrgica, conforme esquematizado na Fig. 4.8.

Figura 4.8 - Diagrama esquemático com um resumo dos valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ encontrados em ecossistemas impactados por atividade metalúrgica de Zn e Pb.



Fonte: Yin et al. (2015).

Além disso, a água meteórica que percola através dos rejeitos metalúrgicos (*slags*) pode dissolver as diferentes fases minerais ou amorfas desses heterogêneos materiais e ocasionar diversos fracionamentos entre a fase líquida e sólida. Yin et al. (2018) experimentalmente demonstraram que as diversas fases dos rejeitos metalúrgicos, tais como o espinélio franklinita (ZnFe_2O_4), silicatos de willemita (Zn_2SiO_4), Zn metálico (Zn^0) e as fases amorfas (*glassy*) podem participar de múltiplas reações inorgânicas (precipitação de fases secundárias, coprecipitação e adsorção) e levar a $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{sólido-líquido}} > 3 \text{ ‰}$.

c) Atividades urbanas

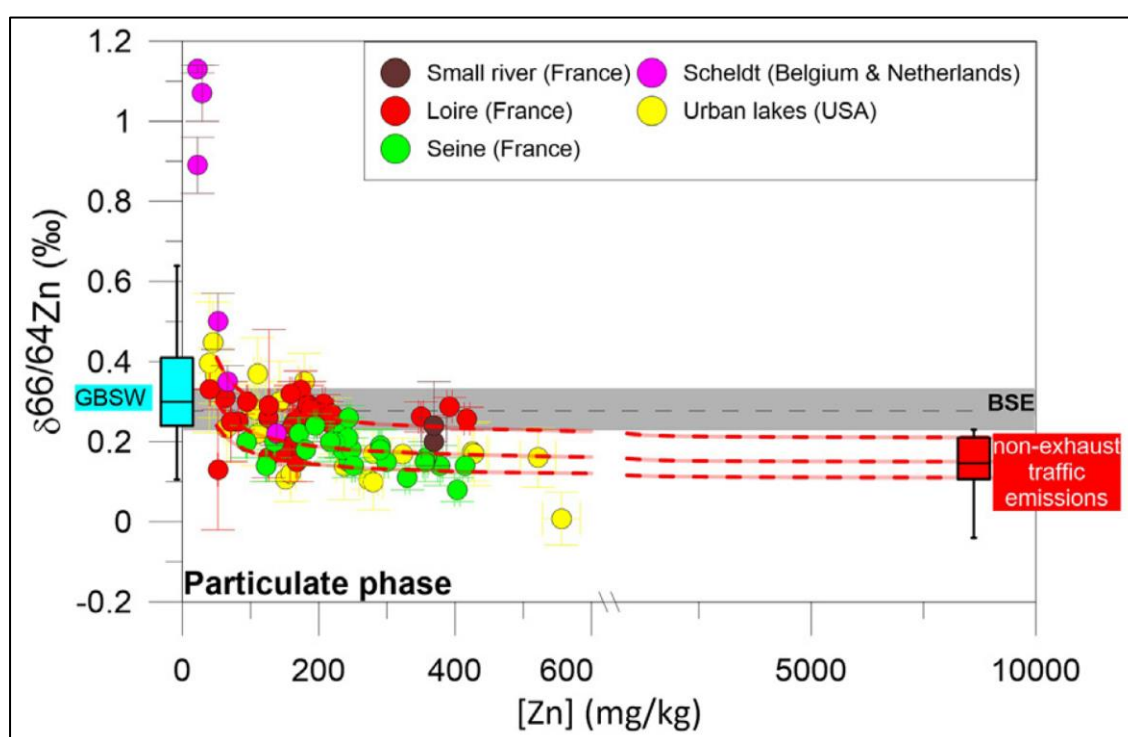
A urbanização tem impactado nas composições isotópicas do Zn por diversas razões, como poluição difusa proveniente de esgotos, escoamento urbano relacionado à corrosão de estruturas metálicas e tráfego viário. Em geral, as fontes urbanas tendem a enriquecer os ecossistemas em isótopos de Zn leve, conforme pode ser observado em um levantamento das assinaturas isotópicas de MPS analisados em diversos rios (Fig. 4.9).

Os efluentes de tratamento de esgoto podem conter elevadas quantidade de Zn dissolvido ($> 200 \mu\text{g L}^{-1}$). Esse processo tende a provocar um enriquecimento de isótopos leves nos efluentes ($\delta^{66/64}\text{Zn}$ de +0,06 a +0,08‰) quando comparado com o esgoto não tratado ($\delta^{66/64}\text{Zn} +0,28 \pm 0,02\text{‰}$) (Chen et al., 2008). Estudo anterior mostrou que o Zn associado a complexos orgânicos predomina nesse efluentes (Chaminda et al., 2013). Conforme será visto adiante (seção 3.2.2.5), a complexação do Zn a ligantes orgânicos tende a enriquecer o sistema em isótopos pesados em relação ao Zn na forma livre (Zn^{2+}) (Jouvin et al., 2009). Dessa forma, os resultados experimentais de Chen et al. (2008) não podem ser explicados somente por processos de adsorção à matéria orgânica. Em estudo recente, Desaulty and Petelet-Giraud (2020) sugeriram que os produtos químicos utilizados no processo de tratamento dos efluentes (e.g., FeCl_3) podem ser a origem do enriquecimento de isótopos de Zn leves.

O tráfego rodoviário é uma eminente fonte de poluição difusa de Zn, geralmente associada ao desgaste dos pneus, que chegam a ter mais de 1% de Zn em sua composição (Callender and Rice, 2000). Os materiais relacionados a essa poluição costumam apresentar assinatura enriquecida em isótopos de Zn leve (em $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$): poeira de estrada (+0,08 a +0,17‰), cimento (+0,20‰), pneu (0 a +0,22‰), freios (+0,15 a +0,21‰) e emissões de

combustíveis fósseis (+0,18 a +0,23‰) (Dong et al., 2017; Gioia et al., 2008; Souto-Oliveira et al., 2018).

Figura 4.9 - Gráfico $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{IMC}}$ versus concentração de Zn em rios e lagos urbanizados para a fase particulada (SPM). O background é representado pelo *box-plot* azul (GBSW), as emissões relacionadas ao tráfego viário pelo *box-plot* vermelho, e a assinatura isotópica da crosta é representada pelo retângulo cinza. As linhas pontilhadas representam um modelo de mistura teórico entre a fonte litogênica e antropogênica.



Fonte: Desaulty and Petelet-Giraud (2020).

4.2.2 Isótopos de Zn como ferramenta de investigação de processos biogeoquímicos

Alguns processos físicos e químicos podem alterar distribuição isotópica entre duas fases, isto é, podem ocasionar um fracionamento isotópico entre duas espécies ou fases A e B ($\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{A-B}}$). Os principais exemplos desses processos são a adsorção sob superfícies minerais e biológicas, complexação orgânica, precipitação e dissolução de fases minerais, absorção por microrganismos e plantas (Moynier et al., 2017a). É importante ressaltar que essa abordagem constitui um desafio para a aplicação dos isótopos de Zn visto que processos naturais podem modificar a assinatura isotópica da fonte de contaminação (Gou et al., 2018).

Via de regra, vários estudos demonstraram que os processos que envolvem fenômenos de sorção levam a um enriquecimento de isótopos pesados na superfície da fase sólida. Além disso, de forma geral, números de coordenação menores e ligações mais curtas têm preferência por isótopos mais pesados (i.e., ^{66}Zn). Por exemplo, pode-se elencar uma lista não exaustiva de estudos sobre esse tema que será tratado nessa seção de forma individual: mudanças na coordenação do Zn (Schauble et al., 2009), reações de oxi-redução (Black et al., 2011; Sonke et al., 2008), complexação com matéria orgânica (Fujii et al., 2011; Jouvin et al., 2009), adsorção e dessorção (Guinoiseau et al., 2016b; Juillot et al., 2008; Pokrovsky et al., 2005) e ciclos biológicos (Martín et al., 2018; Weiss et al., 2014, 2005).

4.2.2.1 *Fracionamento entre espécies aquosas de Zn*

Os processos de especiação do Zn em meio aquoso são complexos e envolvem diversas espécies em função das condições de pH/Eh, concentração de sulfatos, carbonatos e matéria orgânica, entre outros ligantes (Albarède, 2004). Cálculos teóricos (*ab initio* e densidade funcional) mostraram que em $\text{pH} \geq 8,2$ predominaram as espécies $\text{ZnCO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ em relação ao íon $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, o que provocou um $\Delta^{66/64}\text{Zn} \approx +1,00 \text{ ‰}$ entre essas espécies ($\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{carbonatos/hidróxidos-aquo ion de Zn}}$) (Fujii et al., 2014). Outros estudos mostraram que em faixas de $\text{pH} \approx 7$ predominaram as espécies $\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ e $\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ que são enriquecidas em ^{66}Zn em relação à espécie $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, o que resultou em um $\Delta^{66/64}\text{Zn} \approx +0,50 \text{ ‰}$ (Black et al., 2011; Moynier et al., 2017b).

4.2.2.2 *Fracionamento pela adsorção às superfícies de minerais (fases portadoras)*

O primeiro estudo sobre fracionamento isotópico relacionado à adsorção do Zn à superfície dos minerais foi realizado por Pokrovsky et al. (2005). Os autores conduziram experimentos de adsorção de Zn em vários oxihidróxidos de Fe, Mn e Al, e obtiveram resultados de $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{sólido-solução}}$ de -0,20, -0,17, +0,10, +0,10 e +0,13 ‰ para os minerais goetita, birnesita, pirolusita, corundum e gibsitita, respectivamente. Os resultados de $\Delta\text{Zn}_{\text{sólido-solução}}$ para a hematita variaram de +0,02 ‰ ($5,8 < \text{pH} < 6,7$) a +0,61 ‰ ($\text{pH} = 5,5$). Apesar dos variados valores de fracionamentos isotópicos, ora no sentido de enriquecimento ou empobrecimento do isótopo mais pesado adsorvido, os autores consideraram que os resultados não foram diretamente associados à estabilidade termodinâmica da ligação Zn-O-M (M =

superfície mineral; O = sítio ligante), mas sim às mudanças no número de coordenação. O resultado mais importante do estudo, segundo os autores, foi o pequeno valor médio de $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{sólido-solução}}$ entre +0,2 a +0,3 ‰. Esse fracionamento seria insuficiente para explicar o fracionamento que ocorre envolvendo sistemas biológicos e futuros trabalhos deverão avaliar a relação fracionamento-especiação em nível molecular.

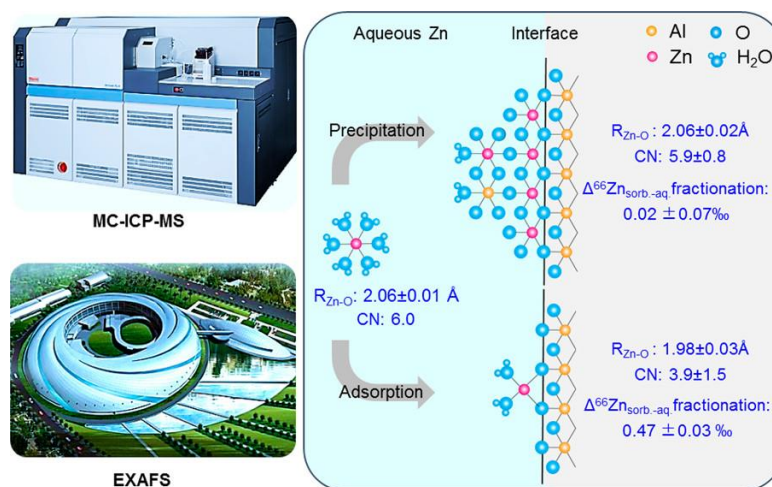
Mais recentemente e de forma similar, experimentos de adsorção de Zn a óxido de alumínio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) demonstraram que o fracionamento isotópico poderia ser explicado pelas diferentes formas de adsorção, seja por adsorção à superfície sólida ou por precipitação (Gou et al., 2018a). Esses autores mostraram que em valores de pH $\approx 6,2$ a adsorção do Zn à fase mineral foi do tipo esfera interna, tetraédrica e com menor tamanho da ligação Zn-O (1,97 Å), o que resultou $\Delta\text{Zn}_{\text{sólido-solução}} = +0,47$ ‰. Em meio levemente básico (7,0-7,5), o Zn coprecipitou na forma octaédrica, com maior tamanho da ligação Zn-O (2,07 Å) e menor $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{sólido-solução}} = +0,02$ ‰. Conforme indicado na Fig. 4.10, o Zn em solução forma aquo-complexos hexa-coordenados que muda para tetra-coordenado se houver adsorção do tipo esfera interna ou permanecem dessa forma se houver precipitação. Os autores concluíram que o processo de precipitação segue o modelo de fracionamento do tipo *Rayleigh* e a adsorção segue fracionamento por equilíbrio.

De forma semelhante, experimentos de adsorção em caolinita mostraram grande faixa de valores de $\Delta\text{Zn}_{\text{sólido-solução}}$ de +0,18 a +0,49 ‰, valor dependente das condições de pH, força iônica e tipo de adsorção (Guinoiseau et al., 2016b). Outros resultados relevantes para a adsorção do Zn obtiveram $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{sólido-solução}}$ de +0,29 ‰ para a goetita (Juillot et al., 2008a); +0,52 ‰ para oxihidróxido de Fe (Balistreri et al., 2008); e +0,34 a 1,34 ‰ para carbonatos de fundo oceânico (Pichat et al., 2003).

4.2.2.3 Fracionamento por precipitação de fases minerais

Muitos estudos sobre o fracionamento isotópico de Zn relacionado à precipitação de fases minerais se tornaram relevantes pois eles remetem a processos geoquímicos naturais como diagênese precoce e ao equilíbrio marinho do Zn (precipitação do Zn). O estudo de Veeramani et al. (2015) mostrou que a precipitação de hidrocinzita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) e hopeíta ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tende a enriquecer em isótopos pesados a fase mineral com $\Delta\text{Zn}_{\text{sólido-solução}}$ de +0,18 e 0,25 ‰, respectivamente.

Figura 4.10 - Comportamento do Zn em experimento de adsorção em óxido de Al, onde EXAFS = Extended X-Ray Absorption Fine Structure.



Fonte: Gou et al. (2018).

Mais recentemente, foi obtido $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{sólido-solução}}$ de -0,27 ‰ para sulfetos de Zn precipitados por sulfato-redução via microbial (Jamieson-Hanes et al., 2017), valor bem semelhante à precipitação da esfarelita de -0,30 ‰ (Veeramani et al., 2015b).

Com relação ao equilíbrio marinho do Zn, Mavromatis et al. (2019) obtiveram valores de $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{sólido-solução}}$ de +0,58 ‰ para a calcita precipitada via inorgânica, enquanto que Dong & Wasylenki (2016), também para a precipitação da calcita, obtiveram $\Delta\text{Zn}_{\text{sólido-solução}}$ de +0,41 ‰ em soluções com menor força iônica e +0,73 ‰ para soluções com maior força iônica.

4.2.2.4 Fracionamento por dissolução (lixiviação) de fases minerais

O estudo sobre a dissolução de uma rocha de biotita-granito com HCl diluído levou a um $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{sólido-solução}}$ de +0,11 a +0,31 ‰ (Weiss et al., 2014b). Por outro lado, estudo teórico da dissolução do Zn metálico, essencial para a compreensão da oxidação de estruturas metálicas urbanas, mostrou um enriquecimento de isótopos pesados na solução ($\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$) e resultou em um $\Delta\text{Zn}_{\text{sólido-solução}}$ de -1,5 ‰ (Black et al., 2011). Sobre a dissolução da esfarelita, Fernandez & Borrok (2009) realizaram uma dissolução oxidativa de rochas de esfarelita (ZnS) e o $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{sólido-solução}}$ variou de iniciais -0,20 ‰ até 0,00 ‰ ao final do experimento.

4.2.2.5 *Fracionamento em complexos orgânicos*

Os estudos experimentais sobre o fracionamento isotópico do Zn provocado pela complexação às substâncias orgânicas são de grande relevância uma vez que, na fração dissolvida (i.e., $<0,22 \mu\text{m}$), as espécies de Zn complexado predominam em relação ao Zn livre (Zn^{+2}). Jouvin et al. (2009) demonstraram que em valores de $\text{pH} > 6$ ocorreu um enriquecimento de isótopos pesados provocado pela adsorção do Zn aos ácidos húmicos (AHs) em relação aos íons de Zn livre ($\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{AH}} - \text{Zn}_{\text{ion livre}} = +0,24 \text{‰}$). Os autores discutiram que a complexação do Zn aos AHs pode ocorrer nos sítios de carboxilatos ou fenolatos, considerados de alta e baixa afinidade, respectivamente. Os comprimentos das ligações Zn-O no carboxilato (2,00 Å) e no fenolato (1,91 Å) podem explicar o maior fracionamento isotópico desse em relação àquele.

4.2.2.6 *Fracionamento biológico: adsorção à superfície biológica e absorção intracelular*

Em muitos casos, o fracionamento isotópico relacionado à adsorção do Zn à superfície de microrganismos pôde ser mimetizado por complexantes orgânicos, como visto no tópico anterior. Foram estudos microrganismos como bactérias, diatomáceas, plânctons e biofilmes fototróficos em que a adsorção do Zn levou a um enriquecimento de ^{66}Zn na superfície e provocou um fracionamento $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{microrganismo-solução}}$ entre 0,30 e 1,20 ‰ (Conway and John, 2014; Coutaud et al., 2014; Gélabert et al., 2006). Nesse sentido, o estudo de Kafantaris & Borrok (2014) mostrou que a adsorção à superfície de bactérias foi melhor ajustado utilizando o fracionamento de equilíbrio com um $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{bactéria-solução}} = +0,46 \text{‰}$ ($\alpha_{\text{bactéria-solução}} \approx 1,00046$). Os autores apontaram que a interpretação desses resultados é uma difícil tarefa uma vez que o processo de complexação envolve vários sítios ativos e ocorrem consideráveis mudanças na especiação do Zn.

Sobre o fracionamento isotópico provocado pela incorporação do Zn, uma gama de estudos tem sido publicada nos últimos 15 anos. Segundo pesquisa realizada em agosto de 2020 na base de dados *ISI Web knowlegde*, 34 publicações fizeram estudos sobre o fracionamento biológico do Zn, sendo que 20 publicações foram apenas nos últimos 7 anos. Foge do escopo dessa tese realizar uma extensa revisão bibliográfica sobre esse assunto, porém algumas das principais referências são a seguir listadas (Araújo et al., 2018; Arnold et al., 2010; Aucour et al., 2015; Caldelas and Weiss, 2017; Couder et al., 2015; Coutaud et al., 2014; Gélabert et al., 2006; Houben et al., 2014; Smolders et al., 2013; Tang et al., 2019; Viers et al., 2007).

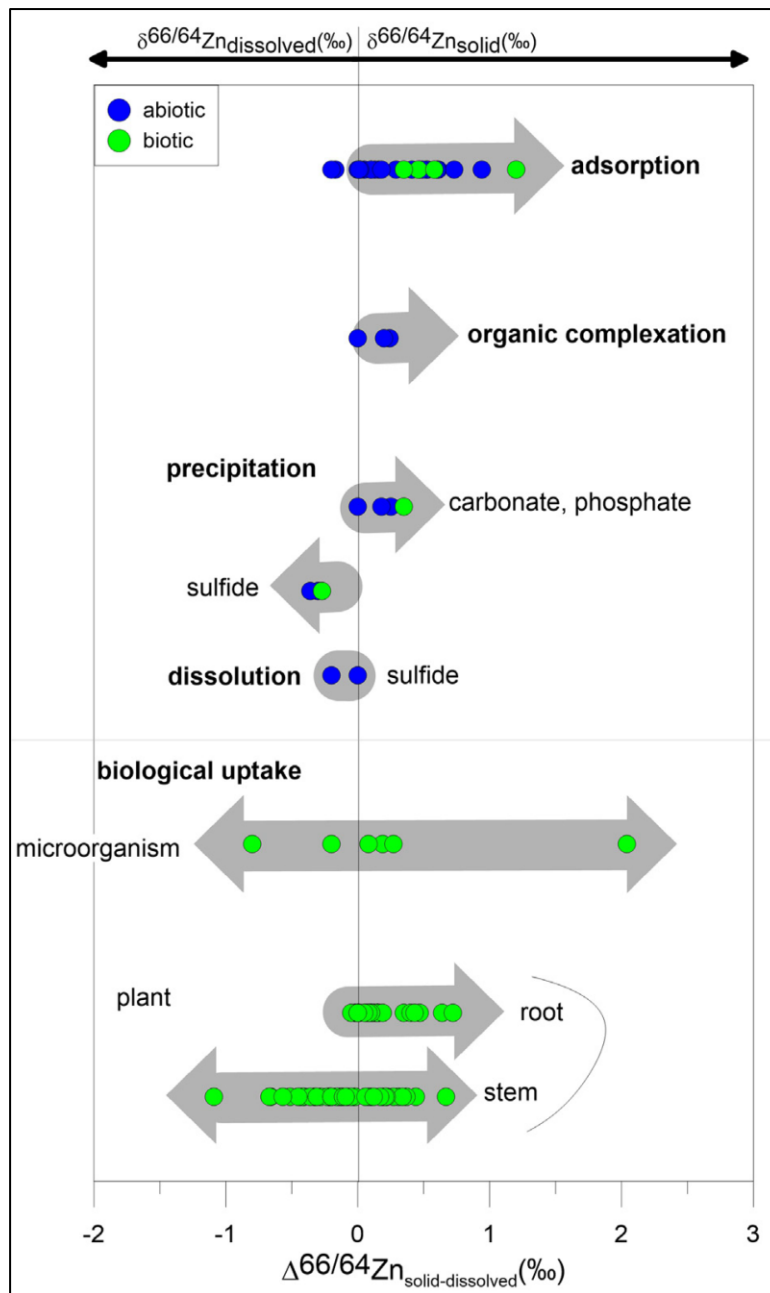
O estudo pioneiro de Weiss et al. (2005) mostrou que as raízes de tomate, arroz e alface foram todas enriquecidas em isótopos de Zn mais pesado em relação à solução *bulk* circundante, as quais mostraram um $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{raiz-solução}} \approx +0,15 \text{ ‰}$. Por outro lado, os brotos (*shoots*) foram enriquecidos em isótopos leves com um $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{raiz-solução}}$ de -0,25 a -0,50 ‰ em relação à mesma solução *bulk* circundante. De forma resumida, a composição isotópica dos tecidos das plantas foi mais ou menos enriquecida em isótopos pesados em relação ao “pool biodisponível” se ela absorver Zn na forma livre ou complexada (Moynier et al., 2017). Regra geral, em ecossistemas com maior concentração de Zn com cerca de 4 vezes acima dos valores considerados naturais (UCC), o isótopo mais pesado foi preferencialmente absorvido (“absorção por alta afinidade”) (e.g., Tang et al., 2019).

Portanto, uma grande diversidade de estudos foi realizada no sentido de aplicação dos isótopos de Zn como traçadores de processo e, de forma não exaustiva, os dados dessa seção podem ser resumidos na Fig. 4.11.

4.3 ISÓTOPOS DE Zn ACOPLADOS A DIVERSAS FERRAMENTAS GEOQUÍMICAS

As razões isotópicas do Zn podem ser acopladas a diversas ferramentas geoquímicas como XAS e extrações químicas, de forma a trazer melhorias sobre o entendimento do ciclo do Zn quanto às fontes, destino e processos em ecossistemas naturais e contaminados (Bigalke et al., 2013; Resongles et al., 2014; Thapalia et al., 2010). Com o objetivo de investigar sobre a labilidade dos metais em sedimentos contaminados por atividade de mineração, Resongles et al. (2014) obtiveram uma estreita faixa de valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = 0,23 \pm 0,03 \text{ ‰}$, o que poderia limitar o rastreamento de fontes. Os autores observaram que nos sedimentos fluviais à jusante da mina o Zn estava predominantemente associado à fração trocável/carbonatos (F1). Dessa forma, os resultados interpretados de forma integrada propiciaram aos autores concluir que a antiga atividade de mineração continua a contaminar os sedimentos.

Figura 4.11 - Resumo dos principais valores de fracionamentos isotópicos causados por processos físicos e químicos.

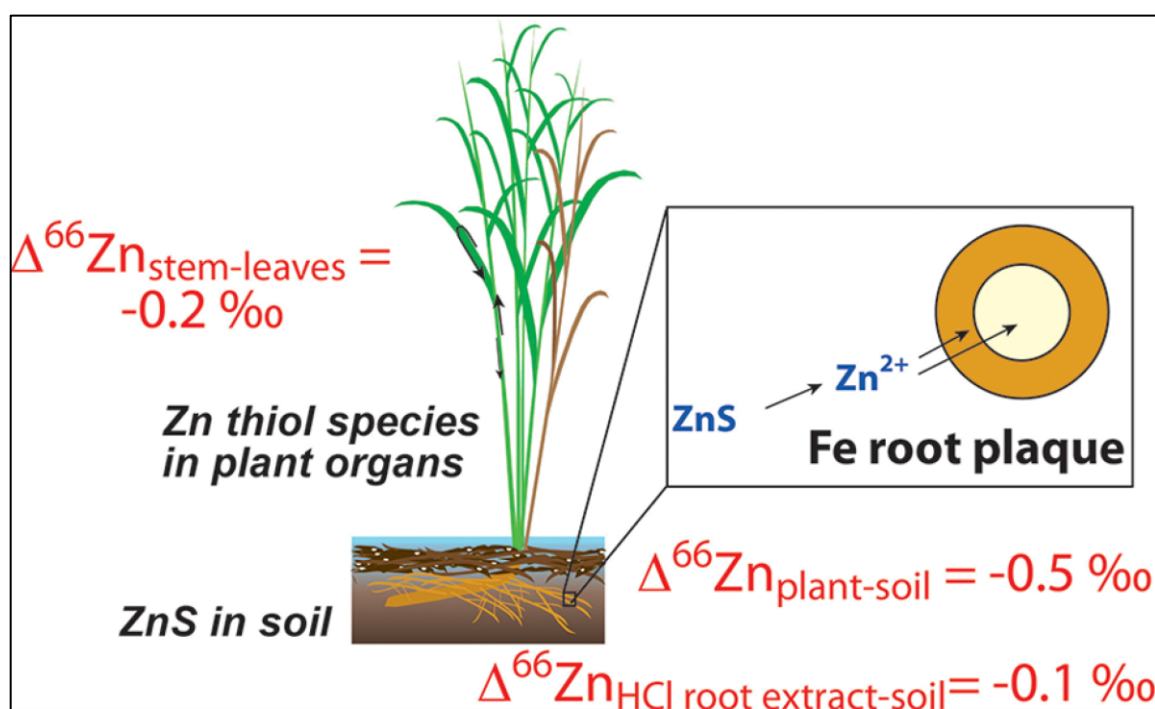


Fonte: Desaulty and Petelet-Giraud (2020).

Mais recentemente, alguns estudos propuseram unir os dados de $\delta^{66/64}\text{Zn}$ com extrações seletivas simples para estudar o sistema “solo-planta” e aprimorar a compreensão dos mecanismos de absorção, translocação e tolerância do Zn pelas plantas (e.g., Arnold et al., 2015; Caldelas and Weiss, 2017; Houben et al., 2014; Wiggerhauser et al., 2018). Em seus estudos, Aucour et al. (2017) utilizaram dados de $\delta^{66/64}\text{Zn}$, extrações simples (DTPA, CaCl_2 e HCl) e especiação sólida pela técnica de EXAFS (espectroscopia de absorção de Raio-X de estruturas

finas). Os resultados de EXAFS mostram as principais espécies do Zn: Zn-LDH (dupla camada de hidróxido) > Zn tetraédrico - oxihidróxidos de Fe, fosfatos e paredes celulares > Zn octaédrico - goetita, matéria orgânica e sulfetos. O DTPA extraiu preferencialmente o **Zn tetraédrico** e enriquecido em **isótopos pesados**, enquanto que nas espécies Zn-LDH e ZnS predominou **Zn octaédrico** e enriquecidos em **isótopos leves**. Por sua vez, a extração química com CaCl₂ e HCl pareceu mimetizar melhor a assinatura isotópica enriquecida em $\delta^{64}\text{Zn}$ e a especiação do Zn octaédrico que é preferencialmente absorvido pela planta da rizosfera até as folhas. Conforme indicado pelos autores e ilustrado na Fig. 4.12, a oxidação/solubilização do ZnS presente no solo parece ser a principal fonte de isótopos de Zn leve no sistema solo-planta estudado.

Figura 4.12 - Representação esquemática do fracionamento isotópico do Zn no sistema solo-planta em valores de $\Delta^{66/64}\text{Zn}$.



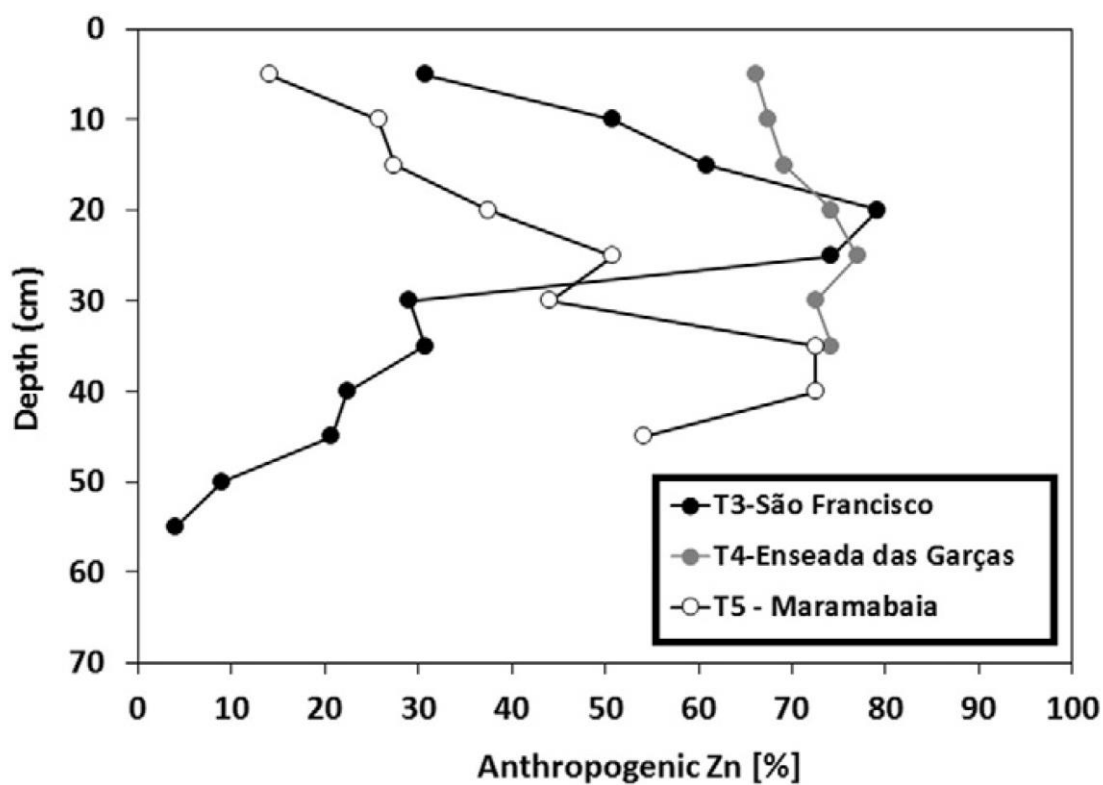
Fonte: Aucour et al. (2015).

4.4 ISÓTOPOS DE Zn EM AMBIENTE COSTEIRO: RASTREAMENTO DE FONTES ANTROPOGÊNICAS E PROCESSOS BIOGEOQUÍMICOS NA BAÍA DE SEPETIBA, BRAZIL

Estudos anteriores demonstraram que os isótopos Zn podem ser usados como traçadores de fontes antropogênicas nos ambientes costeiros da Baía de Sepetiba (Araújo et al., 2017; Araújo et al., 2017a; Araújo et al., 2018). Conforme a Fig. 4.13, as assinaturas isotópicas do Zn encontradas ao longo de registros sedimentares recentes puderam ser explicadas através de um modelo de processo de mistura envolvendo três *end-members*: i) fonte litogênica da crosta continental ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0,28 \pm 0,12 \text{ ‰}$); ii) material sedimentar clástico proveniente do Oceano Atlântico ($\delta^{66/64}\text{Zn} = +0,45 \pm 0,03 \text{ ‰}$); e iii) uma predominante fonte antropogênica associada aos resíduos metalúrgicos lançados na baía ($\delta^{66/64}\text{Zn} = +0,86 \pm 0,15 \text{ ‰}$). Os autores observaram uma boa correlação entre os valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}$ e o fator de enriquecimento do Zn nos perfis sedimentares, indicando que o histórico de contaminação parece bem preservado, o que pôde auxiliar na reconstrução espaço-temporal do Zn pela baía. Esses resultados mostraram que os isótopos de Zn se comportam de forma conservativa no processo de mistura e que a composição isotópica não parece sofrer considerável fracionamento provocado pelo transporte, deposição e pós-deposição.

Além disso, os autores aplicaram os isótopos de Zn em tecido de bivalves e folhas de mangue com o objetivo de melhorar o entendimento do fracionamento isotópico do Zn em organismos nativos de ambiente costeiro antropizado. As amostras de tecido dos organismos estudados mostraram assinatura uniforme pela baía semelhante em relação a fonte ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0,85 \pm 0,06 \text{ ‰}$) e assinatura mais leve na região próxima à zona metalúrgica ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0,49 \pm 0,06 \text{ ‰}$). Os autores propuseram que o valor de $\Delta\text{Zn}_{\text{MPS-ostrea}} > +0,38 \text{ ‰}$ pode ser decorrente de diferentes rotas de bioacumulação (particulada ou dissolvida) e da especiação do Zn.

Figura 4.13 - Modelo de mistura proposto para determinar a contribuição antropogênica dos sedimentos distribuídos ao longo da baía de Sepetiba.



Fonte: Araújo et al. (2017b).

Capítulo 5

Amostragem, materiais e métodos

5.1. Amostragem e preparação:

As campanhas de amostragem foram realizadas em ambientes distintos (fluvial, estuário, mangue e zonas sob influência de marés) nos anos de 2017, 2018 e 2019 na região da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro (Brasil), no sistema de transposição do Rio Paraíba do Sul para o Rio Guandu, Rio Cabuçu-Piraquê e Baía da Ilha Grande (*background*). A estratégia de amostragem utilizada para estudar a variação espacial nas concentrações dos metais-traço, partições e assinaturas isotópicas foi elaborada com base em estudos anteriores que indicaram as áreas mais preservadas e antropizadas com potenciais fontes de metais para a Baía de Sepetiba (Araújo et al., 2017a; Barcellos et al., 1991; Cunha et al., 2009; Lacerda et al., 1992; Molisani et al., 2004). As amostras coletadas incluem sedimentos superficiais, perfis de sedimentos, solos, rochas, águas superficiais e seus respectivos materiais particulados em suspensão (MPS), e biota nos pontos indicados na Fig. 5.1 e Tabela 5.1, organizada da seguinte forma:

- **Área vermelha:** representa a região metalúrgica onde foram coletados o rejeito metalúrgico e as amostras mais contaminadas pela atividade metalúrgica. Essas amostras foram estudadas em parte do capítulo 6 (comportamento do Zn antropogênico pela baía de Sepetiba) e no capítulo 7 (cinética e mobilidade dos metais no rejeito metalúrgico);
- **Área azul:** representa a parte interna da baía de Sepetiba onde foram coletadas as amostras estudadas no capítulo 6 e parte das amostras estudadas no capítulo 8-I (transposição do rio Paraíba do Sul para o rio Guandu - dinâmica dos metais provenientes de fontes urbana e industrial) e 8-II (rio Cabuçu-Piraquê comportamento dos metais em rio contaminado por esgoto urbano doméstico);
- **Área verde:** representa a amostragem do capítulo 8-I;
- **Área branca:** representa a amostragem do capítulo 8-II;
- **Área rocha:** representa a amostragem do capítulo 10 (fracionamento isotópico em caranguejos em manguezal impactado por atividade metalúrgica) na região da Enseada das Garças;

CAPÍTULO 5 - AMOSTRAGEM, MATERIAIS E MÉTODOS

Figura 5.1 - Mapa geral da baía de Sepetiba com respectivas áreas de amostragem: vermelho = zona metalúrgica (Caps. 6 e 7), azul = interior de baía (Cap. 7), verde = Rios Paraíba do Sul e Guandu (Cap. 8); cinza = Rio Valão (Cap. 9); e rocha = Enseada das Garças (Cap. 10).

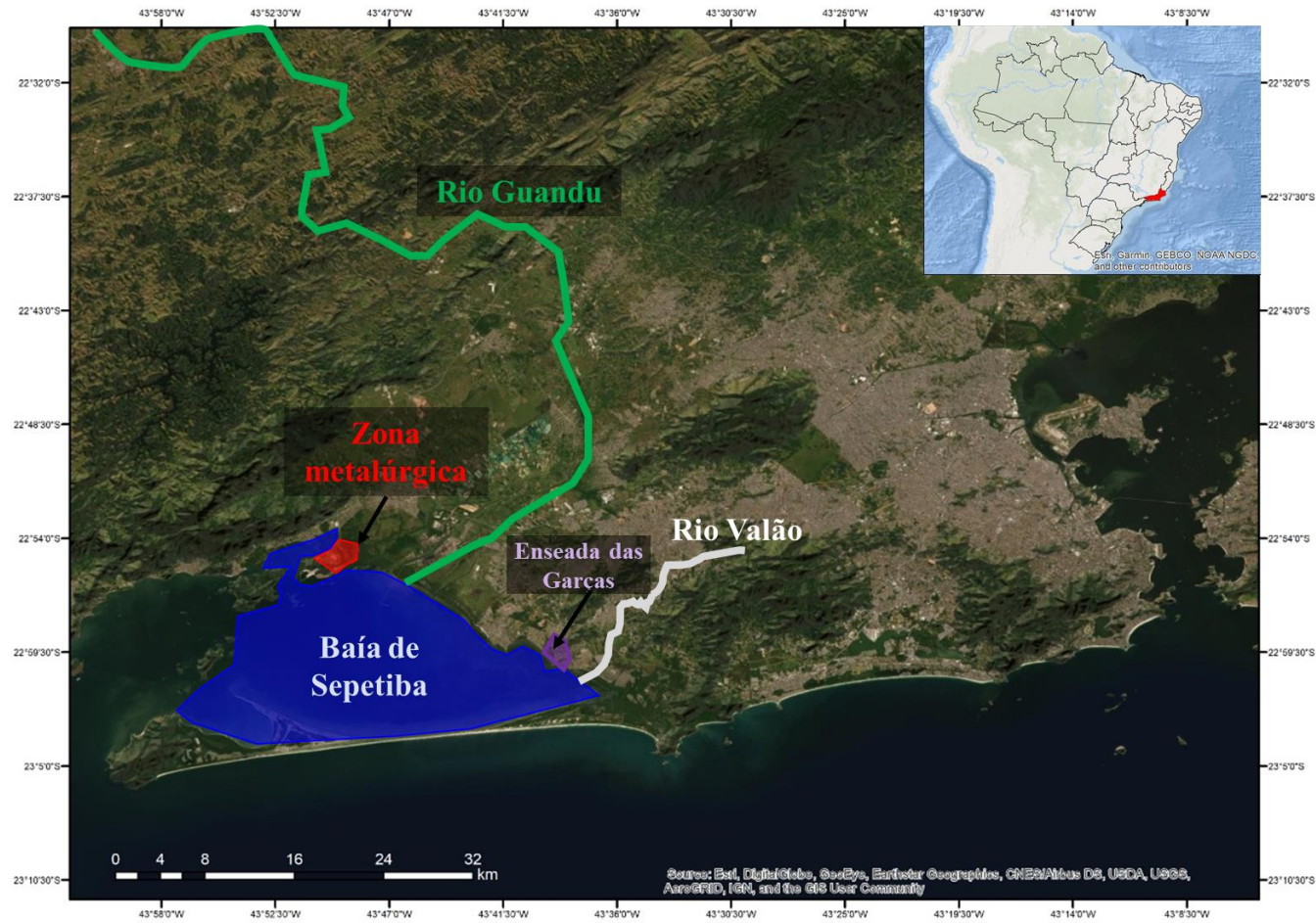


Tabela 5.1 - Descrição das amostras com localização geográfica e tipo de material coletado. Abreviações: S = sedimento superficial, C = perfil de sedimento, SO = solo, R = rocha, W = água superficial, MPS = material particulado em suspensão, CR = caranguejos.

Descrição do local	Código	Tipo de amostra	Coordenadas
Capítulos 6 e 7: cinética e dispersão do Zn antropogênico pela baía			
Antiga pilha de rejeitos	Mwaste	waste	-22,91499, -43,82720
Zona metalúrgica do Saco do Engenho	Msed1	S, W, SPM	-22,91896, -43,81898
	Msed2	S, W, SPM	-22,92073, -43,81749
Capítulos 6: dispersão do Zn antropogênico pela baía			
Rio Cação	Csed6	S, W, SPM	-22,89703, -43,81660
Foz do rio São Francisco (estuário)	Csed3/T3 ^a	S, C, W, SPM	-22,92447, -43,78152
Canal do Itá	Csed2	S, W, SPM	-22,90964, -43,69542
Rio Cação Vermelho	Csed2b	S, W, SPM	-22,94772, -43,69633
Rio Valão (Piraquê-Cabuçu River)	Csed4	S, W, SPM	-22,99352, -43,60678
Montante do rio Cação	NatSoil/Crock	SO, R	-22,85973, -43,81172
Rota de cargueiro	Bsed1	S, W, SPM	-22,97246, -43,88826
Ilha de Itacuruçá	Bsed1b	S, W	-22,93048, -43,88666
Coroa grande	T6 ^b	C	-22,91133, -43,84581
Foz do rio São Francisco (baía)	Bsed3	S, W, SPM	-22,93241, -43,79356
Foz do canal do Itá	Bsed3b	S, W, SPM	-22,95196, -43,74725
Foz do rio Cação Vermelho	Bsed2	S, W, SPM	-22,96864, -43,72208
Enseada das Garças	Bsed4	S, C, W, SPM	-22,99485, -43,65727
Barra de Guaratiba	Brock	R	-23,00259, -43,65306
Sudoeste da baía	Bsed5	S, W, SPM	-23,03917, -43,95899
Capítulo 8: Transposição Rios Paraíba do Sul (RPS) e Guandu (RG)			
Nascente do RPS	R0	S	-23,41526, -45,61173
RPS antes da transposição	R1	S, W, SPM	-22,47797, -43,85392
Elevatória de Santa Cecília	R2	S, W, SPM	-22,51086, -43,82551
Reservatório da Ponte coberta	R3	S, SO, W, SPM	-22,68340, -43,81793
Rodovia Dutra (BR116)	R4	S, W, SPM	-22,72797, -43,64087
Estação de tratamento de água	R5	S, W, SPM	-22,82483, -43,62313
Canal do rio Sao Francisco	R6	S, W, SPM	-22,89705, -43,73474
Baixo GR(próximo ao ponto R6)	Rock	R	-22,85974, -43,81172
Capítulo 9: Rio Cabuçu-Piraquê - RCP (valão)			
Nascente do RCP	VL1	S, W, SPM	-22,91959, -43,52232
Condomínio	VL2	S, W, SPM	-22,92585, -43,55183
Urbanização do RCP	VL3	S, W, SPM	-22,95427, -43,59461
1ª ponte do RCP	VL4	S, W, SPM	-22,98650, -43,60558
2ª ponte do RCP	VL5	S, W, SPM	-22,99339, -43,60675
Foz do RCP (estuário)	VL6	S, W, SPM	-23,00797, -43,62288
Capítulo 10: Caranguejos na Enseada das Garças (EG)			
Tidal flat EG	T4 ^a	C	CR
Mangue subtidal da EG	Bsed4	S, CR	-22,99485, -43,65727
Mangue subtidal da EG	Bsed4a	S, CR	-22,99424, -43,65706
Mangue supratidal da EG	Bsed4c ^c	S, CR	-22,99372, -43,65487

a e c: amostra de sedimento publicada em Araújo et al. (2017); b: amostra de sedimento publicada em Matos et al. (2016).

Uma amostra representativa do rejeito metalúrgico foi coletada diretamente da pilha de rejeito antes do seu encapsulamento em 2012. Os sedimentos superficiais (N = 30) foram coletados a uma profundidade de 0-3 cm com o auxílio de uma draga de *Van Veen* e preservados à 4 °C até a etapa de preparação em laboratório. As amostras de solos superficiais (0 - 10 cm) (N =2) superficiais foram coletadas com o auxílio de uma espátula plástica e armazenadas à 4 °C para posterior preparação em laboratório. As amostras de rochas (N = 3) foram coletadas em afloramentos de rochas ígneas e armazenadas em sacos plásticos. As amostras de caranguejo foram coletadas manualmente e separadas em função da espécie (autorização ICMBIO 68230).

Em seguida, as amostras de rejeito metalúrgico foram peneiradas em malhas de 20, 38, 45 e 63 µm para a avaliação da concentração e partição do Zn. Os sedimentos superficiais foram secos à temperatura ambiente, desagregados, homogeneizados e peneirados a uma fração menor que 63 µm. Essa fração foi utilizada para todos procedimentos de análise elementar, mineralogia, análise isotópica e extração sequencial. Dois perfis de sedimentos foram coletados e preparados anteriormente como descrito em Araújo et al. (2017b) (core T3) e Matos et al. (2016) (core T6). As amostras de solos superficiais foram secas à temperatura ambiente, passadas em peneiras de 2 mm, homogeneizadas e pulverizadas em grau de ágata. As amostras de rochas foram previamente britadas para pulverização em moinho de bolas com panela fabricada em ágata.

As amostras de águas superficiais foram coletadas a uma profundidade média de 1 m com o auxílio de uma garrafa de *Van Dorn* e armazenadas em garrafas previamente limpas de LDPE de 1 L (Nalgene®). No laboratório, um volume preciso de água foi filtrado com membranas previamente descontaminadas e pesadas (Millipore®, 47 mm, 0,22 µm, éster de celulose misto). As membranas foram secas à 60 °C e pesadas para o cálculo da massa de MPS e posterior digestão ácida (seção 3.2.2). As águas filtradas foram acidificadas a pH < 2 com HNO₃ bidestilado (Merck, Alemanha) e armazenadas à 4 °C até posterior análise.

5.2. Métodos

Todas as metodologias utilizadas nessa tese seguiram os procedimentos amplamente divulgados na literatura, com destaque para as publicações a seguir. A seguir, são descritas resumidamente as metodologias utilizadas no presente estudo utilizando as recomendações da seguinte literatura:

- Krug and Rocha (2016) em “**Métodos de Preparo de Amostras**”;
- Cutter et al. (2017) em “**Protocolos de Amostragem e Manuseio de Amostras para missões GEOTRACES**”;
- APHA (2018) em “**Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**”; e
- Incertezas em análises em “**Metals environmental risk assessment guidance (2007)**” do Conselho Internacional de Mineração e Metais.

Todos os procedimentos foram realizados em sala limpa (classe 1000) sob condições de pressão positiva, ar filtrado e dentro de clean-box. As diluições foram realizadas usando água de alta pureza ($> 18,2 \text{ M}\Omega$, Milli-Q Nanop System®), ácidos ultrapuros (Merck®) bidestilados em destiladores de teflon. Os reagentes e as amostras foram armazenadas em garrafas plásticas de teflon (FPA) ou polietileno de baixa densidade (LDPE), limpas em 3 etapas de 2 dias a 60°C com HCl 6 N, HNO₃ 2 N e água Milli-Q, respectivamente.

5.2.1 Mineralogia

A composição mineralógica de amostras sólidas (sedimentos superficiais, solos, rochas e SPM) foi determinada por difração de raios X (DRX, Rigaku®, difratômetro Ultima IV) usando radiação Cu-K_α Ni-filtrada e monocromador de grafite. Os padrões de XRD foram registrados de 2° a $80^\circ 2\theta$ com velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

5.2.2 Digestão ácida das amostras

Os metais foram determinados nas amostras de sedimentos, solos, rochas e MPS utilizando digestão ácida. Cerca de 100 mg de material moído foi pesado em reatores de Teflon (Savillex®), digeridos em 4 etapas sucessivas (a-d) de 24 h a 130°C e evaporados até a secura entre cada etapa: a) mistura de HF (40%, v/v) e HNO₃ (65 %, v/v) 5:2 mL; de b) mistura de HCl (6 M, v/v) e HNO₃ (6 5%, v/v) 3:1 mL; c) mistura de HNO₃-H₂O₂ (35 %, v/v) 2:1 mL e d) redissolução do sólido digerido em 10 mL de HCl (2 M, v/v) e centrifugação para remover possíveis resíduos.

5.2.3 Extrações químicas

5.2.3.1 Extrações sequenciais

O protocolo de extração sequencial do tipo BCR (Bureau Communautaire de Référence) utilizado nesse trabalho foi o desenvolvido por Quevauviller et al. (1997) e posteriormente modificado por Rauret et al. (1999). Os reagentes sólidos ultrapuros (Sigma Aldrich® ou Merck®) foram usados como recebidos. Essa metodologia de extração sequencial emprega uma série de soluções destinadas a extrair metais presentes em fases sólidas definidas operacionalmente: “solúvel em ácido” ou “trocável mais carbonatos” (F1), “reduzível” (F2), “oxidável” (F3) e “residual” (F4). Resumidamente, uma solução de ácido acético 0,11 M (HAc) foi adicionada a 1 g de sedimento por 16 hs para extrair a fração F1. A fração redutível (F2) representa os metais associados a oxihidróxidos de Fe e Mn e foi extraída com solução de cloridrato de hidroxilamina 0,5 M em pH < 2 por 16 hs. Por sua vez, a fração F3 representa os metais associados à matéria orgânica, sulfetos reativos e pirritas autigênicas que são extraídos com H₂O₂ e solução de acetato de amônio 1 M. Finalmente, a fração residual (F4) constituída por minerais refratários provenientes das rochas parentais foi determinada como na digestão total de metais (seção 3.3.2).

5.2.3.2 Extrações cinéticas

Vários procedimentos cinéticos foram propostos na literatura utilizando ácido acético como solução extratora para estudar a dissolução de metais ao longo do tempo (Gismera et al., 2004). As extrações cinéticas em batelada (*batch*) foram realizadas na amostra de rejeito metalúrgico (Mwaste) de acordo com o procedimento a seguir. Em recipientes de polietileno de alta densidade, foi adicionado 1 grama de rejeito a 100 mL (L/S = 100) de solução de ácido acético 0,11 M. O conteúdo foi agitado sob agitação magnética e alíquotas de 0,5 mL foram coletadas em momentos diferentes até 12.000 minutos, filtradas através de filtro de seringa de 0,22 µm (Millipore®), acidificadas com HNO₃ destilado, e armazenadas a 4 °C para posterior diluição e análise. Devido às altas concentrações de metais na amostra de Mwaste, pequenos volumes de alíquotas foram necessários para a análise de metais, o que permitiu minimizar alterações na razão massa/volume. As extrações cinéticas foram realizadas em triplicata e geram um desvio padrão relativo (RSD) < 10%.

5.2.4 Análises químicas

As concentrações de metais em todos os extratos derivados das diferentes etapas (fração solúvel em ácido, redutível, oxidável e residual), digestão total (sedimentos, SPM, solos e rochas) e nas águas superficiais foram determinadas por ICP-OES (5100, Agilent, USA) no laboratório de geoquímica da UnB e ICP-MS (Q-Thermo Scientific) no laboratório HydroSciences Montpellier (França). Os ânions foram determinados em cromatógrafo iônico (IC) da marca Dionex modelo ICS90. A alcalinidade foi determinada por método titulométrico de análise com H₂SO₄ 0,02 N previamente padronizado com NaOH 0,05 N.

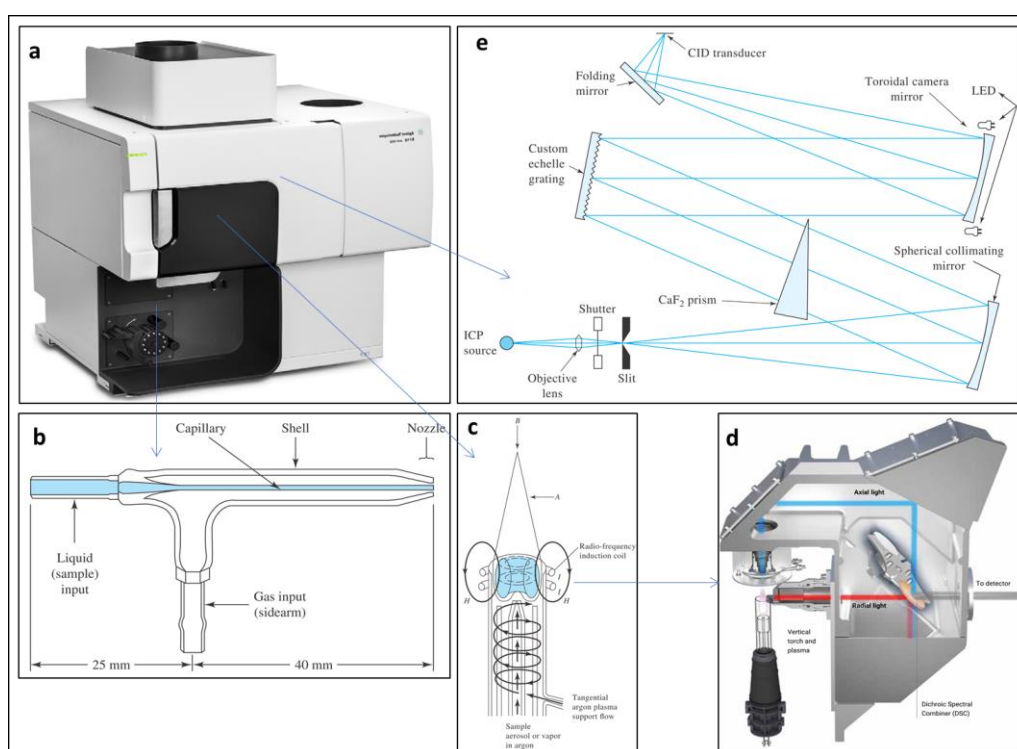
5.2.4.1. Aspectos gerais sobre ICP-OES

Essa técnica de análise multielementar tem por principal característica o uso de plasma indutivo de argônio como fonte de ionização (≈ 10000 °C), o que confere uma ionização mais eficiente em relação à ionização por chama ou eletrotérmica (Fig. 5.3a). (Moore, 1989). Esse plasma é formado no interior de uma tocha que consiste em 3 tubos de quartzo concêntricos por onde passa o fluxo de argônio (Fig. 5.2c e Tabela 5.2). As altas temperaturas formadas pelo plasma exige um isolamento térmico eficiente que é conferido por um fluxo de argônio tangencial ou auxiliar (Tabela 5.2). Na parte superior desse tubo fica localizado uma bobina alimentada por um gerador de radiofrequência (RF) (Tabela 5.2). O modelo 5100 Agilent possui um sistema de leituras axial (mais intensa, maior precisão e sensibilidade) e radial simultâneos que capturam os fótons ionizados do plasma com apenas uma leitura (Fig. 5.3d). A introdução das amostras no plasma de argônio pode ser realizada utilizando um nebulizador que produz aerossol da amostra sob fluxo de argônio (Fig. 5.3b e Table 5.2).

O ICP-OES 5100 utiliza policromadores do tipo *Echelle* (grade + prisma de CaF₂) que permitem obter leituras com alta dispersão e resoluções na ordem de 10^{-12} (Fig. 5.3e) (Hill et al., 2006). Ele utiliza detector de estado sólido que inclui detectores charge-coupled device (CCD) e charge injection device (CID). Esses detectores encontram-se selados, não necessitam de purga de argônio e são resfriados por um sistema com efeito *Peltier* (≈ -40 °C). A maior parte dos aparelhos de ICP-OES conseguem trabalhar em uma ampla faixa de comprimento de onda de 170 a 800 nm. O modelo 5100 Agilent trabalha nessa mesma faixa (167 - 785 nm) e não conta com alto vácuo, o que não permite a leitura adequada de alguns elementos como S e C (Harris, 2017). Devido à complexidade das matrizes geológicas e à elevada concentração dos

elementos maiores (e.g., Si, Al, Ca, Mg), a seletividade é um dos principais parâmetros a serem tratados em um desenvolvimento metodológico, ou seja, podem ocorrer variadas interferências espectrais na análise (Boumans, 1979; Daskalova and Boevski, 1999).

Figura 5.2 - a) Visão geral do aparelho ICP-OES Agilent 5100; b) Nebulizador do tipo Meinhard para introdução de amostras líquidas; c) Diagrama esquemático de uma tocha de ICP com destaque para as posições radial (A) e axial (B); d) Esquema de captação simultânea do sinal axial e dual; e) Esquema da ótica de um ICP-OES com detecção simultânea: policromador do tipo Echelle (grade e prisma de CaF_2) e detector do tipo *charge-coupled device* (CCD).



Fonte: Skoog et al. (2017).

Tabela 5.2 - Parâmetros operacionais do ICP-OES Agilent 5110.

Parâmetros operacionais do ICP-OES	
Fluxo nebulizador (L min^{-1})	0,70
Back pressure nebulizer (kPa)	281
Fluxo de argônio do plasma (L min^{-1})	17,95
Pressão de argônio (kPa)	527,9
Fluxo de gás auxiliar (L min^{-1})	2,00
Corrente de trabalho RF (A)	46
Fluxo de água RF (L min^{-1})	1,46

5.2.4.2. Validação analítica do ICP-OES

O objetivo dessa seção é tratar sobre a aquisição de competências na validação da metodologia de análise química em matrizes geológicas seguindo as recomendações do Inmetro em sua publicação “**Orientação sobre validação de métodos de ensaio**” (DOQ-CGCRE-008, 2016). Os parâmetros de desempenho indicados por esse documento incluem seletividade, faixa linear de trabalho (FLT), sensibilidade ou limite de detecção (LD), recuperação, precisão (ou repetibilidade) e robustez (Tabelas 5.3 e 5.4). Seguem maneiras como esses aspectos foram tratados:

- a) **Seletividade:** está relacionado às interferências espectrais e é o item que requer maior atenção uma vez que as matrizes geológicas são complexas e muito diversificadas. Os principais testes consistiram em:
 - Análise de padrões certificados: resultou em aceitável recuperação dos padrões certificados (ver sessão 3.2.5);
 - Pares de metais relevantes: foram realizadas dopagens com elevadas concentrações do elemento interferente, tais como Fe-P, Cu-P, Fe-As, Cd-Al e Cr-Ti. Somente os pares Fe-P e Cu-P mostraram interferência relevante se houver concentrações muito anormais de Fe e Cu;
- b) **Faixa linear de trabalho (FLT):** antes de calcular a linearidade das curvas de calibração pela simples regressão, dois testes foram realizados: teste de *Grubbs* (outliers) e teste de homocedasticidades (variância dos resíduos). Esse segundo caso refere-se à repetibilidade de uma curva de calibração (N = 5) em uma ampla faixa de concentrações. Elementos como Al e Fe mostraram uma ampla FLT além do último ponto da curva; elementos com menor frequência de emissão mostraram menor FLT, como Na e K;
- c) **Repetibilidade (RPT):** foi realizada por meio da leitura repetida de pontos da curva de calibração e de padrões certificados. A RPT foi expressa em desvio padrão relativo (%);
- d) **Limite de detecção (LD):** foram realizados utilizando os parâmetros da curva de calibração, conforme equação $LD = 3,3 s/S$, onde s é o desvio padrão de 10 leituras do branco e S é o coeficiente angular da curva analítica;

- e) **Branco analítico:** foram determinados de acordo com a recomendação de Rauret et al. (2000), ou seja, incluindo os brancos dos recipientes, dos reagentes e dos procedimentos. O branco apresentado na Tabela 5.3 é o branco real da digestão ácida em savilex (ver seção 3.2.2)

Tabela 5.3 - Principais figuras de mérito obtidas na validação metodológica do ICP-OES, onde LD = limite de detecção do método, FLT = faixa linear de trabalho, RSD = desvio padrão relativo, RPT = repetibilidade em dias distintos.

Elemento	Linha (nm)	Resolução ^a (nm)	LD (µg L ⁻¹)	Branco da digestão ácida (µg L ⁻¹)	FLT (mg L ⁻¹)	RPT (RSD %)
As	188,980	6,39	31	< LD	0 - 6,62	8,04
Cd	226,502	-	1	< LD	0 - 6,22	6,54
Cr	205,560	8,79	3	< LD	0 - 6,21	9,98
Cu	324,754	19,1	4	< LD	0 - 6,27	11,7
Pb	220,353	9,50	13	< LD	0 - 6,24	6,60
Zn	213,857	7,01	2	< LD	0 - 6,22	1,20
Fe	259,940	-	10	41,8	0 - 48,3	10,4
Mn	257,610	9,75	2	< LD	0 - 11,9	8,46
Ca	315,887	-	25	93,0	0 - 32,7	2,20
Al	396,152	-	2	< LD	0 - 49,3	3,39
Ti	334,941	-	2	< LD	0 - 12,5	1,09

^a Largura do pico em nm medida nas visitas técnicas de manutenção preventiva.

5.2.5 Controle de qualidade das análises químicas

A qualidade dos procedimentos analíticos foram verificadas usando materiais de referência certificados em cada lote de amostras (ver Tabela 5.4): NIST (San Joaquin Soil SRM 2709a e sedimento estuarino 1646a) e USGS (basalto havaiano BHVO-2) para digestão total da concentração; BCR-701[®] (sedimento de lago de água doce) para a extração BCR; e NRCC (Material de Referência Certificado de Águas Fluviais para Metais traço e outros Constituintes SLRS-6) e Environment Canada (água do lago Superior ION-915) para águas superficiais.

A **recuperação** das análises, aqui definida como a razão porcentual entre as concentrações medidas e certificadas, variou entre 80-115%. O controle interno da extração sequencial foi calculado pela razão entre a soma das concentrações das frações e o valor da concentração total [F (%) = 100x(F1+F2+F3+F4)/(digestão total)]. Por sua vez, a repetibilidade em todos os procedimentos variou entre 90 e 105%.

Tabela 5.4 - Controle de qualidade dos materiais certificados Nist 1646a, San Joaquin soil 2709a, BHVO-2, BCR-701, and SLRS-6. Os resultados são expressos com média \pm desvio padrão das replicatas (n).

Elemento	Concentração média ^a	Valor certificado	Rec (%)	Elemento	Concentração média ^a	Valor certificado	Rec (%)
1646 (n = 9) (Estuarine sediment)				BHVO-2 (n = 10) (Basalt Hawaiian)			
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	48.3 \pm 4.80	48.9 \pm 1.60	99	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	104 \pm 3.35	103 \pm 6.00	101
Fe (%)	1.90 \pm 0.13	2.01 \pm 0.04	95	Fe (%)	7.14 \pm 0.78	8.63 \pm 0.14	83
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	227 \pm 13.4	234 \pm 2.80	97	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1120 \pm 39.4	1290 \pm 40	87
Ca (%)	0.56 \pm 0.06	0.52 \pm 0.02	108	Ca (%)	7.51 \pm 0.35	8.17 \pm 0.12	92
Al (%)	2.21 \pm 0.05	2.30 \pm 0.02	96	Al (%)	7.06 \pm 0.13	7.16 \pm 0.08	99
Ti (%)	0.44 \pm 0.02	0.45 \pm 0.02	98	Ti (%)	1.50 \pm 0.16	1.63 \pm 0.02	92
2709a (n = 7) (San Joaquin soil)				SLRS6 (n = 3) (National Research Council Canada)			
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	106 \pm 3.50	103 \pm 4.00	103	Al ($\mu\text{g L}^{-1}$)	32.4 \pm 0.93	33.9 \pm 2.20	96
Fe (%)	3.77 \pm 0.05	3.36 \pm 0.07	112	Ca ($\mu\text{g L}^{-1}$)	8846 \pm 118	8790 \pm 200	101
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	540 \pm 11.2	529 \pm 18.0	102	Fe ($\mu\text{g L}^{-1}$)	84.7 \pm 3.60	84.6 \pm 3.60	100
Ca (%)	2.04 \pm 0.10	1.91 \pm 0.09	107	Mn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2.11 \pm 0.20	2.12 \pm 0.10	100
Al (%)	8.13 \pm 0.25	7.37 \pm 0.16	110	P ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5.23 \pm 0.78	- ^b	-
Ti (%)	0.38 \pm 0.12	0.34 \pm 0.01	112	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1.81 \pm 0.00	1.76 \pm 0.12	103
BCR-701 (n = 8) (European Commission reference material)				ION-915 (n = 10) (Environment Canada)			
Zn _{F1}	195 \pm 3.00	205 \pm 6.00	95	HCO ₃ ⁻	38,20 \pm 2,88	43,2 \pm 2,82	88
Zn _{F2}	118 \pm 2.00	114 \pm 5.00	104	Ca ²⁺	13,3 \pm 1,36	13,7 \pm 0,90	97
Zn _{F3}	40.1 \pm 1.50	46.0 \pm 4.00	87	Na ⁺	1,44 \pm 0,28	1,39 \pm 0,13	103
Zn _{F4}	103 \pm 4.00	- ^b	-	K ⁺	0,48 \pm 0,20	0,50 \pm 0,06	95
$\Sigma(\text{F1}+\text{F2}+\text{F3}+\text{F4})$	456 \pm 5.59	- ^b	-	Cl ⁻	1,58 \pm 0,07	1,42 \pm 0,21	111
Zn _{total}	462 \pm 4.50	- ^b	-	SO ₄ ²⁻	3,80 \pm 0,18	3,42 \pm 0,43	112

a. Significância de 95%.

b. Não fornecido.

5.2.6 Análise isotópica do Zn

O Zn foi purificado por cromatografia de troca iônica utilizando 2 mL de resina AG-MP1 (Biorad[®]), de acordo com o protocolo de Araújo et al. (2017c) adaptado de Maréchal et al. (1999). Em resumo, o procedimento de cromatografia fez o uso de HCl 6M e HCl 2 M para a eluição da matriz da amostra e finaliza com a eluição do Zn purificado com HNO₃ 0.5 M para posterior redissolução em HNO₃ 0.05 M, conforme descrito na Tabela 5.5. A qualidade e recuperação do processo de purificação foram checadas por ICP-OES (\pm 10 %) e o branco de todo o procedimento foi menor que 1% da massa de Zn da amostra com menor conteúdo (2 μg).

Tabela 5.5 - Protocolo de purificação cromatográfica de Zn com resina de troca iônica.

Etapa de eluição	Volume	Eluente
Limpeza da resina	3 x 10 mL	HNO ₃ 0,5 M
	3 x 10 mL	H ₂ O MQ
Condicionamento da resina	2 x 6 mL	HCl 6 M
Adição de amostra	1 mL	HCl 6 M
Eluição da matriz	10 mL de 1 em 1 mL	HCl 6 M
	30 mL de 1 em 1 mL	HCl 2 M
	10 mL de 2 em 2 mL	HCl 1 M
Eluição do Zn	2 x 6 mL	HNO ₃ 0,5 M
Redissolução para leitura em MC-ICP-MS	4 mL	HNO ₃ 0,05 M

Fonte: Araújo et al. (2017).

A correção do erro de massa (*mass bias*) foi feita pela i) dopagem das amostras purificadas com Cu NIST-SRM 976 (Zn:Cu 1:1, m/m) e ii) utilizando a técnica de intercalagem de padrões e amostras, de forma sucessiva (*standard bracketing*), combinada com normalização externa e lei exponencial. As análises isotópicas das amostras purificadas com Zn foram realizadas usando o Neptune MC-ICP-MS (Thermo Finnigan, Alemanha) no Laboratório de Estudos Geodinâmicos e Ambientais da Universidade de Brasília. As amostras foram introduzidas no Neptune utilizando um sistema de introdução estabilizada (SIS: *cyclonic spray chamber*) acoplado com um nebulizador de baixo fluxo (50 µl min⁻¹). As massas dos isótopos ⁶²(Ni), ⁶³(Cu), ⁶⁴(Zn/Ni), ⁶⁵(Cu), ⁶⁶(Zn), ⁶⁷(Zn), and ⁶⁸(Zn) foram simultaneamente detectadas por copos de Faraday. Todos os resultados isotópicos de Zn são expressos como δ^{66/64}Zn_{JMC}, onde JMC representa o padrão de referência *Johnson Matthey Company* 3-0749-L.

$$\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}(\text{‰}) = \left(\frac{R(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{R(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC}}} - 1 \right) * 1000 \quad (\text{Equação 5.1})$$

O δ^{66/64}Zn_{JMC} dos padrões IRMM 3702 (+0,32 ± 0,02, 2 s, n = 6) e basalto BHVO-2 (+0,28 ± 0,01 ‰, 2 s, n = 5) foram medidos ao longo da sessão analítica, cujos valores foram indistintos (p > 0.05) dos valores recomendados por Moynier et al. (2017). A reprodutibilidade

externa média ($\pm 0.06 \text{ ‰ } 2s$) do método foi determinada a partir de replicatas do material de referência certificado Zn IRMM-3702 ($0,15 \pm 0,06 \text{ ‰}$).

5.2.7 *Estatística multivariada*

A análise estatística foi realizada utilizando o software Statistica versão 13.3, no qual a análise de componentes principais (PCA) foi aplicada para reduzir as informações do conjunto de dados e, portanto, auxiliar na interpretação geoquímica. A PCA foi realizada com rotação Varimax e retenção de componentes principais cujos autovalores foram maiores que a unidade. A normalidade das variáveis foi determinada pelo teste de Kolmogorov-Smirnov. O teste t de Student (T) para variáveis com distribuição normal e o teste de Mann-Whitney (U) para variáveis com distribuição não normal foram utilizados para comparações médias entre os locais e os resultados da literatura. A correlação de Pearson foi usada para testar a relação entre variáveis. Um nível de probabilidade (p) abaixo de 0,05 foi considerado estatisticamente significativo. Os valores foram expressos como a média \pm erro padrão.

Capítulo 6

Behavior of metallurgical zinc contamination in coastal environments: A survey of Zn from electroplating wastes and partitioning in sediments

Esse capítulo foi publicado no periódico Science of the Total Environment (IF 6.551):

Tonhá, M.S., Garnier, J., Araújo, D.F., Cunha, B.C.A., Machado, W., Dantas, E., Araújo, R., Kutter, V.T., Bonnet, M., Seyler, P., 2020. Behavior of metallurgical zinc contamination in coastal environments: A survey of Zn from electroplating wastes and partitioning in sediments. *Sci. Total Environ.* 743, 140610. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140610>

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

6.1. PREFÁCIO DO CAPÍTULO 6

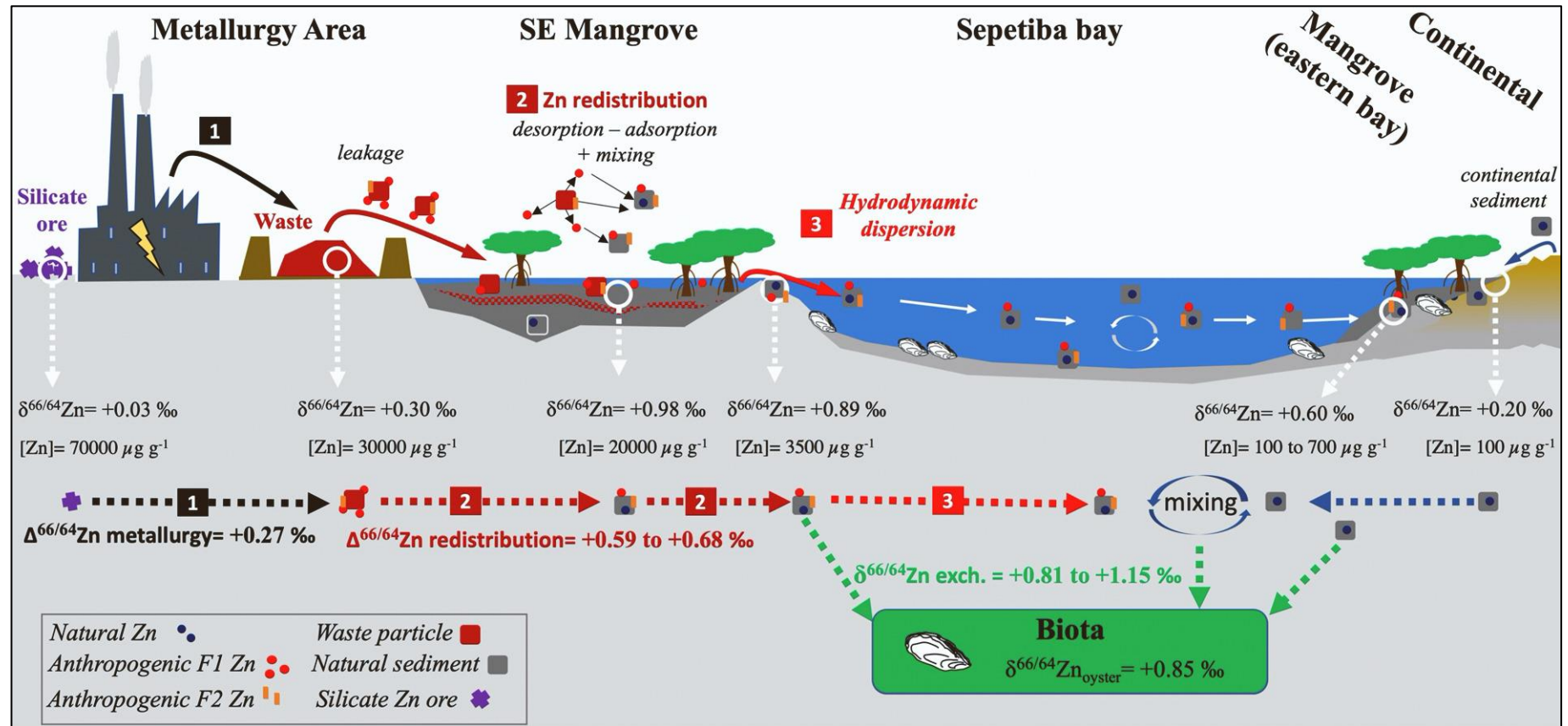
A contaminação de ambientes costeiros por resíduos metalúrgicos enriquecidos com Zn envolve múltiplos processos biogeoquímicos, essenciais para discernir sobre o ciclo do Zn com relação a sua especiação, fracionamento isotópico e risco associado à contaminação. No presente estudo foram acopladas as ferramentas isótopos de Zn com ferramentas geoquímicas tradicionais, como extrações sequenciais (BCR), para investigar o possível fracionamento isotópico do Zn e a reorganização das suas espécies em rejeitos metalúrgicos, sedimentos de manguezais e *tidalflats* da baía de Sepetiba (Rio de Janeiro, Brasil). Foram também investigadas a assinatura isotópica de Zn da fração lábil dos sedimentos para avaliar o *pool* biodisponível de Zn para a biota.

Com base nos resultados, foi observada uma alteração na partição do Zn e um significativo fracionamento isotópico do Zn durante um processo pós-deposicional que ocorreu nos sedimentos de manguezal fortemente impactados pelos rejeitos metalúrgicos. Os resultados sugerem que o Zn exportado da zona metalúrgica é o *pool* de Zn lábil associado às fases amorfas ou pouco cristalinas. Esse excesso de Zn solubilizado durante a extração F1 é isotopicamente mais pesado e tem sido exportado ao longo do tempo para a baía, principalmente na forma associada às partículas de sedimento. Na região de hot spot, os sedimentos de manguezal continuam atuando como fonte secundária de Zn para a Baía de Sepetiba nos últimos anos.

Os valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{NIMC}}$ encontrados em ostras por Araújo et al. (2017) e a assinatura da fração lábil do *endmember* metalúrgico (sedimentos e SPM) encontrados no presente estudo sugerem que a ferramenta isotópica utilizada pode rastrear o *pool* biodisponível para a biota.

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

6.2. GRAPHICAL ABSTRACT



CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

Science of the Total Environment 743 (2020) 140610



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Behavior of metallurgical zinc contamination in coastal environments: A survey of Zn from electroplating wastes and partitioning in sediments



Myller S. Tonhá^a, Jeremie Garnier^{a,b,*}, Daniel F. Araújo^c, Bruno C.A. Cunha^d, Wilson Machado^e, Elton Dantas^a, Rafael Araújo^a, Vinicius T. Kutter^f, Marie-Paule Bonnet^b, Patrick Seyler^{b,g}

^a Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Campus Darcy Ribeiro, L2, Asa Norte, Brasília, Distrito Federal, Brazil

^b Laboratoire Mixte International "Observatoire des Changements Environnementaux" (LMI OCE), Institut de Recherche pour le Développement/University of Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília, Brazil

^c Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Métalliques, Ifremer, Centre Atlantique, F44311 Nantes Cedex 3, France

^d Institute of Geosciences, University of São Paulo, rua do Lago, 562, São Paulo 05508-080, Brazil

^e Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, Campus do Valonguinho, Niterói, Rio de Janeiro, Brazil

^f Programa de Pós Graduação em Geociências (Geoquímica), Universidade Federal Fluminense, Outeiro São João Batista s/n - Centro, Niterói, RJ 24020-141, Brazil

^g Unité Mixte de Recherche 5569 Hydrosociences Montpellier, Institut de Recherche pour le développement, Université de Montpellier, Montpellier, France

6.3. HIGHLIGHTS

- Anthropogenic Zn biogeochemistry in aquatic systems is complex;
- Zn redistribution from electroplating wastes in mangrove sediment was investigated;
- Geochemical processes in the mangrove promoted Zn isotope redistribution;
- Isotope data allowed tracing transfer of anthropogenic Zn from waste to biota;
- Most of anthropogenic Zn occurs in sediment as exchangeable/carbonates.

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN
COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES
AND PARTITIONING IN SEDIMENT

6.4. ABSTRACT

The contamination of coastal environments by metallurgical wastes involves multiple biogeochemical processes; accordingly, understanding metal behavior and risk evaluation of contaminated areas, such as Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, Brazil), remains challenging. This study coupled Zn isotopic analyses with sequential extractions (BCR) to investigate the mechanisms of Zn transfer between legacy electroplating waste and the main environments in Sepetiba Bay. This metallurgical waste showed a light bulk isotopic signature ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{bulkJMC}} = +0.30 \pm 0.01\text{‰}$, 2 s, $n = 3$) that was not distinct from the lithogenic geochemical baseline, but was different from signature of mangrove sediment considered as anthropogenic end member ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.86 \pm 0.15\text{‰}$) in a previous isotopic study in this area. Zn isotopic compositions of sediment samples (ranging from +0.20 to +0.98‰) throughout the bay fit a mixing model involving multiple sources, consistent with previous studies. In the metallurgic zone, the exchangeable/carbonate fraction (ZnF1) exhibited high Zn concentrations ($\text{ZnF1} = 9840 \mu\text{g g}^{-1}$) and a heavy isotopic composition ($\delta^{66/64}\text{ZnF1}_{\text{JMC}} = +1.10 \pm 0.01\text{‰}$). This finding showed that, in some cases, the bulk isotopic signature of waste is not the most relevant criterion for evaluating trace metal dispersion in the environment. Indeed, based on the BCR, it was observed that part of the anthropogenic metallurgical Zn was redistributed from the exchangeable/carbonate fraction in the waste to the surrounding mangrove sediment. Then, this contaminated sediment with heavy $\delta^{66/64}\text{Zn}$ values was exported to other coastal environments. In Sepetiba Bay, contaminated sediments revealed a large concentration of ZnF1 fraction (up to $400 \mu\text{g g}^{-1}$) with a heavy Zn isotopic signature. This signature also matched the Zn isotopic signature of oysters in Sepetiba Bay reported by other studies; hence, measurement of the isotopic exchangeable/carbonate fraction has important implications for tracing the transfer of anthropogenic Zn to biota.

Keywords: Zinc isotopes, Sequential extraction, Zinc speciation, Bioavailability, Metallurgical wastes, Coastal environment.

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

6.5. INTRODUCTION

The surface biogeochemical cycling of zinc (Zn) globally has been altered by anthropogenic activities. Zn is used in many industrial sectors, such as metal production and galvanization, food preservation, agrifood and biological engineering, pharmaceuticals, electronics, and many other anthropogenic processes (U.S. Geological Survey, 2020). Today, it is estimated that more than half of the existing Zn fluxes on the Earth are cycled in the anthroposphere, with mining and metallurgical activities accounting for most of the anthropogenic fluxes (Sen and Peucker-Ehrenbrink, 2012). These activities have not only led to intensive exploration for Zn ores, but also the leaching and dispersion of metals from the substantial production of reactive Zn-enriched waste.

Zn contamination dynamics in coastal systems is complex due to the different biogeochemical processes occurring in the sediment-marine water-biota interface. At this interface, Zn, like many other contaminants, is distributed between the dissolved and solid phases depending on the physicochemical and geochemical conditions of the aqueous medium (such as the pH, Eh, temperature, ionic strength, suspended particulate matter (SPM), organic matter concentration, and early diagenetic processes), where complexation, redox, adsorption, ion exchange, precipitation, coprecipitation, and redissolution reactions occur, with or without biological mediation (Albarède, 2004; Mason, 2013). The balance of biogeochemical reactions determines the speciation, mobility, and bioavailability of the metals at this interface, determining whether sediments will act as sources or sinks of this element.

Many studies have used the Zn stable isotopic ratios to provide complementary insights to trace Zn contamination dynamics in complex aquatic systems (Moynier et al., 2017 and references therein). During some biogeochemical reactions, stable isotope fractionation can occur, leading to a shift in the isotopic ratio between the reactants and products of the reaction. The Zn isotopic signature of a sample relates to the ratio of two Zn isotopes, here reported as $\delta^{66/64}\text{Zn}$. A comprehensive review published by Wiederhold (2015) provides a clear introduction into the relevant fundamental concepts and theoretical application of metal stable isotope geochemistry. Zinc isotopes are fractionated in low-temperature biogeochemical processes, such as sorption, desorption, precipitation, and (Guinoiseau et al., 2016; Pokrovsky et al., 2005; Cloquet et al., 2006). In ore refining industries, Zn isotopes are also fractionated, yielding byproducts isotopically different from the lithogenic background (Sivry et al., 2008;

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

Yin et al., 2015). Thus, Zn isotopic signature differences provide a way to discern the sources, pathways, and sinks of pollutants (natural and anthropogenic), as well as transfer mechanisms between abiotic and biotic compartments (Araújo et al., 2017a, 2017b; Araújo et al., 2018; Petit et al., 2013).

The Zn industry employs two categories of processing techniques: hydrometallurgical and pyrometallurgical methods. The former applies leaching at low-temperatures to nonsulfide ores (willemite and hemimorphite), while the latter is used to process zinc sulfide ores at high-temperatures. The effect of temperature on zinc isotopic fractionation during smelting processes has been well characterized (Kavner et al., 2008; Shiel et al., 2010; Sivry et al., 2008). High-temperature refining can lead to isotopic fractionation, preferentially enriching exhaust emission in the light Zn isotopes ($\delta^{66/64}\text{Zn}$: -0.66‰) (Mattielli et al., 2009) and slag enriched in the heavy isotopes ($\delta^{66/64}\text{Zn}$: +1.49‰) (Sivry et al., 2008) when compared to original Zn ore (e.g., sphalerite shows $\delta^{66/64}\text{Zn}$ ranging from -0.1 to +0.4‰). Some studies have found that this Zn fractionation induced by smelting activity follows a Rayleigh kinetic fractionation model (e.g., Wiederhold (2015) and Yin et al. (2015)). In the case of hydrometallurgical methods, to our knowledge, no studies have been dedicated to investigating the Zn isotopic systematics in the byproducts and wastes produced by acid leaching systems.

Sepetiba Bay in Rio de Janeiro State is an emblematic coastal system heavily impacted by electroplating activity that operated between the 1960s and 1990s (Molisani et al., 2004). A previous study pointed out that the absence of adequate management of hydrometallurgical byproducts led to one of the most severe contaminations of Zn in the world, along with appreciable amounts of Cd and Pb (Barcellos et al., 1991). The electroplating waste stored in an open-air dam contaminated the neighboring ecosystems, where high metal concentrations persist even 20 years after the end of metallurgical activities and >8 years after the encapsulation of the waste.

Previous studies have demonstrated that Zn isotopes can be used as tracers of anthropogenic sources in the coastal environments of Sepetiba Bay (Araújo et al., 2017a, 2017b; Araújo et al., 2018). Zinc isotopic systematics can be explained by a mixing process involving three main end members that are isotopically significantly different: i) terrestrial background ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.28 \pm 0.12\text{‰}$); ii) clastic sedimentary material coming from the Atlantic Ocean ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.45 \pm 0.03\text{‰}$); and iii) a major anthropogenic source associated with electroplating waste released into the bay ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.86 \pm 0.15\text{‰}$). These studies have shown that Zn isotopes behave conservatively in the mixing processes of sediment particles

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

throughout a coastal system, i.e., transport, deposition, and postdepositional processes. Furthermore, the authors found that the Zn isotopic systematics in bivalve tissue (Araújo et al., 2017a) and mangrove tree leaves (Araújo et al., 2018) were useful for tracing sources or biogeochemical processes. However, many questions remain regarding Zn speciation in waste materials and into the sediment of the adjacent mangrove, i.e., the Saco do Engenho area. Furthermore, no attempts have been made to study the transport and redistribution of anthropogenic Zn in the different environments of Sepetiba Bay and processes resulting in potential change of speciation, lability, and (bio)availability.

Improved interpretation of Zn isotopic datasets can be obtained by coupling them with complementary tools (sequential extractions, EXAFS analyses, nutrient, and elemental geochemical data) (Jamieson-Hanes et al., 2017; Juillot et al., 2011; Wiederhold, 2015b). Among them, sequential extractions are interesting because they can be used to infer metal mobility and risks in mining and metallurgy wastes (Queiroz et al., 2018). Using chemical reagents that mimic environmental changes, sequential extractions indicate metal associations operationally defined with different chemical fractions, such as silicates, carbonates, oxides, hydroxides, and sulfides. For Zn, despite some limitations associated with its requirements for specific chemical reagents, chemical extractions have been usefully coupled with Zn isotopic analyses to track metal sources (Thapalia et al., 2010), elucidate post sedimentation processes (Bigalke et al., 2013), infer routes of bioaccumulation (Aucour et al., 2017), and investigate whether ancient mining-contaminated sediment continues to release metals to neighboring ecosystems (Resongles et al., 2014a).

This study seeks to contribute to the debate surrounding how the Zn speciation and its isotopic signature could be altered during the leakage of the hydrometallurgical wastes into the adjacent mangrove and the hydrodynamic dispersion of the sediments along the Sepetiba Bay. Therefore, we investigated the Zn redistribution from wastes to sediments and attempted to determine the biogeochemical processes affecting the fate of anthropogenic Zn in the Sepetiba Bay in general. In addition, to address the possible mobility of Zn and then discuss the Zn availability in Sepetiba Bay, this study investigated the Zn isotopic composition of the exchangeable/carbonate fraction (F1), usually considered as potentially bioavailable, of select sediments. The results obtained were then compared to results obtained in a previous study of sediments and oysters of Sepetiba Bay.

6.6. MATERIALS AND METHODS

6.6.1. *Study area*

Sepetiba Bay is a semienclosed estuary with an area of approximately 519 km² located on the southern coast of the State of Rio de Janeiro (southeastern Brazil, Fig. 1). The drainage basin of this bay partially covers 14 municipalities in the State. This bay plays a strategic role in the geo-economic center of Brazil, hosting a large population in the metropolitan region of the city of Rio de Janeiro (estimated to contain 1.4 million inhabitants), an extensive industrial park (metallurgy, rubbery, and food, among others) including the largest steel industry complex in Latin America, and important harbor activity with three ports in operation.

The distribution of particulate materials in the bay is governed by fluvial, marine, and biogenic sources (Barcellos et al., 1997). The Guandu, Guarda, and Guandu-Mirim Rivers account for >94% of the total freshwater flow, which reaches the bay through artificial channels that cross an extensive industrial park (Lacerda and Molisani, 2006; Molisani et al., 2006a). The eastern part of the bay is an independent hydrodynamic unit with very low currents and a long residence time that leads to the sedimentation of fluvial fine clay particles.

In the 1960s, an electroplating plant started to operate close to the northeastern shore of Sepetiba Bay (Fig. 6.1). The zinc purification process used silicate ores (calamine: $Zn_2SiO_3(OH)_2$ and willemite: Zn_2SiO_4) acquired from Vazante (Minas Gerais, Brazil) (Monteiro et al., 2007). This process employed the hydrometallurgy technique that consisted of the reaction of Zn ore with an attack solution (H_2SO_4 , $FeSO_4$, and MnO) at mild temperatures (<70 °C). Subsequently, Ca carbide was added to the wastes to raise the pH level to approximately 5, which were stored in a pond on the company site (Delmonte, 2010). Until 1984, the waste produced during the ore refining processes was stored under open-air conditions and thus was subject to leaching during rainfall. Then, a dam was constructed, but several collapses were recorded (mainly events in 1996, 2003, and 2006). During both periods, waste particles reached the surrounding Saco do Engenho (SE) mangroves. Despite the end of zinc refining operations in 1997 and the encapsulation of waste in 2012, studies have shown that metal-enriched sediment particles from the SE mangrove continue to be remobilized throughout the bay during tidal cycles even 20 years later (Araújo et al., 2017b). A previous study estimated that 3600 t/y of Zn and 24 t/y of Cd were introduced into the bay (Barcellos et al., 1997).

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

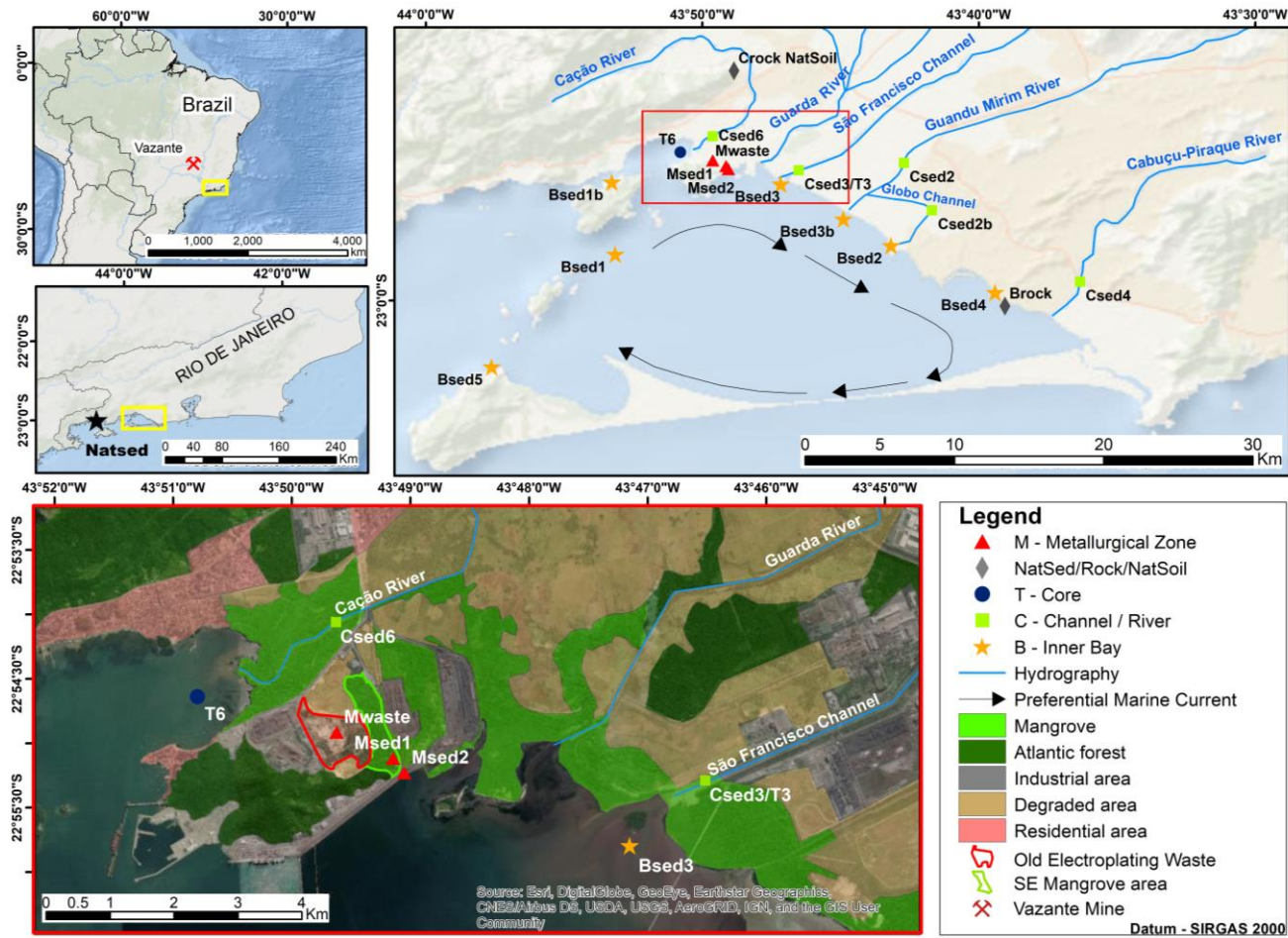


Figura 6.1. The map and sampling sites of the location of the Sepetiba Bay (Brazil). The Sepetiba Bay maps show the main rivers, channels, the old electroplating site, and the main direction of marine currents. The old metallurgic zone refers to Saco do Engenho legacy metallurgical area (Mwaste)

**CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF
ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT**

and its surrounding mangrove, called the SE Mangrove (Msed1 and Msed2, with the channel between). The Vazante mine and the Natsed (sampled in the pristine bay of Angra dos Reis) are located in left squares.

Tabela 6.1. Samples name and localization including geographic environment and type of material used for chemical, Zn speciation (BCR extraction) and isotopic analysis: S = surficial sediment; C = core sediment; SO = soil; R = rock; W = surficial water; SPM = suspended particulate matter.

Sample location	Sample ID	Sample type*	Environment	Coordinates
Old electroplating wastes	Mwaste	waste	–	–22.91499, –43.82720
Metallurgic zone	Msed1	S, W, SPM	Subtidal	–22.91896, –43.81898
	Msed2	S, W, SPM	Subtidal	–22.92073, –43.81749
Cação River	Csed6	S, W, SPM	Stream sediment	–22.89703, –43.81660
São Francisco River mouth	Csed3/T3	S, C, W, SPM	Subtidal	–22.92447, –43.78152
Itá Channel	Csed2	S, W, SPM	Stream sediment	–22.90964, –43.69542
Cação Vermelho River	Csed2b	S, W, SPM	Stream sediment	–22.94772, –43.69633
Valão (Piraquê-Cabuçu River)	Csed4	S, W, SPM	Stream sediment	–22.99352, –43.60678
Upstream of Cação River	NatSoil/Crock	SO, R	–	–22.85973, –43.81172
Nearby ship channel	Bsed1	S, W, SPM	Subtidal	–22.97246, –43.88826
Itacuruçá Island	Bsed1b	S, W	Subtidal	–22.93048, –43.88666
Coroa grande	T6	C	Subtidal	–22.91133, –43.84581
São Francisco River mouth	Bsed3	S, W, SPM	Subtidal	–22.93241, –43.79356
Itá channel mouth	Bsed3b	S, W, SPM	Subtidal	–22.95196, –43.74725
Cação Vermelho mouth	Bsed2	S, W, SPM	Subtidal	–22.96864, –43.72208
Enseada das Garças	Bsed4	S, C, W, SPM	Mangrove	–22.99485, –43.65727
Barra de Guaratiba	Brock	R	–	–23.00259, –43.65306
Southwestern bay	Bsed5	S, W, SPM	Subtidal	–23.03917, –43.95899

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

6.6.2. Sampling and sample preparation

The design of a field sampling strategy for investigating spatial variability in trace metal concentrations, partitioning, and isotopic signatures was chosen on the basis of previous studies that highlighted the most anthropized areas of the bay (Cunha et al., 2009; Araújo et al., 2017b). The field sampling strategy also considered the knowledge of clockwise water circulation in the bay that creates favorable depositional conditions in the eastern part of the bay and the potential Zn contribution of rivers and sewage canals (Fig. 6.1).

Sampling was performed in distinct environments (fluvial, estuarine, mangrove, and intertidal and subtidal systems) in 2016 and 2017, including 14 surficial sediments (with labels Bsed and Csed for bay and channel, respectively), 2 sediment cores (T), 1 soil sample, 2 rock samples, 13 surface water samples and 13 SPM samples (Table 6.1 and Fig. 6.1). A representative sample of the old electroplating waste was collected directly from metallurgic tailing piles (Mwaste) before encapsulation. The surficial sediment samples were collected at a 0–3 cm depth using a Van Veen grab sampler and preserved in a refrigerator at 4 °C until preparation in the laboratory. The surface soil sample was collected with a plastic tool, air-dried, homogenized, and passed through a 2-mm sieve.

Then, surficial sediments were air-dried, crushed, homogenized, and sieved into the $63\ \mu\text{m}$ fraction. This fine grain size fraction was used for all procedures (elemental, mineralogical, isotopic, and sequential extraction). The metallurgic wastes were sieved into 20, 38, and $45\ \mu\text{m}$ fractions to analyze for Zn concentrations. Two sediment cores previously collected by Araújo et al. (2017b) (core T3) and Matos et al. (2016) (core T6) were also analyzed. Sequential extractions were performed for both, and the Zn isotopic composition was analyzed only for the T6 core. All solid samples were crushed and pulverized in an agate mill.

Surficial water was collected at an ~1 m depth with a Van Dorn bottle and stored in 1 L precleaned low-density polyethylene (LDPE) bottles. In the laboratory, a precise volume of water sample was filtered using previously cleaned and weighed Millipore® mixed cellulose ester membrane filters (47 mm, $0.20\ \mu\text{m}$). The membranes were dried at 40 °C and weighed to calculate the mass of SPM. The filtered samples were acidified to a $\text{pH} < 2$ with double-distilled HNO_3 (Merck, Germany) and stored at 4 °C until analysis.

6.6.3. Analytical procedures

6.6.3.1. Mineralogical and total organic carbon analysis

The mineralogical composition of powdered solid samples (surficial and core sediments, soil, rocks and SPM) was determined by X-ray diffraction (XRD; Rigaku[®], Ultima IV diffractometer) using Ni-filtered Cu-K α radiation and a graphite monochromator. The XRD patterns were recorded from 2θ values of 2° to 80° with a scanning speed of 2° min^{-1} . Total organic carbon (TOC) and total inorganic carbon (TIC) of sediments and soil were analyzed by using a TOC-LCPN analyzer (Shimadzu Corp., SSM-5000, Japan).

6.6.3.2. Total digestion of solid samples

Metal concentrations were determined in sediments, soil, rocks, and SPM after the total digestion procedure. Approximately 100 mg of dry material was digested in a Savillex[®] PFA reactor in 4 steps of 24 h at 130°C and evaporated to dryness between each step: (1) a 5:2 mL HF (40%, v/v)-HNO₃ (65%, v/v) mixture; (2) a 3:1 mL HCl (6 M, v/v)-HNO₃ (65%, v/v) mixture; and (3) a 2:1 mL HNO₃-H₂O₂ (35%, v/v) mixture. Then, the solution was dried, the remaining material was redissolved in 10 mL of HCl (2 M, v/v), and the solution was centrifuged to remove possible residues.

All procedures, including the digestion and evaporation steps, were carried out in a 1000 class clean room. Digestion was performed using double-distilled ultrapure acids (Merck, Germany) at sub-boiling temperatures in Teflon stills. Dilution was performed using high-purity water (N18.2 M Ω) produced by a Milli-Q (Nanop System[®]). The solutions and samples were stored in Teflon (FPA) or LDPE plastic bottles that had been cleaned with 6 N HCl, 2 N HNO₃, and Milli-Q water, each of which was allowed to rest in the bottles for 2 days at 60°C .

6.6.3.3. Sequential extractions

The BCR (“Bureau Communautaire de Référence”) sequential extraction protocol was performed using a procedure modified by Rauret et al. (1999). All reagents used in the BCR extraction were purchased from Sigma Aldrich (Canada). The sequential extraction schemes

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

employed a series of solutions intended to target metals present in operationally defined solid phases: acid-soluble (F1), reducible (F2), oxidizable (F3), and residual (F4). The Zn extracted during extraction F1 was denominated originally as the acid-soluble fraction (Rauret et al., 1999) and was operationally defined as the exchangeable and carbonate fraction of sediment particles (Larner et al., 2008). This step involves the addition of 0.11 M acetic acid (HAc) to 1 g of dry sediment for 16 h. The F2 fraction represents the Zn associated with Fe-Mn oxyhydroxides and was extracted with a 0.5 M hydroxylamine hydrochloride solution with a $\text{pH} < 2$ for 16 h. The oxidizable fraction (F3) is mainly composed of Zn associated with reactive sulfides, authigenic pyrites, and organic matter (humic and fulvic acids etc.) (Huerta-Diaz and Morse, 1992; Machado et al., 2008), and was extracted with pure H_2O_2 and a 1 M ammonium acetate solution. Finally, the residual fraction (F4) consists of Zn associated with refractory material coming from the parental rock, including minerals of fluvial, biogenic or authigenic origins, and was extracted using the same total metal digestion procedure described in Section 6.6.3.2.

The internal control of the sequential extraction method, calculated as $F\% = 100 \times (F1 + F2 + F3 + F4) / (\text{total digestion})$, reached values $>10\%$ for unknown samples, reference materials (BCR 701) and in-home reference material (Csed6). All extractions were performed in three independent replicates, and analytical blanks were made according to the recommendation of Rauret et al. (1999). The Zn concentrations for the vessel blanks, reagent blank, and procedural blanks were all lower than the limit of detection (LD) of the analysis ($\text{LD} = 0.015 \mu\text{g L}^{-1}$).

6.6.3.4. Metal concentration analysis and quality data control

Metal concentrations in all solutions derived from the different extraction steps (acid-soluble, reducible, oxidizable, and residual fractions), total digestion (sediments, SPM, soil, and rocks) and surficial waters were determined using ICP-OES (5100, Agilent, USA) and ICP-MS (Q-Thermo Scientific). The quality of analytical procedures was checked using certified reference materials for metals: NIST (San Joaquin Soil SRM 2709a and Estuarine sediment 1646a) and USGS (basalt Hawaiian BHVO-2) for total concentration digestion; BCR-701® (Freshwater Lake Sediment) for BCR extraction; and NRCC (River Water Certified Reference Material for Trace Metals and other Constituents SLRS-6) for surficial water (Table S6.1, Supplementary material). The relative differences between the measured metal concentrations

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

and the certified data were b10% using the same instrument that reflects the complete digestion of the reference materials and demonstrates the accuracy of the obtained concentration data (Tables 6.2, 6.3, and Supplementary material, Table S6.1). Furthermore, the metal concentrations in all samples were at least 3 times above the mentioned limit of detection. The LD for Zn was calculated based on the signal-to-noise approach of at least five blank determinations, resulting in $0.015 \mu\text{g L}^{-1}$ for the ICP-MS analyses of water samples and $0.07 \mu\text{g g}^{-1}$ for the analyses of solid samples.

6.6.3.5. Zinc isotopic analyses

The analysis of Zn isotopic ratios was carried out on all solid samples, SPM, and a selection of 6 samples of exchangeable/carbonate extracts from the acid acetic extraction (ZnF1 extracts). To analyze the Zn signature of the exchangeable/carbonate (ZnF1) fraction and its distribution along the bay, the isotopic composition of the F1 extract was measured on a selection of 6 sediments (Mwaste, Msed1, Csed4, Bsed2, Bsed4, and Bsed5). These 6 sediments were chosen based on their location, geochemical characteristics, and degree of Zn contamination of sediments, as described in Sections 3.1 and 4.1.

Zinc was purified by ion-exchange chromatography using 2.0 mL of resin Biorad AG-MP1 according to the adapted protocol of Maréchal et al. (1999). The quantitative recovery of the purification process ($\pm 10\%$) was checked by ICP-OES, and the procedural blanks (1 ng) for the purification were b1% of the Zn mass content of the samples (2 μg). The instrumental mass bias was corrected by doping the purified samples with Cu NIST-SRM 976 (Zn:Cu 1:1, m/m) and using the sample standard bracketing technique combined with external normalization and exponential law. Purified samples were redissolved in 2% (v/v) HNO_3 , and the isotopic analyses were performed using a MC-ICP-MS (Neptune, Thermo Scientific, Germany) at the geochronology laboratory at the University of Brasília (Brasília, Brazil), introduced with a stable introduction system (SIS: cyclonic spray chamber) coupled with a low flow PFA nebulizer ($50 \mu\text{l min}^{-1}$). The masses ^{62}Ni , ^{63}Cu , $^{64}\text{Zn/Ni}$, ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{67}Zn and ^{68}Zn were simultaneously detected using Faraday cups (for more details see Araújo et al., 2017c). All Zn isotopic results are expressed as $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ reported to JMC-Lyon (Johnson Matthey Company, lot 3-0749-L) as follows:

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN
COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES
AND PARTITIONING IN SEDIMENT

$$\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}(\text{‰}) = \left(\frac{R(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{R(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC}}} - 1 \right) * 1000 \quad \text{equação 6.1}$$

For analytical quality control of the chromatography purification and analytical session, replicates of digested reference materials IRMM3702 ($\delta^{66/64}\text{Zn}^{\text{JMC}} = +0.32 \pm 0.02$, 2 s, n = 6) and BHVO-2 basalt ($\delta^{66/64}\text{Zn}^{\text{JMC}} = +0.28 \pm 0.01\text{‰}$, 2 s, n = 5) were employed, whose signatures are close to $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ reported by (Moynier et al., 2017b). Full replicates (including subsampling, digestion, chromatographic separation, mass spectrometry) for bulk samples and three 0.11 M acetic acid extracts (Mwaste, Msed1, and Bsed4) fell within the overall analytical reproducibility obtained on reference materials. The average external reproducibility (2 s) of the method was $\pm 0.06\text{‰}$, determined from replicates of reference materials. These results were in agreement with those of a previous study dealing with $\delta^{66/64}\text{Zn}^{\text{JMC}}$ analyses on bulk and DTPA or CaCl_2 extractions in soil (Aucour et al., 2015). Uncertainty bars reported in the figures correspond to the external precision. These values are undistinguishable from previous measurements conducted for over five years according to the same analytical sequences and performed in various laboratories (Araújo et al., 2017a; Araújo et al., 2017b; Araújo et al., 2018; Souto-Oliveira et al., 2019; Araújo et al., 2019).

6.6.4. *Pollution level and risk assessments*

Zinc concentration was normalized to a conservative element (Ti) to minimize the grain size distribution effect and natural dilution effect by silica. Ti was selected to calculate the enrichment factor (EF) of Zn (EF_{Zn}) in sediments due to its low mobility and conservative characteristic (Ross A. Sutherland, 2000). An EF above 1.5 indicates that a large proportion of the Zn is derived from anthropogenic sources (Ross A. Sutherland, 2000). Equation (6.2) was applied to calculate the EF of sampling sites as follows:

$$\text{EF}_{\text{Zn}} = (\text{Zn}/\text{Ti})_{\text{sample}} / (\text{Zn}/\text{Ti})_{\text{ref}} \quad \text{(equação 6.2)}$$

6.6.5. *Data analysis and descriptive statistics*

A statistical approach with the Kolmogorov-Smirnov normality test (K-S), factorial analysis (FA), correlation factors (R^2) obtained with the Spearman method, and ANOVA one-way analysis were performed to interpret the dataset of samples using the Statistica software package (TIBCO, version 13.3). A correlation matrix with varimax rotation was used to calculate the factor loads and the sample factor scores.

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

Tabela 6.2. Zn concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) in the different fractions of the sequential extraction BCR (F1, F2, F3, and F4), enrichment factor (EF), and isotopic compositions ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$) averages of Zn in the metallurgical waste, bulk surficial samples (sediments, waters, and soil), suspended particulate material (SPM), rock, and exchangeable/carbonates fraction (ZnF1) from Sepetiba Bay.

Site name	Sequential extraction						Bulk sediment			SPM			Exchangeable/carbonates		Dissolved
	BCR Zn ^a ($\mu\text{g g}^{-1}$)						EFZn ^{a,c}	$\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$	$\pm 2\text{ s}$	Zn _{SPM}	$\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$	$\pm 2\text{ s}$	$\delta^{66/64}\text{ZnF1}_{\text{JMC}}$	$\pm 2\text{ s}$	Zn _{diss}
	Zn _{F1}	Zn _{F2}	Zn _{F3}	Zn _{F4}	Zn _{total}	rec% ^b	sediment (‰) ^a	(‰) ^a	($\mu\text{g g}^{-1}$) ^a	SPM (‰) ^a	(‰) ^a	(‰) ^a	(‰) ^a	($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a	
Old metallurgic zone ^e															
Mwaste	9841	13709	6074	2872	33000	98	1345	0.30	0.01	-	-	-	0.81	0.01	-
Msed1	9206	6604	3844	447	20052	100	327	0.98	0.04	9373	0.66	0.03	1.10	0.03	780
Msed2	1268	1510	382	134	3449	96	70.3	0.89	0.02	6664	0.70	0.07	-	-	365
Fluvial/river/channel ^e															
Csed6	9	11	10	75	106	100	1.4	0.20	0.02	78	0.28	0.01	-	-	3
Csed3	101	30	23	50	198	104	3.2	0.43	0.04	275	0.60	0.02	-	-	<LD
Csed2	402	148	31	43	632	99	8.6	0.59	0.03	571	0.34	0.02	-	-	2
Csed2b	394	227	42	45	692	102	11.3	0.45	0.02	542	0.34	0.02	-	-	1
Csed4	312	185	43	47	604	97	8.2	0.61	0.04	753	0.32	0.04	0.87	0.03	4
Inner bay ^e															
Bsed1	124	121	34	59	297	114	4.8	0.61	0.01	230	0.58	0.01	-	-	0.7
Bsed1b	141	99	41	43	292	111	4.0	0.58	0.02	d	-	-	-	-	1.7
Bsed3	132	94	28	45	326	92	3.3	0.53	0.01	275	0.60	0.03	-	-	<LD
Bsed3b	157	74	34	46	299	104	4.9	0.51	0.02	377	0.60	0.07	-	-	1
Bsed2	402	141	33	51	597	105	9.7	0.63	0.01	390	0.55	0.01	0.95	0.04	1
Bsed4	195	223	54	68	508	106	8.3	0.60	0.02	440	0.69	0.01	1.09	0.01	2.3
Bsed5	18	81	20	42	148	109	2.4	0.51	0.03	149	0.59	0.01	1.15	0.02	<LD
Soil ^e															
Nat _{soil}	1	69	12	60	137	104	1.9	0.32	0.02	-	-	-	-	-	-
Rock ^e															
Crock					76			0.30	0.01	-	-	-	-	-	-
Brock					40			0.25	0.03	-	-	-	-	-	-

a Results are given as the mean of full procedural replicates: sequential extraction (n = 3), enrichment factor (EF) (n = 2), Zn isotopic ratios (n = 2 or 3). b Recuperation (rec%) of the sequential extraction procedure = $100 \times (F1 + F2 + F3 + F4) / (Zn_{total})$. c EF values were calculated based on Zn of background site (Angra dos Reis) with $61 \mu\text{g g}^{-1}$ of Zn. d Mass of Bsed1b was enough sufficient to measure SPM. e Sample ID as described in Section 2.2 and Table 6.1.

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

Tabela 6.3. Zn concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) in the different fraction of the BCR (F1, F2, F3 and F4), enrichment factor (EF Zn), Zn isotopic composition ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$) of sediments as the function of the depth of the core T3 and T6 retrieved in the Sepetiba Bay (see location of Fig. 6.1).

Site name	BCR Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) ^a						EFZn ^{a,c}	$\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ sediment (‰) ^a	$\pm 2 s$
	Zn _{F1}	Zn _{F2}	Zn _{F3}	Zn _{F4}	Zn _{total}	rec (%) ^b			
T3 0-5	67	42	42	40	181	105	1.0 ^a	0.46 ^a	0.01
T3 5-10	72	47	48	31	189	104	1.2 ^a	0.58 ^a	0.02
T3 10-15	133	74	35	48	278	104	1.1 ^a	0.64 ^a	0.01
T3 15-20	227	102	29	61	381	110	2.8 ^a	0.75 ^a	0.03
T3 20-25	234	95	42	51	397	106	3.6 ^a	0.72 ^a	0.04
T3 25-30	47	33	17	36	122	109	1.1 ^a	0.45 ^a	0.02
T3 30-35	62	27	14	55	146	109	1.7 ^a	0.46 ^a	0.01
T3 35-40	79	33	15	47	155	112	1.8 ^a	0.41 ^a	0.02
T3 40-45	102	32	12	57	207	98	2.4 ^a	0.40 ^a	0.03
T3 45-50	32	22	9	49	111	101	0.8 ^a	0.33 ^a	0.02
T3 50-55	15	22	11	55	105	98	1.1 ^a	0.30 ^a	0.01
T6 0-1	295	122	41	88	558	98	6.5	0.66	0.01
T6 1-2	204	97	34	73	383	106	5.2	0.67	0.03
T6 2-3	207	99	33	79	416	101	4.8	0.62	0.03
T6 3-4	254	113	34	71	485	97	6.6	0.62	0.02
T6 4-5	251	116	35	74	523	91	6.1	0.65	0.02
T6 5-6	267	141	41	80	541	98	6.3	0.69	0.02
T6 7-8	255	149	43	82	555	95	6.5	0.58	0.02
T6 9-10	285	143	40	81	529	104	7.2	0.61	0.03
T6 11-12	282	125	36	72	539	96	6.3	0.62	0.03
T6 13-14	262	96	33	75	481	97	5.6	0.63	0.03
T6 15-16	281	149	40	73	584	93	6.8	0.62	0.01
T6 17-18	228	123	32	61	468	95	6.4	0.72	0.02
T6 19-20	222	108	28	56	396	105	6.5	0.66	0.02
T6 21-22	132	67	18	33	259	97	7.0	0.69	0.02
T6 23-24	205	123	31	55	440	94	7.2	0.72	0.01
T6 25-26	243	173	39	67	517	101	8.4	0.75	0.02
T6 27-28	210	139	36	64	448	100	6.1	0.68	0.03
T6 29-30	44	60	23	50	195	91	2.3	0.52	0.02
T6 33-34	17	35	17	64	144	92	1.7	0.36	0.01

a Results are given as the mean of full procedural replicates: sequential extraction (n = 3), enrichment factor (EF) (n = 2), Zn isotopic ratios (n = 2). B Recuperation (rec%) of the sequential extraction procedure = $100 \times (F1 + F2 + F3 + F4) / (Zn_{total})$. c EF values of T6 core were calculated based on Zn of background site (Angra dos Reis) with $61 \mu\text{g g}^{-1}$ of Zn. d EF values and $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}(\text{‰})$ of T3 core was obtained from Araújo et al. (2017a).

6.7. RESULTS

6.7.1. *Mineralogy, major elements, and geochemical zones*

XRD patterns revealed that the solid samples were mainly composed of quartz, followed by varying amounts of feldspar (plagioclase and microcline), mica (muscovite), gibbsite and clay minerals, such as illite, kaolinite, smectite, and vermiculite (Fig. S6.1). In some sediments, minerals such as pyrite, ankerite, iron oxides (goethite and hematite), calcite, and brushite were detected in trace amounts. Some authigenic pyrites, i.e., framboidal pyrite, were observed by scanning electron microscopy (SEM) in sediment from SE and Enseada (Fig. S6.2, Supplementary material). The Mwaste sample was mainly composed of quartz, hematite, kaolinite, and gypsum (Fig. S6.3, Supplementary material). Other studies have shown by X-ray diffraction that metallurgic waste also contains ZnSO₄ and unreacted original ore (Lima et al., 2013).

Major element concentrations varied spatially and values are given in Tables S6.2 and S6.3 (Supplementary material). High Al concentrations, up to 8.4 wt%, occurred in the fluvial sediments (Csed2, Csed2b, Csed4, and Csed6) from the São Francisco channel mouth (Bsed3) and close to mangroves (Msed1 and Bsed4). High Mn concentrations were observed in the samples from the eastern portion of the bay (Bsed2 = 808 $\mu\text{g g}^{-1}$, Bsed4 = 759 $\mu\text{g g}^{-1}$) and the marine sample (Bsed5 = 1013 $\mu\text{g g}^{-1}$). TOC concentrations ranged from 0.3 to 13%, and the highest percentages were present in sediments influenced by domestic sewage, namely, Csed2b (13 wt%) and Csed4 (9.5 wt%). Calcium tended to be more abundant on the western side of the bay, reaching 5.5 wt%.

6.7.2. *Zn concentrations and enrichment factors*

Total concentrations of Zn in the surface sediments, sediment cores, soil, rocks, and SPM are shown in Tables 6.2 and 6.3. The spatial distribution of Zn showed a large variation from 40 to 33000 $\mu\text{g g}^{-1}$, within the range of concentrations found in the literature for Sepetiba Bay (Rocha et al., 2012; Rodrigues et al., 2017). Zn concentration of the natural sediment background (Natsed), sampled at Angra dos Reis-RJ, an uncontaminated bay with a similar geological context, was 61 $\mu\text{g g}^{-1}$ (see Fig. 6.1 in the left rectangle), a value similar to those reported in the following different background sediments: a) preindustrial sediment with 54 $\mu\text{g g}^{-1}$ of Zn (Gomes et al., 2009); b) fine sediment in a transition zone obtained with 70 $\mu\text{g g}^{-1}$ (sediment from a drill core of 50 m in length retrieved on the margins of Sepetiba Bay) (Pinto

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

et al., 2019); and rock: granitic rock (Brock) from this study with $40 \mu\text{g g}^{-1}$ or granite near Sepetiba with $56 \mu\text{g g}^{-1}$ of Zn, obtained by Araújo et al. (2017b).

For this study, sediment samples were classified into 4 groups first according to their bulk Zn concentrations (Fig. 6.2 and Table 6.2) and then with respect to their location and environmental properties: group 1 - metallurgic zone, i.e., the SE mangrove area, at the foot of the legacy waste dam (Zn concentrations ranging from 3450 to 20050 $\mu\text{g g}^{-1}$; $n = 2$): group 2 - eastern bay and domestic sewage effluents (Zn concentrations ranging from 508 to 692 $\mu\text{g g}^{-1}$; $n = 5$), composed of sediments from fluvial and artificial channels (Bsed2, Bsed4, Csed2, Csed2b, and Csed4); group 3 - inner bay (Zn concentrations ranging from 292 to 326 $\mu\text{g g}^{-1}$; $n = 4$), including samples from different environments (subtidal, intertidal and mangroves) across the bay (Bsed1, Bsed1b, Bsed3, and Bsed3b); and group 4 - sediments from uncontaminated environments (Csed3, Csed6, and Bsed5) (Zn concentrations ranging from 104 to 198 $\mu\text{g g}^{-1}$; $n = 4$). Concentrations of Zn in the two cores T3 and T6 ranged from 105 to 397 (data from Araújo et al., 2017a) and from 144 to 584 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively. Core T6 showed high fluctuations in Zn concentrations. A comparison of the surficial and sediment profiles revealed no statistically significant differences between the means ($p > 0.52$) and variances ($p > 0.78$) ($n = 11$ and $n = 19$, for T3 and T6 respectively). The EF values for Zn are presented in Table 6.2. According to Sutherland's (2010) classification, our samples can be classified as extremely polluted with an $\text{EFZn} > 40$ to unpolluted with an $\text{EFZn} < 2$. The EFZn and Zn concentrations in core T6 are presented in Table 6.3, and the values range from 1.7 to 8.4.

As shown in Tables 6.2 and S6.6, samples from the metallurgic zone (group 1) presented the highest Zn concentrations found in this study, including the sediments Msed1 (20050 $\mu\text{g g}^{-1}$) and Msed2 (3450 $\mu\text{g g}^{-1}$) and the SPM of the points Msed1 (9375 $\mu\text{g g}^{-1}$) and Msed2 (6665 $\mu\text{g g}^{-1}$). In the waste samples, the Zn concentration was highest in the finest fraction, in which it ranged from 33000 to 52811 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Table S6.6).

Zn concentrations in the water samples reached $780 \mu\text{g L}^{-1}$ in the metallurgic zone, decreased downstream to $365 \mu\text{g L}^{-1}$ in the MSed2 site, and ranged from the LD ($0.015 \mu\text{g L}^{-1}$) to $4 \mu\text{g L}^{-1}$ in Sepetiba Bay (Table 6.2).

6.7.3. *Spatial and BCR partitioning of Zn*

BCR partitioning results for Zn in surface sediments and profiles are presented in Tables 6.2, 6.3, and Fig. 6.3a. The data on Zn partitioning are presented according to the 4 sample groups. In Fig. 6.3a, the M_{waste} and M_{sed1} from the metallurgical zone are separated from the other samples because of the extremely high Zn concentrations. In contrast, the M_{sed2} sediment collected in the small channel connecting the SE mangrove to Sepetiba Bay that can be remobilized throughout the bay during tidal cycles, is presented with other Sepetiba Bay sediments (Fig. 6.3a). The partitioning in all samples (n = 45) of the surface sediments, core sediments and soil presents the following order in median: ZnF1 > ZnF2 > ZnF4 > ZnF3.

6.7.3.1 Exchangeable/carbonates fraction (ZnF1)

Sequential extraction results of the metallurgical zone yielded ZnF1 concentrations ranging from 9840 $\mu\text{g g}^{-1}$ (30% of total Zn) in waste samples to 9205 $\mu\text{g g}^{-1}$ (46% of the total Zn) in heavily contaminated sediments (M_{sed1}). The ZnF1 concentrations of groups 2 and 3, including the eastern shore sediments, reached 402 $\mu\text{g g}^{-1}$ (51% of the total Zn) at the C_{sed2} and B_{sed2} sites. The concentration of ZnF1 in the T3 core ranged from 15 to 234 $\mu\text{g g}^{-1}$ (15 to 55% of the total Zn), with a maximum value at 20 cm and a minimum at the base. The ZnF1 fraction in the T6 core ranged from 17 $\mu\text{g g}^{-1}$ at the base to 295 $\mu\text{g g}^{-1}$ in the top layers (13 to 54% of the total Zn). Sediments from group 4, including marine (B_{sed5}) and fluvial sediments (C_{sed6}), displayed low ZnF1 concentrations of 18 $\mu\text{g g}^{-1}$ (11% of the total Zn) and 9 $\mu\text{g g}^{-1}$ (9% of total Zn), respectively.

6.7.3.2 Reducible fraction or fraction associated with *Fe-Mn oxyhydroxides* (ZnF2)

The second most important fraction in percentage is the reducible fraction (F2), which varied among the groups established for the total concentration of Zn. High ZnF2 concentrations were observed in the metallurgical zone (group 1), with values varying from 1510 to 13,709 $\mu\text{g g}^{-1}$ (30 to 46% of the total Zn), and in group 2, with values reaching 227 $\mu\text{g g}^{-1}$ (32% of the total Zn). Core T3 featured ZnF2 values ranging from 22 to 102 $\mu\text{g g}^{-1}$, with a maximum value at a 20 cm depth (102 $\mu\text{g g}^{-1}$, 24% of the total Zn). The ZnF2 in the T6 core varied from 35 to 173 $\mu\text{g g}^{-1}$ (21 to 34% of the total Zn). Low concentrations were observed in the fluvial sediment of group 4 (C_{sed6}), with a value of 11 $\mu\text{g g}^{-1}$ (10% of the total Zn).

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

6.7.3.3 Oxidizable fraction (ZnF3) and residual fraction (ZnF4)

Samples from group 1 presented high ZnF3 and ZnF4 concentrations (up to 382 and 147 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively). The Mwaste sample exhibited a high ZnF4 concentration of 2872 $\mu\text{g g}^{-1}$, probably as a result of Zn in refractory forms and phases resistant to the hydrometallurgical process (Caraballo et al., 2018; Molina et al., 2013). Zn concentrations and standard deviations (SD) in the oxidizable and residual fractions in groups 2 to 4 and in the sediment's profiles were low if excluding group 1 ($n = 42$: median of $34 \pm 11 \mu\text{g g}^{-1}$ or $8 \pm 4\%$ and $56 \pm 15 \mu\text{g g}^{-1}$ or $15 \pm 13\%$, respectively). High ZnF3 concentrations were observed in the sediments in group 2, i.e., from the eastern zone (Bsed4, Csed4 and Csed2b = 54, 43 and 42 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively). These sites feature mangrove characteristics or are influenced by domestic effluents, both of which are associated with high TOC concentrations.

The correlation factors (r^2 , $p < 0.05$) are high between bulk Zn and fractions F1 and F2 (0.97 and 0.91, respectively) and low between bulk Zn and fractions F3 and F4 (0.40 and 0.41, respectively). As already mentioned, excluding group 1, the Zn concentrations extracted from F3 and F4 fractions were similar among all sediments showing low standard deviation, contrasting with the high variability of the F1 and F2 concentrations.

6.7.4. Zn isotopic compositions

The isotopic signature of bulk Zn ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$) for the whole dataset of surface sediments, SPM, soil and rocks, and sediment profiles (Tables 6.2 and 6.3; Fig. 6.3b) ranged from +0.20 to +0.98‰ (2 s, $n = 59$). The waste material $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ was $+0.30 \pm 0.01\%$ (2 s, $n = 3$). Heavier isotopic values were found in the less impacted sediments and SPM samples (Csed6, Bsed5, and bottom of sediment cores). The $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ value of bulk Zn and ZnF1 concentrations followed the same trend: group 1 (+0.89 to +0.98‰) > group 2 (+0.45 to +0.63‰) > group 3 (+0.51 to +0.61‰) > group 4 (+0.20 to +0.51‰). The results are shown in Table 6.2, Figs. 6.2 and 6.3b as $\delta^{66/64}\text{ZnF1}_{\text{JMC}}$ values. The $\delta^{66/64}\text{ZnF1}_{\text{JMC}}$ values were high, ranging from +0.81‰ in Mwaste to +1.15‰ in marine sediment Bsed5, and the mean $\delta^{66/64}\text{ZnF1}_{\text{JMC}}$ value range was relatively narrow, $+1.00 \pm 0.14\%$ (2 s, $n = 6$).

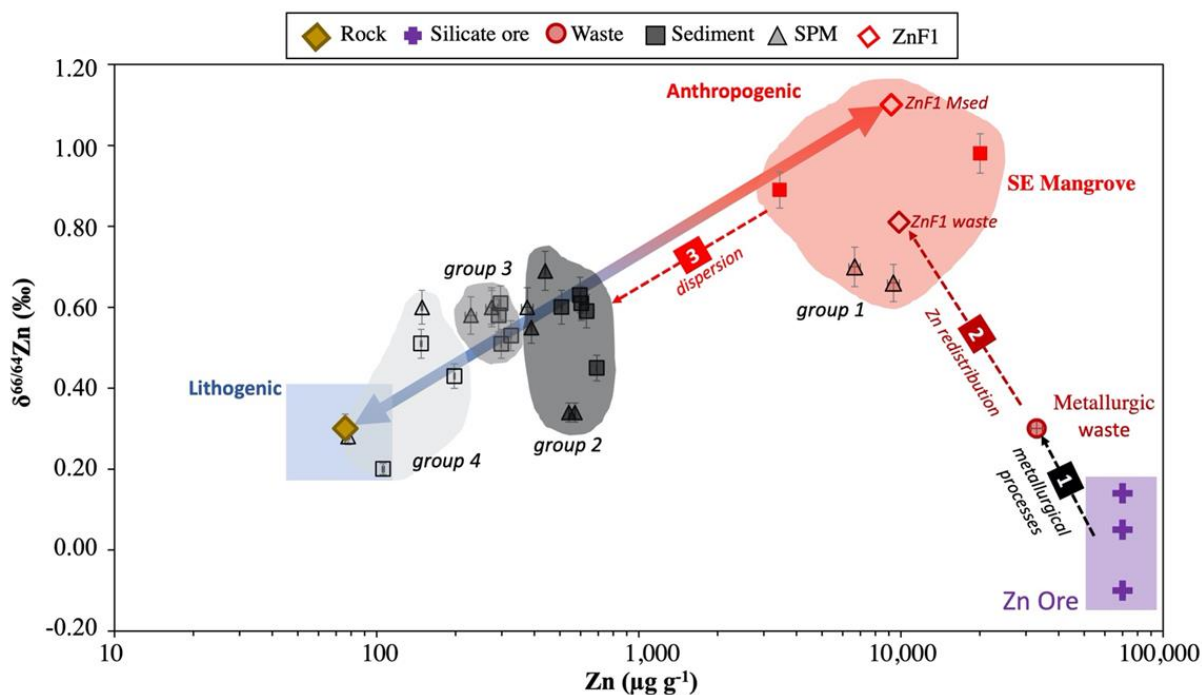


Figura 6.2. Zinc isotope ratio $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ bulk versus Zn concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) of different material from Sepetiba Bay: rock, silicate ore (Araújo et al., 2017a), metallurgical waste, sediments and SPM from group 1 (the SE mangrove sediment, i.e., Msed1 and Msed2), rivers, channel and Bay sediments and SPM from groups 2, 3 and 4, and finally, ZnF1 related to exchangeable/ carbonates fractions of Mwaste and Msed1. The colored areas refer to the main clusters defined. The red and blue double arrow illustrates the $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ isotopic mixing model of with the two end-members: lithogenic (natural Zn) and the anthropogenic sources (SE Mangrove sediments contaminated by metallurgical waste). The single arrows relate to 1) the Zn hydrometallurgical process (arrow 1), 2) metallurgical waste leakage and Zn redistribution in the SE mangrove, and 3) to further hydrodynamic dispersion into Sepetiba Bay (arrow 3). The uncertainties bars (2sd) for Zn isotopic values are given in Table 6.2. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

6.8. DISCUSSION

The present geochemical dataset composed of Zn fractions and Zn isotopic compositions obtained in this study allows us to discuss Zn behavior and to propose a geochemical model of the sources and mechanisms involved in the transfer of Zn from wastes to different environments in Sepetiba Bay.

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

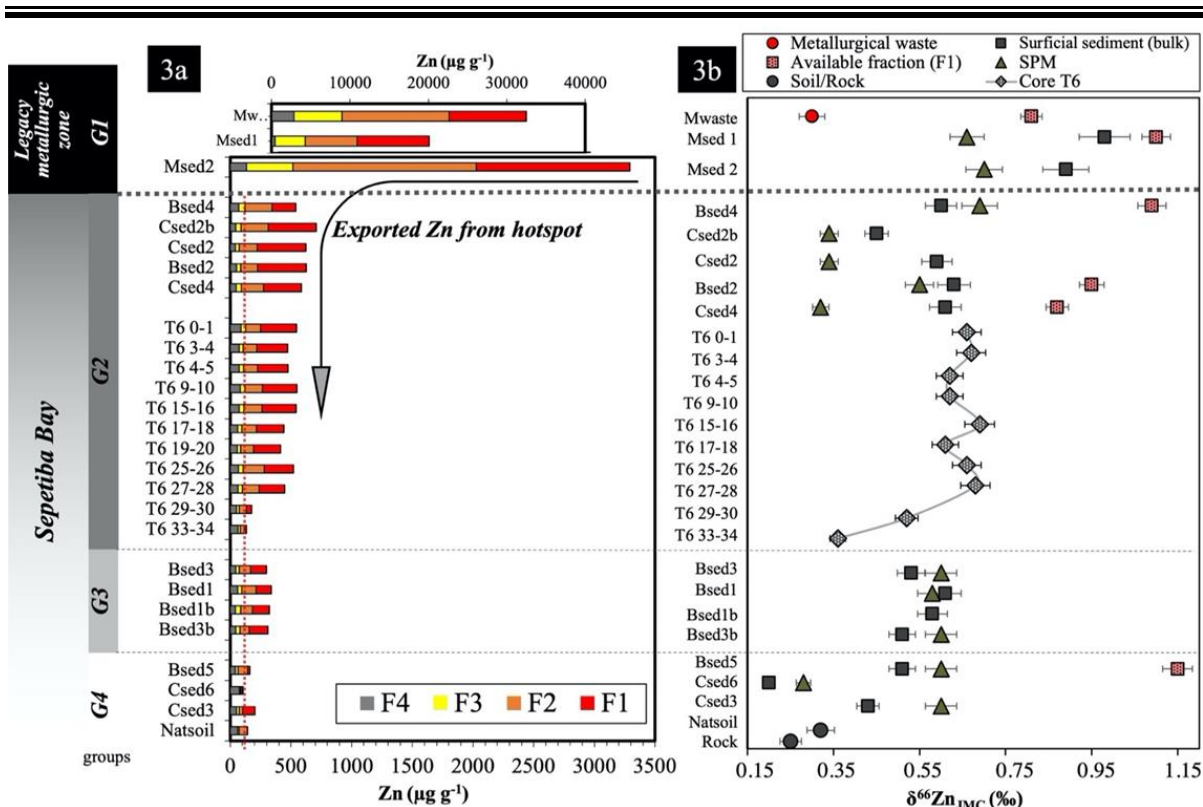


Figure 6.3. Chemical partitioning ($\mu\text{g g}^{-1}$) and isotopic compositions of Zn ($\delta^{66}/^{64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$) average from Sepetiba Bay distributed over 4 groups, classified according to samples Zn bulk concentration. a) Zn partitioning determined by the modified BCR sequential extraction procedure in soil, surficial and T6 core sediments, and in metallurgic waste. The red dashed line represents the limit of Zn excess, here defined on basis of the Natsoil Zn concentration ($104 \mu\text{g g}^{-1}$). b) Isotopic dataset of bulk rock, soil, surficial and T6 core sediments, metallurgic waste, suspended particulate material (SPM), and Zn associated with exchangeable/carbonate fraction (ZnF1). The uncertainties bars (2sd) for Zn isotopic values are given in Tables 6.2 and 6.3. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

6.8.1. Zn distribution and speciation

The mineralogic assemblage agrees with the results obtained earlier (Araújo et al., 2017d). An overview of the geochemical zones in terms of the Zn concentration and major geochemical data allowed for separation into 4 groups. The first one, characterized by high Zn concentrations, corresponds to the samples in the metallurgic zone (group 1). The second and third, characterized by high TOC, P, and Al concentrations, is comprised of sediments with moderate Zn contamination (group 2 and 3), including mangrove sediments from the eastern

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

part of the bay (Bsed1, Bsed1b, Bsed2, Bsed3, Bsed3b and Bsed4) and C-rich sediments from sewage channels in a densely populated area (Csed2, Csed2b, and Csed4). Finally, the fourth zone is characterized by high Ca and IC concentrations and is composed of marine sediments from group 4.

In agreement with previous studies (Lacerda et al., 2006), the Zn concentrations decrease in the different compartments (sediments and SPM) from the SE region (Mwaste, Msed1) and SE channel (Msed2) towards the bay, suggesting that there is a natural attenuation process promoted by the mangrove and mudflats of Saco do Engenho. Zn concentrations in the SPM from the SE region (Msed1 and Msed2) are notable; in contrast, the Zn concentrations in the natural water were low and decreased drastically from Msed1 to Msed2. The distribution coefficient (K_d), defined as the concentration ratio between suspended particulate matter (Zn_{SPM}) and dissolved zinc ($Zn_{dissolved}$) ($K_d = Zn_{SPM}/Zn_{dissolved}$), indicates the preferential desorption and adsorption of Zn to sediment particles (Turner and Millward, 2002b). The calculated K_d values for Zn at points Msed1 and Msed2 were 12000 and 18000 L kg⁻¹, respectively, which are 10 times lower than the values reported in previous studies (Barcellos et al., 1991). These results confirm that the SE area continues to act as a source of Zn for the bay because of the remobilization of fine sediment particles. Therefore, Zn concentration, isotopic signature and partitioning of the sediment Msed2, located immediately at the Saco do Engenho mangrove mouth (see Fig. 6.1 and the gray arrow of Fig. 6.3a), were used as parameters for the remobilization and transport of fine particles along the bay (red arrow 3, Figs. 6.2 and 6.5).

The BCR partitioning results of Zn sediments highlight that the majority of the Zn contamination was essentially in the forms of ZnF1 and ZnF2 (Fig. 6.3a). Excluding group 1, the similarity of ZnF3 and ZnF4 concentrations in all sediment groups collected in the bay, both contaminated and uncontaminated, is notable. The partitioning of Zn among the different fractions, particularly the homogeneous ZnF3 concentrations in all sediments and cores, suggests that postdepositional processes, such as early diagenesis, do not significantly alter Zn speciation. Among the mineral phases, sulfides and organic matter are known to control the mobility of metals in anoxic sediments (Machado et al., 2008). The process of pyritization occurring during early diagenesis, as indicated by the presence of framboidal pyrite (Fig. S6.2), seems to have not significantly affected the Zn fractions. This feature agrees with several studies conducted in Sepetiba Bay that found no significant correlation between ZnF3 and Fe or

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

between Zn extractable with 1 M HCl (SEM) and volatile sulfides (AVS), as in Andrade et al. (2012).

6.8.2. Zn isotopic signature

The $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ values of sediments and SPM found here are similar to the values reported in the literature (Araújo et al., 2017b). Those previous authors applied a binary mixture model to quantify the relative contributions of continental sources ($+0.28 \pm 0.12\text{‰}$) and anthropogenic metallurgical sources ($+0.98 \pm 0.12\text{‰}$) (Fig. 6.2). Similarly, all bulk $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ of sediment and SPM obtained in this study present values between these two end members, as shown in Figs. 2, 4a and 5. Particularly notable is the covariation between the ratio $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC-bulk}}$ and $1/\text{EFZn}_{\text{bulk}}$ for all surface sediments and the T6 profile (Fig. 6.4a). The high r^2 value found for all sediments (0.72) was also obtained in other studies (Sonke et al., 2008b). In addition, the same trend was observed in core T3 by Araújo et al. (2017b).

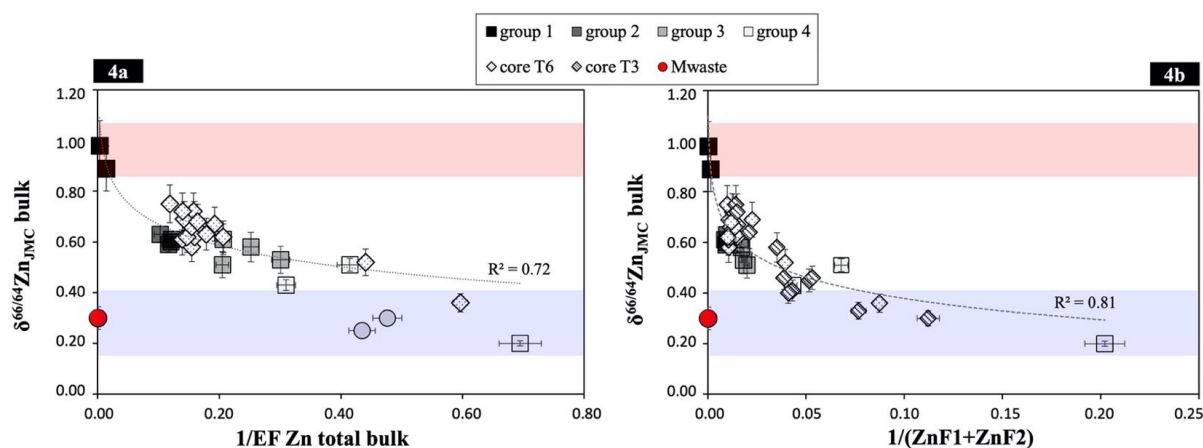


Figura 6.4. Zinc isotope ratio $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ bulk versus (a) $1/\text{EF Zn total bulk}$ and (b) versus $(1/(\text{ZnF1} + \text{ZnF2}))$ of surficial, T3 and T6 core sediments, metallurgical waste, soil, and rock from Sepetiba Bay. Blue and red areas are, respectively, the signatures associated with lithogenic (natural) and anthropogenic (metallurgical) sources. The uncertainties bars (2sd) for Zn isotopic values are given in Tables 6.2 and 6.3. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

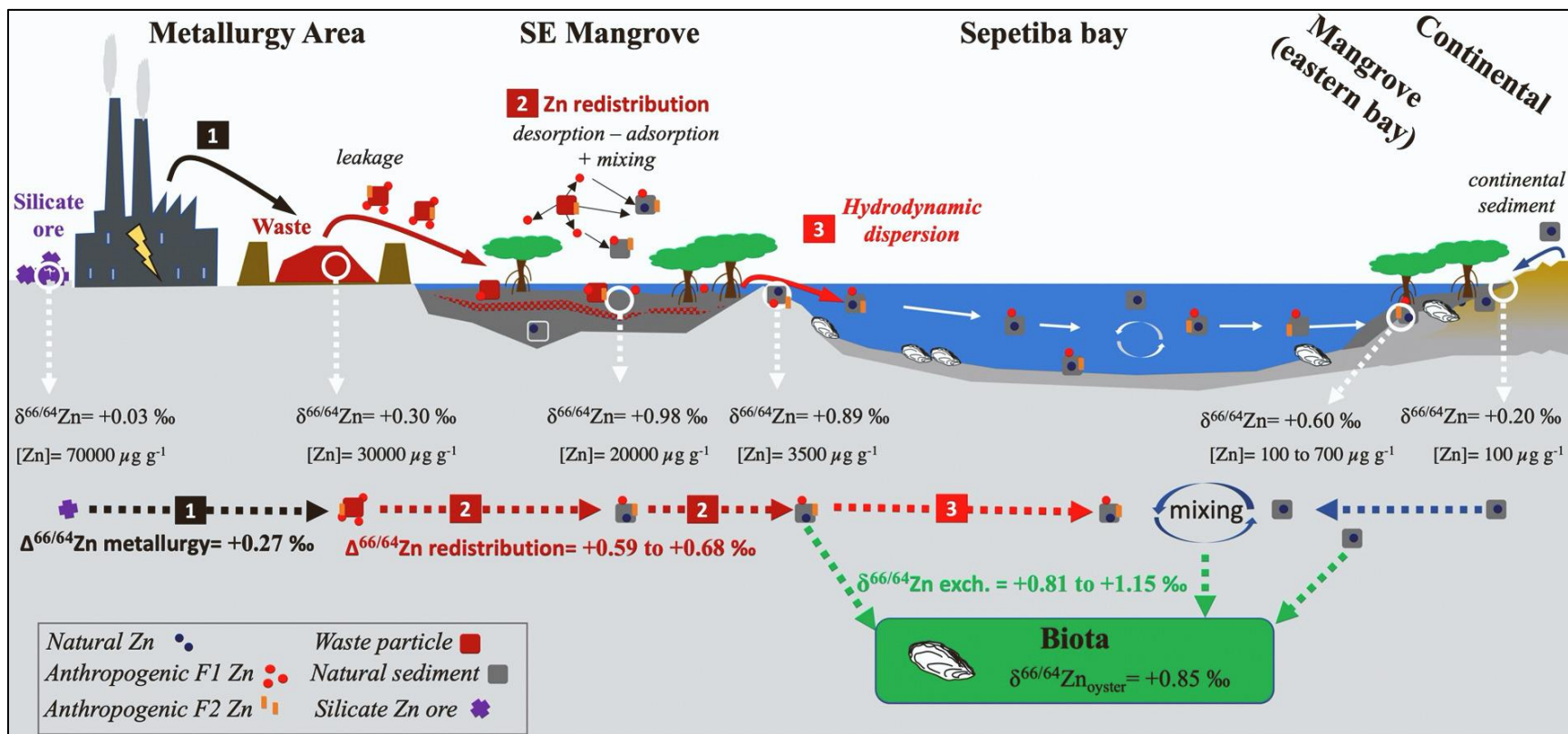


Figura 6.5. Illustrative sketch of Sepetiba Bay Zn biocycle from ore to biota, basis on the distribution of Zn concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$), Zn partitioning (BCR extraction) and $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{IMC}}$ of bulk and exchangeable/carbonates fraction. Each color refers to different materials considered, i.e., Zn silicate ore, hydrometallurgical waste, sediments, exchangeable/carbonates fraction (ZnF1), Zn associated to Fe and Mn oxyhydroxides (ZnF2). The single arrows relate to the 1) Zn hydrometallurgical process, 2) metallurgical waste leakage and Zn redistribution in the SE mangrove, and 3) further hydrodynamic dispersion to Sepetiba Bay. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

Considering the isotopic signature and the importance of the F1 and F2 fractions in environmental issues, it is worth noting the good correlation between the $\delta^{66/64}\text{Zn}$ of bulk sediments and $1/(ZnF1 + ZnF2)$ ($r^2 = 0.81$) (Fig. 6.4b). Conversely, similar to the correlations between the total Zn concentration and ZnF3 and ZnF4, correlations between the bulk $\delta^{66/64}\text{Zn}$ values and these two fractions are low ($r^2 < 0.50$). The excess Zn was calculated using the Natsoil Zn concentration ($104 \mu\text{g g}^{-1}$) as a reference, similarly to the approach reported by Weiss et al. (2007) Therefore, a red dashed line in Fig. 6.3a has been plotted to highlight the excess Zn. It is notable that this line includes the sum of ZnF3 and ZnF4 of all of the Sepetiba Bay sediments (groups 2 to 4). These features strengthen that anthropogenic excess Zn mainly occurs in fractions F1 and F2 in the Sepetiba Bay sediments, whereas lithogenic Zn is present preferentially in fractions F3 and F4 (Mean $ZnF3 + ZnF4 = 92 \pm 19 \mu\text{g g}^{-1}$) (Fig. 6.3a).

6.8.2.1. Zn isotopic fractionation during the electroplating process

The Zn isotopic fractionation of pyrometallurgy systems of zinc sulfides has been intensively studied (Kavner et al., 2008; Sivry et al., 2008; Sonke et al., 2008; Yin et al., 2018), and this fractionation can produce slags significantly enriched in heavy isotopes ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ of +0.18 up to +1.49‰). To our knowledge, the Zn fractionation of the hydrometallurgical treatment of silicate ores has not yet been studied. The first step of this treatment is a direct silicate leaching with sulfuric acid to produce a concentrated zinc sulfate solution and an unwanted precipitated byproduct (Abkhoshk et al., 2014; Souza et al., 2007). In our case, the Mwaste was the main byproduct produced during this step of the metallurgical process. In the absence of access to all products and byproducts, it was not possible to investigate the mass-dependent fractionation along the whole Zn ore hydrometallurgical treatment, as has been done for the pyrometallurgy of Zn or Ni (Ratié et al., 2015; Shiel et al., 2010). However, considering the isotopic signature of concentrated silicate ores from the Vazante Mine previously reported by Araújo et al. (2017b) ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ranging between -0.10 and +0.14‰ with an average of $+0.03 \pm 0.17\%$, 2 s, n = 3), the Mwaste $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ signature reveals that the metallurgical wastes are isotopically heavier ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ of $+0.30 \pm 0.01\%$, 2 s, n = 3) than the ores (black arrow 1, Figs. 6.2 and 6.5), leading to a slight positive Zn isotopic fractionation, i.e., +0.27‰ (black arrow 1, Figs. 6.2 and 6.5).

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

6.8.2.2. Zn isotopic fractionation of electroplating waste leakage in a mangrove system

Until its encapsulation in 2012, metallurgical wastes severely polluted the sediments of Sepetiba Bay (Fonseca et al., 2013). Our results demonstrated that the Zn concentration of waste material increased with decreasing particle size, but the relative percentage of fraction ZnF1 remained constant in the 3 smallest fractions (45, 38, and 20 μm), with an average of $42 \pm 1.5\%$ of the total concentration (Table S6.6). Otherwise, the ZnF1 concentrations in Mwaste, up to $9000 \mu\text{g g}^{-1}$, are comparable to those in other mining or metallurgical waste studies that applied BCR methodology, which reported values ranging from 3750 to $28134 \mu\text{g g}^{-1}$ (Cappuyns et al., 2006; Schaidler et al. 2007; Audry et al., 2010).

The Zn distribution along Sepetiba Bay and isotopic values of the sediments agree with a previous study and a mixing process involving three main end members (natural, marine, and metallurgical), suggesting that the metallurgical area is the main source of anthropogenic Zn in Sepetiba Bay, as reported by Lacerda and Molisani (2006), and Araújo et al. (2017b). Nonetheless, the isotopic composition of bulk Mwaste ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.30 \pm 0.01\%$, 2 s, n = 3) is not distinguishable from the Earth's crust signature ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.28 \pm 0.05\%$, 2s) or soil and rocks sampled in the Sepetiba watershed ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ranging from +0.25 to +0.32‰) (Fig. 6.4a, blue rectangle). Furthermore, the isotopic composition of Mwaste bulk is significantly lighter than the isotopic composition of the mangrove sediment from the metallurgical area ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ of $+0.86 \pm 0.15\%$), which was proposed as an anthropogenic end member by Araújo et al. (2017b). These apparent contradictory results lead us to discuss the conservative behavior of the Zn isotopic signature and the Zn isotopic fractionation linked to the biogeochemical processes that occurred during the waste leakage and its dispersion to the surrounding SE mangrove (dark-red arrow 2, Figs. 6.2 and 6.5).

6.8.2.3. Zn isotopic behavior in the SE mangrove system

In terms of Zn speciation, the Msed1 and Msed2, with lower Zn concentrations than Mwaste, are enriched in ZnF1 and ZnF2 compared to Mwaste. Additionally, regarding the $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ of bulk samples, the Zn isotopic signature of the Mwaste sample is lighter than those of the sediments from the metallurgical area (Msed2 and Msed1), leading to $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{MSed-Mwaste}} = +0.59$ and $+0.68\%$, respectively. As already mentioned, the ZnF1 concentration of the Mwaste sample is very high, especially in the finest fractions $<45 \mu\text{m}$ (Tables 6.2 and S6.6). The isotopic composition of this fraction ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.81\% \pm 0.01$, n = 2) is heavier than

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

the isotopic compositions of the bulk M_{waste} ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.30 \pm 0.01\%$, 2 s, n = 3), leading to $\Delta^{66/64}_{\text{MwasteF1-Mwastebulk}} = +0.51\%$, where $\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{MwasteF1-Mwastebulk}}$ is the isotopic difference between ZnF1 and Zn_{bulk} in the M_{waste} sample.

During the waste leakage events, the metallurgic waste, stored under acidic conditions, was carried into the SE mangrove area, where marine geochemical conditions predominate (dark-red arrow 2, Fig. 6.5). As already observed in other complex systems, different biogeochemical reactions, discussed thereafter, can lead to redistribution between the waste and the SE mangrove sediment.

First, considering pH and salinity modifications, changes may occur in the Zn speciation. The aqueous speciation of Zn at a pH ~ 5 (reported by Delmonte (2010)) in the old tailings piles is governed by aquo- and chloro-complexes and sulfates; at a pH ~ 7.5 (measured in situ) in the mangroves, hydroxyl complexes and carbonate species predominate (Powell et al., 2015). Moreover, the high salinity of marine water may lead to an ion exchange process that promotes Zn desorption from the exchangeable/carbonate fraction of the tailings to the dissolved phase ($\text{ZnF1}_{\text{waste}} = 9840 \mu\text{g g}^{-1}$). Therefore, the physical and chemical modifications, which occurred when waste reached the seawater, were likely conducive to the release of a large amount of isotopically heavy Zn ($\delta^{66/64}\text{ZnF1}_{\text{JMC}} = +0.81\%$) from the ZnF1_{waste} pool (dark-red arrow 2, Figs. 6.2 and 6.5).

Second, solid phases present in mangrove sediments, such as clays and organic matter, are well known to display a high capacity to retain and accumulate metals (Marchand et al., 2004) and thus may have promoted readsorption of the isotopically heavy Zn dissolved in the water (see references below). A study using radiotracers (^{65}Zn) effectively demonstrated the high sorption capacity of Sepetiba Bay mangrove particles, regardless of the redox conditions (Suzuki et al., 2014). This Zn adsorption occurs on solid phases present in the SE mangrove environment (dark-red arrow 2, Figs. 2 and 5). The mangrove sediments surrounding the legacy tailing (SE mangrove, Fig. 6.1) and eastern part of the bay contained high concentrations of organic matter (which are locally magnified by the discharge of domestic effluents), clay minerals and some authigenic sulfides (framboidal sulfides observed by SEM, Supplementary material). Additionally, the BCR results showed that the contaminated sediments are enriched in ZnF1 and ZnF2. Humic acids and clay minerals can form complexes with Zn under a wide range of pH values (2-10) (Black et al., 2011). Zn adsorption to organic matter and clay minerals

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

(kaolinite) is associated with positive Zn isotopic fractionation, i.e., +0.24‰ (Jouvin et al., 2009) and +0.18 to +0.49 ‰ (Guinoiseau et al., 2016), respectively. Accordingly, these adsorption processes may lead to an enrichment in heavy isotopes in the solid phase.

Third, considering the pH increase during the mixing of leachates and marine water (pH of 5 to 7.5), we cannot exclude the precipitation of carbonates and hydroxyl complexes, which can lead to fractionations of +0.58 to +1.00‰ (Fujii et al., 2011; Mavromatis et al., 2019).

Finally, considering the redox conditions observed in subsurface sediment ($E_h < -100$ mV), even if the ZnF4 concentration remains low in contaminated sediments, authigenic sulfides have been observed by SEM. Accordingly, part of the Zn that desorbed from waste particles could have precipitated as Zn sulfides or sphalerite, resulting in negative fractionation, i.e., $\Delta Z_{n\text{solid-liquid}}$ values of -0.27‰ (Jamieson-hanes et al., 2017) and -0.30 ‰ (Veeramani et al., 2015b), respectively.

Overall, the multiple Zn redistribution processes occurring in the SE mangrove surrounding the waste tailings have led to an enrichment in heavy Zn isotope sediments from the surrounding mangrove of SE when compared to electroplating wastes. Considering the Zn speciation, the SE mangrove sediments (Msed1 or Msed2) present large $(ZnF1 + ZnF2)/(ZnF3 + ZnF4)$ ratios (ranging from 3.7 to 5.4) compared to unpolluted sediments from group 4 and Mwaste, i.e., ranging from 0.3 to 1.8 and 2.6, respectively. This Zn speciation and isotopic results support the hypothesis that SE mangrove sediments have mainly been affected by two main processes: (1) an enrichment in exchangeable/carbonate Zn coming from the metallurgical waste ($ZnF1_{Mwaste}$) and (2) an enrichment in Zn associated with oxyhydroxide phases ($ZnF2$). This feature suggests that the $ZnF1$ and $ZnF2$ fractions of metallurgical waste (isotopically heavier) present larger mobility compared to the $ZnF3$ and $ZnF4$ fractions (isotopically lighter). These geochemical processes, leading to Zn redistribution between waste and SE mangrove sediment, may result in different magnitudes in the modification of the sediment $\delta^{66/64}Zn_{JMC}$ signature depending on the physical and chemical conditions occurring at each waste leakage, i.e., $\Delta^{66/64}Zn_{MSed-Mwaste} = +0.59$ and $+0.68\%$ (dark-red arrow 2, Figs. 6.2 and 6.5).

As discussed previously, the fine particles enriched in the F1 and F2 fractions can be remobilized, transported, and dispersed (dark-red arrow 2, Figs. 2 and 5) from the SE mangrove into the bay by local marine currents (Fig. 6.1). The fine sediment particles with a heavy Zn signature ($\delta^{66/64}Zn_{JMC}$ of SPM from Msed2 + 0.70‰), transported from the SE mangrove into Sepetiba Bay, reached other mangrove areas, such as the eastern mangrove area (illustrated in

Fig. 6.5), and led to an enrichment in the heavy Zn isotope of their sediments. The Zn redistribution occurring in the SE mangrove| and further transport of enriched Zn particles disagrees with the results obtained for a legacy Zn ore-smelter area in France by Sivry et al. (2008), who proposed that river sediments downstream slag piles were contaminated by bulk waste. However, this finding agrees with those of Yin et al. (2018), who showed different $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{NMC}}$ compositions in amorphous and crystalline phases of metallurgical waste. Therefore, all of the above different geochemical processes allow us to conclude that different fractions in slag host several Zn isotopic signatures and may present different mobility and lability.

6.8.3. *Zn exchangeable/carbonate pool and its implications for biota transfer: coupling Zn isotopes and speciation*

Based on previous studies conducted from the 1980s until now, the fauna in Sepetiba Bay is characterized by high levels of Zn contamination; for example, the Zn concentrations in oysters range from 16130 to 20947 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Lima et al., 1986; Araújo et al., 2017a). These concentrations are almost ten times greater than the 1627 $\mu\text{g g}^{-1}$ of Zn found in oysters in the neighboring bay of Angra dos Reis, considered to be a pristine area (Rebelo et al., 2003). Filtering organisms, such as oysters, ingest both water and particles. Fine particles can reach the digestive tube, where acidic conditions may lead to the desorption of weakly bound Zn and its incorporation into the tissue of the organism (Amiard et al., 2007). The Zn concentration and isotopic signature of the exchangeable/carbonate fraction (F1) and/or other solutions from the bioavailability extraction procedure may help to track the biogeochemical pathways and geochemical processes related to the transfer to biota. Previous results on mine waste obtained using an in vitro approach (Schaidler et al., 2007) have shown a high correlation between the F1 fraction and the bioavailability of Zn.

To our knowledge, no study has explored the isotopic composition of exchangeable/carbonate Zn in coastal contaminated sediments by anthropogenic sources. This approach has been used previously, in soil-plant systems, and many authors have investigated the exchangeable/ carbonate Zn isotopic signatures to discuss the mechanisms of Zn uptake, translocation, and tolerance in plants (Caldelas and Weiss, 2017; Houben et al., 2014;

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

Wiggenhauser et al., 2018). For example, Aucour et al. (2015) showed that Zn extractable with diethylene triaminepentaacetic acid (DTPA) from soil is enriched in heavy isotopes ($\Delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{DTPA-soilbulk}} \approx +0.14\text{‰}$). Our dataset showed that all analyzed F1 samples from Sepetiba Bay present large concentrations of Zn, reaching values above $400 \mu\text{g g}^{-1}$, and heavy Zn isotopic values, i.e., $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{F1JMC}}$ values ranging from +0.81 to +1.15‰ (Fig. 6.3b, Table 6.2). The positive $\Delta\text{Zn}_{\text{F1-bulk}}$ value for all samples in Sepetiba Bay indicates the enrichment of heavy isotopes in the exchangeable/carbonate Zn pool. A recent study conducted in the laboratory showed that oysters did not present biological fractionation associated with metal homeostasis; rather, their tissue reflected the isotopic compositions of the Zn sources (Ma et al., 2019b). Accordingly, the $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ values of the F1 fractions are high and are similar to those of the oyster tissues from Sepetiba Bay (Araújo et al., 2017c). Those authors showed that oyster tissue collected in the metallurgical area, close to a source of isotopically heavy Zn, is lighter than that obtained in the middle of Sepetiba Bay, i.e., $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ values of $+0.49 \pm 0.06\text{‰}$ to $+0.80 \pm 0.10\text{‰}$ (2 s) (Araújo et al., 2017c). Nonetheless, such a coastal environment is complex, and temporal variation and the presence of multiple distinct Zn pathways, as suggested by Araújo et al. (2017b), may occur. Overall, the “bioavailable fraction” is not an absolute term, but because of standardization of the BCR method and the production of certified materials, such as BCR701, the use of the isotopic signature of the BCR F1 fraction represents a promising approach. The present initial results are consistent with previous work on biological tissues and highlight how the zinc isotopic composition in extraction solutions can help to investigate the biogeochemical Zn cycle of biota metabolism directly in nature. Further studies coupling isotopic data on bulk and more labile pools, such as that considered weakly associated with sediments, and metal speciation in the fine fraction are needed to determine the best operational approach for investigating the bioavailable pool and the bioassimilation of metals from contaminated sediments.

6.9. CONCLUSIONS

The present work presents a coupled use of Zn isotopes and sequential extraction (BCR) to investigate the impacts of metallurgical Zn on the coastal environments in Sepetiba Bay. In sediments, anthropogenically sourced Zn was observed in the exchangeable/carbonate and reducible fractions (F1 and F2, respectively), whereas naturally sourced Zn was preferentially associated with the more resistant fractions (F3 and F4). The present work confirms the conservative isotopic behavior of Zn in the mixing processes of contaminated and natural

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

sediments in Sepetiba Bay, as proposed by Araújo et al. (2017a), and suggests that Zn partitioning is also conservative in the mixing processes of sediment particles in a coastal system. In contrast to previously published mixing models, this study notes that the Zn isotopic signature of metallurgical waste end member is lighter than the isotopic compositions expected by the mixing processes established by Araújo et al. (2017b). Indeed, metallurgical waste does not seem to be dispersed throughout the bay, but it is more likely in the sediments from the SE mangrove area, enriched in Zn during leakage events of the legacy metallurgical waste tailings. Based on Zn partitioning and isotopic signatures, we infer that part of the Zn from the waste, mainly ZnF1 and ZnF2, was reallocated locally to sediments rich in carbon and clay in the SE mangrove. This process, occurring during waste tailing leakage events, may be associated with multiple forms of Zn isotopic fractionation and lead to the enrichment of isotopically heavy Zn in the SE sediment. The SE mangrove sediment with a heavy Zn isotopic signature was later resuspended and exported into the bay. Furthermore, our results confirm that even with encapsulation of the waste tailing in 2012, the SE mangrove continues to act as a secondary source of anthropogenic metal contamination, especially Zn, with $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ values of approximately +0.70‰, in agreement with the mixing model defined by Araújo et al. (2017b).

Consequently, in contrast to the results obtained in the legacy Zn ore smelters area in France by Sivry et al. (2008), our results show that the Zn isotopic signature of bulk waste does not allow the tracing of Zn contamination from the metallurgical tailings to downstream sediments. It should also be accompanied by studies of the isotopic signature of waste subtractions, such as the exchangeable/carbonate fractions (F1), as metallurgical byproducts can contain large amounts of noncrystalline phases with distinct isotopic signatures (Yin et al., 2015). In the highly Zn-contaminated Sepetiba Bay system, the exchangeable/carbonate fraction behaves almost conservatively in mixing source processes.

Finally, considering the large ZnF1 and ZnF2 concentrations in the Sepetiba Bay sediments, anthropogenic Zn weakly associated with sediments can be easily absorbed by filtering organisms, such as oysters. The heavier $\delta^{66/64}\text{Zn}$ signatures of the exchangeable/carbonate fraction measured in 6 sediment samples from Sepetiba Bay agree with the heavier $\delta^{66/64}\text{Zn}$ in Sepetiba Bay oyster tissues in a previous study (Araújo et al., 2017a). All of these features highlight how the systematic analysis of zinc isotopes can help to identify and better quantify the biogeochemical Zn cycle in this complex coastal ecosystem.

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN
COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES
AND PARTITIONING IN SEDIMENT

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the students and researchers who participated in the field investigations. The authors acknowledge the staff from the Geosciences Institute of UnB, and Hydrosociences Montpellier, particularly Dr. Remi Freydier, Bárbara Alcântara Lima and the PPGG and PPGGAG. The authors acknowledge the Little Chicks and the Casa for the logistics and their assistance in the field. Myller acknowledges the CAPES and the CNPq for support during his Ph.D. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. Analytical work in Brazil and France was partly funded by the LMI-OCE and CNPq 400029/2015-4, 420697/2018-7. Jeremie Garnier was supported by CNPq grant 302722/2018-1.

6.10. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140610>.

Table S6.1. Quality control data for certified reference materials Nist 1646a, San Joaquin soil 2709a, BHVO-2, BCR-701, and SLRS-6. Results are expressed as mean \pm standard deviation of replicates.

Element	Mean ^a Concentration	Certified value	Recovery (%)
<i>1646 (n = 9) (Estuarine sediment)</i>			
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	48.3 \pm 4.80	48.9 \pm 1.60	99
Fe (%)	1.90 \pm 0.13	2.01 \pm 0.04	95
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	227 \pm 13.4	234 \pm 2.80	97
Ca (%)	0.56 \pm 0.06	0.52 \pm 0.02	108
Al (%)	2.21 \pm 0.05	2.30 \pm 0.02	96
Ti (%)	0.44 \pm 0.02	0.45 \pm 0.02	98
<i>2709 (n = 7) (San Joaquin soil)</i>			
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	106 \pm 3.50	103 \pm 4.00	103
Fe (%)	3.77 \pm 0.05	3.36 \pm 0.07	112
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	540 \pm 11.2	529 \pm 18.0	102
Ca (%)	2.04 \pm 0.10	1.91 \pm 0.09	107
Al (%)	8.13 \pm 0.25	7.37 \pm 0.16	110
Ti (%)	0.38 \pm 0.12	0.34 \pm 0.01	112
<i>BHVO-2 (n = 10) (Basalt Hawaiian)</i>			
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	104 \pm 3.35	103 \pm 6.00	101
Fe (%)	7.14 \pm 0.78	8.63 \pm 0.14	83
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1120 \pm 39.4	1290 \pm 40	87
Ca (%)	7.51 \pm 0.35	8.17 \pm 0.12	92
Al (%)	7.06 \pm 0.13	7.16 \pm 0.08	99

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN
COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES
AND PARTITIONING IN SEDIMENT

Ti (%)	1.50 ± 0.16	1.63 ± 0.02	92
<i>BCR-701 (n = 8) (European Commission reference material)</i>			
Zn _{F1}	195 ± 3.00	205 ± 6.00	95
Zn _{F2}	118 ± 2.00	114 ± 5.00	104
Zn _{F3}	40.1 ± 1.50	46.0 ± 4.00	87
Zn _{F4}	103 ± 4.00	- ^b	-
Σ(F1+F2+F3+F4)	456 ± 5.59	- ^b	-
Zn _{total}	462 ± 4.50	- ^b	-
<i>SLRS6 (n = 3) (National Research Council Canada)</i>			
Al (µg L ⁻¹)	32.4 ± 0.93	33.9 ± 2.20	96
Ca (µg L ⁻¹)	8846 ± 118	8790 ± 200	101
Fe (µg L ⁻¹)	84.7 ± 3.60	84.6 ± 3.60	100
Mn (µg L ⁻¹)	2.11 ± 0.20	2.12 ± 0.10	100
P (µg L ⁻¹)	5.23 ± 0.78	- ^b	-
Sr (µg L ⁻¹)	40.9 ± 0.12	40.7 ± 0.32	100
Zn (µg L ⁻¹)	1.81 ± 0.00	1.76 ± 0.12	103

^a Half-width of the 95 % confidence interval of the mean. ^b Not given.

Table S6.2. Chemical composition of metallurgical waste, surficial sediments, soil, and rocks from Sepetiba bay.

Site name	TOC	Al	Ca	Fe	Mn	P	Ti
Mwaste	0.8	4.5	5.5	6.5	2.300	2500	0.2
Msed1	3.4	9.4	0.9	8.2	406	1257	0.5
Msed2	4.8	6.0	1.6	12	419	890	0.4
Csed6	3.4	8.4	0.4	3.5	242	1020	0.6
Csed3	3.0	6.6	0.8	4.1	633	1489	0.5
Csed2	6.4	10	0.9	4.3	425	2510	0.6
Csed2b	13	10	1.0	4.3	474	4047	0.5
Csed4	9.5	10	1.1	3.8	592	2357	0.6
Bsed1	6.7	7.0	1.3	4.0	378	880	0.5
Bsed1b	6.7	7.5	0.9	3.0	309	887	0.6
Bsed3	1.1	10	1.1	4.7	625	1719	0.8
Bsed3b	2.4	6.9	1.9	3.2	389	2391	0.5
Bsed2	5.7	10	0.6	4.2	808	2594	0.5
Bsed4	4.2	9.6	0.3	3.9	759	1467	0.5
Bsed5	5.0	5.5	2.7	2.9	1013	964	0.5
Natsoil	0.3	8.0	2.7	3.4	607	1439	0.6
Natsed	-	3.5	4.3	3.3	227	1178	0.5
Crock	-	7.2	2.0	2.4	330	1994	0.3
Brock	-	6.4	1.0	0.9	169	369	0.1

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN
COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES
AND PARTITIONING IN SEDIMENT

Table S6.3. Chemical composition of core sediments T6 from Sepetiba bay.

Site name	TOC ^a (%)	Al ^a (%)	Ca (%)	Fe (%)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	P ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ti (%)
T6 0-1	2.08	11.8	0.5	4.3	534	1202	0.7
T6 1-2	1.41	10.8	0.4	3.9	378	1243	0.6
T6 2-3	2.06	11.6	0.5	4.2	386	1195	0.7
T6 3-4	1.97	10.9	0.5	4.0	412	1185	0.6
T6 4-5	1.72	12.1	0.5	4.3	429	1195	0.7
T6 5-6	2.00	11.4	0.5	3.9	428	1148	0.7
T6 7-8	0.63	11.6	0.5	4.2	446	1291	0.7
T6 9-10	1.89	11.0	0.4	4.0	403	1244	0.6
T6 11-12	1.77	11.2	0.5	4.2	428	1085	0.7
T6 13-14	1.99	11.8	0.6	4.4	457	1209	0.7
T6 15-16	1.08	11.6	0.5	4.1	434	1104	0.7
T6 17-18	1.29	9.7	0.4	3.2	354	1201	0.6
T6 19-20	1.36	8.0	0.3	2.8	280	734	0.5
T6 21-22	1.09	5.1	0.2	1.9	165	656	0.3
T6 23-24	1.26	8.9	0.3	3.1	280	744	0.5
T6 25-26	1.44	8.9	0.3	3.3	285	772	0.5
T6 27-28	1.36	9.3	0.4	3.4	312	772	0.6
T6 29-30	1.36	11.6	0.4	3.6	276	846	0.7
T6 33-34	1.01	13.1	0.4	3.6	236	830	0.7

^a Total organic carbon (TOC) and Al concentrations were obtained from Matos et al. (2016)

Table S6.4. Chemical composition of Suspended particulate matter (SPM) from Sepetiba bay.

Site name	Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	P ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ti (%)
Msed1 _{SPM}	5.5	0.8	4.2	750	1741	0.3
Msed2 _{SPM}	9.6	0.8	3.4	882	1882	0.2
Csed6 _{SPM}	5.9	0.2	2.0	367	710	0.3
Csed3 _{SPM}	3.6	0.8	1.5	355	3976	0.1
Csed2 _{SPM}	6.4	0.9	3.7	355	9890	0.3
Csed2b _{SPM}	5.8	1.3	4.9	389	12960	0.3
Csed4 _{SPM}	8.2	1.1	5.1	544	11216	0.4
Bsed1 _{SPM}	2.0	0.1	0.8	528	547	0.1
Bsed3 _{SPM}	3.6	0.8	1.5	355	3976	0.1
Bsed3b _{SPM}	6.8	0.7	3.9	425	6615	0.3
Bsed2 _{SPM}	6.8	0.7	3.0	1422	5240	0.3
Bsed4 _{SPM}	4.4	0.3	1.5	880	5500	0.2
Bsed5 _{SPM}	6.2	0.9	2.5	664	1511	0.3

Table S6.5. Physical and chemical properties of the surface waters from Sepetiba Bay.

Site name	pH	CE	Salinity	Dissolved	Dissolved metals ($\mu\text{g L}^{-1}$)
-----------	----	----	----------	-----------	---

CAPÍTULO 6 - BEHAVIOR OF METALLURGICAL ZINC CONTAMINATION IN COASTAL ENVIRONMENTS: A SURVEY OF ZN FROM ELECTROPLATING WASTES AND PARTITIONING IN SEDIMENT

	($\mu\text{S cm}^{-1}$)	(g Kg^{-1})	oxygen (mg L^{-1})	Al	Fe	Mn	P	Sr	
Msed1	7.52	43430	29	5	33	4	276	58	8258
Msed2	7.63	44400	30	3	37	3	105	72	8082
Csed6	7.20	330	0	5	43	148	37	121	63
Csed2	6.98	442	0.2	0.5	14	98	108	1079	87
Csed2b	7.12	565	0.2	0	13	280	148	1406	110
Csed4	7.24	821	0.4	1	12	102	169	547	174

Table S6.6: Concentration of Zn total (bulk) and Zn associated with exchangeable/ carbonate fraction (ZnF1) in various particle sizes of metallurgic wastes.

Sample ID	Size (μm)	Zn total ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ZnF1 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ZnF1 (%)
Mwaste-bulk	bulk	33.000	9.840	30
Mwaste-63	63	31.450	18.010	57
Mwaste-45	45	43.650	17.700	41
Mwaste-38	38	46.990	19.665	42
Mwaste20	20	52.810	23.180	44

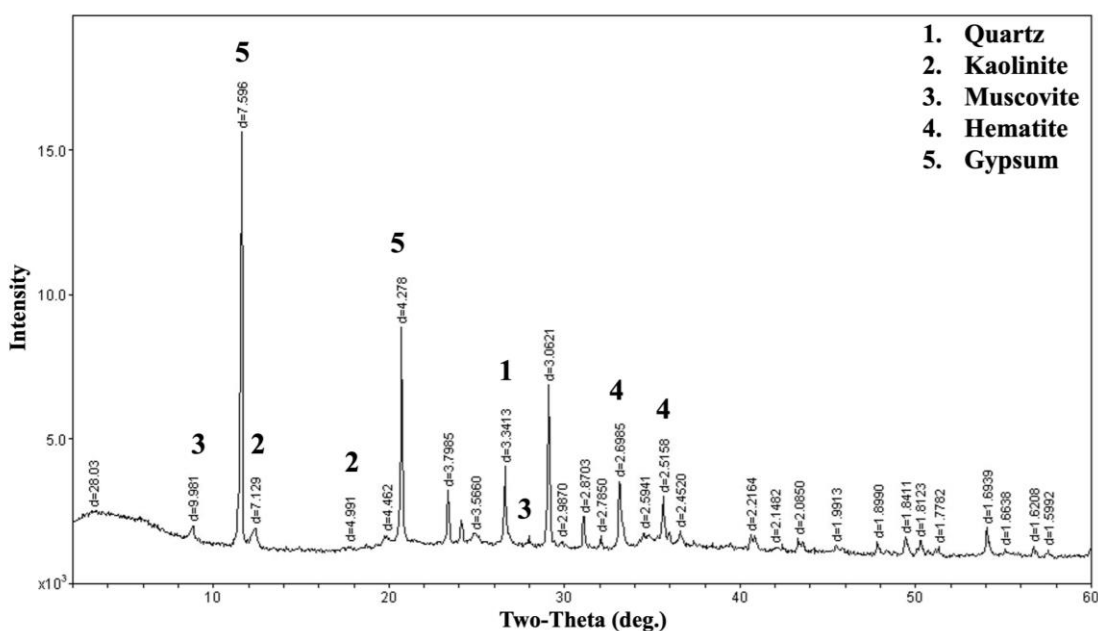


Fig. S6.1. XRD diffractograms of mangrove sediment (Bsed4 sample) from Sepetiba Bay.

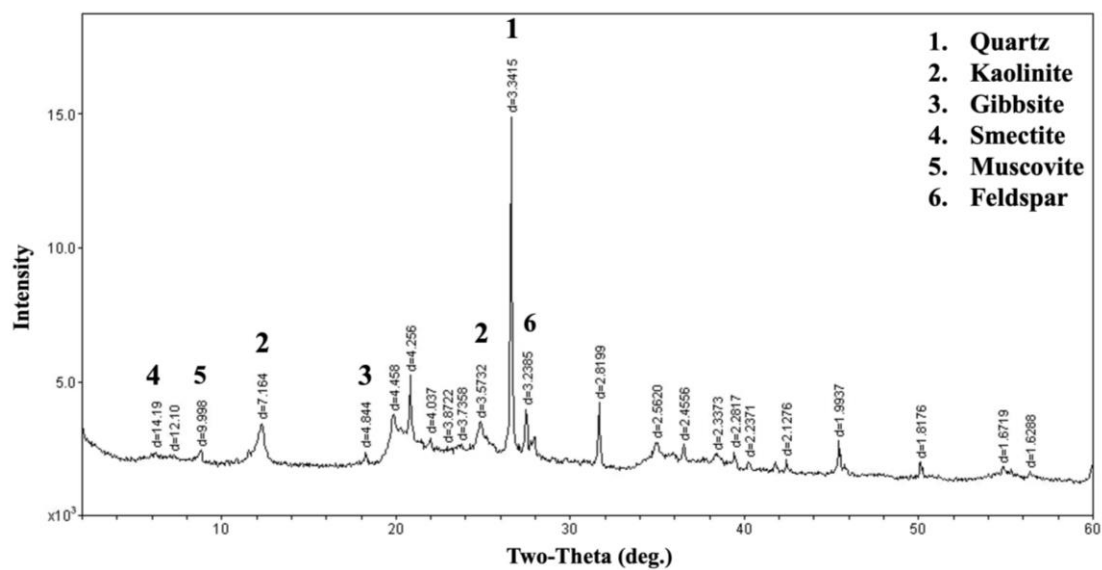


Fig. S6.3. XRD diffractograms of metallurgical waste from (Mwaste sample) from Sepetiba Bay.

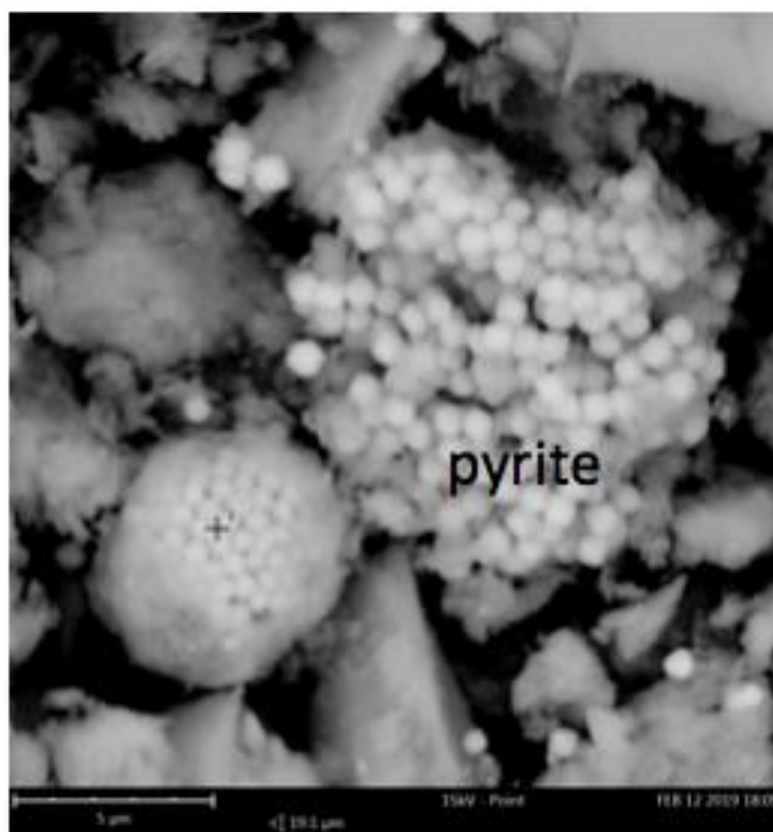


Fig. S6.4. Scanning electron microscopy (SEM) image of sediment from metallurgical zone (Msed1 sample), showing the authigenic framboidal pyrite..

Capítulo 7

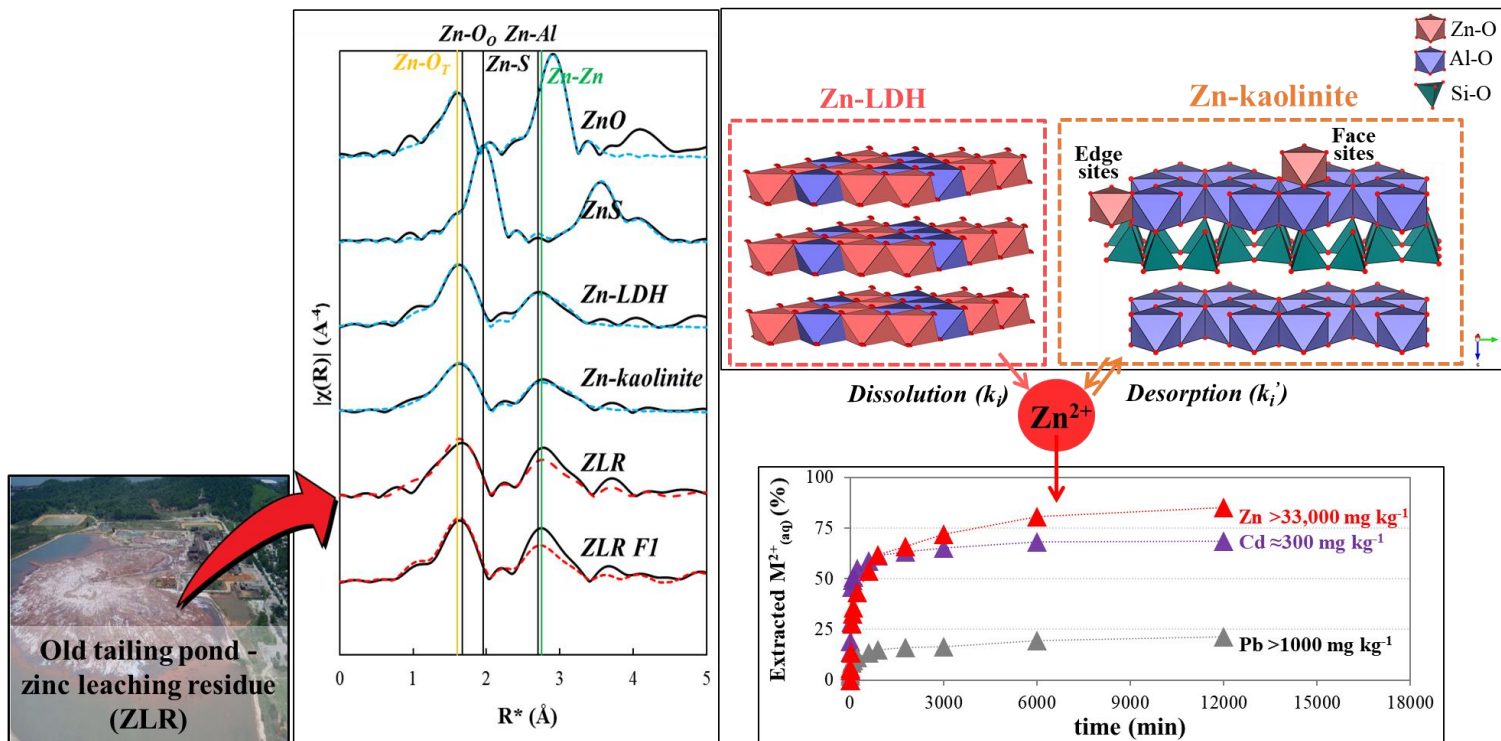
Zn speciation and kinetics of remobilization from electroplating wastes

Esse capítulo é composto por um artigo a ser submetido após a defesa e potenciais correções e incorporação de resultados de análises de isótopos de Zn em andamento.

7.1. PREFÁCIO DO CAPÍTULO 7

Com objetivo de completar os resultados obtidos no precedente capítulo, foram utilizadas ferramentas geoquímicas clássicas de extração cinética juntamente com isótopos estáveis de Zn e XAS com o objetivo de investigar a estabilidade química do rejeito metalúrgico produzido pela antiga Ingá Mercantil. Os resultados obtidos devem permitir elucidar os mecanismos envolvidos durante a redistribuição do Zn e de outros metais entre o rejeito e os sedimentos do Saco de Engenho.

7.2. GRAPHICAL ABSTRACT



7.3. ABSTRACT

The old zinc hydrometallurgical plant in the Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, Brazil) generated between the 1960s and 1990s an astonishing amount of highly reactive mud waste stockpiled in the vicinity of a sensitive tropical mangrove forest (Saco do Engenho). A recent study on the Zn partitioning and Zn isotopic signature in this metallurgical waste (also named zinc leaching residue, ZLR) showed a high Zn labile pool ($Zn_{F1} = 9,840 \text{ mg kg}^{-1}$) with a heavy Zn isotopic signature ($\delta^{66/64}Zn_{JMC} = 1.10 \pm 0.01\text{‰}$), respectively. However, no information on the mineral phases, solid-speciation, and kinetics of the dissolution of those unknown phases are currently available. The main aim of this study is to provide a framework of these ZLR features by using Energy Dispersive Spectrometer (SEM-EDS), X-ray absorption spectroscopy (XAS), chemical extractions (sequential and kinetic), and Zn isotopic signature along the kinetic extraction. SEM-EDS maps of ZLR presented a diffuse distribution of Zn and Cd on the matrix, while Pb exhibited a slight association with Ca-hotspot. The XAS results revealed that Zn-layered double hydroxide (Zn-LDH, 82%) and Zn_{ADS}-clay mineral (Zn-kaolinite, 18%) were the most important species in the ZLR, both presented as an octahedral structure in the first shell ($Zn-O = 2.07\text{Å}$) with a coordination number of ~6 O atoms. At the end of kinetic extraction, a large amount of Zn ($33,564 \text{ mg kg}^{-1}$, 85% of total Zn), Pb (1070 mg kg^{-1} , 21% of total Pb), and Cd (297 mg kg^{-1} , 69% of total Cd) was extracted and the dissolution rates (k) followed the order $Cd > Zn > Pb$. **Insert Zn isotopic results.* Textural characteristics played a key role in the high lability of metals, leading to an extreme amount of dangerous metals in the surrounding ecosystem. Results presented here point out that the studied hydrometallurgical waste poses a remarkable threat if exposed to surrounded ecosystems. **Keywords:** Electroplating wastes, kinetic fractionation, Sequential extraction, mangrove sediments

7.4. INTRODUCTION

During the last decades, the worldwide increasing demand of Zn for economic purposes induces intense mining and metallurgical activities that may lead to anthropogenic forcing on the environment (Gordon et al., 2003). Currently, the main Zn-ore processing are pyrometallurgical and hydrometallurgical routes, which produced huge amounts of by-products such as smelting

CAPÍTULO 7 - KINETIC SPECIATION AND MOBILITY OF METALS FROM ELECTROPLATING WASTES TO MANGROVE SEDIMENTS

slags and leaching residues, respectively (Ettler et al., 2016; Hudson-Edwards et al., 2011). The recent dominance of the world's production of Zn by the hydrometallurgical route has increased the quantity of by-products (otherwise termed Zn leaching residues - ZLR, de Souza et al., 2007), generally stored as stock-pilled or tailing ponds (Abkhoshk et al., 2014). Such disposal sites might lead to the short-term contamination of the vicinity environment (soils, sediments, and hydrosphere), due to the release of metals by leaching and erosion (Labanowski et al., 2008). Furthermore, the large amount of by-products stored in legacy sites increase the relevance for estimating the long-term environmental impact (Potysz et al., 2018). The identification of Zn speciation is suitable to provide new information and help further disentangle the complex behavior of metallurgical wastes in ecosystems and further assess the risk associated with contamination (Brown et al., 2017; Gleyzes et al., 2002).

Remarkable tools were used to enlighten the characterization of the geochemical phases and their susceptibility to dissolution, desorption, and precipitation associated with the mineral surface heterogeneity of metallurgical wastes (Piatak et al., 2015; Sparks, 2015). Sequential extractions have been used in this context to provide data about the mobility and distribution of metals associated with different solid phases (Kierczak et al., 2013; Vítková et al., 2011b). Kinetic extraction studies were used to achieve the metal dissolution rate and to predict their dynamic speciation (Kierczak et al., 2013; Ren et al., 2015). Previous studies have shown that the knowledge of Zn-bearing species by synchrotron-based techniques such as X-ray absorption spectroscopy (XAS) analysis provides information about the Zn speciation at the molecular level (Aucour et al., 2017; Ettler et al., 2016). This remarkable tool has been used to enhance the understanding of the Zn mobility in the environment, which depend on their association (sorbed or precipitated) with the mineral phases (primary, secondary or neoformed, such as Zn phyllosilicates, Zn-layered double hydroxide (Zn-LDH), and ZnSO₄) (Juillot et al., 2011; Nachttegaal et al., 2005). Finally, Zn isotopic analysis (as $\delta^{66/64}\text{Zn}$) has demonstrated effectiveness in tracing Zn sources in a metallurgical wastes context (Sivry et al., 2008). Yin et al. (2018) showed that different Zn isotopic signatures of the amorphous and crystalline phases of the metallurgical waste control in different ways the Zn mobility. Some researches combined sequential and kinetic experiments with XAS to characterize the metal speciation and assess its mobility in hydrometallurgical wastes -impacted sites (Lopes et al., 2021; Scheinost et al., 2002; Sethurajan et al., 2016) but, to our knowledge, combining these methods with Zn isotopic ratios has not been carried out.

One of the most polluted areas by ZLR in the world is located in Sepetiba Bay, a semi-enclosed lagoon located 60 km from the city of Rio de Janeiro (Brazil). Until its encapsulation in 2012, the open-air stockpiled ZLR basin has suffered several accidents of transshipping and partial collapse of dam wall that as conducted to the leakage of materials in the surrounding mangrove of Saco do Engenho (SE). At least 3 main accidents (1996, 2003, and 2006) have been reported (Lacerda and Molisani, 2006), and indirectly recorded by the presence of red material interspersed the sediment layers of the SE mangrove (Barcellos et al., 1991). Many studies evidenced the immense environmental contamination (Gomes et al., 2009; Gonçalves et al., 2018; Trevisan et al., 2020) and distinguished the geogenic Zn sources from the anthropogenic ones, using Zn isotopic tool (Araújo et al., 2017; Tonhá et al., 2020). Recently, BCR extraction and Zn isotopic signature showed a large amount of Zn was redistributed from the exchangeable/carbonate fraction in the waste to the surrounding mangrove sediment (Tonhá et al., 2020). However, the Zn speciation of the old ZLR, the stability of the mineral phases, the detailed mechanism regarding the Zn and other metals (Pb, Cd) liberation and remobilization associated with its dissolution rate are still poorly understood.

The novelty of the study is the understanding of the past mechanism of Zn, Pb, and Cd remobilization from the ZLR to surrounded mangrove sediments combining some geochemical tools. We hope that our combined approach will be useful to furnish a more precise picture in the study of metal speciation, which has many implications in the fate and transport of the metals to other coastal environments. For that purpose, the geochemical tools mineralogy (Scanning Electron Microscope coupled with an Energy Dispersive Spectrometer, SEM-EDS) and chemical extractions (sequential and kinetic) with more refined techniques of Zn-solid speciation by XAS analysis and Zn isotopic ratios were combined.

7.5. MATERIALS AND METHODS

7.4.1 Study site and ZLR sample

Installed at Sepetiba Bay, the Ingá Mercantil electroplating plant (Rio de Janeiro, Brazil) operated between the 1960s and 1990s processing silicates ores (hemimorphite: $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2$) and willemite: Zn_2SiO_4) acquired from Vazante, one of the most important deposits of zinc in

CAPÍTULO 7 - KINETIC SPECIATION AND MOBILITY OF METALS FROM ELECTROPLATING WASTES TO MANGROVE SEDIMENTS

Brazil (Fig. 7.1a, left upper rectangle) (Slezak et al., 2014). The scheme of hydrometallurgical processes employed by Ingá - Radino's patent follows similar methodologies reported by many studies, i.e., leaching in sulfuric acid and electrowinning to produce high-grade zinc (Abkhoshk et al., 2014; Bodas, 1996; Ikenobu, 2000; Radino, 1957; Souza et al., 2007). This leaching step produces the main unwanted precipitated byproduct (ZLR), which was stored/dammed in a big tailing pond (Fig. 7.1d, middle down rectangle). Ranging from 75 to 90%, the low production efficiency of this operation was responsible to produce ca. 500 tons day⁻¹ of ZLR (Lacerda and Molisani, 2006). About 20 years ago, the metallurgical activities finished and the tailing pond was encapsulated in 2012 (Fig. 7.1e, right down rectangle). A representative sample of the metallurgical wastes, generically denoted as zinc leaching residue (ZLR), was previously collected directly from the tailing pile before the encapsulation in 2012, then stored in plastic bags, and dried at room temperature.

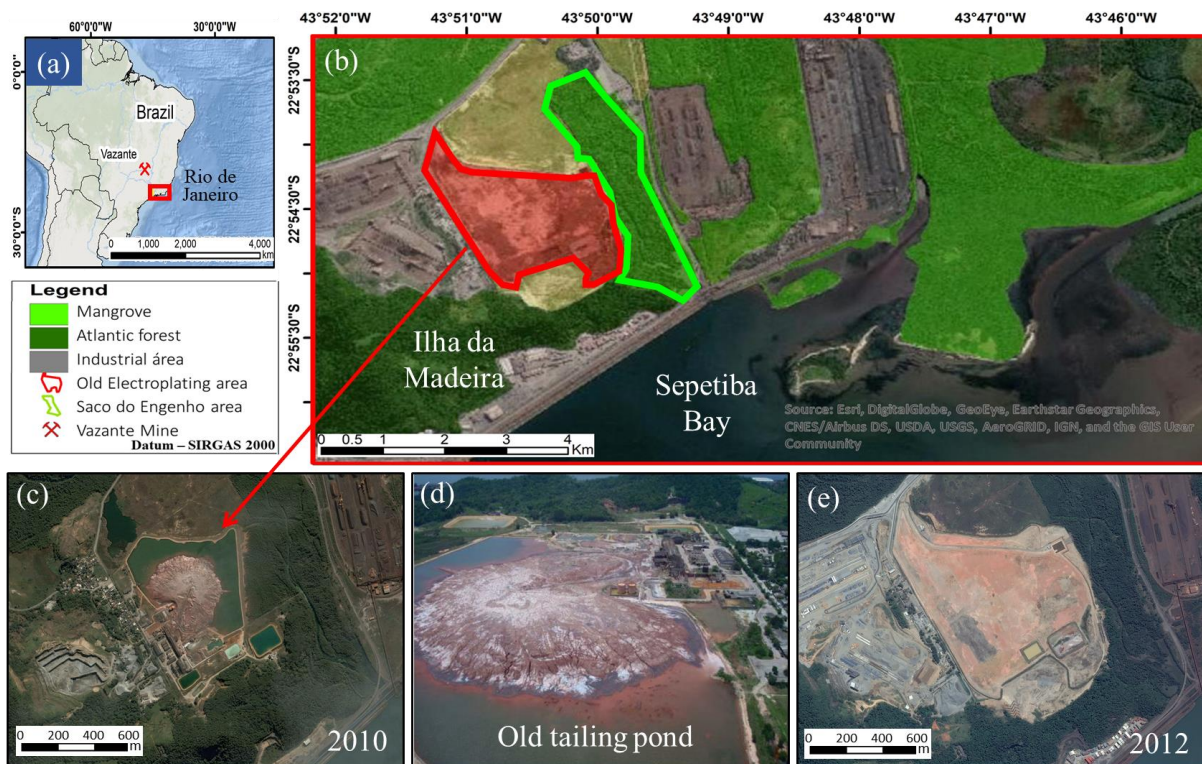


Figura 7.1. Location of the study area highlighting the temporal evolution of the tailing pond in the middle down rectangle (d) from 2010 in the left down rectangle (c) to 2012 in the right down rectangle (e) after encapsulation of ZLR.

7.4.2 ZLR characterization and quality control

The ZLR sample was crushed in a fine powder in an agate mill for all procedures. Organic matter content was measured by loss on ignition (LOI) by the calcination of the samples at 550 °C until constant weight (Heiri et al., 2001). For element analyses, the ZLR was acid digested in triplicate using Teflon vessels (Savillex®) on a hot plate with a mixture of H₂O₂ and distilled acids (HF, HNO₃, HCl). For major metals such as Si, Al, and Ti, the samples were melted using alkaline fusion (LiBO₂) followed by redissolution in 2 M HCl. All metals were analyzed using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS, Thermo) and Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES, Agilent). All reagents used were Suprapur Merck or Teflon distilled acid (HF, HNO₃, HCl). Ultrapure water was obtained from MilliQ™ (Millipore). Blanks were included in the set of analyses resulting in values less than 0.1% of the respective metal. The analytical accuracy was controlled using certified reference material (SRM 1646a - estuarine sediment) and the analytical reproducibility was estimated by the reading replicates of this reference material.

7.4.3 Characterization of metallurgical wastes (ZLR)

The ZLR was characterized using complementary techniques, including X-ray Powder Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope coupled with an Energy Dispersive Spectrometer (SEM-EDS), and Zn K-edge extended X-ray absorption spectroscopy (EXAFS). For ZLR after the extraction procedure, denominated as ZLR_{lix}, XRD, and SEM-EDS procedures were employed. EXAFS data were collected for ZLR after extraction with 0.11M acetic acid for 16hs (ZLR F1) (Rauret et al., 2000). Experimental details of XRD and SEM-EDS analyzed are offered in the Supplementary information.

7.4.4 X-ray absorption spectroscopy

The XAS Zn K-edge (9.66 keV) spectra were collected on the SAMBA beamline (SOLEIL synchrotron, France). The energy was calibrated by setting the first point of a Zn metallic foil. The set of references and samples were prepared as pellets of finely ground and homogenized powder with boron nitride and sealed with Kapton tape and mounted in sample holders. All XAS acquisitions were performed at 20 K using a He cryostat to avoid speciation change by beam

damage. Spectra were collected in transmission (ionization chamber) and fluorescence modes, according to the Zn concentration. Based on previous works, the set of reference compounds consisted of ZnS, Zn_{ADS}-smectite, Zn_{ADS}-kaolinite, Zn-double layer hydroxide (Al), Willemite, Zn-humic acid, Zn-carbonate, ZnO, ZnCl₂, Franklinite, Zn-ferrihydrite, Zn-hematite, and Zn-goethite.

All XAS data were aligned, merged, deglitched, normalized and the Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectra at the Zn K-edge were extracted using Athena software (Ravel and Newville, 2005). The extracted EXAFS function was weighted by k^3 to enhance the high- k region. Fourier transforms (FT) were conducted over the k range of 2-10 Å⁻¹ using a Hanning window. Linear Combination Fitting (LCF) was performed in the range from 2 to 10 Å⁻¹ for the EXAFS spectra of ZLR and ZLR F1. Based on a bigger set of samples and references (not shown here), PCA treatment and SPOIL calculations led to the use of a set of references for linear combination fitting (Fig. 7.4).

Moreover, a nonlinear least-squares fitting shell by shell was performed on the reference compounds. First, the amplitude reduction factor (S_0^2), which accounts for energy loss due to multiple excitations, was set to 0.79 based on the fitting of the experimental zincite (ZnO) EXAFS spectrum to get the coordination number of Zn-O to its known value of 4 (tetrahedral coordination). Second, the FT was fitted shell by shell (1.2-3.5 Å) with the theoretical values for Zn-O, Zn-Al, and Zn-Zn paths from FEFF 9.0 using structural refinement data for ZnS, Zn-LDH, and Zn_{ADS}-kaolinite.

7.4.5 Extraction procedures

7.4.5.1. Sequential extraction procedure (BCR[®] SEP)

ZLR sample was submitted to the sequential extraction procedure of the Bureau Community of Reference (BCR[®] SEP) (Rauret et al., 2000). The analytical quality of sequential extraction was controlled using certified reference material of lake sediment (BCR-701) and triplicates of each sample. Operating conditions in Table SI1 (supplementary information) for BCR extraction are the same employed previously (Tonhá et al., 2021, 2020).

7.4.5.2. Kinetic extraction procedure (KEP)

The batch kinetic extractions were performed on the metallurgical waste sample (ZLR) according to the following procedure at room temperature ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$). In high-density polyethylene containers, 1 gram of ZLR was added to 100 mL (liquid/solid ratio of 100) of 0.11 M acetic acid solution (HAc) (not adjusted initial pH = 2.8). The contents were continuously magnetic stirred and 13 aliquots of 0.5 mL were collected at different times until 12,000 minutes (named from ZLR1 to ZLR13), filtered through a $0.22\text{ }\mu\text{m}$ syringe filter (nylon, Millipore®), and stored at $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ until dilution and analysis. This small aliquot volume was chosen to prevent m/V changes. At each sampling time, the pH was recorded using the WTW ProfiLine pH meter. Aliquots for metal analysis were acidified with distilled HNO_3 previously the determinations in ICP-MS (Thermo). Concentrations of anions from kinetic batch (Cl and SO_4^{2-}) were determined by ionic chromatography (Dionex, ICS90, USA). Concentrations of inorganic carbon were provided by a titrimetric method with $1\text{ M Na}_2\text{CO}_3$ assuming that the total $[\text{CO}_2] = [\text{inorganic carbon}]$ in acidified samples ($\text{pH} < 4.2$) (Byrne, 2002). The kinetic extractions performed in triplicate generated a relative standard deviation (RSD) around $\pm 10\%$. The certified reference material of lake sediment (BCR-701) was also submitted to the KEP, and the accuracy of metal determinations was found $<15\%$ of the certified values at 16 hs of kinetic extraction.

7.4.6 Dissolved solubility modeling and data analyze

The Visual MINTEQ v. 3.0 software (Gustafsson, 2012) was used to determine the metal speciation in the leachates and the saturation indices (SI) of the solubility controlling mineral phases. The kinetic speciation data was modeled assuming a multiple pseudo-first-order model over time, as described below:

$$C_{\text{ext}}(t) = C_1 (1 - e^{-k_1 t}) + C_2 (1 - e^{-k_2 t}) + C_3 (1 - e^{-k_3 t}) \quad (1)$$

where C_{ext} is the total concentration of the extracted metal with a 0.11 M acetic acid solution. The constant k_1 , k_2 , and k_3 describe the rates of quickly dissolution, intermediate dissolution, and slowest dissolution metals with acid leach (0.11 HAc), respectively. The C_1 , C_2 , and C_3 are the

respective extracted metals concentrations in these three steps. Data analyzes details are provided in the Supplementary Information.

7.4.7 Zn isotopic purification and analyzes

All samples were purified and analyzed by following previously published isotopic protocols (Araújo et al., 2017; Maréchal et al., 1999; Tonhá et al., 2020). More details of Zn isotopic purification analyze and quality control are provided in the Supplementary Information. All Zn isotopic results are expressed as $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ reported to JMC-Lyon (Johnson Matthey Company, lot 3-0749-L):

$$\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}(\text{‰}) = \left(\frac{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC}}} - 1 \right) * 1000 \quad (2)$$

7.6. RESULTS AND DISCUSSION

7.5.1. *Characterization of hydrometallurgical waste (ZLR)*

The major contents of ZLR were SiO_2 (41.9 wt.%), Fe_2O_3 (13.7 wt.%), CaO (9.36 wt.%), Al_2O_3 (8.15 wt.%), and sulfur (5.71 %) (Table 7.1). ZLR displayed high concentrations of Pb (5005 mg kg^{-1}) and Cd (430 mg kg^{-1}). Zinc concentrations obtained in this study (39,400 mg kg^{-1}) were in the same range as Tonhá et al. (2020). The elevated metals concentrations occurrences found in ZLR were expected coming from the reagents employed in hydrometallurgical refining (Radino, 1957) and feed ores (willemitite and hemimorphite) from the Vazante mine, which concentrations were previously reported (Lopes et al., 2021; Slezak et al., 2014). Compare to ZLR from the hydrometallurgical refining of Zn-ores silicates of Vazante (Minas Gerais, Brazil), Zn and Pb concentrations of the studied ZLR sample are about 3 times lower, and Cd concentrations are comparable (Sethurajan et al., 2016).

CAPÍTULO 7 - KINETIC SPECIATION AND MOBILITY OF METALS FROM
ELECTROPLATING WASTES TO MANGROVE SEDIMENTS

Tabela 7.1. Bulk chemical composition of the ZLR before and at the end of the kinetic extraction (ZLR_{lix}) (mean ± SD, n = 3) collected in the tailing pond from Sepetiba Bay.

Chemical constituents	ZLR	ZLR _{lix}
SiO ₂ (wt.%)	41.9 ± 0.80	40.15 ± 0.77
Al ₂ O ₃ (wt.%)	8.15 ± 1.00	8.05 ± 0.44
Fe ₂ O ₃ (wt.%)	13.7 ± 0.60	13.5 ± 0.80
MgO (wt.%)	3.48 ± 0.09	1.54 ± 0.20
CaO (wt.%)	9.36 ± 2.38	0.95 ± 0.08
Na ₂ O (wt.%)	0.57 ± 0.01	0.28 ± 0.02
K ₂ O (wt.%)	1.27 ± 0.09	0.89 ± 0.01
TiO ₂ (wt.%)	0.36 ± 0.01	0.33 ± 0.01
P ₂ O ₅ (wt.%)	0.26 ± 0.01	0.23 ± 0.01
MnO (wt.%)	0.29 ± 0.01	0.22 ± 0.02
S total (wt.%)	5.71 ± 0.09	0.12 ± 0.02
LOI (wt.%)	1.75	-
Zn (mg kg ⁻¹)	39,400 ± 2588	4075 ± 188
Pb (mg kg ⁻¹)	5005 ± 180	3970 ± 101
Cd (mg kg ⁻¹)	430 ± 50.1	125 ± 31.4
As (mg kg ⁻¹)	143 ± 21.8	119 ± 11.1
Cu (mg kg ⁻¹)	196 ± 5.10	79 ± 8.00

The XRD pattern of ZLR was reported by Tonhá et al. (2020). Briefly, the ZLR sample was mainly composed of quartz, hematite (Fe₂O₃), kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄), illite (KAl₂(Si₃AlO₁₀)(OH)₂), smectite, and gypsum (CaSO₄). The diffractogram of ZLR_{lix} not showed considerable alterations in the mineral assemblage except gypsum which had its main peak suppressed and smectite which had its main peak more evident in 2θ 14 Å (Fig. 7.2).

SEM-EDS images of bulk ZLR and ZLR_{lix} are shown in Fig. 7.3 and 7.4, respectively. They were fine aggregates matrix surrounding small particles. The main particles observed are composed of Al, Mg, Si, Ca, and Fe corresponding to particles rich in Al, Mg, and Si as clay minerals, Si as quartz, Ca as gypsum, and Fe as iron oxides. The Al, Si, and Mg signal from clay minerals was randomly distributed and found as elongate particles. Furthermore, the main phase observed in the

bulk ZLR is composed of a mixture of Fe and Al with low atomic density, probably as mixture of Fe/Al oxyhydroxides. In terms of metals distribution, the SEM-EDS maps showed the diffuse distribution of Zn and Cd contrasting with a hotspot of Pb overlapping Ca and Cd with Fe. Minor Pb and Cd-bearing Fe oxides were detected by SEM.

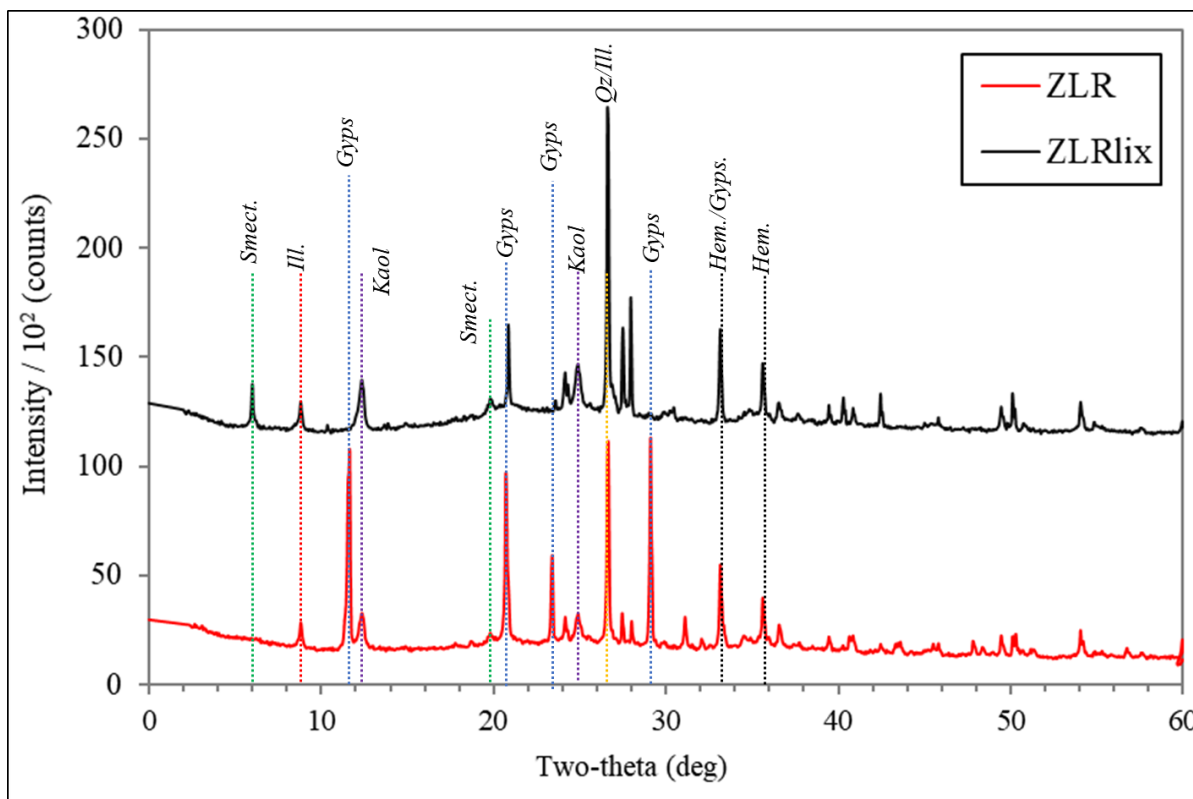


Figure 7.2 XRD patterns of hydrometallurgical waste after (ZLR) and before the kinetic extraction procedure (ZLRlix) from Sepetiba bay. Abbreviations: Smect = smectite; Ill. = illite; Kaol. = kaolinite; Gymps. = gypsum; Qz. = quartz; Hem. = hematite.

CAPÍTULO 7 - KINETIC SPECIATION AND MOBILITY OF METALS FROM
ELECTROPLATING WASTES TO MANGROVE SEDIMENTS

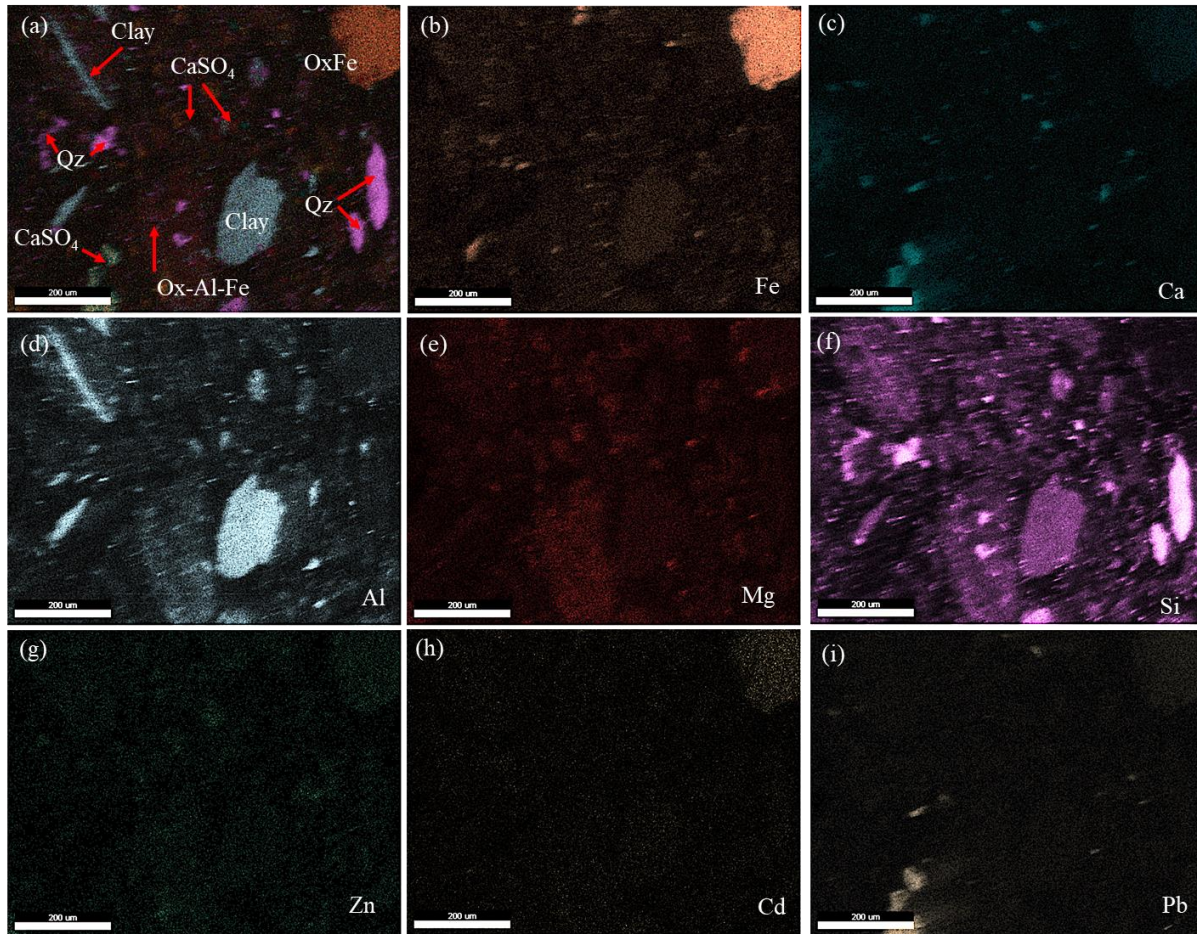


Figura 7.3 SEM-EDS elemental mapping of bulk ZLR before the kinetic extraction. Legend: Qz = quartz; OxFe = iron oxide; Ox-Al-Fe = Fe/Al oxyhydroxides.

(waiting results)

Figura 7.4 SEM-EDS analysis of ZLR after the kinetic extraction (ZLRlix). Legend: Qz = quartz; OxFe = iron oxide; Ox-Al-Fe = Fe/Al oxyhydroxides.

CAPÍTULO 7 - KINETIC SPECIATION AND MOBILITY OF METALS FROM ELECTROPLATING WASTES TO MANGROVE SEDIMENTS

EXAFS spectroscopy investigated the main phases of Zn in ZLR bulk and after the first step of BCR extraction (16 hs), named ZLR F1 (Fig. 7.5). The Zn K-edge spectra of reference compounds are also shown for comparisons such as zincite (ZnO), synthetic crystalline Zn-Al layered double hydroxide (LDH), wurtzite (ZnS), and Zn_{ADS}-kaolinite.

The EXAFS data (k^3 weighted) of the ZLR and ZLR F1 (black lines) showing the best fits using LCF (red lines) are shown in Fig. 7.5a. The LCFs results revealed that Zn-layered double hydroxide (Zn-LDH) and Zn-kaolinite were the most important species in the ZLR and ZLR F1. Indeed, ZLR exhibited 82% and 18% of Zn as Zn-LDH and Zn_{ADS}-kaolinite, respectively, while after the F1 extraction, 75% and 25% of Zn (Fig. 7.5). The LDH and phyllosilicates are well-known mineral phases that control the Zn fate and transport processes in soil (Peng et al., 2018) and ZLR (Sethurajan et al., 2017a). Based on the usual error percent of the LCFs ($\pm 10\%$), ZLR and ZLR F1 appeared very similar. The diffuse distribution of Zn observed by SEM-EDS analyzes agrees with EXAFS results showing that 100% of Zn was adsorbed on LDH and clay minerals.

Besides, the result of nonlinear least-squares fitting shell by shell of the Zn-LDH and Zn_{ADS}-clay showed that in both compounds, the first shell of Zn-O was fitted 2.07Å with a coordination number of ~6 O atoms (Table 7.2), demonstrated that Zn was mainly bonded as an octahedral structure and not as a tetrahedral inner-sphere complex (Zn-O 1.98Å, e.g., Zincite, Table 7.2), rather observed in Zn sorbed to goethite (Juillot et al., 2008b), Fe-Mn oxides (Little et al., 2014), and amorphous SiO₂ (Nelson et al., 2017). The second shell for both Zn-LDH and Zn_{ADS}-kaolinite was better fitted with Al and Zn atoms at radial distances of 3.02Å and 3.15Å, respectively (Table 7.2).

CAPÍTULO 7 - KINETIC SPECIATION AND MOBILITY OF METALS FROM
ELECTROPLATING WASTES TO MANGROVE SEDIMENTS

Table 7.2. Structural parameters from fitting results of the EXAFS spectrum for model compounds. The k range used for FT was from 2\AA^{-1} to 14\AA^{-1} for ZnO and ZnS and 2\AA^{-1} - 10\AA^{-1} for Zn_{ADS}-kaolinite and Zn-LDH. The fitting was ranged from 1.2\AA to 4\AA (ZnO), 4.5\AA (ZnS), and 3.5\AA (Zn-kaolinite and Zn-LDH). S_0^2 was estimated by the fitting for ZnO and set at 0.79 for all samples. R-factor is the absolute misfit between experimental data and theory; χ^2 is the reduced chi-square value; CN is the coordination number, R is the interatomic distance in \AA , σ^2 is the Debye-Waller factor in \AA^2 ; ΔE is the energy shift in eV. *Fixed value.

Sample	R-factor	χ^2	ΔE (ev)	$\pm\Delta E$ (ev)	Scattering	Path	CN	R (\AA)	$\pm R$ (\AA)	σ^2 (\AA^2)	$\pm\sigma^2$ (\AA^2)
ZnO	0.0032	36	5.92	1.06	single	Zn-O1	4*	1.98	0.01	0.004	0.000
					single	Zn-Zn1	6*	3.32	0.02	0.009	0.004
					single	Zn-Zn2	6*	3.23	0.02	0.006	0.001
					single	Zn-O2	9*	3.81	0.03	0.008	0.003
					double	Zn-O1-Zn1	24*	3.32	0.03	0.005	0.004
ZnS (wurtzite)	0.0039	21	3.83	0.49	single	Zn-S1	4*	2.34	0.00	0.004	0.000
					single	Zn-Zn1	12*	3.84	0.01	0.010	0.000
					double	Zn-S1-Zn1	24*	4.07	0.04	0.009	0.003
					single	Zn-S2	12*	4.50	0.01	0.010	0.001
					double	Zn-S1-S1	12*	4.32	0.12	0.011	0.017
Zn-kaolinite	0.0074	103	5.97	1.82	single	Zn-O	5.6	2.07	0.02	0.009	0.003
					single	Zn-Zn	2.1	3.16	0.01	0.003	0.005
					single	Zn-Al	1.1*	3.03	0.14	0.014	0.022
Zn-LDH	0.0164	611	5.599	2.71	single	Zn-O	6.1	2.07	0.02	0.007	0.003
					single	Zn-Zn	3.6	3.14	0.05	0.008	0.014
					single	Zn-Al	1.0	3.01	0.20	0.002*	/

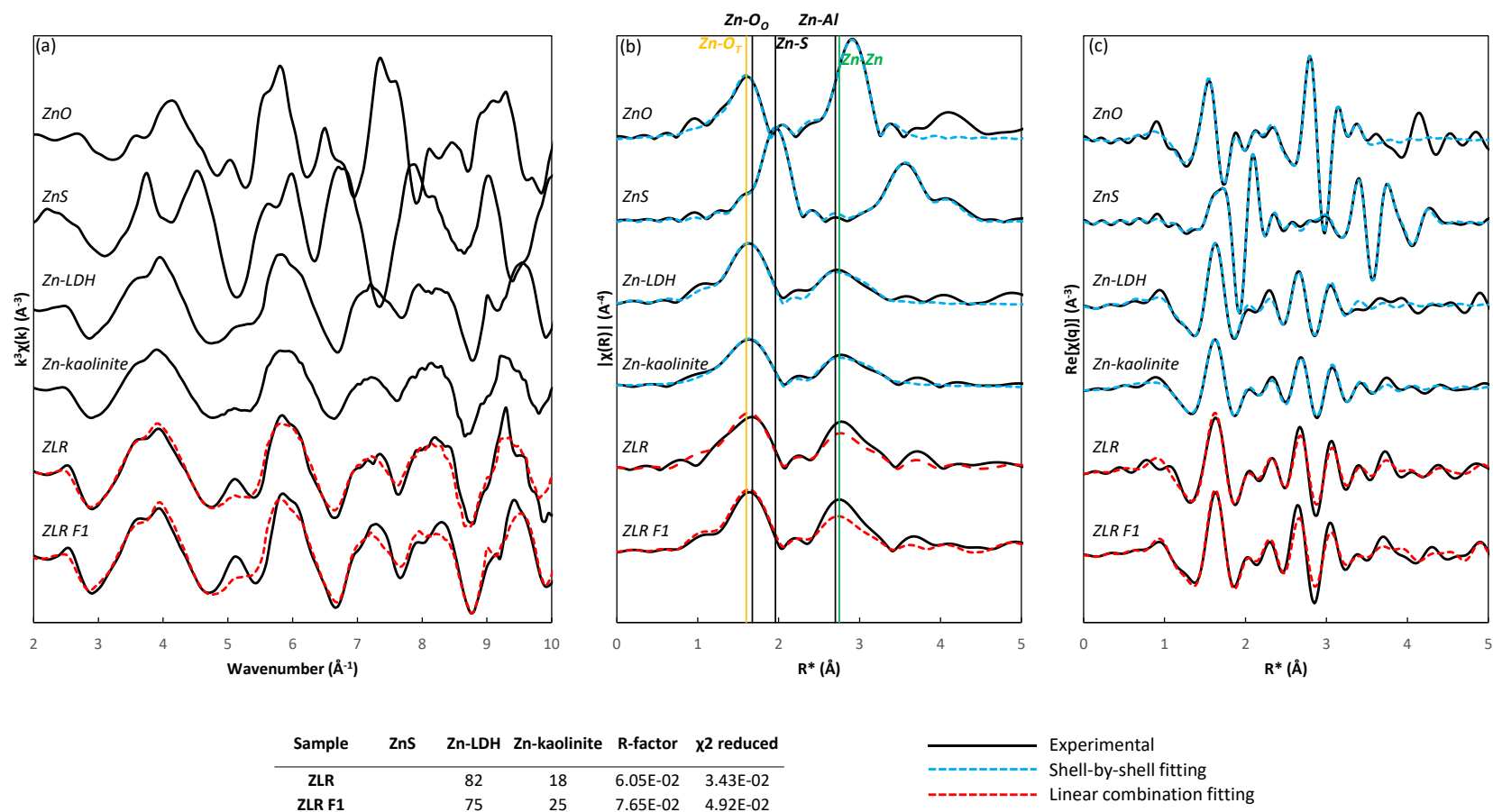


Figure 7.5 Zinc K-edge EXAFS $\chi(k)$ spectra weighted by k^3 for reference compounds (ZnO, ZnS, Zn-LDH, and ZnADS-kaolinite), ZLR and ZLR F1 samples: (a), their respective Fourier transformation expressed in magnitude (b) and real part (c). R^* corresponds to the uncorrected interatomic distance. $Zn-O_T$ and $Zn-O_O$ represent the bond length between Zn and O in tetrahedral and octahedral coordination, respectively. The table indicates the results of the LCF performed in the k range from 2 to 10 \AA^{-1} . The accuracy of this LCF procedure is considered to be $\pm 10\%$.

7.5.2. Dissolution of the main mineral phases of ZLR

The kinetic extraction results showed that SO_4^{2-} (78%), Ca (87%), and Mg (36%) were highly extracted, while Al (0.5%) and Si (1.5%) were poorly extracted and Fe was not detected in the solutions (Fig. 7.7a). The pH values over the course of the experiment marginally increased from 2.8 to 4.0 showing a discrete buffer capacity. The dominant anionic species were Cl^- that showed little variation ($549 \pm 20 \text{ mg L}^{-1}$) and SO_4^{2-} that increased from 439 to 1680 mg L^{-1} at the end of KEP. The inverse modeling using Visual MINTEQ showed that saturation indices (SI) calculated for gypsum were oversaturated throughout the experiment, while amorphous SiO_2 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ were oversaturated only after 30 and 120 minutes, respectively (Fig. 7.7b). Concerning clay minerals, kaolinite and illite were oversaturated after 30 minutes and smectite only after 1790 min.

As expected, the elevated dissolved concentrations of Ca^{2+} and SO_4^{2-} in addition to the increasing pH showed the highly soluble sulfate dissolution (Caraballo et al., 2018). Dissolved silicon was detected in the leachates only after 30 minutes, increasing linearly ($r^2 > 0.93$) until reach 1.5% of the total Si at the end of KEP. Since quartz is a resistant mineral to weak acid dissolution (Ryan et al., 2008), the main Si source may be attributed to amorphous silica or clay minerals dissolution. Likewise, Al was poorly dissolved at the end of KEP (0.5% of the total content). Since gibbsite was not detected by X-ray diffraction analysis and the diffractogram of ZLR_{lix} not displayed considerable alterations in the clay mineral phases (Fig. 2), the main Al source was likely from the dissolution of LDH precipitates (Lydersen and Salbu, 1991). These results may be attributed to dissolved Al and Si readsorption (onto surfaces of solid minerals), precipitation (as amorphous phases) or new-formed minerals (such as layered double hydroxides - LDHs), as depicted from the literature (Icenhower and Dove, 2000; Khawmee et al., 2013; Wan et al., 2019).

The calculated dissolved Si/Al molar ratio ranged from 3.62 to 36.9 contrasting with the expected Si/Al molar ratio of 1:1 (stoichiometric) for kaolinite dissolution (Cama and Ganor, 2015; Huertas et al., 1998). Such deviation from the congruency reinforces the fact of the clay minerals dissolution was likely constrained in the ZLR dissolution and the main Si and Al source were likely provided by the dissolution of amorphous phases. Based on the expected slower dissolution rate of clay minerals compared with sulfates, and amorphous phases (Rezaee and Honaker, 2020) and the KEP results from the literature data

CAPÍTULO 7 - KINETIC SPECIATION AND MOBILITY OF METALS FROM ELECTROPLATING WASTES TO MANGROVE SEDIMENTS

(e.g., Ettler et al., 2009; Peng et al., 2018; Potysz et al., 2018), a dissolution sequence of the mineral phases was proposed: gypsum > amorphous SiO₂ > amorphous Al(OH)₃ >> LDH ≈ clay minerals.

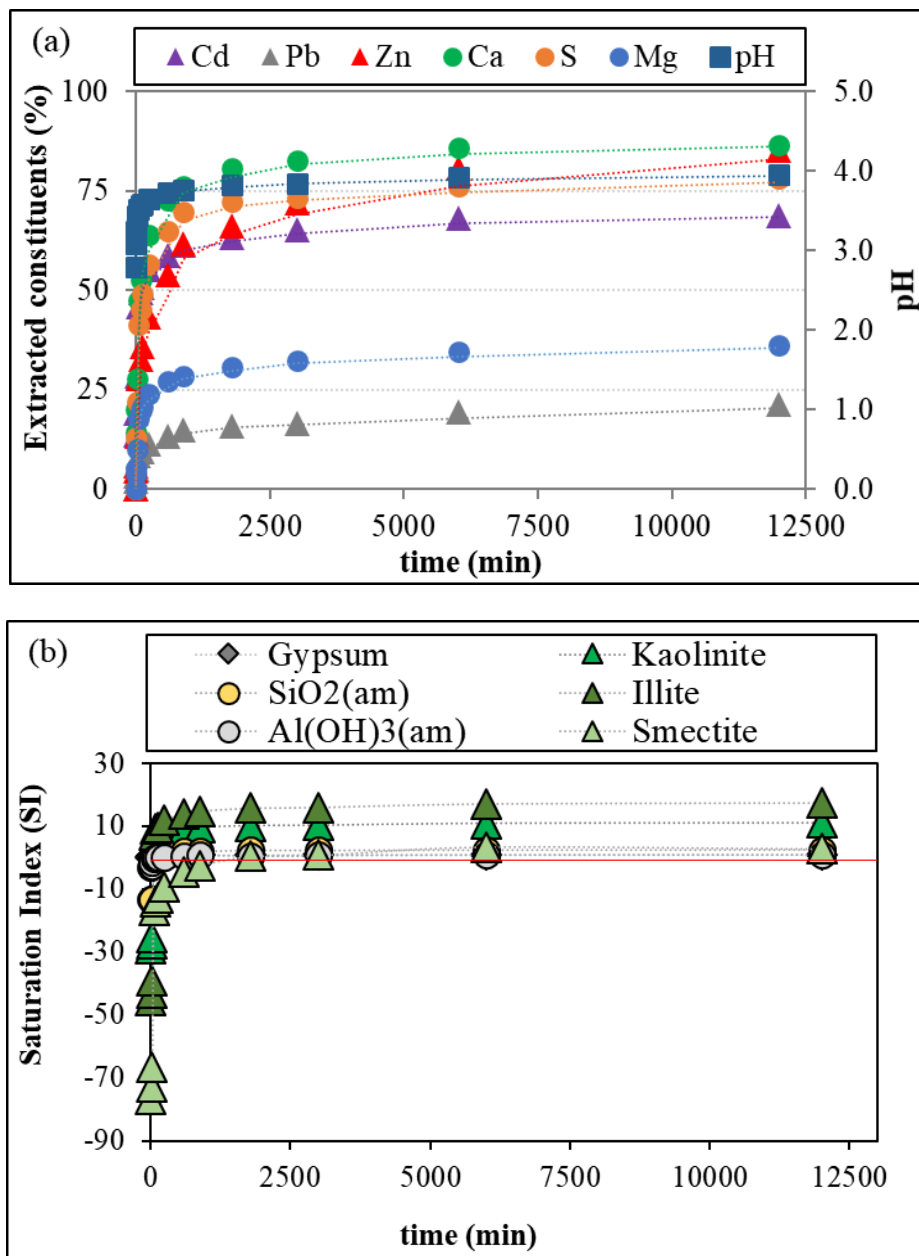


Figure 7.6 Kinetic extraction results: a) Percentage of extracted constituents (%) as a function of time (minutes). Symbols are the obtained experimental data and lines are the fitted model using pseudo-first-order modeling; b) MINTEQ results for the kinetic extractions showing saturation index (SI) for the main mineral phases from 1 to 12000 minutes calculated based on the concentration of analyzed species.

7.5.3. Contaminant dissolution and solubility control

The partitioning of Cd, Pb, and Zn in the ZLR obtained by the BCR[®] SEP extraction procedure is shown in Table 7.2 and Fig. SI1. Zn partitioning presented in this study is in the same range as Tonhá et al. (2020). Pb was mainly associated with the reducible fraction (F2) with 40%. The highest percentage of Cd and Zn was present in the exchangeable/carbonate fraction (F1) with 54 and 33%, respectively, and in reducible fraction (F2) with 21 and 44%, respectively. The high amount of Cd and Zn under exchangeable/carbonate fraction is in agreement with previous ZLR studied (Li et al., 2013; Min et al., 2013; Sethurajan et al., 2016).

The KEP results showed that ZLR released an extremely hazardous amount of 33,565 mg kg⁻¹ of Zn, 1,070 mg kg⁻¹ of Pb, and 296 mg kg⁻¹ of Cd, which represents 85%, 21%, and 69% of the total concentration, respectively (Fig. 7.6a). The calculated kinetic parameters of extraction rates (k_1 , k_2 , and k_3) and respective concentrations (C_1 , C_2 , and C_3) of Zn, Pb, and Cd are listed in Table 7.2 and Fig. SI2. Cd presented the highest dissolution rate k_1 (0.024 min⁻¹), Zn the highest dissolution rate k_2 (0.019 min⁻¹), and Pb the highest dissolution rate k_3 (0.036 min⁻¹), i.e., the dissolution rate had the following order: Cd > Zn > Pb. The concentrations of metals extracted in the C1 fraction represented 12,052 mg kg⁻¹ of Zn, 469 mg kg⁻¹ of Pb, and 186 mg kg⁻¹ of Cd (Table 7.2).

The rapid dissolution rate k_1 and high C_1 concentrations of weak metal (Zn, Pb, and Cd)-bearing particles are in accordance with the SEM-EDS findings. The SEM-EDS elemental mapping demonstrated that Zn, Pb, and Cd were randomly spread throughout the fine background ZLR matrix composed of Si, Al, Mg, Fe, and Ca, with scarce metal hot spots (Fig. 7.3). As a result of the hydrometallurgical process using concentrated H₂SO₄, the primary assemblages of silicate ores (willemite and hemimorphite) were destabilized and the unrecovered heavy metals lost were co-precipitated or adsorbed in the inherited or neoformed mineral phases of ZLR (i.e., Zn phyllosilicates, layered double hydroxide, and gypsum) (Abkhoshk et al., 2014; Molina et al., 2013). According to Voegelin and Kretzschmar (2005), the reactivity of those mineral phases is more pronounced under acidic conditions, as certainly occurred in the field conditions of the tailing pond.

We found evidence of the predominant presence of Zn_{ADS}-clay mineral and Zn-LDH in ZLR, which are likely formed during the hydrometallurgy refining of the Zn silicate ores (i.e., willemite and hemimorphite) or over the years according to the weathering and aging of the tailing pond exposed to

atmospheric conditions. Voegelin et al. (2005) appointed that in the long-term approach, the Zn-LDH would be transformed into Zn-phyllsilicate. In the geochemical model Visual MINTEQ, we raised the pH value of the steady-state solution (i.e., ZLR13 at 12,000 minutes and pH = 4) to ~5 (i.e., the estimated pH level of the old tailing pond, Delmonte, 2010). As shown in Fig. SI3, the Zn-LDH precipitation was thermodynamically viable at pH > 5 (i.e., SI > 0). This feature is also supported by published literature (e.g., Pushparaj et al., 2015; Wan et al., 2019), especially in the presence of anions like SO_4^{2-} that helps to stabilize their interlayers (Liu and Yang, 2016).

The KEP results are also in accordance with XAS findings. According to the huge amount of Zn in the ZLR samples (3.9 wt%) and the Zn speciation dominated as Zn-LDH, XAS results confirmed that the main part of Zn is under octahedral coordination as a precipitated surface on LDH. Based on a synthetic Zn-Al LDH precipitation experiment, Gou et al. (2018) demonstrated that at high surface coverage, Zn-Al LDH with a Zn-O bond length of 2.06Å formed Zn octahedral complexes, while at low surface coverage, the sorbed Zn occurs as a tetrahedrally coordinated inner-sphere surface complex with an average Zn-O interatomic distance of 1.97Å. Therefore, the desorption of Zn precipitated in surface (outer-sphere complex) is less energy demanding than the desorption of Zn sorbed as a tetrahedron inner-sphere complex (Scheinost et al., 2002). The F1 and C₁ results (and maybe part of C2) may be related to the releasing processes that occur on the external adsorption sites via weak electrostatic attraction or in the outer-sphere complexes or metal dissolution from precipitates (Peng et al., 2018; Scheinost et al., 2002). Meanwhile, the extraction ratio k₃ may be associated with slower extractions of metals probably that occurs in the inner-sphere complexes or more strongly associated with mineral particles. For long-term investigations, C₃ is of great relevance for risk assessment of metal contamination since a considerable part of metals were medium to slower extracted (Table 2).

KEP results showed that Ca was extracted until the end of the procedure (200 hs), demonstrating that the F1 step of BCR[®] SEP with 16 hs is not able to extract all gypsum minerals of the studied ZLR. Hence, metals associated with this mineral phase could reach the following fractions (i.e., F2, F3, and F4) and compare BCR[®] SEP and KEP results is a difficult task due to the distinct operational conditions and m/v ratios (Gismera et al., 2004; Hamdoun et al., 2015). The BCR[®] SEP standardized procedure was conceived to study metal mobility and risk associated with contamination in moderately contaminated sediments and soils by using the reference material BCR[®] 701 (Rauret et al., 2000; Sahuquillo et al., 1995). Although it has been used for a wide variety of highly contaminated samples such as metallurgical

CAPÍTULO 7 - KINETIC SPECIATION AND MOBILITY OF METALS FROM
ELECTROPLATING WASTES TO MANGROVE SEDIMENTS

slags (Ettler et al., 2014) and mining wastes (Macías et al., 2012), difficulties with oversaturation have been reported for those residues (Bacon and Davidson, 2008; Caraballo et al., 2018; Ryan et al., 2008).

Tabela 7.2 Chemical extractions results of BCR® SEP and KEP. k1 is quick, k2 is the middle, and k3 is the slower extraction ratios. The C₁, C₂, and C₃ are the respective concentrations of extracted metals. C_{ext} is the total extractable at the end of the kinetic procedure in mg kg and % of the total metal (between parentheses).

Parameters	Cd	Pb	Zn
k ₁ ± sd (min ⁻¹)	0.024 ± 0.003	0.001 ± 0.001	0.001 ± 0.001
k ₂ ± sd (min ⁻¹)	0.001 ± 0.001	0.002 ± 0.001	0.019 ± 0.006
k ₃ ± sd (min ⁻¹)	- ^a	0.036 ± 0.014	0.003 ± 0.002
C ₁ ± sd (mg kg ⁻¹)	186.3 ± 1.320	469.5 ± 14.96	12,052 ± 28.30
% extracted	(44%)	(9%)	(30%)
C ₂ ± sd (mg kg ⁻¹)	59.06 ± 4.759	297.1 ± 9.595	12,548 ± 33.90
% extracted	(14%)	(5%)	(31%)
C ₃ ± sd (mg kg ⁻¹)	50.56 ± 3.112	401.3 ± 9.287	9708 ± 32.01
% extracted	(10%)	(7%)	(24%)
C _{ext} ± sd (mg kg ⁻¹)	295.9 ± 6.600	1070 ± 33.60	33565 ± 680.0
R ²	0.993	0.984	0.995
F1	220	465	10761
F2	84	1927	15563
F3	79	1448	6831
F4	26	943	2239
ΣF1+F2+F3+F4	409	4783	35394

^a A very large k₃ fitted to Cd main that it was reached almost a horizontal curve.

7.5.4. Zn isotopic compositions and Zn speciation by EXAFS

**Nota ao leitor: as amostras de isótopos de Zn aguardam análises no Neptune (prevista no lab. de HSM para o início do ano 2021, atraso devido a indisponibilidade em Jan-Fev 2020 e após a pandemia). O principal resultado esperado com essas análises é correlacionar os diferentes sub-pools (c1, c2 e c3) com a assinatura isotópica do Zn. Espera-se que a assinatura seja pesada no início da cinética e mais leve nas últimas alíquotas próximas ao steady-state. Além disso, espera-se modelizar o ambiente de ligação do Zn (número de coordenação, Zn octaédrico, e comprimento de ligação Zn-O e Zn-Al) com o*

fracionamento isotópico. Por fim, os resultados de cinética isotópica de Zn deverão permitir melhorar a discussão sobre processos de redistribuição do Zn e fracionamento isotópico que ocorrem (ram) nos sedimentos do manguezal do Saco do Engenho devido aos leakages.

(waiting results)

Figura 7.7 Zn isotopy results

7.5.5. Environmental impacts and perspectives (*to improve after Zn isotopic results)

Previous studies realized in Sepetiba Bay pointed out the significant concentrations of metals in surficial and core sediments from the Saco do Engenho mangrove, neighboring the tailing pond where the ZLR was collected (Fig. 7.1). The reported concentrations ranges in contaminated sediments were from 30 to 236 mg kg⁻¹ for Cd, 30 to 501 mg kg⁻¹ for Pb, and 5,330 to 42,620 mg kg⁻¹ for Zn (Araújo et al., 2017a and b; Araújo et al., 2017; Barcellos et al., 1991). These values are in the same range as the concentrations found in solutions at the end of the KEP (C_{ext} , Table 7.2), despite the batch chemical extractions (pH < 4 and favorable m/v ratios) occurred in more favorable conditions. Hence, the C_{ext} values can be considered the readily pool of metals that reached the SE mangrove surrounding the legacy tailing. Recently, a study realized on ZLR and surficial sediments of this mangrove pointed out that anthropogenic metallurgical Zn was redistributed from the exchangeable/carbonate fraction (F1) of the ZLR to the mangrove sediment particles (Tonhá et al., 2020). The same behavior must have occurred for Pb and Cd that require further investigations in the SE mangrove area.

Large concentrations of metals weakly associated with the ZLR mineral phases highlight the relevance of assessing the metal mobility of the “labile and quickly pool” if it is liberated from the tailing pond (Chakraborty et al., 2012). We can assume that the found ZLR mineral features and the conditions in which it was stored play a key role in the high metal lability led to an extreme amount of hazardous metals in the surrounded ecosystem. Furthermore, the present red material interspersed in the sediment layers of the SE mangrove constitutes a possible time-bomb for heavy metals contamination since this material displays the same characteristics of the studied ZLR (chemical, extraction, XAS, and $\delta^{66/64}\text{Zn}_{JMC}$, results not showed). Further investigations are required to assess the risk associated with this material to contaminate the other coastal environments.

Acknowledgments

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. The authors acknowledge the students and researchers who participated in the field investigations. The authors acknowledge the staff from the Geosciences Institute of UnB, and Hydrosociences Montpellier, particularly Dr. Remi Freydier, Dr. Henrique L. Roig and the PPGG and PPGGAG. Myller acknowledges the CAPES and the CNPq for support during his Ph.D. Field trip and analytical work in Brazil and France was partly funded by the LMI-OCE and CNPq 400029/2015-4, 420697/2018-7 and beam-line SAMBA Proposal number: 20171317 (SOLEIL-France). Jeremie Garnier was supported by CNPq grant 302722/2018-1.

7.7. SUPPLEMENTARY INFORMATION

Materials and Methods

X-ray Powder Diffraction (XRD) and Scanning electron microscope with an energy dispersive spectroscopic detector (SEM/EDS)

XRD patterns of metallurgical wastes before the extraction procedure were reported by Tonhá et al. (2020). Dried ZLR grains were previously embedded in resin Araldite and covered with a carbon layer in a carbon-coating device for SEM and EDS analyses. Analyses were conducted on ZLR before and after the kinetic extraction. Petrographically investigations were performed via electron microscopy. The distribution in aggregates was investigated on grain boundary maps generated in a FEI QUANTA 450 Scanning Electron Microscope. Maps of modal composition and mineral chemistry were acquired via EDS at specific areas of $\sim 0.5 \text{ mm}^2$ containing the representative deformed mineral assemblage for individualized domains. The analyses were made with a SEM equipped with an EDAX Ametek Apollo X EDS detector operating with an accelerating voltage of 15-20 kV and a beam current of $90 \mu\text{A}$.

Kinetic modeling

The kinetic model adapted by Chakraborty and Chakrabarti (2006) was used to explore the kinetic speciation of Cd, Pb, and Zn in the metallurgical waste. This model can be operationally defined since

that it leads into account the metals (M) associated with several binding sites on the sample (e.g., carbonates, oxides, and silicates), which are potentially desorbed with a given extracting solution by the following reaction:



where k is the extraction rate of the metal not from individual binding site separately, but a group of sites of many fractions. Using large excess of acetic acid (HAc), this reaction may be described by a multiple pseudo-first-order model over time (t) (Gutzman and Langford, 1993), as described below:

$$C_{\text{ext}}(t) = C_1 (1 - e^{-k_1 t}) + C_2 (1 - e^{-k_2 t}) + C_3 (1 - e^{-k_3 t}) \quad (2)$$

where C_{ext} is the total concentration of the extracted metal with a 0.11 M acetic acid solution. The constant k_1 , k_2 , and k_3 describe the rates of quickly dissolution, intermediate dissolution, and slowest dissolution metals with acid leach (0.11 HAc), respectively. The C_1 , C_2 , and C_3 are the respective extracted metals in these three steps. The exponential model allows distinguishing three linear segments that start with an almost vertical to an almost horizontal line at the end of the extraction experiment. The model chosen in section 2.5 was statistically valid since all r^2 values are higher than 0.98 and the regression model for all metals provides non-null parameters (F-test > 2.08 and $p < 0.05$).

Statistical analysis

Statistical analysis was carried out in the Statistica software version 13.3, where the cluster analysis was used to correlate the variables and assist the geochemical interpretation. The kinetic extraction data of metals were fitted by non-linear regression analysis using the Marquadt-Levenberg algorithm in OriginPro 8.5 (OriginLab Corp., USA) (for more details see Camizuli et al. 2014). The goodness of fit was measured by using several statistical approaches, such as adjusted r-squared (r^2), analysis of variance (Anova) together with p-value ($p < 0.05$), reduced chi-square to view the standard error of the regression (χ^2), and residual sum of squares. A probability level (p) below 0.05 was considered statistically significant. Values were expressed as the mean \pm standard error.

CAPÍTULO 7 - KINETIC SPECIATION AND MOBILITY OF METALS FROM ELECTROPLATING WASTES TO MANGROVE SEDIMENTS

Zn isotopic purification and analyzes

The analysis of Zn isotopic ratios was carried out on all surficial sediments, soil, rock, and SPM. An aliquot of the sample containing about 2 µg of Zn was purified by anion exchange chromatography (2 mL of Biorad AG-MP1) according to the adapted protocol from Maréchal et al. (1999). The quantitative recovery of the purification process ($\pm 10\%$) was checked by ICP-OES, and the procedure blanks (1 ng) were $< 1\%$ of the Zn mass content of the samples (2 µg). Isotopic analyses of purified Zn samples were performed using MC-ICP-MS (Neptune, Thermo Scientific, Germany) at the Geochronology Laboratory at the University of Brasília (Brasília, Brazil). Purified samples were redissolved in 2% (v/v) HNO₃ and introduced in the MC-ICP-MS equipment with a stable injection system (SIS: cyclonic spray chamber) coupled with a low flow PFA nebulizer (50 µl min⁻¹). The masses ⁶²(Ni), ⁶³(Cu), ⁶⁴(Zn/Ni), ⁶⁵(Cu), ⁶⁶(Zn), ⁶⁷(Zn), and ⁶⁸(Zn) were simultaneously detected using Faraday cups (for more details see Araújo et al., 2017b). The instrumental mass bias was corrected by Cu doping NIST-SRM 976 (Zn:Cu 1:1, m/m) and using the standard-sample bracketing technique combined with external normalization and exponential law. All Zn isotopic results are expressed as $\delta^{66/64}\text{Zn}$ reported to JMC-Lyon (Johnson Matthey Company, lot 3-0749-L):

$$\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}(\text{‰}) = \left(\frac{R(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{R(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC}}} - 1 \right) * 1000 \quad (3)$$

The $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ of reference materials IRMM3702 ($+0.32 \pm 0.02$, 2 s, n = 6) and BHVO-2 basalt ($+0.28 \pm 0.01$ ‰, 2 s, n = 5) were measured during the analytical session to assess the analytical control of the chromatography and the analytical session itself, where “n” is the number of replicates. The results were close to the $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ reported by Moynier et al. (2017). Full replicates (including subsampling, digestion, chromatographic separation, mass spectrometry) for bulk samples fell within the overall analytical reproducibility obtained on reference materials. The average external reproducibility (2 s) of the method was ± 0.06 ‰, determined from replicates of reference materials. Uncertainty bars reported in the figures correspond to the external precision. These values are indistinguishable from previous measurements conducted for over five years according to the same analytical sequences and performed in various laboratories (Araújo et al., 2017a; Araújo et al., 2017b; Araújo et al., 2018; Souto-Oliveira et al., 2019; Araújo et al., 2019a).

CAPÍTULO 7 - KINETIC SPECIATION AND MOBILITY OF METALS FROM
ELECTROPLATING WASTES TO MANGROVE SEDIMENTS

Tables

Table SII. Sequential extraction procedure to 1 g of sample, where F1 is the acid-soluble (exchangeable/carbonate) fraction, F2 is the reducible fraction, F3 is the oxidizable, and F4 is the residual fraction.

Fraction	Fraction designation	Target	Reagent	V (mL)	Time
F1	Acid-soluble or Exchangeable/carbonate	Easily absorbed, exchangeable, carbonates, sulfates	0.11 M Acetic acid	20	16 hs
F2	Reducible	Fe and Mn-oxyhydroxides	NH ₂ OH.HCl	20	16 hs
F3	Oxidizable	Organic matter and sulfides	H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	10/25	16 hs
F4	Residual	Silicates, clay minerals, refractory minerals	HF/HNO ₃ /HCl	5/7/10	2 days

CAPÍTULO 7 - KINETIC SPECIATION AND MOBILITY OF METALS FROM ELECTROPLATING WASTES TO MANGROVE
SEDIMENTS

Table S2. Kinetic extraction results: pH and concentrations in mg kg⁻¹ and μM. ZLR before and after are the results of the kinetic extraction of pure ZLR and leached ZLR, respectively.

Code	time	pH	Al		Si		Ca		S		Mg		Cd	Pb	Zn
			mg kg ⁻¹	μM	mg kg ⁻¹	μM	mg kg ⁻¹	μM	mg kg ⁻¹	μM	mg kg ⁻¹	μM	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
ZLR	0	2.76	43147	-	410000	-	66868	-	57134	-	20991	-	431	5007	39420
ZLR1	1	3.09	50	1.7	<LD	<LD	9562	239	0	234	846	35	60	107	1810
ZLR2	10	3.25	65	2.2	<LD	<LD	13393	334	7480	233	1087	45	83	169	2314
ZLR3	30	3.43	105	3.5	<LD	<LD	18542	463	12537	391	2109	88	123	246	5258
ZLR4	60	3.51	128	4.3	437	16	31839	794	23629	737	3746	156	198	420	10991
ZLR5	90	3.57	133	4.5	627	22	35226	879	25815	805	4166	173	213	477	12867
ZLR6	120	3.59	133	4.5	808	29	37161	927	27993	873	4372	182	219	482	14092
ZLR7	240	3.65	141	4.8	1250	44	42697	1065	32279	1007	5039	210	238	567	17131
ZLR8	600	3.73	147	4.9	2159	77	48624	1213	37150	1159	5744	239	254	670	21203
ZLR9	890	3.77	148	5.0	2680	95	51033	1273	39874	1244	5991	249	272	746	24368
ZLR10	1790	3.82	151	5.1	4058	144	53865	1344	41220	1286	6488	270	272	803	26038
ZLR11	3000	3.85	154	5.2	5073	181	55257	1379	41837	1305	6762	281	281	831	28332
ZLR12	6014	3.93	204	6.9	6719	239	57299	1430	43428	1354	7266	302	294	972	31793
ZLR13	12000	3.95	225	7.6	7874	280	57899	1445	44643	1392	7623	317	297	1070	33565
ZLR _{lix}	-	-	43065	-	400000	-	7022	-	10188	-	9320	-	125	3970	4075

Figures

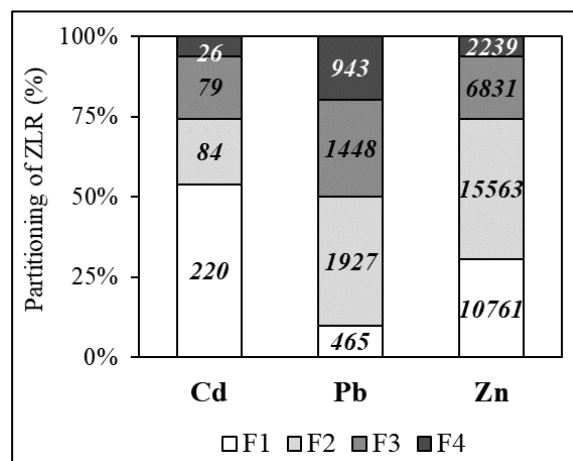


Fig. SI1. Sequential extraction (BCR) for the hydrometallurgical waste ZLR of Cd, Pb, Zn in percentage (y-axis), and in mg kg⁻¹ within the rectangles in italic font. Zn results are in the same range of the Tonhá et al. (2020)

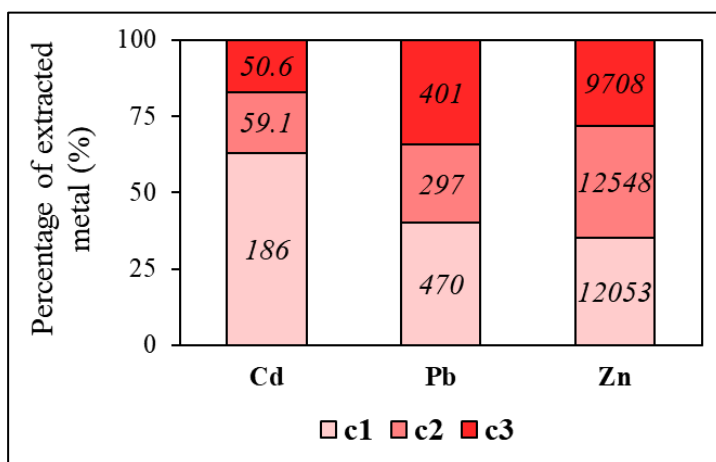


Fig. SI2. Kinetic distribution of Cd, Pb, and Zn represented as C1, C2, and C3 (in %) in the metallurgical waste (italic font within the rectangles).

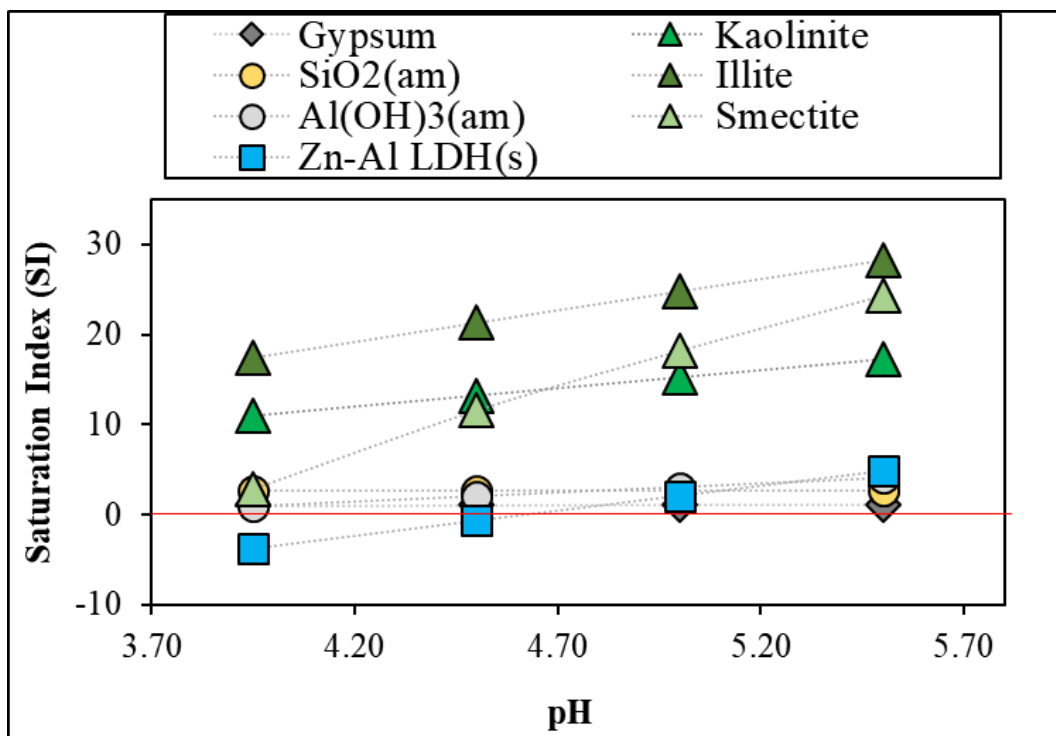


Fig. SI3. MINTEQ results for the kinetic extractions simulating a pH increasing of the last solution of kinetic extraction (ZLR13 at 12,000 minutes) of 4.0 to 5.5, which was approximately the founded natural pH of the tailing pond. The red line is the boundary between undersaturated and oversaturated phases.

Capítulo 8

Trace metal dynamics in an industrialized Brazilian river: A combined application of Zn isotopes, geochemical partitioning, and multivariate statistics

Esse capítulo é composto por um artigo publicado no periódico *Journal of Environmental Sciences* (IF 4.302):

Tonhá, M.S., Araújo, D.F., Araújo, R., Cunha, B.C.A., Machado, W., Portela, J.F., Souza, J.P.R., Carvalho, H.K., Dantas, E.L., Roig, H.L., Seyler, P., Garnier, J., 2021. Trace metal dynamics in an industrialized Brazilian river: A combined application of Zn isotopes, geochemical partitioning, and multivariate statistics 101, 313–325.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.08.027>

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED BRAZILIAN RIVER:

8.1. PREFÁCIO DO CAPÍTULO 8

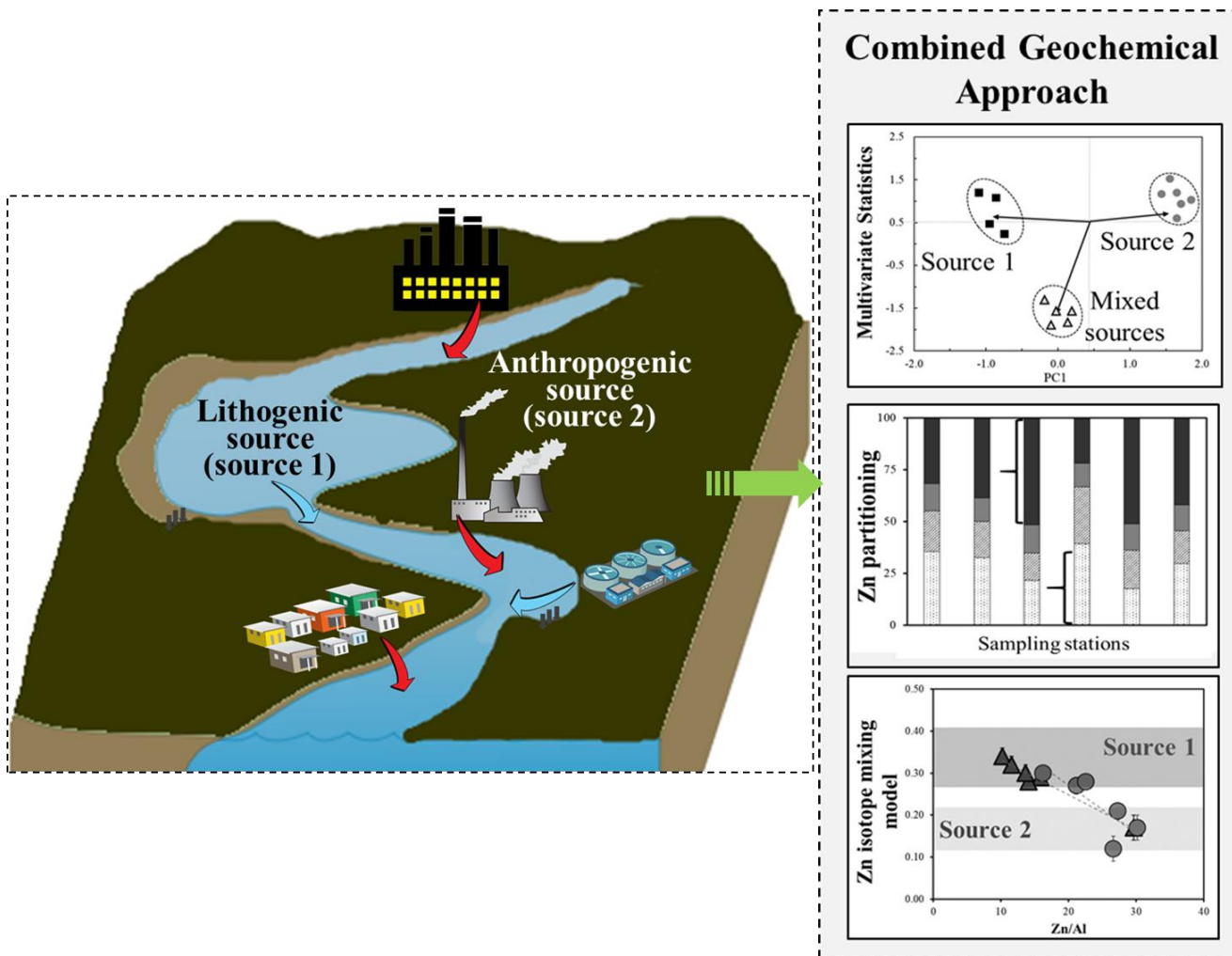
No presente capítulo, foram utilizadas ferramentas geoquímicas clássicas juntamente com isótopos estáveis de Zn com o objetivo de investigar sobre a contaminação por metais-traço nos Rios Paraíba do Sul e Guandu (Rio de Janeiro, Brazil). Esses rios abastecem com água potável mais de 9,4 milhões de habitantes na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ). Entretanto, a origem das fontes de metais e o seu comportamento ao longo desses rios ainda é desconhecida.

Os resultados obtidos permitiram traçar as contribuições antropogênicas que afetam as concentrações de metais ao longo dos rios, o que auxiliou a distinguir sobre a origem predominantemente litogênica dos metais As, Cr e Cu, em contraste com Pb e Zn de origem predominantemente antropogênica. A partição do Zn nos pontos mais antropizados predominante nas frações mais lábeis (F1 + F2 + F3, obtidas por extração química sequencial BCR) foi coerente com as assinaturas isotópicas leves ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} \approx +0.17\text{‰}$). Por outro lado, as maiores porcentagens de Zn associado à fração residual (F4) foram observadas nos pontos menos contaminados com $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ coerente com assinaturas litogênicas ($\approx +0.30\text{‰}$).

Dessa forma, nossos resultados contribuíram para melhorar a compreensão do ciclo dos metais nos complexos rios estudados, no sentido de abordar os potenciais processos geoquímicos e variadas fontes de forma integrada.

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED
BRAZILIAN RIVER:

8.2. GRAPHICAL ABSTRACT





Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

www.elsevier.com/locate/jes



Trace metal dynamics in an industrialized Brazilian river: A combined application of Zn isotopes, geochemical partitioning, and multivariate statistics

Myller S. Tonhá^{1,*}, Daniel F. Araújo², Rafael Araújo¹, Bruno C.A. Cunha³,
Wilson Machado⁴, Joelma F. Portela⁵, João PR Souza⁵, Hikari K. Carvalho¹,
Elton L. Dantas¹, Henrique L. Roig^{1,6}, Patrick Seyler^{3,7}, Jeremie Garnier^{1,6}

¹ Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Campus Darcy Ribeiro, L2, Asa Norte, 70910900 Brasília, Distrito Federal, Brazil

² Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Métalliques, Ifremer, Centre Atlantique, F44311 Nantes Cedex 3, France

³ Institute of Geosciences, University of São Paulo, Rua do Lago, 562, São Paulo 05508-080, Brazil

⁴ Universidade Federal Fluminense, Programa de Geoquímica, Campus do Valonguinho, Niterói, Rio de Janeiro, Brazil

⁵ Analytical and Environmental Chemistry Laboratory, Instituto de Química, University of Brasília, Brasília, Federal District 70919-970, Brazil

⁶ Laboratoire Mixte International "Observatoire des Changements Environnementaux" (LMI OCE), Institut de Recherche pour le Développement/University of Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília, Brazil

⁷ Hydrosiences Montpellier, Université de Montpellier, Institut de Recherche pour le développement, Centre National de la Recherche Scientifique, Montpellier, France

8.3. ABSTRACT

The Paraíba do Sul (PSR) and Guandu Rivers (GR) water diversion system (120 km long) is located in the main industrial pole of Brazil and supplies drinking water for 9.4 million people in the metropolitan region of Rio de Janeiro. This study aims to discern the trace metals dynamics in this complex aquatic system. We used a combined approach of geochemical tools such as geochemical partitioning, Zn isotopes signatures, and multivariate statistics. Zinc and Pb concentrations in Suspended Particulate Matter (SPM) and sediments were considerably higher in some sites. The sediment partition of As, Cr, and Cu revealed the residual fraction (F4) as the main fraction for these elements, indicating low mobility. Zinc and Pb were mostly associated with the exchangeable/carbonate (F1) and the reducible (F2) fractions, respectively, implying a higher susceptibility of these elements to being released from sediments. Zinc isotopic compositions of sediments and SPM fell in a binary mixing source process between lithogenic ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} \approx +0.30 \text{ ‰}$) and anthropogenic ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} \approx +0.15 \text{ ‰}$) end members.

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED BRAZILIAN RIVER:

The lighter $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{IMC}}$ values accompanied by high Zn concentrations in exchangeable/carbonate fraction (ZnF1) enable the tracking of Zn anthropogenic sources in the studied rivers. Overall, the results indicated that Hg, Pb, and Zn had a dominant anthropogenic origin linked to the industrial activities, while As, Cr, and Cu were mainly associated with lithogenic sources. This work demonstrates how integrating geochemical tools is valuable for assessing geochemical processes and mixing source effects in anthropized river watersheds.

Keywords: Metal pollution, Isotope tracer, Sequential extraction, Anthropogenic activity

8.4. INTRODUCTION

Rivers are ecosystems of utmost importance for human life as primary sources of drinking water. However, intensification of industrialization and urbanization processes in river watersheds worldwide threaten the fluvial water quality (Zhao et al., 2018). In particular, trace metals contamination is of great concern because of these chemical species' persistent behavior, and once they are introduced in the aquatic medium, they become susceptible to incorporation by biota and ultimately by humans.

Sorption processes involving high-charged surfaces of fine particles, such as clay minerals, Fe and Mn oxyhydroxides, organic matter, or (co-)precipitate as sulfides, carbonates or oxides control the dispersion, transport, and remobilization of trace metals (Zhang et al., 2014). In turn, speciation determines the bioavailability and toxicity of metals, which are properties governed by environmental conditions (e.g., ionic strength, pH, redox, and organic matter) and biological activity (Hahn et al., 2018). The multiplicity of biogeochemical factors involved in the dynamic of trace metals in aquatic systems makes environmental and health risks assessment challenging.

To elucidate the behavior and risk of these chemical species in complex aquatic systems, selective extraction procedures (SEP) have been employed to provide knowledge about partition, potential mobility, and bioavailability of trace metals (Du Laing et al., 2009). The SEP protocol developed by the Bureau Communautaire de Reference (BCR) (Rauret et al., 2000) allows the trace metals partitioning determination in riverine sediments polluted by industrial effluents (Gao et al., 2018), steel wastes (Mäkelä et al., 2015), and metallurgical leach residues (Sethurajan et al., 2016a). Furthermore, non-traditional isotope systems, notably the zinc isotopes, have been successfully applied as tracers of anthropogenic emissions and low-

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED BRAZILIAN RIVER:

temperature biogeochemical processes in large river basins (Chen et al., 2009c; A.-M. Desautly and Petelet-Giraud, 2020; Petit et al., 2015b; Zimmermann et al., 2020). Zn isotope compositions (expressed as $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ notation) are used as source identification tools (Araújo et al., 2017a; Li et al., 2019; Tonhá et al., 2020; Xia et al., 2020), which can distinguish between lithogenic materials derived from weathering processes ($+0.28 \pm 0.05 \text{ ‰}$) (Chen et al., 2013) and anthropogenic materials, such as road dust ($+0.08$ to $+0.17 \text{ ‰}$) and tire-wear ($+0.00$ to $+0.22 \text{ ‰}$) (Dong et al., 2017; Souto-Oliveira et al., 2019a).

The Paraíba do Sul (PSR) and Guandu Rivers (GR) water diversion system constitute a complex hydrological feature affected by the main Brazilian industrial park and multiple land-use activities (e.g., industries, farm, irrigation, sand exploitation, water reservoirs, drinking water, and river channelization) (Britto et al., 2016). Since the 1950s, two-thirds of the PSR water is diverted to the GR to supply drinking water for more than 9.4 million inhabitants of the metropolitan region of Rio de Janeiro (MRRJ) and to furnish raw water to industrial plants (Miguens et al., 2016). However, some studies concerning metal contaminations in this area reported high metal concentrations (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, and Zn) in the dissolved, particulate and sediment phases (Barcellos and Lacerda, 1994; Molisani et al., 2006; Pfeiffer et al., 1986; Valitutto et al., 2007). Santos-Neves et al. (2018) were the first to consider the speciation of dissolved metals (rare-earth elements), as affected by Fe and Mn oxyhydroxides co-precipitation and biological uptake in the GR water reservoirs.

The PSR-GR is an environment impacted by multiple diffuse source pollutants and was considered a strategical system to test the complementary use of geochemical tools for tracing metal sources, partitioning, and ecological risks assessment. To date, the anthropogenic origins of trace metals and its geochemical behavior along this diversion system remain unclear. Nevertheless, few geochemical studies have coupled SEP with Zn isotopic signatures to assess trace metal sources (Resongles et al., 2014c; Thapalia et al., 2010).

To better understand the dynamic of trace metals in the PSR-GR system, the present study combines elemental concentrations in dissolved, suspended particulate matter (SPM), and surficial sediment samples with chemical partitioning and Zn isotope information of solid phase. Based on a prior study reporting Zn contamination, the use of Zn isotopes is of particular interest to track sources and fates (e.g., Pfeiffer et al., 1986). The association of these geochemical tools was used to (1) assess the enrichment of trace metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg,

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED BRAZILIAN RIVER:

Zn, Pb), (2) evaluate the partition in sediment phase and associated environmental risk, and (3) characterize anthropogenic sources of metals and their transport along the watershed.

8.5. MATERIALS AND METHODS

8.5.1. Study area

The Paraíba do Sul (PSR) and Guandu Rivers (GR) watershed is situated at the southeast of Brazil and flows through São Paulo and Rio de Janeiro states (Fig. 8.1). The PSR is 1145 km long, drains 56,600 km², and discharges into the South Atlantic at 22 °S latitude. The GR basin covers 1500 km² and the main uses of its water is human consumption (80%) (treated in the second biggest water treatment plant of the world), industrial demands (2.4%), and other activities (17.6%) (Santos-Neves et al., 2018). The GR discharge represents about 86% of the total fluvial inputs into the coastal lagoon of Sepetiba Bay. The amounts of water and SPM reaching Sepetiba Bay have been drastically altered by the water diversion from the PSR, corresponding to increases of 88 m³ s⁻¹ and 270 t yr⁻¹, respectively (Molisani et al., 2004). Marins et al. (1998) appointed the GR as the main fluvial source of dissolved and particulate Hg for Sepetiba Bay, a lagoon estuary located at the outlet of GR.

The basin drained by the PSR (R1 site, Fig. 8.1, Table S8.1) consists of metamorphic (gneissic banding, schists, amphibolite, marble, calc-silicate, and granulites) and silicate (quartzite, biotite, garnets) rocks of Paraíba do Sul and Juiz de Fora complexes from the Neo and Paleo Proterozoic ages, respectively (CPRM - Geological Survey of Brazil, 2000). Downstream, after the diversion system from PSR to GR (R2 site), igneous rocks (granite, foliated granodiorite, and autolytic quartz diorite) from the Quirino Suite of the Paleoproterozoic occurs. The transposed waters of the PSR are then diluted with the waters of the preserved Piraí River to form the Vigarão reservoir, followed by the Nilo Peçanha hydroelectric plant and the Ponte Coberta reservoir. The R3 site is situated downstream of these reservoirs. The geology of this point displays igneous rocks (S-type peraluminous granitoid) of the Araçuaí-Rio Doce orogen from the pre- to synorogenic magmatism of the Paleozoic. The Piraí River shows the same complexes of the R1 site (Paraíba do Sul and Juiz de Fora). In the downstream direction, the R4 site, situated under the main Brazilian highway (BR116) and near two thermoelectric power plants, is composed of the Rio Negro Magmatic Arc from Neoproterozoic with Quaternary fluvial-lacustrine deposits. Lastly, the R5 (near a water

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED BRAZILIAN RIVER:

treatment plant - WTP) and R6 (6 km upstream to the river mouth in the Sepetiba Bay) sites are formed by Quaternary fluvial-lacustrine deposits too.

Since the middle of the 20th century, intense industrial activities have inputted high contents of metals into both rivers. There are more than 6500 industrial plants registered in the PSR watershed (upstream to the R1 site), such as metallurgical, steel, chemical, and petrochemical plants, but it is estimated that only 64 of these account for more than 81% of the total pollutant load (Molisani et al., 2004). These include two large iron and steel plants (*National Steel Company* - SCN, the largest steel producer in Latin America - and *Guanabara Steel Company* - COSIGUA); 19 pyrometallurgical smelters ($> 33,000 \text{ t y}^{-1}$ production), including Quimvale industry; 16 chemical plants (Molisani et al., 2004); and two gas-fired power plants (thermoelectric) (Fig. 8.1). Moreover, the urban area of MRRJ, a sewage treatment plant, and sand mining (Marques et al., 2012) may also contribute to the enrichment of metals.

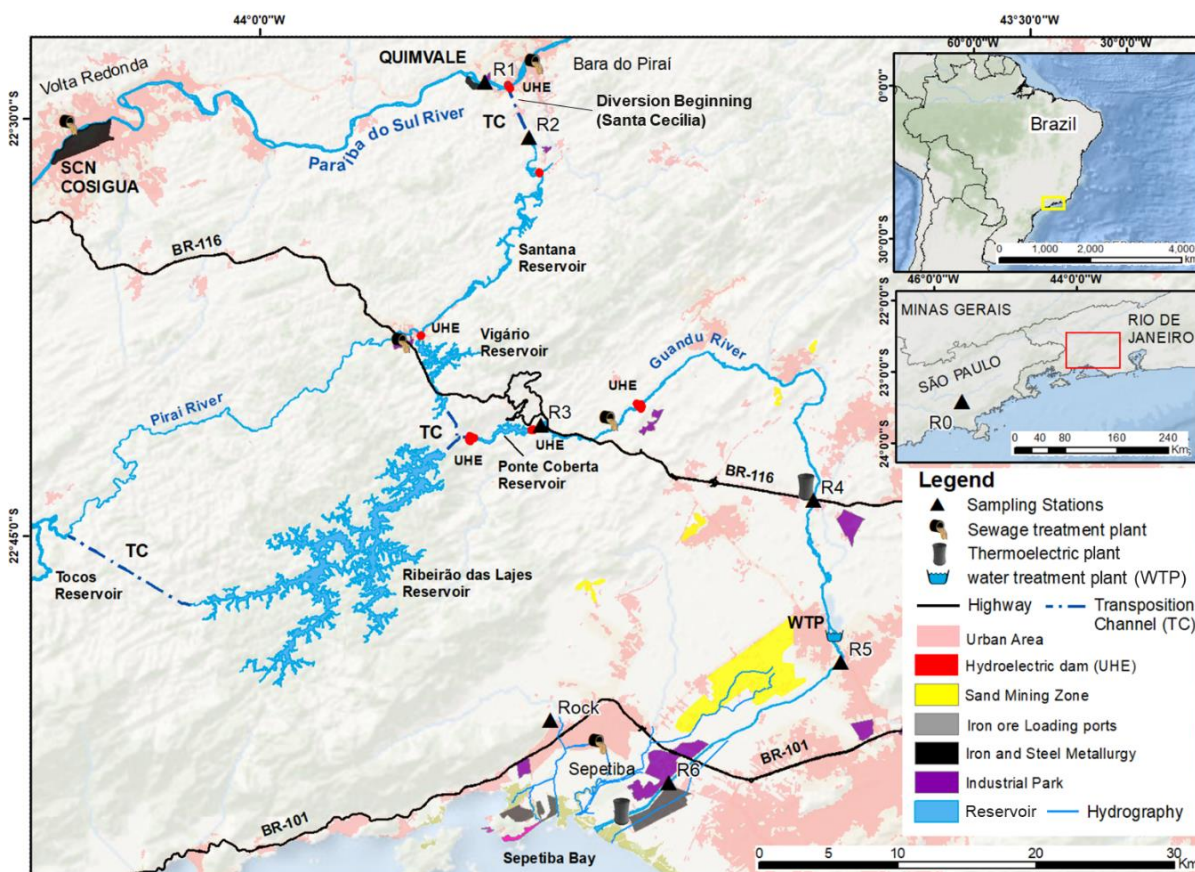


Figura 8.1. Map of sampling area in the Paraiba do Sul (PSR) and Guandu Rivers (GR) highlighting the main anthropogenic activities and showing the large watershed, sampling sites (black triangles R1 to R6), and the water reservoirs.

8.5.2. Sampling and sample preparation

This study considered six representative sampling sites, chosen according to previous studies, to investigate the most relevant geochemical process of the PSR-GR (Molisani et al., 2006; Valitutto et al., 2007). Sampling was conducted in June 2017 during the wet season. From upstream to downstream along the PSR-GR, the sites are (Fig. 8.1 and Table S8.1): Paraíba do Sul River before diverted waters (R1), Santa Cecília (R2), Ponte Coberta (R3), BR-116 road (R4), water treatment plant (R5) and São Francisco Channel (R6). The sampling encompassed waters (N = 6), surficial sediments (N = 6), surficial soil (N = 1), and a granite rock (N = 1), where “N” is the number of samples. The samples were identified with the codes of the respective sampling station followed by an abbreviation of the sample matrix type: water (w), suspended particle material (SPM), surficial sediment (sed), soil (s), and rock (r). The soil sampled in the R3 site was classified as fluvisol (IUSS Working Group WRB, 2014).

The surficial sediments were collected at a 0-3 cm depth using a Van Veen grab sampler and the soil was collected using a plastic shovel. All samples were preserved in ice-packed boxes for further preparation in the laboratory. The surficial sediments and soils were air-dried, crushed, homogenized, and sieved in two fractions: < 2 mm for sediment grain size distribution and soil analyses; and < 63 µm for mineralogy, Hg, elemental, sequential extraction and isotopic analyses of sediments. Granite rock sample was pulverized in a mill with agate balls.

Surficial water was collected at an ~1m depth with a Van Dorn bottle, stored in 1L precleaned low-density polyethylene (LDPE) bottles, and preserved in ice-packed boxes for further filtrations in the laboratory. In the laboratory, the water samples were filtered through acid-cleaned (5% HNO₃, Merck) and previously weighted 0.22 µm mixed cellulose ester (MCE) membrane filters (Millipore®).

8.5.3. Analytical procedures

Complementary laboratory methods, such as physicochemical parameters, dissolved anions, carbon analysis, and solid characterization of sediments (Total organic carbon and X-ray diffractometry) are described in supplementary data. All procedures, including the digestion and evaporation steps, were carried out in a 1000 class cleanroom. Dilutions were performed using high-purity water (>18.2 MΩ) produced by a Milli-Q (Nanop System®).

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED BRAZILIAN RIVER:

The solid samples (sediments, soil, SPM, and rock) were weighed in a Savillex[®] PFA vials and digested in two independent replicates on a hot plate using a multiple-step double-distilled acid procedure with HF, HNO₃, H₂O₂, and HCl (Merck). The final solid was redissolved with 10 mL of HCl 2 M and centrifuged for further analysis. The partition of metals associated with acid-soluble (F1), reducible (F2), oxidizable (F3), and residual (F4) solid phases was obtained using the extraction protocol of the European Community Bureau of Reference, here labeled “BCR” (Rauret et al., 2000). The extractions were performed in three independent replicates using suitable chemical reagents purchased from Sigma Aldrich (Canada).

The concentrations of elements were determined by ICP-OES (5100, Agilent, USA) and ICP-MS (Q-Thermo Scientific, USA). Total Hg in sediments and SPM samples were analyzed using TD-AAS (Lumex Instruments, RA915+, USA). Analytical blanks were determined according to the recommendation of Rauret et al. (2000), i.e., resulting in values lower than the L.D. of analysis. For analytical control, the following certified reference materials were used: NIST (San Joaquin Soil SRM 2709a and Estuarine sediment 1646a) for total metals concentration after digestion; NRC (SLRS-5) and Mississippi-03 (CRM Environment Canada) for water analysis; and BCR-701[®] (Freshwater Lake Sediment) for BCR extraction (Table S8.2). The accuracy of the reference materials averaged within $\pm 5\%$ of certified values. The relative standard deviations (RSD) of the replicates in elementals and SEP analysis was around $\pm 10\%$.

8.5.4. Zinc isotope analysis

The analysis of Zn isotopic ratios was carried out on all surficial sediments, soil, rock, and SPM. An aliquot of the sample containing about 2 μg of Zn was purified by anion exchange chromatography (2 mL of Biorad AG-MP1) according to an adapted protocol from Maréchal et al. (1999). The quantitative recovery of the purification process ($\pm 10\%$) was checked by ICP-OES, and the procedure blanks (1 ng) were $< 1\%$ of the Zn mass content of the samples (2 μg). Isotopic analyses of purified Zn samples were performed using MC-ICP-MS (Neptune, Thermo Scientific, Germany) at the Geochronology Laboratory at the University of Brasília (Brasília, Brazil). Purified samples were redissolved in 2% (v/v) HNO₃ and introduced in the MC-ICP-MS equipment with a stable injection system (SIS: cyclonic spray chamber) coupled with a low

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED
BRAZILIAN RIVER:

flow PFA nebulizer (50 $\mu\text{L min}^{-1}$). The masses $^{62}(\text{Ni})$, $^{63}(\text{Cu})$, $^{64}(\text{Zn/Ni})$, $^{65}(\text{Cu})$, $^{66}(\text{Zn})$, $^{67}(\text{Zn})$, and $^{68}(\text{Zn})$ were simultaneously detected using Faraday cups (for more details see Araújo et al., 2017b). The instrumental mass bias was corrected by Cu doping NIST-SRM 976 (Zn:Cu 1:1, m/m) and using the standard-sample bracketing technique combined with external normalization and exponential law. All Zn isotopic results are expressed as $\delta^{66/64}\text{Zn}$ reported to JMC-Lyon (Johnson Matthey Company, lot 3-0749-L):

$$\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}(\text{‰}) = \left(\frac{R(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{R(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC}}} - 1 \right) * 1000 \quad (\text{Equation 8.1})$$

The $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ of reference materials IRMM3702 ($+0.32 \pm 0.02$, 2 s, n = 6) and BHVO-2 basalt ($+0.28 \pm 0.01$ ‰, 2 s, n = 5, where “n” is the number of replicates) were measured during the analytical session to assess the analytical control of the chromatographic procedure and of the analytical session itself. The results were close to the $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ reported by Moynier et al. (2017). Full replicates (including subsampling, digestion, chromatographic separation, mass spectrometry) for bulk samples fell within the average analytical reproducibility obtained on reference materials. The average external reproducibility (2 s) of the method was ± 0.06 ‰, determined from replicates of reference materials. The uncertainty bars reported in the figures correspond to the external reproducibility. These values are indistinguishable from previous measurements conducted for over five years according to the same analytical sequences and performed in various laboratories (Araújo et al., 2017a; Araújo et al., 2017b; Araújo et al., 2018; Souto-Oliveira et al., 2019; Araújo et al., 2019a).

8.5.5. Enrichment factors for the surficial sediment

The enrichment factor (EF) was used to estimate anthropogenic metal inputs and to minimize the influence of grain size and dilution effects on the metals concentrations in sediments, according to Eq. (1).

$$\text{EF} = \frac{(M/\text{Ti})_{\text{sample}}}{(M/\text{Ti})_{\text{background}}} \quad (\text{Equation 8.2})$$

where $(M/Ti)_{\text{sample}}$ and $(M/Ti)_{\text{background}}$ are the concentration ratios of a given metal in the unknown sediment sample and the representative background sediment sample (R0), respectively (see Fig. 8.1 in the lower right rectangle). This sediment background was collected at the Paraíba do Sul spring, located 300 km upstream from the R1 site (Table S8.1). Titanium was selected as a conservative element to calculate the enrichment factor (EF) since it was mostly associated with lithogenic sources (Sutherland 2000). The EF values were classified as suggested by Chen et al. (2007): $EF < 1$ is not enriched; $1 < EF < 3$ is slightly enriched; $3 < EF < 5$ is moderately enriched; $EF > 10$ is moderately to severely enriched.

8.5.6. Statistical analysis

Statistical analysis was carried out in the Statistica software version 13.3, where the principal component analysis (PCA) was used to reduce the dataset information and hence, assist the geochemical interpretation. The PCA was carried out with Varimax rotation and retention of principal components whose eigenvalues were greater than unity. The variables normality was determined through the Kolmogorov–Smirnov test. Student’s t-test (T) for variables with normal distribution and the Mann–Whitney test (U) for variables with non-normal distribution were used for mean comparisons between the sites and literature results. Pearson’s correlation was used to test the relationship between variables. A probability level (p) below 0.05 was considered statistically significant. Values were expressed as the mean \pm standard error.

8.6. RESULTS

8.6.1. Main properties of dissolved phase

The average concentrations of trace metals in the dissolved phase follows the order $Zn > Cu \gg Cr \approx As \approx Pb > Cd$ (Fig. 8.2a, Table 8.1, and Table S8.5). Other results of the dissolved phase such as physicochemical parameters (pH, EC, and dissolved oxygen), major anions, and major cations are shown in the Supplementary Material (Table S8.4). All range of concentrations related to dissolved trace metals are compiled in Table 8.1, as well as those observed in previous studies in the same area, in other regions, and World Health Organization (WHO) (WHO, 2017) and USEPA (USEPA, 2000) guidelines.

8.6.2. Elemental concentrations and mineralogical characterization of sediments and soils

The average SPM concentrations of trace metals follows the order $Zn \gg Cr > Cu \approx Pb \gg As > Cd$ (Fig. 8.2c, Table 8.1, and Table S8.7). Along the path of the studied rivers, the maximum concentration of Cr, Pb, and Zn in SPM is observed in the R1, R2, and R4 sites. The X-ray diffractograms patterns of SPM show peaks attributed to crystalline phases, mainly for gibbsite and clay minerals (kaolinite and muscovite) (Fig. S8.1a). The mineralogy of the samples is homogeneous and Fig. S8.1a shows a typical diffractogram (R1 SPM).

The results of total metal concentrations and ranges in sediments and soils are given in Fig. 8.2e, Table 8.1, and Table S8.9. The metals concentrations averages in sediments and soil follow this order: $Zn > Cr > Cu \approx Pb > As > Cd > Hg$. The mineralogy of surficial sediments is composed mainly of quartz, K-feldspar, gibbsite, and clay minerals (kaolinite, illite, and muscovite) (Fig. S8.1b). The mineralogical pattern of surficial sediments is uniform and can be represented by the R1 sediment sample in Fig. S8.1b.

8.6.3. Principal Component Analysis

The PCA exploratory approach for the water data is presented in Fig. 8.2b. The dissolved fraction variables correlate with two principal components (PCs), representing 66% of the total variance. The first factor (PC1), representing 51% of the total variance, has a high factor loading for variables Na^+ , Cl^- , NO_3^- , and SO_4^{2-} , and was positively correlated to the R1, R2, and R6 sites ($R1 > R2 > R6$). The second factor (PC2), which accounts for 15% of the total variance with high factor loading for Cr and Zn, is associated with the R6 site. The Cu, Fe, Al, and DOC variables show negative factor loadings with the variables of PC1, and were positively associated with R5 and R3 sites ($R5 \gg R3$).

The PCA of the SPM dataset yields two principal components accounting for 77% of the total variance (Fig. 8.2d). The PC1 contributes with 58% of the total variance, showing high factor loadings for As, Cr, Cu, Pb, and Zn, and is associated with R1, R4, and R2 sites ($R1 > R4 > R2$). The factor loads of major elements (Fe, Mn, Ti, Al, and Ca) and the scored of the R3 site are anti-correlated to the R3 and R5 sites (cluster in Fig. 8.2d). The PC2 accounted for 19% of the total variance, which was anti-correlated to the R6 site and cadmium. The PCA of the SPM phase showed a grouping of POC and suspended trace metals (Fig. 8.2d). Furthermore, it

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED BRAZILIAN RIVER:

was observed a high correlation ($p < 0.05$) between suspended Al and Fe, and suspended trace metals, e.g., Zn x Fe ($r^2 = 0.97$), Zn x Al ($r^2 = 0.95$), Pb x Fe ($r^2 = 0.98$), and Pb x Al ($r^2 = 0.89$).

The PCA of sediment data breaches into two principal components (Fig. 8.2f), with 71% of the total variance. The PC1 (49%) shows high factor loadings for Cr, Cu, Hg, and Al, and are grouped with the R3 site. Despite the variables Fe and Mn not being grouped with the R3 site, they present considerable factor loadings (> 0.60) in the PC1. The variable P correlates with R5, R2, and R1 sites and shows negative factor loading to PC1 ($R5 > R2 > R1$). The PC2 (22%) shows positive factor loading for As, correlating to the R1 site, and negative factor loadings for Pb and Zn, correlating to the R4 site.

8.6.4. Trace metal partition in sediments

The BCR extraction data for As, Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn in surficial sediments ($N = 6$) are displayed in Fig. S8.3, Table 8.2, and Table S8.10. All metals were preferentially associated with the residual fraction (F4), but the overall partition differs among the sediment phases. Zinc was preferentially associated with this fraction ($ZnF4 = 39 \pm 11\%$) and the remaining percentage was mostly distributed in the exchangeable/carbonate ($ZnF1 = 29 \pm 8\%$). The BCR results of the R4 site show a higher percentage of Zn associated with F1 (39%) and F2 (27%) fractions. The partition of Pb was dominated by reducible ($PbF2 = 53 \pm 10\%$) and residual ($PbF4 = 36 \pm 13\%$) fractions. The partition of Cu was more abundant in the residual ($CuF4 = 47 \pm 4\%$) and oxidizable ($CuF3 = 26 \pm 4\%$) fractions.

8.6.5. Zn isotope compositions of sediments and SPM

The Zn isotope compositions of rock, soil, SPM, and sediments are given in Table 8.2 and Fig. 8.3. The $\delta^{66/64}Zn_{JMC}$ values ranged from +0.12 to +0.34 ‰, with an average of $+0.26 \pm 0.04$ ‰ (2 s) for sediments ($N = 6$), $+0.23 \pm 0.05$ ‰ (2 s) for SPM ($N = 6$), $+0.30 \pm 0.04$ ‰ (2 s) for soil ($N = 1$), and $+0.30 \pm 0.01$ ‰ (2 s) for rock ($N = 1$), where “N” is the number of samples. The lowest $\delta^{66/64}Zn_{JMC}$ value of $+0.12 \pm 0.02$ ‰ ($n = 4$, 2 s) and the highest $\delta^{66/64}Zn_{JMC}$ value of $+0.34 \pm 0.02$ ‰ ($n = 2$, 2 s) correspond to the SPM sample and surficial sediment samples from the R3 site, respectively.

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED BRAZILIAN RIVER:

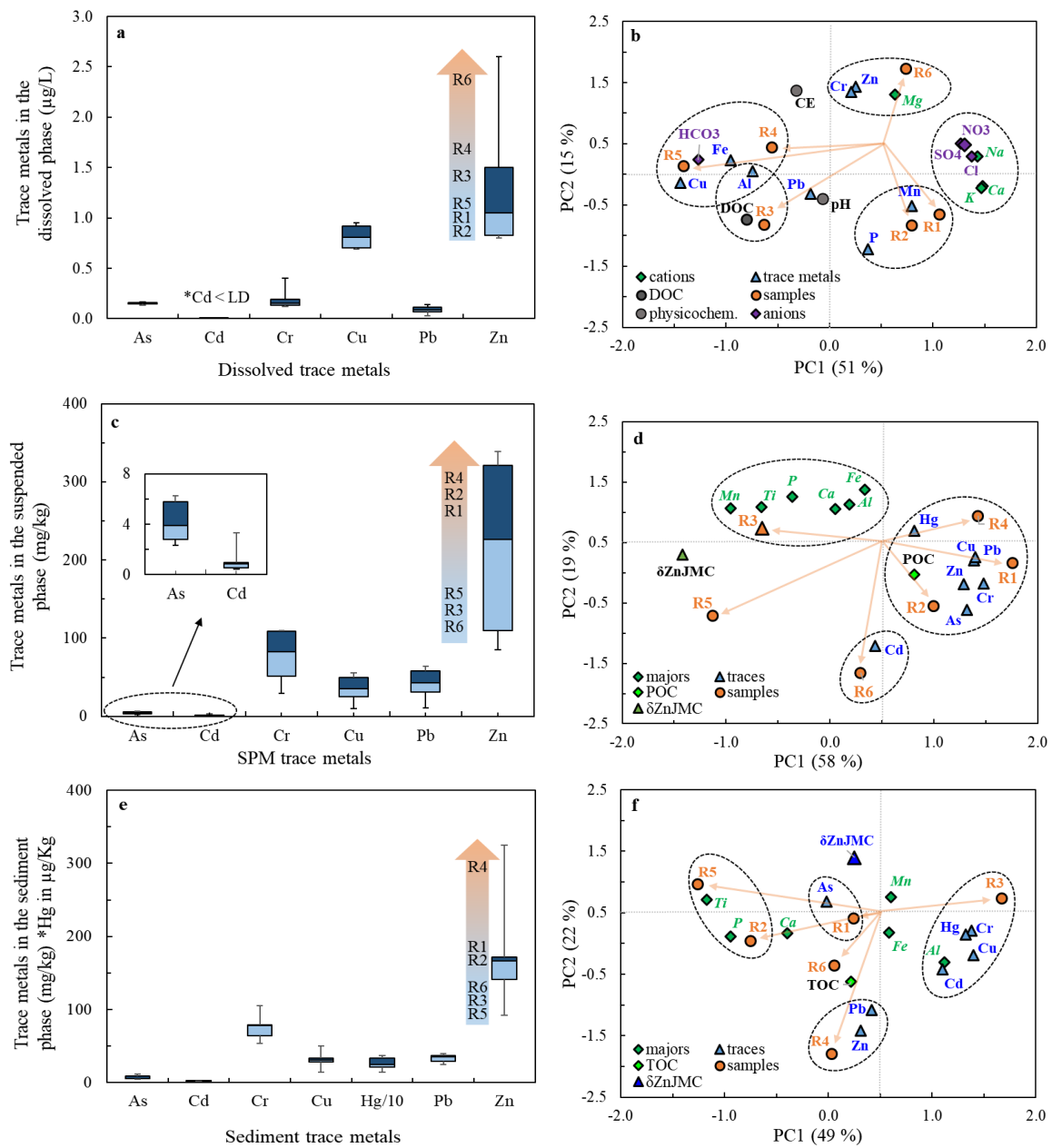


Figure 8.2. Box-and-whisker plots of the trace metals concentrations (left) and Principal Component Analysis (PCA) (right) of dissolved (2a and 2b), suspended particulate material (2c and 2d), and sediment (2e and 2f) from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR).

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED
BRAZILIAN RIVER:

Tabela 8.1. Range of trace metals concentrations in dissolved, suspended particulate matter (SPM), and sediments from the Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR) compared to selected rivers from other studies, WHO (2017) and USEPA (2000) limits, and values for the Upper Continental Crust (UCC).

Location	Trace metals concentrations							References
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	
<i>Dissolved ($\mu\text{g L}^{-1}$)</i>								
PSR-GR	0.1-0.2	< LD ^a	0.1-0.4	0.7-0.9	nd ^b	0-0.14	0.8-2.6	This study
PSR-GR	nd	0-1.5	0.2-4.5	0.5-6	0-1.4	0-8	0.8-1.9	Pfeiffer et al., 1986
Reservoirs of GR	nd	nd	0.9-2.9	2-3	nd	0.5-0.8	1.8-2.5	Valitutto et al., 2006
Jinjiang River (China)	2.7-11	0-0.04	0.3-0.8	0.7-4	nd	0.2-0.7	0-7.4	Liu et al., 2018
WHO	10	3	50	2000	nd	10	4000	WHO, 2017
USEPA TRV	150	2.2	11	9	nd	2.5	118	USEPA, 2000
<i>SPM (mg kg^{-1})</i>								
PSR-GR	2-6	0.4-3.3	29-110	10-55	LD ^a -0.5	11-64	85-339	This study
PSR-GR	nd	nd	18-73	34-144	nd	10-140	222-450	Pfeiffer et al., 1986
Reservoirs of GR	nd	0.1-0.2	177-241	34-52	0-0.2	44-59	184-211	Valitutto et al., 2006
Zhujiang River	33-317	2-9	20-221	1-96	nd	8-54	49-732	Zeng et al., 2019
<i>Sediment (mg kg^{-1})</i>								
PSR-GR	4.4-11	1.3-2	57-105	14-50	0.14-0.36	24-39	92.0-325	This study
PSR-GR	nd	nd	50-70	48-112	nd	31-95	163-212	Pfeiffer et al., 1986
Tietê-Pinheiros River (Brazil)	nd	3-7	75-235	96-354	nd	43-147	230-680	da Silva et al., 2002
Jinjiang River (China)	6-11	0-0.5	58-61	22-26	nd	24-26	74.2-104	Liu et al., 2018
UCC ^c	2.00	0.10	14.3	35.0	0.05	17.0	52.0	Wedepohl, 1995

^a LD: limit of detection according to values of section 2.3. ^b nd: not determined. ^c Upper Continental Crust from Wedepohl (1995).

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED
BRAZILIAN RIVER:

Tabela 8.2. Zn concentrations in dissolved phase (Zn_{diss}), suspended particulate matter (Zn_{SPM}), and sediments (Zn_{sed}), with respective Zn isotopic compositions ($\delta^{66/64}Zn_{JMC}$, $n = 2, 2$ s), and Zn concentrations in the different fractions of the sequential extraction BCR (F1, F2, F3, and F4), in the solid samples (sediments, soil, and rock) from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR).

Site name	Zn_{diss}	Zn_{SPM}	$\delta^{66/64}Zn_{JMC}$	2 s	Zn_{sed}	$\delta^{66/64}Zn_{JMC}$	2 s	BCR Zn ($mg\ kg^{-1}$) ^a			
	($\mu g\ L^{-1}$)	($mg\ kg^{-1}$)	SPM (‰)		($mg\ kg^{-1}$)	sed (‰)		Zn_{F1}	Zn_{F2}	Zn_{F3}	Zn_{F4}
R1	0.8	326	0.27	0.02	173	0.29	0.02	65	36	24	58
R2	0.8	307	0.28	0.01	169	0.28	0.02	55	29	19	65
R3	1.2	98.0	0.12	0.03	133	0.34	0.01	30	18	19	71
R4	1.6	339	0.21	0.02	325	0.17	0.03	141	98	41	78
R5	0.9	145	0.30	0.01	92.0	0.32	0.01	18	19	13	52
R6	2.6	85.0	0.17	0.03	164	0.30	0.01	48	26	20	68
R3soil	-	-	-	-	69	0.30	0.04	-	-	-	-
R6rock	-	-	-	-	76	0.30	0.01	-	-	-	-

^a Recovery of the sequential extraction procedure = $100 \times (F1+F2+F3+F4)/(Zn_{sed})$ (see section 2.3.3) ranged from 90-110 %.

8.7. DISCUSSION

8.7.1. Metal pollution status of the PSR-GR fluvial basin

Our results of dissolved Cd, Cr, Cu, and Pb are at least five times smaller than the reported on a previous study in the PSR-GR basin (Table 8.1) conducted in the same wet season (Pfeiffer et al., 1986). Zinc concentrations remain close to those found in this previous study. Concentrations of all dissolved metals do not exceed the WHO standard and the USEPA recommendations and the dissolved phase from PSR-GR were considerably less polluted than that reported in the other anthropized rivers (densely populated and industrialized) in China (Liu et al., 2018a).

The values of SPM concentrations reported in the PSR-GR basin were in the same range as those obtained in the previous study (Table 8.1, $p > 0.05$) of Pfeiffer et al. (1986) and relatively lower than those the anthropized Zhujiang River, southwest China (Zeng et al., 2019). All average concentrations of metals in sediments were higher than the R3-soil and the non-contaminated sediment R0 (Table S8.9), sampled upstream the PSR (see Fig. 8.1 in the lower right rectangle).

According to Chen et al. (2007), the mean EF values obtained for surficial sediments in this study were described as moderate to enriched for As, Cr, and Zn, slightly enriched for Cd and Hg, and not enriched for Cu and Pb (Fig. S8.2a). The sum of EF ($\sum EF$) values of trace metals, displayed in Table S8.9, can indicate the pollution degree in the following order: R1 > R3 > R4 > R6 > R2 > R5. The current status of trace metals contamination (Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn) in sediments is presented with an insignificant difference (t-test, $p > 0.05$) compared to a previous study in the same area (Pfeiffer et al., 1986). The total Hg average concentration in sediments (262 ± 86.3 ng/g) was similar to previous studies from PSR-GR system (Marins et al., 1998; Molisani et al., 2004) and shows an enrichment by a factor of 3 if compared to the local background of 86 ng/g (Gonçalves et al., 2018).

The metals concentrations in PSR-GR sediments were higher than those reported in the Jinjiang River (Table 8.1), a Chinese anthropized river (Liu et al., 2018), reaching values two times higher for Cr and Zn. Differently, the PSR-GR sediments revealed Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn concentrations almost two-fold below than those of the Tietê-Pinheiros River located in the most industrialized and populated megacity of Brazil (da Silva et al., 2002).

8.7.2. Identifying natural and anthropogenic sources by multivariate analysis

The cluster of R1 and R2 sites in the PCA of the dissolved phase (Fig. 8.2b) can be related to diffuse sources from sewage and agriculture runoff (Macintosh et al., 2018). The R6 site was correlated with dissolved Cr and Zn, indicating industrial sources, as well as suggested by Molisani et al. (2006).

The PC1 of SPM data set grouped trace metals with POC and associated these variables with R1, R2, and R4 sites. The map of Fig. 8.1 shows that the R1 and R2 sites are located downstream from a colossal steel industrial park (SCN), while the R4 site is located in a dense traffic area, nearby an industrial park (Queimados, Rio de Janeiro), and immediately downstream of two gas-fired power plants (thermoelectric). These activities can be noteworthy pollution sources of trace metals (Ćujić et al., 2016; Huber et al., 2016; Sethurajan et al., 2016a). High Cd concentrations in the SPM of the R6 site evidenced a punctual well-known urban pollution (Le Gall et al., 2018). The multivariate statistics of the SPM phase showed that R3 and R5 sites are the least polluted ones.

The X-ray diffractograms showed important secondary minerals in the SPM phase, such as gibbsite and clay minerals (kaolinite and muscovite) (Fig. S1a). The transport of trace metals in fluvial systems is expected to take place while they're sorbed to sediment particles (Sutherland, 2000). The Fe and Al oxyhydroxides, including a coating on mineral surfaces, constitute the main bearing phases to effectively sorb trace metals, as appointed by Brown and Calas (2011). All the results in this study point out the key role of the SPM phase in the behavior and transport of trace metals in the studied rivers. Moreover, the lack of linear trend of metal concentrations in the downstream direction is likely provoked by favorable decantation of SPM particles metal-enriched at lentic/lotic interface in the reservoirs just upstream the R3 and R5 sites (Molisani et al., 2006). Beyond that, increases in concentrations downstream for some elements, such as Cd and Zn, were induced by additional inputs of anthropogenic sources.

The PCA results of the surface sediments (Fig. 8.2f) suggested that the lithogenic sources predominate in the R3 site, while urban effluent indicators, such as P, correlate with R2 and R1 sites. Phosphorus origins could be related to multiple sources in the watershed, such as agricultural

and sewage residues (Rodrigues et al., 2013). Furthermore, this PCA suggested that the R1 site was polluted by As sources, while the R4 site was polluted by Pb and Zn sources.

8.7.3. Geochemical partitioning of trace metals

The higher percentages of metals found in the residual fraction (F4) were 79%, 78%, 80%, and 47%, for As, Cd, Cr, and Cu, respectively, which indicates that a considerable part of these metals is originated from the lithogenic sources (Davila et al., 2020). We hypothesize that the weathering of mafic-orthogranulites rocks from the Paraíba do Sul and Juiz de Fora domains (Heilbron and Machado, 2003; Kuribara et al., 2019) can contribute to the slight metals enrichment appointed in sediments.

The Zn concentrations in the exchangeable/carbonate fraction presented a significant contribution (ZnF1 average of 29%), while the other metals reached a maximum of 9%. As also suggested by metal concentrations in SPM and sediments (Fig. 8.2c and Fig. 8.2e), Zn is identified as the main metal contaminant and displayed higher mobility and ecological risk. A high concentration of exchangeable/carbonate Zn, mainly in the R1 and R4 sites, argues for a higher potentially bioavailable pool that may affect water quality and biota (Rosado et al., 2016). These results are in line with recent findings on GR, which pointed out the high concentration of Zn in aquatic macrophytes correlated with a high concentration in SPM (Valitutto et al., 2007), and another study that shows a high Zn bioaccumulation in fish gonads in the PSR (Calza et al., 2004).

The elevated percentual values of the reducible fraction of Pb and Zn (53 and 19% on average, respectively), compared with other metals (ranging from 5 and 18%), suggest that these elements can be remobilized through the reduction and dissolution of Fe and Mn oxyhydroxides during anoxic events in post-depositional processes (Rigaud et al., 2013). Such a mechanism that leads to metal release is known to occur in the sediments of lentic ecosystems (Gao et al., 2018) and represents a potential environmental risk. In distinction to Pb and Zn, the F3 fraction was the second fraction more important for Cr and Cu (14 and 26%, on average, respectively), showing the high affinity of these metals to organic matter and sulfides ligands (Charriau et al., 2011).

8.7.4. Investigating Zn sources and mixing processes using Zn isotopes

The Zn isotopic data plotted against the ratio Zn/Al displays a well-correlated inverse trend ($r^2 > 0.80$, dotted lines, $p < 0.05$; Fig. 8.3). These results are consistent with the occurrence of two dominant endmembers often reported in the literature: one lithogenic/background $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} \approx +0.30\text{‰}$ (light blue area, Fig. 8.3) (e.g., Chen et al., 2013), and the other, anthropogenic $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} \approx +0.15\text{‰}$ (light red area, Fig. 8.3) (John et al., 2007). The variation in the $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ values along the studied rivers seems to be related to many anthropogenic inputs or scavenging outputs.

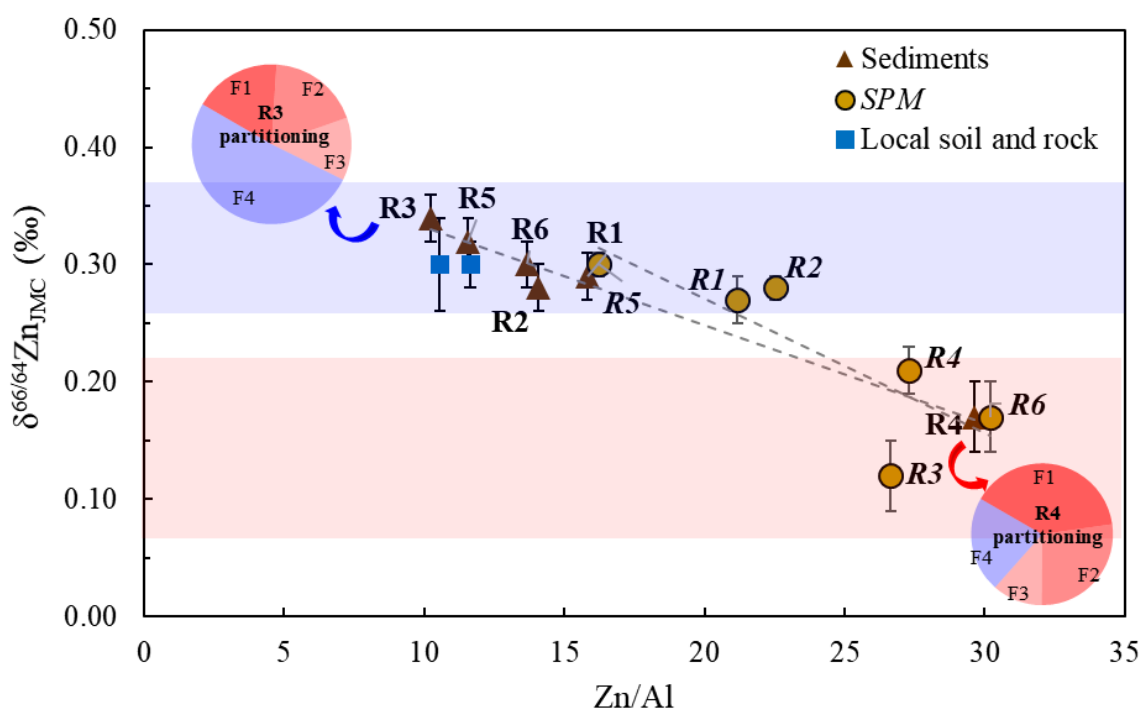


Figura 8.3. A plot of the Zn isotope ratio ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$) versus Zn/Al in solid materials (sediment, suspended particulate matter/SPM, soil, and rock) from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR). The average $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ values of the lithogenic end-member is represented by the light blue rectangle ($+0.30 \pm 0.05\text{‰}$ is from Araújo et al. (2017a), Chen et al. (2013), Sivry et al. (2008), and Sonke et al. (2008)) and the average $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ values of the anthropogenic end-member is represented by the light red rectangle ($+0.15 \pm 0.07\text{‰}$ is from Dong et al. (2017), John et al. (2007), Ochoa Gonzalez and Weiss (2015), Rosca et al. (2019), and Souto-Oliveira et al. (2018)). The uncertainties bars (2 s) for Zn isotopic values are given in Table 8.2. Pie charts represent the chemical partitioning of Zn (%) in the least contaminated (R3 - in the blue rectangle) and most anthropogenically altered (R4 - in the red rectangle) sites.

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED BRAZILIAN RIVER:

The main lithogenic sources derived from weathered material coming from rocks and soils have an isotopic composition of $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ of +0.30 ‰, which is an average of $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ values for reference materials (granite G-2 = +0.34 ± 0.04 ‰, 2 s, and granodiorite GSP-1 = +0.31 ± 0.05 ‰, 2 s, Chen et al., 2016), Upper Continental Crust, UCC (+0.28 ± 0.05 ‰, 2 s, Chen et al., 2013), and local terrestrial background previously studied in Sepetiba Bay (+0.28 ± 0.12‰, 2 s, n = 3, Araújo et al., 2017a). This lithogenic signature is similar to Zn isotope composition of granite rock R6 ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ = +0.30 ‰ ± 0.01, n = 2, 2 s, Table 8.2). Likewise, the $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ values in sediments and SPM of the least contaminated site (R5) match the lithogenic isotope composition. These considerations along with the Zn partition in this site, mainly associated with the residual fraction (ZnF4 = 57%), suggest that the sediments and SPM of the R5 site were dominated by lithogenic sources.

The lightest $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ signature of SPM at the R3 site seems to be an outlier (Fig. 8.3) since the multivariate statistical analysis shows a weak correlation with pollution (Fig. 8.2d). Previously, shifts towards light isotope compositions in the SPM have been associated with the biological uptake from the primary activity of an unpolluted Swiss lake (Peel et al., 2009). The authors argued that the preferential uptake of lighter Zn isotopes yields, at the end of the productive period, algae debris enriched with the light isotope and may contribute to a final isotope budget in the particulate phase lighter than the lithogenic isotope signature. Thus, the light Zn signature of the R3 site can be related to a Zn-bearing organic pool originated from the algal bloom in the upstream reservoirs from the R3 site (Vigario and Ponte Coberta, Fig. 8.1). Overall, the $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ signature of SPM at the R3 site may represent the sum of the signatures from the lithogenic source by weathering, the anthropogenic source inserted upstream, and potential additional fractionation provoked by biological uptake processes.

As pointed out by previous studies, steel, metallurgical, and chemical plants, power production, heavy road traffic, and urban runoff are expected to be the main sources of Zn contamination in the PSR-GR watershed (Sullivan and Worsley, 2002). All these anthropogenic activities may introduce light $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ signatures (N. H. Yin et al., 2015b), summarized in the light red rectangle of Fig. 8.3. As an example of the Zn input by these sources, the high temperature employed in coal-fired power plants and pyrometallurgy industries is known for fractionating the

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED BRAZILIAN RIVER:

Zn isotopes in the feed material (coal and ores, respectively), leading to enrichment of lighter isotopes into the atmospheric exhausts (Gonzalez et al., 2016; N. H. Yin et al., 2015b). This fractionation process can be modeled using the Rayleigh-type fractionation following a unidirectional fractionation (for more details see Wiederhold, 2015). Even though not all sources have been specifically characterized in the literature, the overall average light signatures of $+0.15 \pm 0.05$ ‰ from these anthropogenic pollution sources (a light red rectangle of Fig. 8.3) were compatible with the anthropogenic endmembers suggested by (Desauty and Petelet-Giraud, 2020). The multivariate statistics discussed in previous sections and the higher percentages of Zn in the more available fractions ($F1+F1+F3 = 86\%$), lead us to suggest that the sediment and SPM of the R4 site are dominated by anthropogenic sources, with the $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ in agreement with the isotope fingerprints attributed to those.

The surficial sediments at R1, R2, R3, and R6 presented a $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ comparable to lithogenic Zn isotope signature, despite these sediments being relatively richer in total Zn (ranging from 164 to 173 $\mu\text{g g}^{-1}$). As discussed earlier, there is an encompassing of sources in some industrialized areas of the PSR-GR basin. Thus, the lack of a significant $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ shift leads us to suppose that the mixing processes of lithogenic and anthropogenic Zn are dominated by the former in these sites.

The scheme in Fig. 8.4 summarizes the main metal inputs and outputs in the dissolved and suspended phases, including the main water reservoirs, the potential sources of pollution, as interpreted from our geochemical approaches, and the expected metal removal from the water column by sedimentation along the studied rivers. Though a precise quantification of specific anthropogenic contributions is a difficult task for the relatively narrow ranges of $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ signatures observed, as also reported for other rivers and estuaries (Tu et al., 2020; Zimmermann et al., 2020), the lighter anthropogenic $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ is coherent with the sum of more mobile fractions of Zn (F1, F2, and F3) in polluted sites. The results are indicative of a conservative mixing source between the two endmembers. Also, experimental data were consistent with previous studies that found Zn isotopes compositions predominantly controlled by a binary mixing between a lithogenic material ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} \approx +0.30$ ‰) and Zn issued from multiple anthropogenic sources, which yield an average $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} \approx +0.10$ ‰ (Araújo et al., 2019b; Chen et al., 2009b; Thapalia

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED
BRAZILIAN RIVER:

et al., 2015a). Therefore, the combination of the multiple geochemical tools used here allowed the identification of anthropogenic influences along the waterways studied, as summarized in Fig. 8.4.

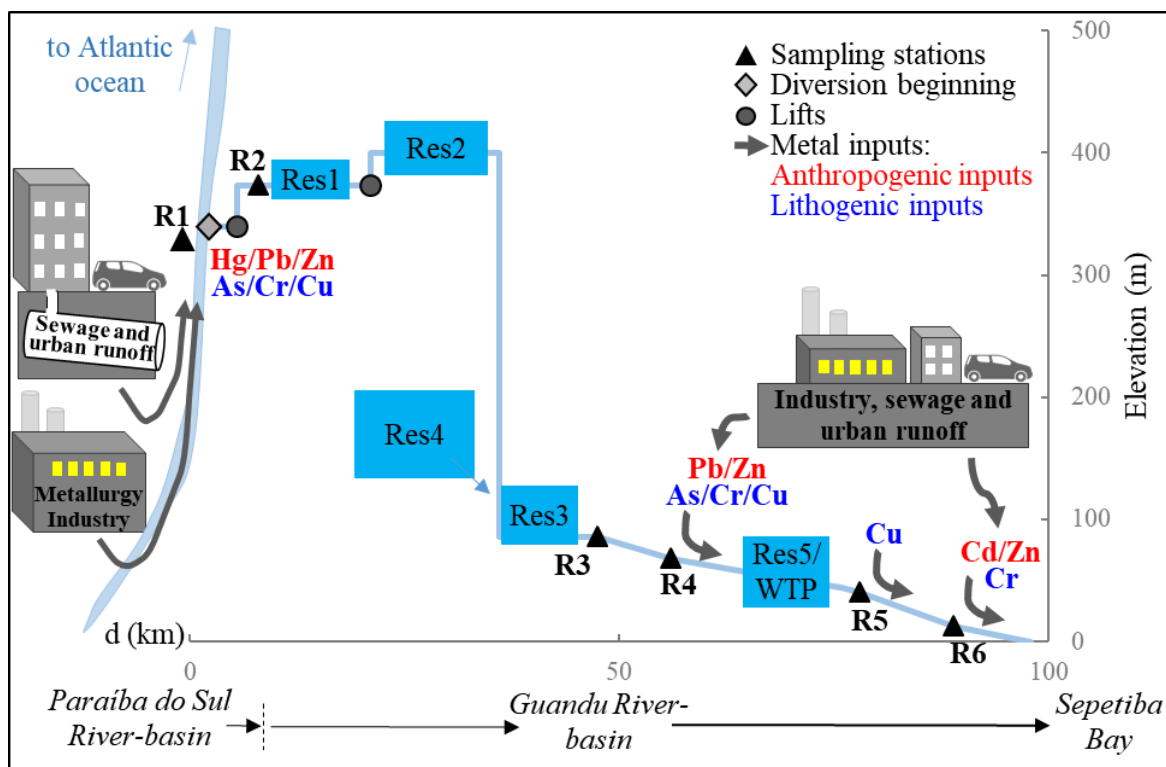


Figura 8.4. Illustrative scheme of the main anthropogenic activities with the inputs of trace metals from the diverted system of Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR). The y and x-axis represent the elevation (m) and distances (km), respectively, in the course of the diversion system. The gray arrows represent metals inputs (dissolved and/or SPM), in which metals with red color are anthropogenic, and with blue color are lithogenic. Reservoirs: Santana (Res1), Vigário (Res2), Ponte Coberta (Res3), Lajes (Res4), and the reservoir before the Water Treatment plant - WTP (Res5).

8.8. CONCLUSIONS

Our integrated approach of stable Zn isotopes, selective sequential extractions (BCR), and multivariate statistics (PCA) was helpful to the source assessment and to elucidate the mixing process of these sources in the complex Paraíba do Sul and Guandu Rivers diversion system, Brazil.

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED BRAZILIAN RIVER:

In sediments, the elements As, Cr, and Cu presented low enrichment factors and preferential association with the residual fraction (F4), implying low potential availability and predominance of lithogenic sources. Zinc and Pb showed high enrichment factors and significant percentual levels in exchangeable/carbonate (F1) and reducible (F2) fractions, indicating higher mobility and predominance of anthropogenic sources. Our results also indicated that Fe and Al oxyhydroxides play a key role in the mechanism of trace metal transport in the studied rivers, particularly for Zn. An inverse correlation between $\delta^{66/64}\text{Zn}$ and Zn/Al ratio suggests a mixing source process involving lithogenic and anthropogenic endmembers.

Furthermore, the sum of labile fractions of Zn (F1, F2, and F3) in the polluted site was consistent with the lighter anthropogenic $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ signature and the high percentages of Zn in the residual fraction (F4) was observed in the less contaminated site with lithogenic $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$. However, as reported for other rivers and estuaries (Tu et al., 2020; Zimmermann et al., 2020), precise quantification of specific industrial and urban anthropogenic contributions is a difficult task due to the relatively narrow $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ signatures among these sources and the lithogenic one. Some of these drawbacks can be overcome by integrating multi-geochemical tools, mainly in watersheds with a history of pollution associated with diffuse emissions by metal sources. The “tool-box” proposed in this study, coupling stable Zn isotopes, selective sequential extractions (BCR), and multivariate statistics (PCA), may be suitable to study complex aquatic systems worldwide.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. God bless us. The authors acknowledge the students and researchers who participated in field investigations. The authors acknowledge the staff from the Geosciences Institute of UnB, and Hydrosociences Montpellier, particularly Dr. Remi Freyrier, Bárbara Alcântara Lima, Jeane Grasielly, and the PPGG and PPGGAG. Analytical work in Brazil and France was partly funded by the LMI-OCE and CNPq 400029/2015-4, 420697/2018-7. Jeremie Garnier was supported by CNPq grant 302722/2018-1. We acknowledge to symbols courtesy of the Integration and Application Network (ian.umces.edu/symbols/).

8.9. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.jes.2020.08.027](https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.08.027).

Sampling of soil and rocks

The soil sample was sampled in the R3 site in floodwater affected region from the river. This soil showed a weak horizons separation and their uppermost layer had a grey to pale brown color with a wet aspect (IUSS Working Group WRB, 2014). The granite rock was sampled near the R6 site and was composed essentially of microcline, quartz, plagioclase, and biotite, with some microfractures

Methodology

Laboratory methods to water samples

The physicochemical parameters (pH, conductivity (EC), dissolved oxygen, and temperature) were determined in situ using a multi-parameter probe (YSI, professional plus, Canada). Dissolved anions were determined by ionic chromatography (Dionex, ICS90, USA), alkalinity (as HCO_3^-) by sulfuric acidic titration method, and dissolved metals by ICP-MS (Q-Thermo Scientific, USA). For dissolved (DOC) and particulate (POC) organic carbon, 200 mL of raw water was filtered through 0.70 μm glass fiber membrane (GF/F Whatman[®]), stored in pre-combusted (450 °C) amber glass bottles and preserved with H_3PO_4 for further analysis.

Grain-size, mineralogical, organic carbon, and Hg analyses

The grain-size distribution was determined using a laser granulometer (Bettersize ST, China) on fraction smaller than 2 mm after removing organic matter with hydrogen peroxide in hot plate and dispersing the particles with sodium pyrophosphate and sonication treatment. The fractions were classified as sand (> 0.063 mm), silt (0.004 - 0.063 mm), or clay (> 0.004 mm) according to Wentworth (1922) criteria. The mineralogical composition of powdered solid samples (surficial sediments, soil, rocks, and SPM) was determined by X-ray diffraction (XRD; Rigaku[®],

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED BRAZILIAN RIVER:

Ultima IV diffractometer) using Ni-filtered Cu-K α radiation and a graphite monochromator. The XRD patterns were recorded from 2θ values of 2° to 80° with a scanning speed of $2^\circ/\text{min}$. Total organic carbon (TOC) and total inorganic carbon (TIC) of sediments and soil were analyzed by using a TOC-LCPN analyzer (Shimadzu Corp., SSM-5000, Japan). The sediments ($< 63 \mu\text{m}$) and SPM samples were analyzed for Hg using TD-AAS (Lumex Instruments, RA915+, USA).

Selective sequential extraction procedure (BCR)

The four operationally defined fractions are extracted as fraction 1 (F1 - acid-soluble or exchangeable/carbonate) with 0.11 M acetic acid (HAc); fraction 2 (F2 - reducible or associated with Fe- and Mn-oxyhydroxides) with 0.5 M hydroxylamine hydrochloride solution at $\text{pH} < 2$; fraction 3 (F3 - oxidizable or associated with organic matter and sulfides) with pure H_2O_2 and 1 M ammonium acetate; fraction 4 (F4 - residual or associated with lithogenic components) determined as described in Section 2.3.2. The final solutions were centrifuged and filtered through $0.22 \mu\text{m}$ syringe filters. The internal control of the sequential extraction method, calculated as $F\% = 100 \times (F1 + F2 + F3 + F4) / (\text{total digestion})$, reached values $< 10\%$ for unknown samples and reference materials (BCR 701). All extractions were performed in three independent replicates and the relative standard deviations were $< 10\%$.

Quality assurance (QA) and quality control (QC)

The limits of detection for trace metals As, Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn were calculated in two ways: based on the parameters of the calibration curve resulting in, respectively, 0.031, 0.001, 0.030, 0.040, 0.013 and 0.007 mg/kg for ICP-OES analysis and 0.07 ng/g for Hg by TD-AAS in solid samples; and based on signal-to-noise approach of at least five blank determinations resulting in, respectively, 0.0108, 0.0040, 0.0050, 0.0037, 0.0010 and 0.0155 $\mu\text{g/L}$ in the ICP-MS analysis of water samples.

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED
BRAZILIAN RIVER:

Table S8.1 Samples names and localization of sampling sites from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR), including the type of material used for chemical, Zn speciation (BCR extraction) and isotopic analysis: S = surficial sediment; SO = soil; R = rock; W = surficial water; SPM = suspended particulate matter.

Sample Location	Sample ID	Sample type	Coordinates
Paraíba do Sul source	R0	S	-23.41526, -45.61173
Paraíba do Sul River (before diversion system)	R1	S, W, SPM	-22.47797, -43.85392
Santa Cecília (after reservoir)	R2	S, W, SPM	-22.51086, -43.82551
Ponte coberta (after reservoir)	R3	S, SO, W, SPM	-22.68340, -43.81793
Road Dutra (BR116) (under the highway)	R4	S, W, SPM	-22.72797, -43.64087
Water treatment station (after station water reservoir)	R5	S, W, SPM	-22.82483, -43.62313
Sao Francisco Channel (before Sepetiba Bay)	R6	S, W, SPM	-22.89705, -43.73474
Low Guandu River (near R6 site)	Rock	R	-22.85974, -43.81172

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED
BRAZILIAN RIVER:

Table S8.2 Quality control data for certified reference materials Nist 1646a, San Joaquin soil 2709a, BHVO-2, BCR-701, and SLRS-6. Results are expressed as mean \pm standard deviation of replicates.

Element	Mean ^a Concentration	Certified value	Rec (%)	Element	Mean ^a Concentration	Certified value	Rec (%)
1646 (<i>n</i> = 9) (<i>Estuarine sediment</i>)				BHVO-2 (<i>n</i> = 10) (<i>Basalt Hawaiian</i>)			
Zn (mg/kg)	48.3 \pm 4.80	48.9 \pm 1.60	99	Zn (mg/kg)	104 \pm 3.35	103 \pm 6.00	101
Fe (%)	1.90 \pm 0.13	2.01 \pm 0.04	95	Fe (%)	7.14 \pm 0.78	8.63 \pm 0.14	83
Mn (mg/kg)	227 \pm 13.4	234 \pm 2.80	97	Mn (mg/kg)	1120 \pm 39.4	1290 \pm 40	87
Ca (%)	0.56 \pm 0.06	0.52 \pm 0.02	108	Ca (%)	7.51 \pm 0.35	8.17 \pm 0.12	92
Al (%)	2.21 \pm 0.05	2.30 \pm 0.02	96	Al (%)	7.06 \pm 0.13	7.16 \pm 0.08	99
Ti (%)	0.44 \pm 0.02	0.45 \pm 0.02	98	Ti (%)	1.50 \pm 0.16	1.63 \pm 0.02	92
2709 (<i>n</i> = 7) (<i>San Joaquin soil</i>)				SLRS6 (<i>n</i> = 3) (<i>National Research Council Canada</i>)			
Zn (mg/kg)	106 \pm 3.50	103 \pm 4.00	103	Al (μ g/L)	32.4 \pm 0.93	33.9 \pm 2.20	96
Fe (%)	3.77 \pm 0.05	3.36 \pm 0.07	112	Ca (μ g/L)	8846 \pm 118	8790 \pm 200	101
Mn (mg/kg)	540 \pm 11.2	529 \pm 18.0	102	Fe (μ g/L)	84.7 \pm 3.60	84.6 \pm 3.60	100
Ca (%)	2.04 \pm 0.10	1.91 \pm 0.09	107	Mn (μ g/L)	2.11 \pm 0.20	2.12 \pm 0.10	100
Al (%)	8.13 \pm 0.25	7.37 \pm 0.16	110	P (μ g/L)	5.23 \pm 0.78	- ^b	-
Ti (%)	0.38 \pm 0.12	0.34 \pm 0.01	112	Zn (μ g/L)	1.81 \pm 0.00	1.76 \pm 0.12	103
BCR-701 (<i>n</i> = 8) (<i>European Comission reference material</i>)							
ZnF1 (mg/kg)	195 \pm 3.00	205 \pm 6.00	95				
ZnF2 (mg/kg)	118 \pm 2.00	114 \pm 5.00	104				
ZnF3 (mg/kg)	40.1 \pm 1.50	46.0 \pm 4.00	87				
ZnF4 (mg/kg)	103 \pm 4.00	- ^b	-				
Σ (F1+F2+F3+F4)	456 \pm 5.59	- ^b	-				
Zn _{total} (mg/kg)	462 \pm 4.50	- ^b	-				

^a Half-width of the 95 % confidence interval of the mean.

^b Not given.

BRAZILIAN RIVER:

Table S8.3 Indexed threshold values used for the risk assessment in sediments from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR): enrichment factor (EF) and ecological risk (RI).

EF enrichment	
< 1	None
1-3	Minor
3-5	Moderate
5-10	Moderately severe
> 10	Severe

BRAZILIAN RIVER:

Table S8.4 Summary of water quality parameters from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR).

Site name	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Dissolved Oxygen (mg/L)	DOC (mg/L)	Dissolved major constituents (mg/L)				Dissolved anions (mg/L)				Dissolved elements ($\mu\text{g}/\text{L}$)			
					Ca	Mg	Na	K	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Fe	Mn	P	Al
R1	7.20	90.7	4.95	5.75	4.40	1.21	10.5	2.88	6.70	5.00	10.0	37.0	19.3	71.8	147	10.7
R2	7.24	91.4	4.84	8.85	4.38	1.20	10.5	2.89	5.80	4.40	8.00	33.0	7.87	6.78	135	9.02
R3	7.29	88.0	5.72	7.33	4.24	1.20	10.2	2.76	4.50	3.50	6.40	39.0	131	6.14	201	36.3
R4	6.23	104	6.23	3.32	4.26	1.21	10.2	2.76	4.80	3.80	7.10	42.0	188	10.1	38.0	49.6
R5	7.60	101	5.01	4.01	4.24	1.20	10.0	2.71	4.70	3.80	6.90	42.0	69.9	2.31	34.7	13.8
R6	7.12	106	3.70	5.00	4.41	1.26	10.4	2.84	6.40	5.00	9.80	36.0	50.8	3.48	31.8	13.5

BRAZILIAN RIVER:

Table S8.5 Chemical composition of dissolved waters (< 0.22 µm) from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR).

Site name	Dissolved metals (µg L ⁻¹)					
	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn
R1	0.17	< ld	0.13	0.69	0.03	0.80
R2	0.15	< ld	0.12	0.74	0.14	0.80
R3	0.16	< ld	0.14	0.88	0.10	1.20
R4	0.15	< ld	0.20	0.93	0.12	1.60
R5	0.14	< ld	0.17	0.95	0.06	0.90
R6	0.13	< ld	0.40	0.69	0.07	2.60
Mean	0.15	< ld	0.19	0.81	0.09	1.32
SD	0.01	-	0.11	0.12	0.04	0.70
LD	0.031	0.001	0.030	0.040	0.013	0.007

Table S8.6 Major constituents' concentrations in the suspended particulate matter (SPM) from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR).

Site name	SPM (mg/L)	POC (%)	Particulate major metals (%)					
			Al	Ca	Fe	Mn	P	Ti
R1	140	2.1	15.4	0.5	6.6	0.2	0.2	0.7
R2	15	1.4	13.6	0.5	7.6	0.3	0.3	0.6
R3	5	1.1	3.7	0.2	2.7	0.1	0.1	0.1
R4	7	1.9	12.4	0.6	8.2	0.3	0.4	0.5
R5	47	0.8	8.9	0.5	4.4	0.2	0.1	0.5
R6	6	1.0	2.8	0.1	1.7	0.1	0.1	0.1

BRAZILIAN RIVER:

Table S8.7 Chemical composition of suspended particulate matter (SPM) from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR).

Site name	Particulate trace metals (mg/kg). *Hg in ng/g						
	As	Cd	Cr	Cu	Hg*	Pb	Zn
R1	4.89	0.49	110	51.6	0.53	51.9	326
R2	6.24	0.96	110	55.9	< ld	60.1	307
R3	2.75	0.71	48.1	27.8	< ld	30.2	98.0
R4	6.09	0.98	105	43.4	< ld	64.2	339
R5	2.91	0.42	59.5	23.7	< ld	34.1	145
R6	2.30	3.30	29.0	10.0	0.02	11.0	85.0
R0	1.44	0.21	23.6	11	< ld	8.0	66
Mean	4.20	1.14	76.9	35.4	0.09	41.9	216
SD	1.77	1.08	35.8	17.8	0.22	20.4	119
LD	0.0108	0.0040	0.0050	0.0037	0.07	0.0010	0.0155

Table S8.8 Chemical compositions of solid samples (sediments, soils and rock) from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR).

Site name	TOC (%)	Clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	Sediment trace elements					
					Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	P ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ti (%)
R1	3.10	10	36	54	11	0.5	5.2	1036	1371	0.6
R2	4.90	13	50	37	12	0.4	5.3	908	1179	0.7
R3	3.30	6	30	64	13	0.5	4.9	933	711	0.6
R4	3.50	3	23	74	11	0.6	4.1	597	972	0.6
R5	1.70	20	59	21	8	0.7	3.7	692	1228	0.8
R6	4.50	3	20	77	12	0.3	5.0	916	1352	0.6
R0	0.80	-	-	-	5	0.2	1.2	259	367	0.3
R3soil	1.10	-	-	-	6	0.6	2.5	738	571	0.5
R6rock	-	-	-	-	7	2	2	330	1994	0.3

BRAZILIAN RIVER:

Table S8.9 Trace metals concentrations in sediments, soils, and local rock (mg/kg) from Paraíba do Sul and Guandu River (PSR-GR) and Upper Continental Crust (UCC).

Site name	Sediment trace metals (mg/kg). *Hg in ng/g							ΣEF
	As	Cd	Cr	Cu	Hg*	Pb	Zn	
R1	12.0	2.00	77.8	29.9	353	35.9	173	25
R2	5.60	1.32	79.0	33.9	230	39.5	169	16
R3	5.60	1.85	105	50.0	366	27.8	133	22
R4	4.40	1.81	59.7	32.6	212	38.0	325	19
R5	9.70	1.62	53.6	14.6	141	24.4	92.0	12
R6	5.70	1.89	79.2	28.3	269	33.9	164	19
R0	1.80	1.00	19.0	33.0	0.14	38.0	69.0	-
Mean	7.16	1.75	75.7	31.5	0.26	33.2	176	19
SD	2.99	0.24	18.0	11.3	86.3	5.95	79.1	4
R3soil	3.50	0.59	35.9	24.0	< ld	23.3	69.0	10
UCC	2.00	0.10	14.3	35.0	0.05	17.0	52.0	-
R6rock	0.90	0.05	12.0	6.01	< ld	17.7	76.0	-
LD	0.0108	0.0040	0.0050	0.0037	0.07	0.0010	0.0155	-

BRAZILIAN RIVER:

Table S8.10 Trace metal concentrations in the different fractions of the sequential extraction BCR (F1, F2, F3, and F4) and concentration in surface sediments from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR). Recovery (rec%) of the sequential extraction procedure = $100 \times (F1+F2+F3+F4)/(M_{sed})$, where M is the referred metal (see section 2.2).

Site	BCR As ($\mu\text{g g}^{-1}$)						BCR Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)						BCR Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)					
name	As _{F1}	As _{F2}	As _{F3}	As _{F4}	As _{total}	rec (%)	Cd _{F1}	Cd _{F2}	Cd _{F3}	Cd _{F4}	Cd _{total}	rec (%)	Cr _{F1}	Cr _{F2}	Cr _{F3}	Cr _{F4}	Cr _{total}	rec (%)
R1	<ld	1	<ld	9	12	94	<ld	<ld	<ld	1	2	90	1	6	12	50	78	88
R2	<ld	1	<ld	4	6	91	<ld	<ld	<ld	1	1	108	1	5	10	59	79	94
R3	<ld	1	<ld	4	6	99	<ld	<ld	<ld	2	2	103	<ld	5	10	80	106	91
R4	<ld	<ld	1	3	4	108	<ld	<ld	<ld	2	2	109	<ld	3	9	46	60	97
R5	<ld	1	<ld	8	10	92	<ld	<ld	<ld	1	2	104	<ld	2	5	46	54	100
R6	<ld	1	<ld	4	6	112	<ld	<ld	<ld	1	2	91	<ld	5	10	53	79	87
R3soil	<ld	1	<ld	2	4	92	<ld	<ld	<ld	1	1	93	<ld	<ld	3	30	36	94
	BCR Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)						BCR Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)											
	Cu _{F1}	Cu _{F2}	Cu _{F3}	Cu _{F4}	Cu _{total}	rec (%)	Pb _{F1}	Pb _{F2}	Pb _{F3}	Pb _{F4}	Pb _{total}	rec (%)						
R1	3	5	9	14	30	103	1	20	4	11	36	99						
R2	4	6	7	18	34	102	2	22	3	11	39	96						
R3	5	8	11	22	50	92	1	18	3	6	28	101						
R4	3	7	10	13	33	101	1	19	4	13	38	95						
R5	1	3	4	8	15	108	<ld	9	2	14	24	103						
R6	2	5	8	13	28	97	1	17	1	13	34	94						
R3soil	<ld	1	5	17	24	99	<ld	11	2	10	23	103						

BRAZILIAN RIVER:

Table S8.11 Major elements concentrations in the different fractions of the sequential extraction BCR (F1, F2, F3, and F4) and concentration in surface sediments from Paraíba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR). Recovery (rec%) of the sequential extraction procedure = $100 \times (F1+F2+F3+F4)/(M_{sed})$, where M is the referred metal (see section 2.2).

Site	BCR Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)						BCR Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)						BCR Ca ($\mu\text{g g}^{-1}$)						
name	Fe _{F1}	Fe _{F2}	Fe _{F3}	Fe _{F4}	Fe _{total}	rec	Mn _{F1}	Mn _{F2}	Mn _{F3}	Mn _{F4}	Mn _{total}	rec	Ca _{F1}	Ca _{F2}	Ca _{F3}	Ca _{F4}	Ca _{total}	rec	
R1	593	12151	2620	32409	51640	93	458	265	56	222	1036	97	2207	1049	133	1353	4920	96	
R2	354	10502	2458	36183	53421	93	419	252	56	225	908	105	1246	681	88	1555	3633	98	
R3	472	12042	3603	31232	49378	96	446	254	60	143	933	97	949	589	189	2830	4854	94	
R4	503	11513	580	26000	40511	95	306	98	8	183	597	99	2664	764	18	2766	6220	100	
R5	299	7866	2197	25858	36777	98	247	177	44	249	692	104	1079	1210	119	4985	7400	100	
R6	866	12449	3223	28370	50042	90	582	147	55	179	916	105	1585	454	98	1376	3376	104	
R3soil	2	1044	2017	18269	25082	85	99	514	25	124	738	103	1461	856	94	3703	6059	101	
	BCR P ($\mu\text{g g}^{-1}$)																		
	P _{F1}	P _{F2}	P _{F3}	P _{F4}	P _{total}	rec													
R1	1	506	188	534	1371	90													
R2	0	292	128	643	1179	90													
R3	0	110	101	465	711	95													
R4	2	250	152	518	972	95													
R5	1	538	117	567	1228	100													
R6	1	328	60	913	1352	96													
R3soil	105	64	80	289	571	94													

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED
BRAZILIAN RIVER:

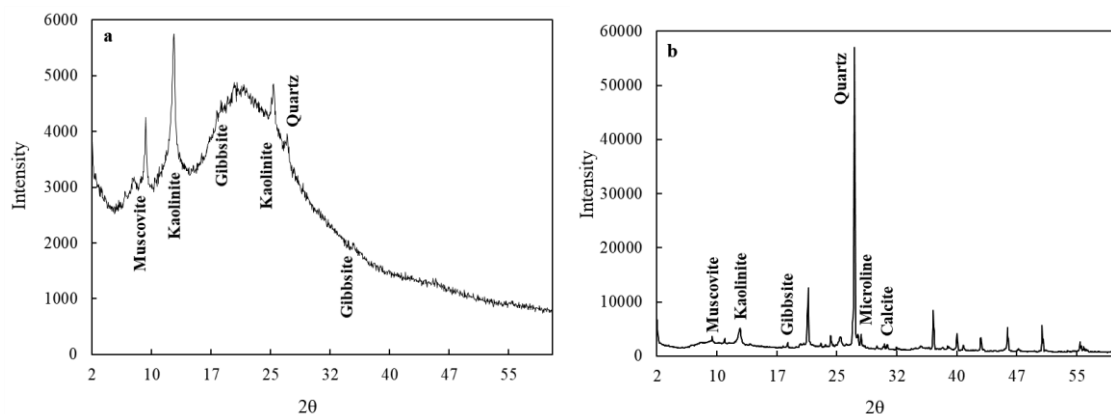


Fig. S8.1. Exemplificative X-ray diffractograms from Paraíba do Sul-Guandu River: a) Suspended particulate matter from R1 site and b) sediment from R1 site.

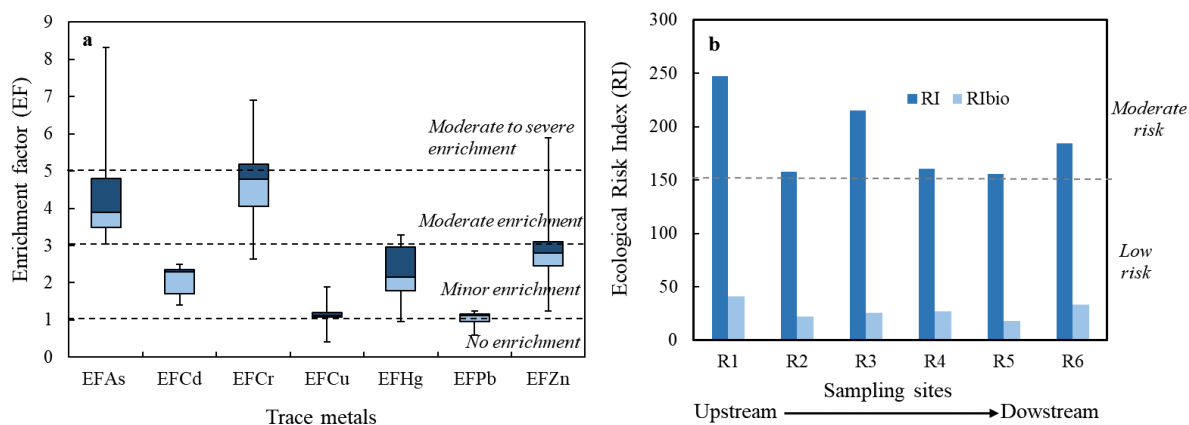


Fig. S8.2. Assessment of pollution levels in sediments from Paraíba do Sul and Guandu River (PSR-GR) with threshold levels of a) Enrichment factor of metals and b) Potential ecological risk index (RI) with respective modified ecological risk index (RIbio).

CAPÍTULO 8 - TRACE METAL DYNAMICS IN AN INDUSTRIALIZED
BRAZILIAN RIVER:

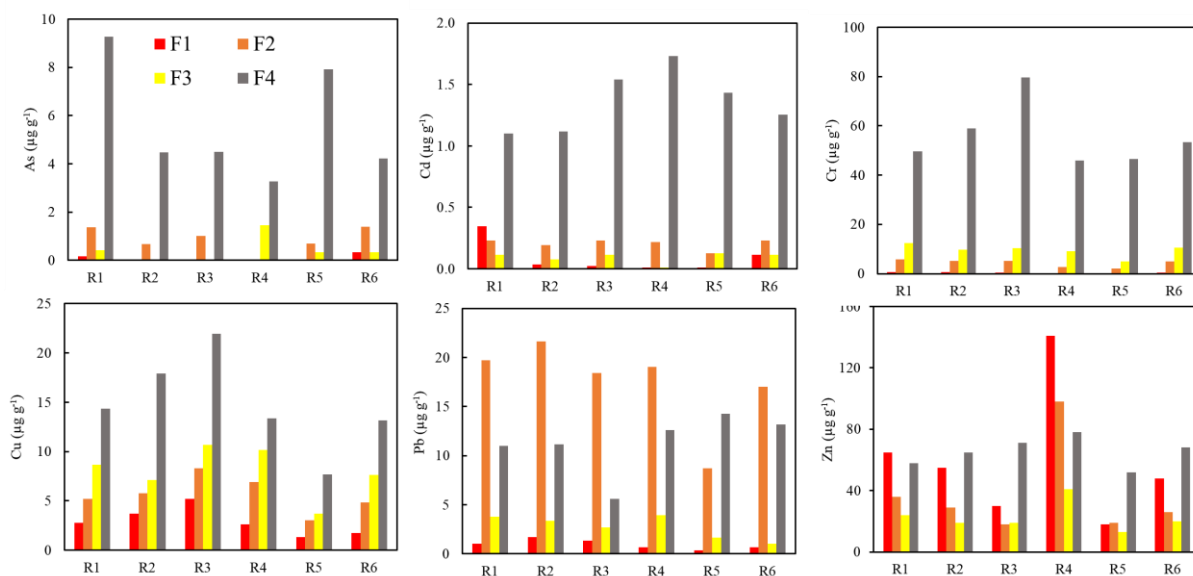


Fig. S8.3. Chemical partitioning of trace metals represented by sequential extraction (BCR) in concentration (mg/kg) from surface sediments from Paraiba do Sul and Guandu Rivers (PSR-GR).

Capítulo 9

Assessment of metal sources and dynamics in sewage polluted river

9.1. RESUMO

Os rios que percorrem a região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) recebem consideráveis quantidades de esgoto não tratado, o que deteriora o ecossistema local e a região do estuário na Baía de Sepetiba. Apesar de densamente habitado (> 2 milhões de habitantes), a região do Rio Cabuçu-Piraquê (Valão) tem recebido pouca ou nenhuma atenção quanto à qualidade das suas águas especialmente no quesito da dinâmica dos metais. No presente estudo, foi proposto investigar sobre a atual situação das concentrações de As, Cd, Cu, Pb e Zn, bem como as possíveis fontes e riscos associados à contaminação por esses metais em sedimentos superficiais, material particulado em suspensão (SPM) e dissolvido. Também foi proposto um *proxy* geoquímico associado ao Gd antropogênico a fim de diferenciar as fontes fluvial e marinha de contaminação. De forma geral, os metais estudados mostraram considerável variabilidade espacial ($p < 0,05$) e uma tendência de enriquecimento de montante para jusante do rio. A média de concentração de todos os metais dissolvidos ficou abaixo dos limites internacionais de qualidade de água. Todos os metais associados às partículas sólidas apresentaram concentrações acima do background local, mas somente o Zn mostrou resultados acima dos valores com alto risco de efeito adverso à biota (ERL). A análise estatística dos principais componentes (PCA-biplot) mostrou uma clara segregação entre os pontos mais à montante dos pontos mais à jusante influenciados pela Baía de Sepetiba. O *proxy* geoquímico de Gd antropogênico plotado contra as concentrações de Zn mostrou duas retas distintas: uma que representa a fonte fluvial (difusa e urbana) e outra que representa a baía (pontual e metalúrgica). O presente estudo buscou melhorar o entendimento sobre a dinâmica dos metais em ambiente fluvial fortemente urbanizado e contaminado por esgoto não tratado de forma a distinguir sobre fontes, processos e risco associado à contaminação, além de propor um plot de *proxy* geoquímico de Gd antropogênico *versus* Zn_{SPM} voltado para esses objetivos.

Keywords: Fontes de metais, rio urbanizado, esgoto e avaliação de poluição.

9.2. INTRODUÇÃO

Os ambientes fluviais urbanos de muitos países em desenvolvimento se tornaram ameaçados devido à entrada de metais potencialmente nocivos como resultado do rápido crescimento urbano e desenvolvimento socioeconômico (Ferreira et al., 2020). O monitoramento

CAPÍTULO 9 - ASSESSMENT OF METAL SOURCES AND DYNAMICS IN SEWAGE POLLUTED RIVER

da qualidade dos rios urbanos tem especial importância para programas governamentais de tratamento de esgoto doméstico e reuso da água doce, principalmente quanto à identificação das fontes de metais (Karunanithi et al., 2016; Saravanane et al., 2014). As principais atividades urbanas que representam potenciais fontes antropogênicas de metais para os rios são os efluentes industriais, desgaste das construções, tráfego urbano, lixo e esgoto (Schneider et al., 2017). Muitas vezes, o crescimento urbano desordenado supera a capacidade da rede de coleta e tratamento de esgoto que, no Brasil, chega a apenas 38% de tratamento (IBGE, 2020). A presença de metais-traço como As, Cd, Pb, e Zn nos esgotos tem atraído particular atenção em estudos ambientais, uma vez que podem vir a desregular o ciclo natural desses metais na biogeosfera (Chapman and Wang, 2001). Estudos acerca da fonte, toxicidade, persistência, bioacumulação e risco de serem inseridos na cadeia trófica (Coynel et al., 2016) devem levar em consideração a especiação dos metais e a sua partição entre as fases dissolvida e particulada (Huber et al., 2016).

Todavia, os ambientes urbanos são complexos e múltiplas atividades antropogênicas podem representar fonte de metais e, por conseguinte, alterar a especiação dos metais ao longo do curso fluvial (Rügner et al., 2019). Nesse sentido, diversas ferramentas geoquímicas foram aplicadas para esclarecer sobre esses tópicos, tais como análise estatística multivariada (Ranjbar Jafarabadi et al., 2017), extrações químicas (Fuentes et al., 2004), isótopos estáveis de Zn (A. M. Desaulty and Petelet-Giraud, 2020) ou alguma forma combinada dessas ferramentas (Araújo et al., 2019b; Thapalia et al., 2015b; Tu et al., 2020; Zimmerman, 2010). Outra importante ferramenta geoquímica muito utilizada em ambientes fluviais são as terras-raras (REE) (Liu et al., 2018b; Viers et al., 2000), em particular a anomalia positiva do elemento Gadolínio (Gd) que tem sido utilizada para elucidar sobre processos biogeoquímicos de baixa temperatura e traçar a origem de poluição urbana (Bau et al., 2006; Ma et al., 2019a; Merschel et al., 2015). Assim, uma interessante maneira de estudar sobre contaminação urbana em ambientes fluviais seria integrar essas diversas ferramentas, apesar dessa abordagem ter sido pouco explorada na literatura.

Estudo anterior pesquisou sobre as principais fontes de metais na Baía de Sepetiba, uma laguna semifechada localizada à 50 km da cidade do Rio de Janeiro, Brasil (Araújo et al., 2017c). Os autores utilizaram a técnica de isótopos de Zn e mostraram que os valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{NMC}}$ encontrados nos sedimentos localizados na porção nordeste-sudeste da baía foram resultantes de um sistema de mistura binário conservativo. Foram atribuídos 2 *end-members*: um antropogênico

oriundo de uma antiga planta de galvanização (Ingá Mercantil) e um terrígeno proveniente do continente onde fica localizada a bacia hidrográfica da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) (Molisani et al., 2006). Araújo et al. (2017) sugeriram com base nos valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ que existem prováveis fontes adicionais de poluição urbana difusa provavelmente associadas aos efluentes industriais e esgotos da RMRJ que provocaram desvio no *trend* binário da relação isotópica. Nessa região encontra-se um importante tributário para a Baía de Sepetiba, o Rio Cabuçu-Piraquê (Valão), que abrange mais de 2 milhões de habitantes (IBGE, 2020). Além disso, a foz do Rio Valão hospeda importantes ecossistemas estuarinos e de manguezais. A elevada densidade populacional e o saneamento básico limitado geraram impactos negativos sobre a qualidade do Rio Valão que foi canalizado e transformado em um “rio de esgoto” (IBGE, 2020). Recentemente, foram encontradas elevadas concentrações de Zn nos sedimentos localizados próximos à foz do Rio Valão, o que foi hipotetizado pelos autores como resultado do influxo das águas da baía contaminadas pela antiga indústria de galvanização (Alves-Neto et al., 2014).

Entretanto, até a presente data, nenhum estudo realizou um levantamento sistemático sobre as possíveis fontes e dinâmicas dos metais provenientes da região à montante do Rio Valão. Além disso, pouco se sabe sobre a magnitude da contaminação antropogênica proveniente da baía provocada pelo influxo das águas da baía devido à preamar. Ao nosso conhecimento, ainda não foi aplicada a técnica de isótopos de Zn em rio fortemente contaminado por esgoto doméstico como o Rio Valão. Uma aplicação que se aproxima um pouco desse escopo seria sobre os lodos obtidos de tratamento de água, que apresentaram assinatura isotópica de Zn semelhante à natural ($\delta^{66/64}\text{Zn} = +0.31 \pm 0.02\%$) (Chen et al., 2008). E ainda, muito se sabe sobre a aplicação de Gd para rastrear contaminação por esgoto em cursos fluviais, porém essa abordagem ainda não foi aplicada para distinguir acerca de mistura de fontes como ocorre em estuários.

A principal hipótese desse trabalho é que o Rio Valão representa fonte de metais de origem urbana para a Baía de Sepetiba. Dessa forma, supomos que exista uma **sobreposição de fontes** de origem urbana e outra (já conhecida) industrial proveniente da baía. Esse estudo visa rastrear e discernir as fontes de metais e sua dinâmica no complexo ambiente fluvial e estuarino do Rio Valão de forma a avaliar o risco associado à contaminação do ecossistema local. Foram utilizadas ferramentas de estatística multivariada para avaliar prováveis associações entre os constituintes, novo plot de proxy geoquímico de Gd antropogênico *versus* Zn_{SPM} , isótopos de Zn para rastrear as

CAPÍTULO 9 - ASSESSMENT OF METAL SOURCES AND DYNAMICS IN SEWAGE
POLLUTED RIVER

prováveis fontes e extrações simples com ácido acético diluído para avaliar o “pool lábil” dos metais extraíveis e o risco para a biota.

9.3. MATERIAIS E MÉTODOS

9.3.1. Área de estudo e amostragem

A bacia de drenagem do Rio Cabuçu-Piraquê (Valão) consiste em 2 grandes grupos na província da Mantiqueira: o primeiro um granitoide tipo I de Pedra Branca do tipo calcialcalino alto K e o segundo composto por depósitos flúvio-lagunares do quaternário (CPRM, 2000). Foram coletadas amostras de água, SPM e sedimento em 6 pontos de amostragem (VL1 a VL6) ao longo de um transecto no Rio Valão (Fig. 9.1, Tab. 9.1). As campanhas amostrais ocorreram em junho de 2017 e janeiro de 2019 no período de maré enchente. Os sedimentos superficiais (0-3 cm) foram coletados com o auxílio de uma draga de *Van Veen*, preservados em sacos plásticos e em caixa de isopor até a preparação em laboratório. Após a secagem à temperatura ambiente, os sedimentos foram desagregados, homogeneizados e peneirados em duas frações (<2 mm para granulometria e <63 µm para as demais análises). As amostras de água superficial (~1 m) foram coletadas com o auxílio de uma garrafa de *Van Dorn*, estocadas em garrafas de PE previamente limpas e preservadas em banho de gelo (> 4°C) até preparação em laboratório. Posteriormente, as amostras de água foram filtradas em membranas de éster de celulose com poro de 0.22 µm (MCE, Millipore®).

Tabela 9.1 Dados dos pontos de coleta e parâmetros físico-químicos da fração dissolvida medidas in situ.

ID	Distance from River mouth (km)	Altitude (m)	Salinity (‰)	Dissolved oxygen (mg L ⁻¹)	pH
VL1	17	32	0.07	5.18	8.68
VL2	14	19	0.18	1.46	7.46
VL3	7.0	3	0.21	0.67	7.40
VL4	3.2	2	0.63	1.10	7.32
VL5	2.5	2	0.56	1.42	7.20
VL6	0	0	29.5	2.17	7.46

CAPÍTULO 9 - ASSESSMENT OF METAL SOURCES AND DYNAMICS IN SEWAGE POLLUTED RIVER

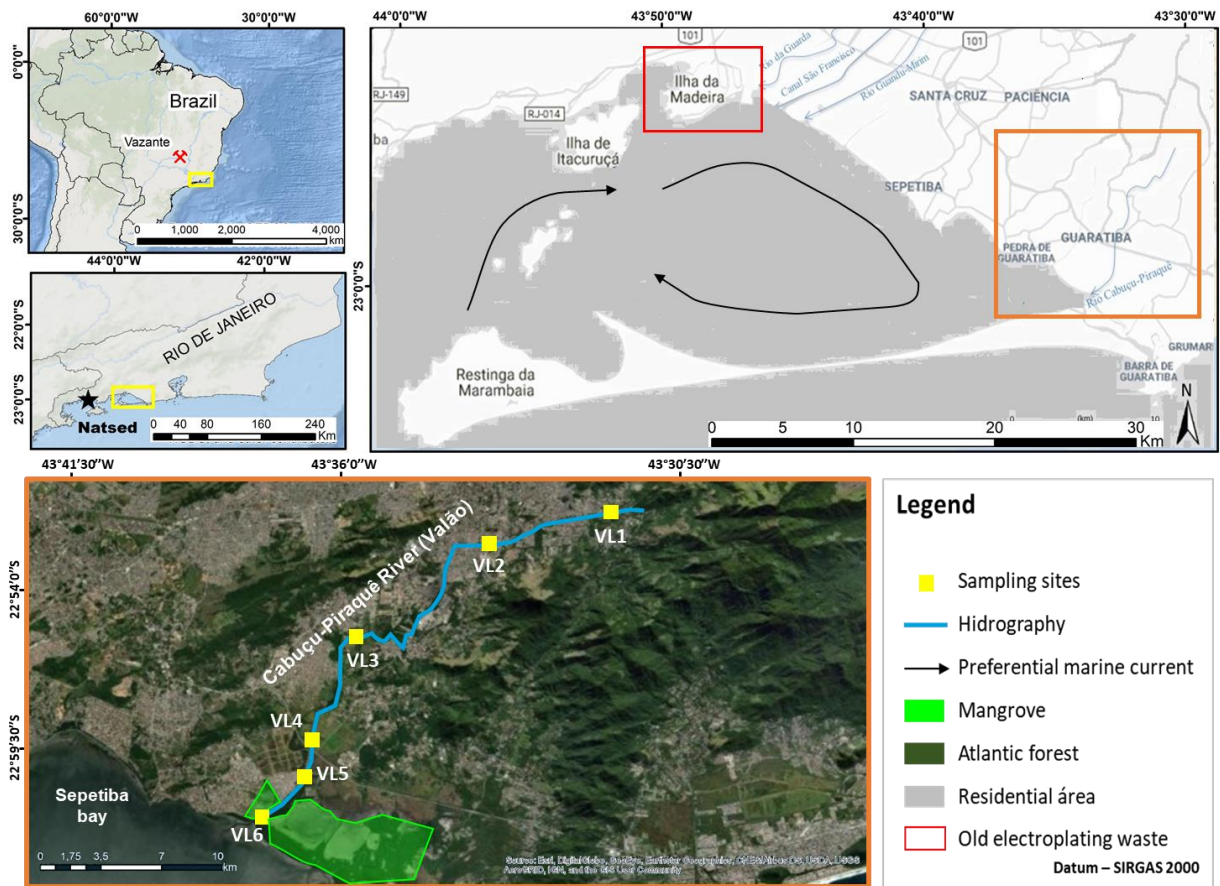


Fig. 9.1 Mapa da área de estudo e dos pontos de amostragem no Rio Cabuçu-Piraquê (Valão) com destaque para a geologia local e áreas urbanizadas.

9.3.2. Extração simples com ácido acético 0,11M

Os sedimentos foram submetidos à extração simples com ácido acético (HAc) diluído 0,11 M para avaliar o “pool de metais disponíveis” (Rauret et al., 2000). Cerca de 1 g de amostra foi medido em tubos de centrífuga e colocados para agitar com 20 mL de HAc 0,11 M por 16hs. O sobrenadante foi separado por centrifugação e posterior filtração em membranas de MEC de 0,22 μm (Millipore®).

9.3.3. Concentrações de Zn antropogênico e proxy geoquímico

As concentrações dos elementos terras raras (REE_{mes}) foram analisadas por ICP-MS (Q-Thermo Scientific, USA) e normalizadas (REE_{norm}) pelo método Post-Archean Australian Shale (PAAS) (Taylor and McLennan, 2009). Os resultados de Gd na fase dissolvida foram utilizados para calcular a anomalia de Gd (Gd_{anom}) e o Gd antropogênico (Gd_{ant}) conforme eqs. 1 e 2, conforme proposto por Parant et al. (2018). No presente estudo, propomos um novo proxy de forma a plotar o Gd_{ant} contra as concentrações de Zn na fase particulada (SPM). A abordagem proposta no presente estudo se baseia no fato que o Gd é majoritariamente antropogênico proveniente de esgotos e, por isso, tem sido usado como traçador desse tipo de contaminação (Ma et al., 2019a). Em geral, o coeficiente de partição (K_d) das REE, definido como a razão entre as concentrações das fases SPM e dissolvida, apresenta valores elevados devido ao fato desses elementos se associarem preferencialmente às partículas sólidas. No caso do Gd, o K_d apresenta valores relativamente menores porque esse elemento apresenta maiores valores na fase dissolvida em ambientes contaminados.

$$Gd_{anom} = \left(\frac{Gd_{norm}}{(Sm_{norm} \times 0.33 + Tb_{norm} \times 0.67)} \right) \quad \text{eq. 1}$$

$$Gd_{ant} = Gd_{mes} - \left(\frac{Gd_{mes}}{Gd_{anom}} \right) \quad \text{eq 2}$$

9.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.4.1. Parâmetros físico-químicos na fase dissolvida

As medidas *in situ* dos parâmetros físico-químicos e as faixas de concentrações dos elementos analisados nas amostras de água, SPM, sedimento (bulk e extraível com HAc) são esquematizados na Tabela 9.1 e 9.2. As medidas de pH variaram de valores alcalinos no ponto mais à montante (VL1) a valores neutros no estuário (VL6). As medidas de salinidade que chegaram a no máximo 0.63‰ no ponto VL5 e 29.5‰ no ponto VL6 mostram sobre o comportamento da zona de transição fluvial-estuário-baía. As águas do Rio Valão apresentaram reduzidos valores de oxigênio dissolvido que variaram de 0.67 a 5.18 mg L⁻¹. Esses resultados juntamente com os elevados valores de P, S, NH₄⁺ e NO₃⁻ fornecem indícios sobre a deterioração atual do Rio Valão. Frequentemente, esses parâmetros são associados a esgoto doméstico não tratado e pode levar os corpos d'água a um estado de eutrofização e hipóxia permanente (Kannel et al., 2007).

Tabela 9.2 Dados compilados das análises químicas do transecto do Rio Valão (Brasil). UCC = upper continental crust, SPB = Sepetiba background.

Constituent	Dissolved	SPM	Bulk sediment	Hac extractable	ld	(WHO, 2017)	UCC (mg kg ⁻¹)	SPB (mg kg ⁻¹)
	(µg L ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(µg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(Wedepohl, 1995)	(Pinto et al., 2019)
As	0.14-0.70	0.74-11.8	5.35-9.24	0.66-1.30	0.0007	10	2	6.7
Cd	ld-0.02	0.20-4.46	0.18-5.75	0.23-2.13	0.0003	3	0.102	0.2
Cr	0.07-0.21	39-153	40-151	0.05-0.77	0.0017	50	35	56
Cu	0.06-4.48	26-92	27-79	6.92-23.1	0.0081	2000	14.3	16
Pb	0.02	9.19-57.9	38.8-108	3.59-29.9	0.0008	10	17	24
Zn	0.92-6.09	114-1032	138-862	16.9-339	0.0136	3000	52	69
P	364-2185	18560-27223	1927-3806	-	0.720	-	665	1041
S	3113-17369	4601-20043	1151-29556	-	66.01	-	953	-
TOC	-	-	2.20-12.3	-	-	-	-	-
NH ₄ ⁺ x1000	1.4-18.2	-	-	-	-	-	-	-
NO ₃ ⁻ x1000	0.1-4.8	-	-	-	-	-	-	-
Clx1000	1.9-206	-	-	-	-	-	-	-

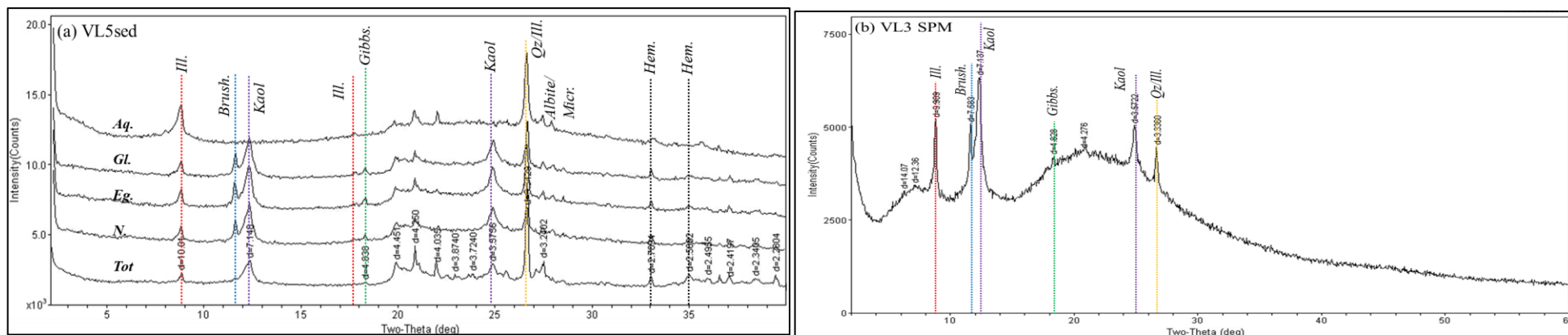


Fig. 9.2 DRX representativos da mineralogia local de amostras localizadas no transecto do Rio Valão: SPM no ponto VL3 (a) e sedimento no ponto VL5 (b). Siglas: qz = quartzo, gibbs = gibsitita, brucita, hem = hematita, kaol = caolinita e ill = illita.

9.4.2. Granulometria, mineralogia, composição química e fração extraível com EDTA

A granulometria dos sedimentos apresentou predominância da fração fina $<63\mu\text{m}$ (silte+argila $> 80\%$) nas amostras mais à jusante (VL3 a VL6), enquanto que a fração grosseira (areia) predominou nas amostras mais à montante (VL1 e VL2). Os principais minerais detectados nos sedimentos da fração fina foram quartzo, gibsitita, hematita, feldspatos (albita e microclínio) e argilominerais (caolinita e illita). A composição mineralógica analisada por DRX se mostrou uniforme ao longo do transecto do Rio Valão (Fig. 9.2), com exceção do mineral brushita que não foi detectado nos sedimentos VL1 e VL2, havendo indícios que sua formação seja de natureza autigênica em esgotos (Houhou et al., 2009).

Os resultados das concentrações dos metais dissolvidos, nos SPM e sedimentos são apresentados na Fig. 9.3. As concentrações de metais apresentaram considerável variação espacial (ANOVA, $p < 0,05$) e uma tendência geral de enriquecimento na direção de jusante-montante, e assim de efeito cumulativo. No geral, as concentrações de metais nos compartimentos estudados foram semelhantes e apresentaram a seguinte ordem $\text{Cd} < \text{Pb} < \text{Cr} < \text{As} < \text{Cu} < \text{Zn}$. Todos os resultados da fração dissolvida foram inferiores aos limites de risco estabelecidos internacionalmente (WHO, 2017). Com relação aos SPM e sedimentos, as concentrações dos metais foram superiores aos valores estabelecidos para o background local (Pinto et al., 2019). Os metais apresentaram a seguinte ordem de extratibilidade com HAc (Fig. 3d) $\text{As} \approx \text{Cr} (< 1.3 \text{ mg kg}^{-1}, < 14\%) < \text{Cd} (< 2.1 \text{ mg kg}^{-1}, < 25\%) < \text{Cu} \approx \text{Pb} (4 - 30 \text{ mg kg}^{-1}, < 37\%) < \text{Zn} (17 - 338 \text{ mg kg}^{-1}, < 52\%)$.

9.4.3. Estatística multivariada

Os resultados das análises dos componentes principais (PCA) dos compartimentos dissolvidos, SPM e sedimentos são apresentados na Fig. 9.3. Todas as PCAs representaram mais de 85% da variância total e precisaram de apenas 2 componentes principais (PCs) sem prejuízo à significância da estatística. De uma forma geral, os elementos químicos de provável fonte natural (intemperismo), como Al, Ti, Mg, K e REE apresentam cargas das componentes principais (*fator loadings*) que os agruparam aos pontos VL1 e VL2. Por outro lado, os elementos tidos como de origem antropogênica (Zn, Cd e As) se agruparam aos pontos VL4, VL5 e VL6. Com relação ao ponto VL3, houve um comportamento intermediário entre esses dois grupos. A projeção das variáveis dos SPM não mostrou uma clara segregação das variáveis,

apesar dos elementos tidos como de origem natural (REE e Mg) encontraram-se no mesmo quadrante dos pontos VL1 e VL2. Quanto aos sedimentos, os elementos considerados de origem antropogênica mostraram correlação relevante ($r^2 > 0.85$) com o carbono orgânico total e com o S que agruparam com pontos VL4, VL5 e VL6.

As condições locais de baixo potencial de oxi-redução (resultados não mostrados), baixo oxigênio dissolvido, alta carga de matéria orgânica, reduzido fluxo de água e partículas finas favorecem a associação e acumulação dos metais às partículas sólidas (SPM e sedimento) nos pontos mais à jusante do rio Cabuçu-Piraquê. Nas regiões de estuários (Zhang et al., 2018) e mangues (Marchand et al., 2006b) os metais encontram condições favoráveis para precipitarem ou adsorverem às partículas, destacadamente aos oxihidróxidos de Fe e Mn, sulfetos e carbono (Audry et al., 2006; Huerta-Diaz and Morse, 1992; Queiroz et al., 2018), conforme correlação entre Fe, C, S, Al, Mg, As, Cd e Zn observada na Fig. 9.3.

9.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.4.4. Parâmetros físico-químicos na fase dissolvida

As medidas *in situ* dos parâmetros físico-químicos e as faixas de concentrações dos elementos analisados nas amostras de água, SPM, sedimento (bulk e extraível com HAc) são esquematizados na Tabela 9.1 e 9.2. As medidas de pH variaram de valores alcalinos no ponto mais à montante (VL1) a valores neutros no estuário (VL6). As medidas de salinidade que chegaram a no máximo 0.63‰ no ponto VL5 e 29.5‰ no ponto VL6 mostram sobre o comportamento da zona de transição fluvial-estuário-baía. As águas do Rio Valão apresentaram reduzidos valores de oxigênio dissolvido que variaram de 0.67 a 5.18 mg L⁻¹. Esses resultados juntamente com os elevados valores de P, S, NH₄⁺ e NO₃⁻ fornecem indícios sobre a deterioração atual do Rio Valão. Frequentemente, esses parâmetros são associados a esgoto doméstico não tratado e pode levar os corpos d'água a um estado de eutrofização e hipóxia permanente (Kannel et al., 2007).

CAPÍTULO 9 - ASSESSMENT OF METAL SOURCES AND DYNAMICS IN SEWAGE POLLUTED RIVER

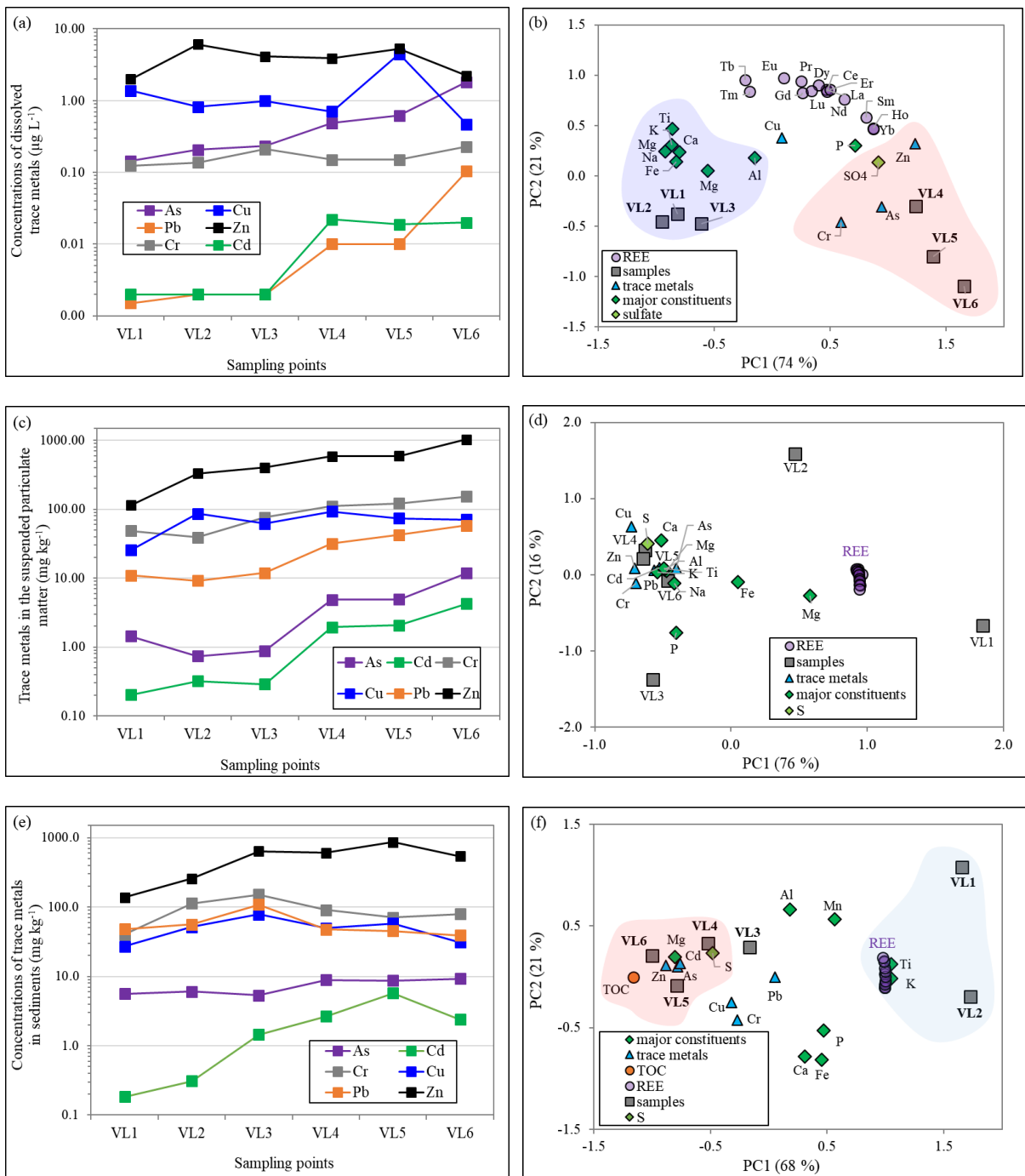
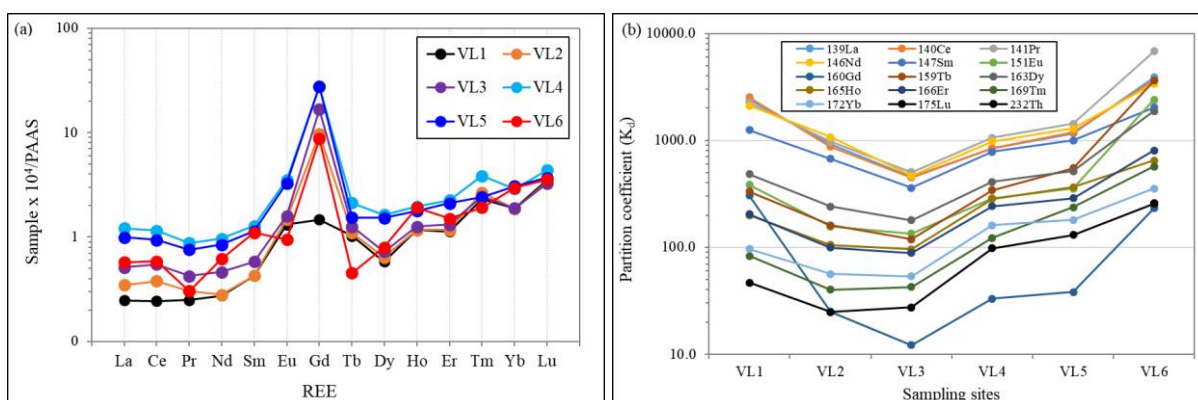


Fig. 9.3 Variação espacial das concentrações dos metais no transecto do Rio Cabuçu-Piraquê nas fases dissolvida (a), SPM (c) e sedimentos (e) com respectivas análises dos componentes principais (PCA). As áreas vermelhas e azuis representam os agrupamentos de prová

x

Os resultados de Gd_{ant} na fase dissolvida foram plotados contra as concentrações de Zn na fase particulada (Fig. 4c). Para auxiliar no uso desse proxy geoquímico, foram plotados os resultados das amostras de outros canais de esgoto comprovadamente influenciadas pela cunha salina da baía (Csed2 - canal do Itá - e Csed2b - canal do Globo - Tonhá et al., 2020) e de um rio industrializado, porém não contaminado por esgoto e não influenciado pela baía (R5 e R6 - Rio Guandu - Tonhá et al., 2021). Pode-se notar que existem duas retas distintas o que permite distinguir 2 grupos: um influenciado pelo esgoto doméstico não tratado (reta mais inclinada vermelha formada pelas amostras VL1 a VL5) e outro mais influenciado pela baía (reta praticamente horizontal azul formada pelas amostras VL6 e amostras obtidas da literatura).

Os resultados mostram que os pontos mais à jusante do Rio Valão apresentam um efeito acumulativo das fontes antropogênicas da bacia hidrográfica, com aumento linear de Gd dissolvido e de Zn particulado. Esse resultado sugere que o Zn particulado tem como principal origem os lançamentos de esgotos. Por sua vez, o ponto VL6 aparenta ter sofrido efeito de diluição das águas salinas da baía com menor teor de Gd, porém com maior teor de Zn. Portanto, as águas da baía caracterizam-se por possuir menor teor de Gd^* dissolvido mas com elevado teor de Zn na fração particulada, devido à contaminação proveniente da região metalúrgica (ver Fig. 9.1) (Hatje et al., 2014).



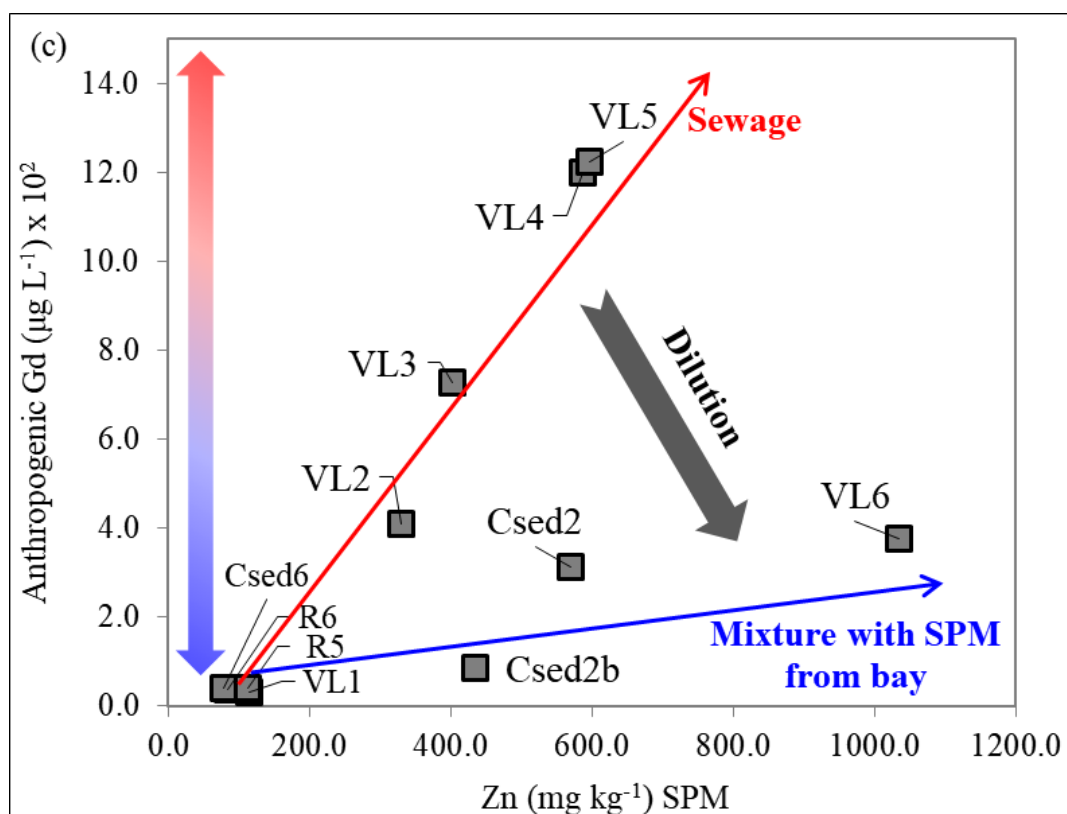


Fig. 9.4 a) Concentração de REE na fase dissolvida do transecto coletado no rio Cabuçu-Piraquê (Valão) normalizado pelo PASS (vide seção 2.4); (b) coeficiente de partição (K_d) das REE; e (c) Proxy da concentração calculada de Gd antropogênico plotado contra a concentração de Zn no SPM. As amostras R1/R5/R6 são do Rio Guandu, Rio de Janeiro (Tonhá et al., 2021) e Csed6 (fluvial) e Csed2/Csed2b (canais de esgoto) são da baía de Sepetiba (Tonhá et al., 2020). O gradiente de cores varia de azul (natural) para vermelho (antropogênico).

9.4.5. Rastreamento de fontes utilizando isótopos de Zn (*em fila de análise) e conclusões

**Insert Zn isotopic data here*

Nos sedimentos e SPM, apenas o Zn apresentou concentrações acima dos valores estimados que provocam efeitos adversos em mais de 50% da biota estudada (ERM) (Long et al., 1995), i.e., 410 mg kg^{-1} . Além disso, as elevadas concentrações de Zn extraíveis com HAC indicam que sua origem seja predominantemente antropogênica (Sahuquillo et al., 2003). Uma fonte recorrente de Zn é a corrosão do aço galvanizado que pode escoar para os cursos d'água através de escoamento superficial e captação de águas pluviais (European Commission, 2001). As principais fontes domésticas de Zn apontadas na literatura têm sido os alimentos, protetores solares, suplementos alimentares, produtos de higiene (shampoo e pasta de dente) e produtos

CAPÍTULO 9 - ASSESSMENT OF METAL SOURCES AND DYNAMICS IN SEWAGE POLLUTED RIVER

de limpeza (detergentes e multiuso) (Davis et al., 2014; Rule et al., 2006; Sörme and Lagerkvist, 2002). Segundo levantamento realizado por Drozdova et al. (2019), as residências contribuem com cerca de 35% do esgoto urbano total que chega aos rios.

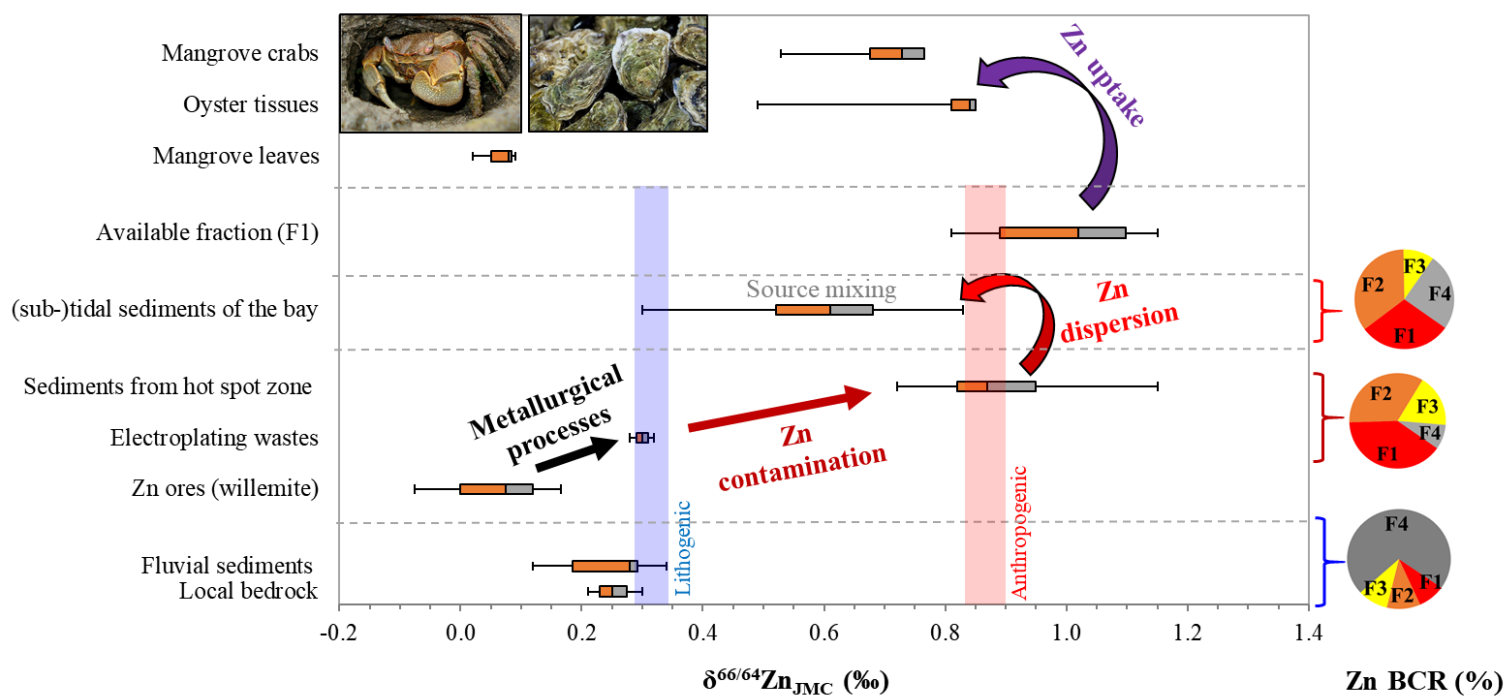
Esse estudo forneceu informações sobre a magnitude da contaminação do Rio Valão e a dinâmica dos metais ao longo do transecto estudado. As análises químicas demonstraram que, com exceção do Zn, os elementos As, Cd, Cr, Cu e Pb representaram pouco ou nenhum risco e possuem reduzida mobilidade e disponibilidade conforme resultado da extração com HAc. Mesmo na região intermediária do rio, as concentrações de Zn chegaram a até 3 vezes o valor do background local. Com as análises estatísticas foi possível observar um comportamento distinto ao longo do transecto estudado: parte mais à montante, região intermediária e foz/estuário. Os metais tidos como antropogênicos (Zn, Pb e As) mostraram correlação com os pontos localizados mais à jusante do transecto, enquanto que elementos tidos como terrígenos (REE, Ti, K e Al) correlacionaram com os pontos localizados mais à montante. Foi possível observar uma forte correlação entre TOC x Mg x S e Ca x P que aponta para as principais fases minerais portadoras (e.g., matéria orgânica, argilominerais, sulfetos e brushita autigênica) que atuam na retenção dos metais às partículas do rio, principalmente na região do estuário.

Capítulo 10

Conclusões e perspectivas

10.1. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Figura 10.1 - Estado da arte da composição isotópica de Zn na Baía de Sepetiba. Os resultados são apresentados na forma de *boxplot* para os minérios de Zn silicatados (n = 16), rejeito metalúrgico (n = 1), Zn extraível com ácido acético 0,11 M do procedimento BCR (F1) (n = 6), sedimentos da zona metalúrgica (n = 21), sedimentos de ambiente *subtidal* (n = 60), sedimentos fluviais (n = 16), rochas representantes da geologia local (n = 3), ostras da baía (n = 5), folhas de manguezal (n = 3) e tecidos de caranguejos da Enseada das Garças (n = 6). n = número de amostras do respectivo grupo. O gráfico de pizza representa a partição do Zn associada às principais fases operacionais: F1 trocável/carbonatos, F2 oxihidróxidos de Fe/Mn, F3 matéria orgânica e sulfetos e F4 silicatos e refratários



Fontes: Araújo et al. (2017a, 2017b, 2018); esse estudo; dados não publicados).

Nesse doutorado, a dinâmica do Zn na Baía de Sepetiba foi estudada a partir de uma abordagem integrada de ferramentas geoquímicas como isótopos de Zn, extrações químicas (simples, sequenciais e cinética) e especiação sólida a nível molecular. Os resultados forneceram novas evidências sobre as contaminações metálicas dos ecossistemas da baía e contribuíram para 1) avaliar sobre a estabilidade química dos rejeitos hidrometalúrgicos e elucidar sobre a dispersão e redistribuição dos metais pelos diferentes ecossistemas, 2) identificar sobre fontes adicionais de metais para a baía, e 3) levantar sobre eventuais rotas de bioacumulação. As principais conclusões e perspectivas desse estudo são enumeradas a seguir.

Devido à quantidade de resultados de isótopos de Zn apresentados no presente estudo, é conveniente esquematizar o conjunto de dados isotópicos publicados em Sepetiba até a presente data, o que inclui os estudos de Araújo et al (2017 a, b e 2018), esse estudo e dados não publicados. Na Fig. 10.1 os dados são apresentados de forma esquemática a partir do processo industrial do minério de Zn, seguido do rejeito metalúrgico, fração facilmente extraível, sedimentos da zona metalúrgica e demais ambientes da baía para onde o Zn foi remobilizado.

1) **Mecanismos de contaminação e dispersão dos metais:**

A caracterização química e mineralógica do rejeito hidrometalúrgico, com resultados de especiação do Zn, da estabilidade das principais fases minerais e dos mecanismos associados à dissolução dessas fases permitiu caracterizar com mais detalhes os mecanismos biogeoquímicos e a magnitude da contaminação de metais (Zn, Pb e Cd). Ao nosso conhecimento, poucos estudos trataram diretamente sobre rejeitos hidrometalúrgicos, o que no presente estudo foi caracterizado de forma integrada para contornar a complexidade desses rejeitos. O estudo da especiação do Zn mostrou-se bastante relevante no sentido de compreender como as propriedades do rejeito podem ter evoluído ao longo da contaminação resultante dos eventos de *leakage* e posterior dispersão no mangue do Saco do Engenho.

Os resultados da especiação e da cinética de dissolução do rejeito mostraram que os metais, em especial o Zn, eram fracamente associados às fases minerais do rejeito e, conseqüentemente, o rejeito possui um *pool* lábil extremamente elevado e rapidamente extraível ($> 12.000 \text{ mg kg}^{-1}$ em apenas 90 minutos). Abre-se assim uma lacuna para estudar sobre a assinatura isotópica dos *sub-pools* da cinética de dissolução do rejeito para que se possa melhorar o entendimento sobre as assinaturas isotópicas das diferentes fases minerais do rejeito,

desde as mais facilmente extraíveis até as mais resistentes. Os extremos valores de concentração dos metais extraídos nos experimentos da cinética confirmaram a extrema solubilidade dos metais nesse rejeito e evidenciaram os riscos de contaminação dos ecossistema e transferência para biota em caso de vazamento.

Os resultados do estudo da cinética de dissolução do rejeito mostraram enorme relevância atual porque foram observadas camadas de material vermelho intercalados em perfis sedimentares no mangue do SE. Esse material requer estudos adicionais uma vez que os dados preliminares mostraram que ele apresenta características similares às do rejeito metalúrgico (química total, $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ e partição). Dessa forma, investigações posteriores poderão abordar sobre a especiação do Zn (XAS/EXAFS) juntamente com os processos diagenéticos que ocorrem nesse perfil sedimentar a fim de avaliar se ocorre fluxo de Zn dos sedimentos para a coluna d'água e a capacidade de retenção ou dessorção dos sedimentos.

Os resultados obtidos mostraram que a assinatura isotópica do Zn do rejeito metalúrgico é leve e próximo à faixa isotópica natural ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0,30 \pm 0,02\%$). A investigação da assinatura isotópica do Zn facilmente extraível foi pesada ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} > +0,80\%$) e esse valor corresponde à assinatura do *endmember* antropogênico indicado no modelo de mistura proposto anteriormente (Araújo et al., 2017). Os resultados mostraram que uma grande quantidade de Zn fracamente associado às principais fases minerais do rejeito com assinatura isotópica pesada foi liberado e transportado ao longo da baía, e essa assinatura pesada é passível de ser identificada, traçada e quantificada.

Os resultados permitiram elucidar sobre os mecanismos de transferência do Zn entre a antiga pilha de rejeito e os demais ambientes da Baía de Sepetiba. Foi demonstrado que não houve uma significativa dispersão do rejeito sólido propriamente dito, mas sim um processo de reorganização dos metais nas partículas de sedimentos. Na área de manguezal, à jusante da barragem, houve uma redistribuição do Zn desse compartimento de Zn trocável para os sedimentos, principalmente nas fases minerais constituídas por argilominerais, sulfetos e matéria orgânica. Esse fracionamento foi interpretado como resultado de múltiplos processos de dissolução-precipitação e dessorção-adsorção. Futuros estudos poderão utilizar técnicas de especiação a nível molecular a fim de desvendar cada um dos processos que levaram ao fracionamento isotópico do Zn entre rejeitos e sedimentos.

2) Modelo de mistura na Baía de Sepetiba:

No sistema da transposição dos Rios Paraíba do Sul e Guandu (Rio de Janeiro, Brazil) e no Rio Valão, as análises dos sedimentos e águas permitiram identificar a existência de outras fontes de metais provenientes da bacia hidrográfica para a Baía de Sepetiba, conforme hipotetizado anteriormente pelos estudos de Araújo et al. (2017) e Molisani et al. (2006). Os resultados do sistema de transposição dos Rios Paraíba do Sul e Guandu mostraram que a partição do Zn nos pontos mais antropizados foi mais associada às frações mais lábeis, o que foi coerente com as assinaturas isotópicas mais leves. Por outro lado, as maiores porcentagens de Zn associado à fração residual foram observadas nos pontos menos contaminados com $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ semelhante à assinatura litogênica. Portanto, a partir do uso combinado dessas duas ferramentas foi possível rastrear a origem do Zn e os locais mais antropizados nos rios estudados. O ponto de coleta que apresentou maior concentração de metais proveniente de fontes antropogênicas (industrial e termoeletricas) requer estudos adicionais para avaliar o risco de contaminação e intoxicação humana, visto que esse sítio se encontra imediatamente à montante de uma Estação de Tratamento de Água. Essa ETA apresenta uma enorme relevância para a região metropolitana do RJ pois abastece mais de 9 milhões de habitantes e pouco se sabe sobre a qualidade do tratamento da água no quesito da remoção de metais. A termelétrica instalada logo à jusante dessa ETA foi apontada como a principal fonte de Zn para o Guandu e estudos adicionais poderão ser realizados no raio de ação das emissões atmosféricas, incluindo coletas de partículas finas e solos para melhorar sobre o conhecimento dessa fonte de contaminação e o risco associado.

No caso do Rio Valão, representativo dos canais de esgoto encontrados na região metropolitana do RJ, os resultados permitiram mostrar que o esgoto doméstico representa uma fonte urbana adicional de Zn para a Baía de Sepetiba. A partir da correlação entre o Gd antropogênico e concentração de Zn nos sedimentos em suspensão foi possível distinguir entre as fontes de contaminação de Zn urbana (continental) da fonte metalúrgica (baía). Estudos adicionais poderão auxiliar a investigar se os esgotos são fontes relevantes de isótopos de Zn leve capazes de desviar o modelo isotópico conservativo da baía e elucidar sobre o papel que os finos sedimentos do estuário do Rio Valão (parte sudeste da baía) exercem na retenção de metais e proteção da Baía de Sepetiba. Adicionalmente, estudos posteriores que levem em conta a vazão desses rios poderão auxiliar a refinar o balanço de massas elementar e isotópico do Zn na Baía de Sepetiba.

3) **Risco e transferência para a biota:**

A partir do acoplamento do traçador isotópico do Zn e da extração da fração biodisponível foi possível quantificar de maneira mais acurada os riscos associados à contaminação do Zn nos sedimentos e melhorar a caracterização da rota de contaminação para a biota. A $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{F1JMC}}$ mostrou valores ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} > +0,80\text{‰}$) bem similares aos encontrados em ostras da Baía de Sepetiba ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} > +0,83\text{‰}$, Araújo et al. 2017c), o que reforça o potencial que as assinaturas isotópicas de *pool* lábeis têm de rastrear fonte de contaminação e possíveis processos biogeoquímicos. No caso das ostras, o Zn antropogênico fracamente associado aos sedimentos pode ser facilmente absorvido durante o processo de filtragem realizado por esses organismos sem que haja fracionamento isotópico considerável (Ma et., 2019), o que mostra que esses organismos são excelentes biomonitorios

Os resultados preliminares das concentrações e composição isotópica de Zn em músculos de caranguejos *Neohelice granulata* e *Uca rapax* coletados na Enseada das Garças (Sepetiba) são mostrados na Fig. 10.1. As concentrações totais de Zn nos tecidos variaram entre 137 e 233 mg kg⁻¹ e as assinaturas isotópicas entre +0.53 e +0.77‰ (2sd, n = 3). De forma resumida, os machos de cada espécie mostraram maiores concentrações de Zn e maiores valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$. Da mesma forma, a espécie *N. granulata* mostrou maior concentração total de Zn e maiores valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ em relação à espécie *U. rapax*.

Os valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ dos músculos dos caranguejos são estatisticamente similares ($p < 0.05$) à assinatura da fração facilmente extraível. Por serem detritívoros ou consumidores de serapilheira, os caranguejos parecem ter refletido a assinatura da fonte metalúrgica e sua absorção parece ter sido conservativa. Os resultados indicam que o metabolismo e o controle homeostático dos caranguejos não foram suficientes para provocar considerável fracionamento isotópico. Portanto, o uso dos caranguejos como biomonitorios mostrou-se promissor, mas exigem dados adicionais que incluam sítios de coleta mais contaminados como o próprio Saco do Engenho e menos contaminados como Angra dos Reis.

Em resumo, os resultados da presente tese reforçam a relevância dos estudos acoplando especiação, razão isotópica e organismos biomonitorios para investigar a influência do metabolismo dos organismos no ciclo biogeoquímico do Zn. Alguns organismos podem ser utilizados para testar a viabilidade do uso de isótopos de Zn para rastrear a sua bioacumulação, como os caranguejos. Esses organismos apresentam enorme relevância ambiental nos manguezais visto que eles servem de alimento para muitos peixes, marisco e humanos. Como muitas espécies de caranguejos são sedentárias, o teor e a especiação dos metais nos seus tecidos

podem ser indicadores de biodisponibilidade. Dessa forma, um estudo que combine especiação e fracionamento isotópico do Zn pode prover informações interessantes sobre contaminação industrial, transporte e mecanismos de bioacumulação.

Capítulo 11

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS

1. Abkhoshk, E., Jorjani, E., Al-Harashsheh, M.S., Rashchi, F., Naazeri, M., 2014. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. *Hydrometallurgy* 149, 153–167. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.08.001>
2. Abollino, O., Malandrino, M., Giacomino, A., Mentasti, E., 2011. *Analytica Chimica Acta* The role of chemometrics in single and sequential extraction assays : A review Part I . Extraction procedures , uni- and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition. *Anal. Chim. Acta* 688, 104–121. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.12.020>
3. Albarede, F., 2009. *Geochemistry*. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511807435>
4. Albarède, F., 2004. The Stable Isotope Geochemistry of Copper and Zinc. *Rev. Mineral. Geochemistry* 55, 409–427. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.55.1.409>
5. Allègre, C.J., 2008. Isotope geology, *Isotope Geology*. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511809323>
6. Alongi, D.M., Pfitzner, J., Trott, L.A., Tirendi, F., Dixon, P., Klumpp, D.W., 2005. Rapid sediment accumulation and microbial mineralization in forests of the mangrove *Kandelia candel* in the Jiulongjiang Estuary, China. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 63, 605–618. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2005.01.004>
7. Alves-Neto, J.L., Barbosa, A.V.L., Medeiros, M.A., Casartelli, E.A., Guarino, A.W.S., Merçon, F., 2014. Transposição de cádmio e zinco da Baía de Sepetiba, e sua deposição em sedimentos do Estuário do Rio Cabuçu-Piraquê (Rio de Janeiro, Brasil). *Rev. Virtual Quim.* 6, 1295–1315. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140085>
8. Amiard, J.C., Geffard, A., Amiard-Triquet, C., Crouzet, C., 2007. Relationship between the lability of sediment-bound metals (Cd, Cu, Zn) and their bioaccumulation in benthic invertebrates. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 72, 511–521. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2006.11.017>
9. Andrade, R.A., Sanders, C.J., Boaventura, G., Patchineelam, S.R., 2012. Pyritization of trace metals in mangrove sediments. *Environ. Earth Sci.* 67, 1757–1762. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1620-4>
10. Araújo, Daniel, Machado, W., Weiss, D., Mulholland, D.S., Boaventura, G.R., Viers, J., Garnier, J., Dantas, E.L., Babinski, M., 2017a. A critical examination of the possible application of zinc stable isotope ratios in bivalve mollusks and suspended particulate matter to trace zinc pollution in a tropical estuary. *Environ. Pollut.* 226, 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.011>
11. Araújo, Daniel F., Boaventura, G.R., Machado, W., Viers, J., Weiss, D., Patchineelam, S.R., Ruiz, I., Rodrigues, A.P.C., Babinski, M., Dantas, E., 2017b. Tracing of anthropogenic zinc sources in coastal environments using stable isotope composition. *Chem. Geol.* 449, 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.004>
12. Araújo, Daniel F., Boaventura, G.R., Viers, J., Mulholland, D.S., Weiss, D., Araújo, D., Lima, B., Ruiz, I., Machado, W., Babinski, M., Dantas, E., 2017c. Ion exchange chromatography and mass bias correction for accurate and precise Zn isotope ratio measurements in environmental reference materials by MC-ICP-MS. *J. Braz. Chem. Soc.* 28, 225–235. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160167>

13. Araújo, D.F., Machado, W., Weiss, D., Mulholland, D.S., Garnier, J., Souto-oliveira, C., Babinski, M., 2018. Zinc isotopes as tracers of anthropogenic sources and biogeochemical processes in contaminated mangroves. *Appl. Geochemistry* 95, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.05.008>
14. Araújo, D.F., Peres, L.G.M., Yenez, S., Mulholland, D.S., Machado, W., Tonhá, M., Garnier, J., 2017d. Assessing man-induced environmental changes in the Sepetiba Bay (Southeastern Brazil) with geochemical and satellite data. *Comptes Rendus - Geosci.* 349. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2017.09.007>
15. Araújo, D.F., Ponzevera, E., Briant, N., Knoery, J., Bruzac, S., Sireau, T., Brach-Papa, C., 2019a. Copper, zinc and lead isotope signatures of sediments from a mediterranean coastal bay impacted by naval activities and urban sources. *Appl. Geochemistry* 111, 104440. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104440>
16. Araújo, D.F., Ponzevera, E., Briant, N., Knoery, J., Sireau, T., Mojtahid, M., Metzger, E., Brach-Papa, C., 2019b. Assessment of the metal contamination evolution in the Loire estuary using Cu and Zn stable isotopes and geochemical data in sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 143, 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.04.034>
17. Arnold, T., Markovic, T., Kirk, G.J.D., Schönbächler, M., Rehkämper, M., Zhao, F.J., Weiss, D.J., 2015. Iron and zinc isotope fractionation during uptake and translocation in rice (*Oryza sativa*) grown in oxic and anoxic soils. *Comptes Rendus - Geosci.* 347, 397–404. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.05.005>
18. Arnold, T., Schönbächler, M., Rehkämper, M., Dong, S., Zhao, F.J., Kirk, G.J.D., Coles, B.J., Weiss, D.J., 2010. Measurement of zinc stable isotope ratios in biogeochemical matrices by double-spike MC-ICPMS and determination of the isotope ratio pool available for plants from soil. *Anal. Bioanal. Chem.* 398, 3115–3125. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4231-5>
19. Aucour, A.M., Bedell, J.P., Queyron, M., Magnin, V., Testemale, D., Sarret, G., 2015. Dynamics of Zn in an urban wetland soil-plant system: Coupling isotopic and EXAFS approaches. *Geochim. Cosmochim. Acta* 160, 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.040>
20. Aucour, A.M., Bedell, J.P., Queyron, M., Tholé, R., Lamboux, A., Sarret, G., 2017. Zn Speciation and Stable Isotope Fractionation in a Contaminated Urban Wetland Soil-Typha latifolia System. *Environ. Sci. Technol.* 51, 8350–8358. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02734>
21. Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Chaillou, G., Robert, S., 2006. Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2264–2282. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.001>
22. Audry, S., Grosbois, C., Bril, H., Schäfer, J., Kierczak, J., Blanc, G., 2010. Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Appl. Geochemistry* 25, 778–794. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.02.009>
23. Bacon, J.R., Davidson, C.M., 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* 133, 25–46. <https://doi.org/10.1039/b711896a>
24. Balistrieri, L.S., Borrok, D.M., Wanty, R.B., Ridley, W.I., 2008. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 311–328. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.013>

CAPÍTULO 11 - REFERÊNCIAS

25. Barbier, E.B., Sally, D.H., Chris, K., Evamaria, W.K., Adrian, C.S., Brian, R.S., 2011. The value of estuarine and coastal ecosystem services. *Ecol. Monogr.* 81, 169–193. <https://doi.org/10.1890/10-1510.1>
26. Barcellos, C., 1995. Geodinâmica de Cádmio e Zinco na Baía de Sepetiba 146.
27. Barcellos, C., De Lacerda, L.D., Ceradini, S., 1997. Sediment origin and budget in Sepetiba Bay (Brazil) an approach based on multielemental analysis. *Environ. Geol.* 32, 203–209. <https://doi.org/10.1007/s002540050208>
28. Barcellos, C., Lacerda, L.D. de, Ceradini, S., 1998. Metal scavenging and cycling in a tropical coastal region. *Lect. Notes Earth Sci.* 72, 157–169.
29. Barcellos, C., Lacerda, L.D., 1994. Cadmium and zinc source assessment in the Sepetiba Bay and basin region. *Environ. Monit. Assess.* 29, 183–199. <https://doi.org/10.1007/BF00546874>
30. Barcellos, C., Rezende, C.E., Pfeiffer, W.C., 1991. Zn and Cd production and pollution in a Brazilian coastal region. *Mar. Pollut. Bull.* 22, 558–561. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(91\)90896-Z](https://doi.org/10.1016/0025-326X(91)90896-Z)
31. Barletta, M., Lima, A.R.A., Costa, M.F., 2019. Distribution , sources and consequences of nutrients , persistent organic pollutants , metals and microplastics in South American estuaries. *Sci. Total Environ.* 651, 1199–1218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.276>
32. Barrineau, P., Wernette, P., Weymer, B., Trimble, S., Hammond, B., Houser, C., 2015. The Critical Zone of Coastal Barrier Systems, *Developments in Earth Surface Processes*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63369-9.00016-1>
33. Bau, M., Knappe, A., Dulski, P., 2006. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Chemie der Erde* 66, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2006.01.002>
34. Benoit, G., Oktay-Marshall, S.D., Cantu, A., Hood, E.M., Coleman, C.H., Corapcioglu, M.O., Santschi, P.H., 1994. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Mar. Chem.* 45, 307–336. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90076-0](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90076-0)
35. Bermin, J., Vance, D., Archer, C., Statham, P.J., 2006. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chem. Geol.* 226, 280–297. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.09.025>
36. Bethke, C.M., 2007. *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*, 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge. [https://doi.org/DOI: 10.1017/CBO9780511619670](https://doi.org/DOI:10.1017/CBO9780511619670)
37. Bianchi, T., 2007. *Biogeochemistry of Estuaries*.
38. Bianchi, T.S., Rolff, C., Lambert, C.D., 1997. Sources and composition of particulate organic carbon in the Baltic Sea: The use of plant pigments and lignin-phenols as biomarkers. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 156, 25–31. <https://doi.org/10.3354/meps156025>
39. Bigalke, M., Kersten, M., Weyer, S., Wilcke, W., 2013. Isotopes Trace Biogeochemistry and Sources of Cu and Zn in an intertidal soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 77, 680. <https://doi.org/10.2136/sssaj2012.0225>
40. Black, J.R., John, S.G., Kavner, A., 2014. Coupled effects of temperature and mass transport on the

- isotope fractionation of zinc during electroplating. *Geochim. Cosmochim. Acta* 124, 272–282. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.09.016>
41. Black, J.R., Kavner, A., Schauble, E.A., 2011. Calculation of equilibrium stable isotope partition function ratios for aqueous zinc complexes and metallic zinc. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 769–783. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.019>
42. Black, J.R., Kavner, A., Schauble, E.A., 2011. Calculation of equilibrium stable isotope partition function ratios for aqueous zinc complexes and metallic zinc. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 769–783. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.019>
43. Bodas, M.G., 1996. Hydrometallurgical treatment of zinc silicate ore from Thailand. *Hydrometallurgy* 40, 37–49. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)00076-F](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)00076-F)
44. Borrok, D.M., Nimick, D.A., Wanty, R.B., Ridley, W.I., 2008. Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 329–344. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.014>
45. Bostick, B.C., Hansel, C.M., La Force, M.J., Fendorf, S., 2001. Seasonal fluctuations in zinc speciation within a contaminated wetland. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3823–3829. <https://doi.org/10.1021/es010549d>
46. Boumans, P.W.J.M., 1979. Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy: Its present and future position in analytical chemistry. *Fresenius' Zeitschrift für Anal. Chemie* 299, 337–361. <https://doi.org/10.1007/BF00704968>
47. Britto, A.L., Johnsson, R.M.F., Carneiro, P.R.F., 2016. Water supply and hydrosocial scarcity in the rio de janeiro metropolitan area1. *Ambient. e Soc.* 19, 183–206. <https://doi.org/10.1590/1809-4422ASOC150159R1V1912016>
48. Brookins, D.G., 1988. Eh-pH diagrams for geochemistry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90020-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90020-3)
49. Brown, Jr., G.E., Calas, G., 2012. Mineral-Aqueous Solution Interfaces and Their Impact on the Environment. *Geochemical Perspect.* 1, 483–742. <https://doi.org/10.7185/geochempersp.1.4>
50. Brown, G.E., Calas, G., 2011. Minéralogie environnementale: comprendre le comportement des éléments dans les écosystèmes. *Comptes Rendus - Geosci.* 343, 90–112. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2010.12.005>
51. Brown, G.E., Foster, A.L., Ostergren, J.D., 1999. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96, 3388–3395. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3388>
52. Brown, G.E., Hochella, M.F., Calas, G., 2017. Improving Mitigation of the Long-Term Legacy of Mining Activities: Nano- and Molecular-Level Concepts and Methods. *Elements* 13, 325–330. <https://doi.org/10.2138/gselements.13.5.325>
53. Brown, G.E., Trainor, T.P., Chaka, A.M., 2008. Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces, *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-044452837-7.50008-3>
54. Bufoni, A.L., Carvalho, M.S., 2009. Os Novos Empreendimentos Na Baía De Sepetiba E O Passivo Ambiental Da Cia Mercantil E Industrial Ingá. *Baía Sepetiba Estado da Arte* 253–262.

-
55. Bullen, T.D., Eisenhauer, A., 2009. Metal stable isotopes in low-temperature systems: A primer. *Elements* 5, 349–352. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.6.349>
56. Byrne, R.H., 2002. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios. *Geochem. Trans.* 2, 11. <https://doi.org/10.1039/b109732f>
57. Calas, G., 2017. Mineral resources and sustainable development. *Elements* 13, 301–306. <https://doi.org/10.2138/gselements.13.5.301>
58. Caldelas, C., Weiss, D.J., 2017. Zinc Homeostasis and isotopic fractionation in plants: a review. *Plant Soil* 411, 17–46. <https://doi.org/10.1007/s11104-016-3146-0>
59. Callender, E., Rice, K.C., 2000. The urban environmental gradient: Anthropogenic influences on the spatial and temporal distributions of lead and zinc in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 34, 232–238. <https://doi.org/10.1021/es990380s>
60. Calmano, W., Hong, J., Forstner, U., 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Sci. Technol.* 28, 223–235. <https://doi.org/10.15480/882.450>
61. Calza, C., Anjos, M.J., Castro, C.R.F., Barroso, R.C., Araujo, F.G., Lopes, R.T., 2004. Evaluation of heavy metals levels in the Paraíba do Sul River by SRTXRF in muscle, gonads and gills of *Geophagus brasiliensis*. *Radiat. Phys. Chem.* 71, 787–788. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.04.092>
62. Cama, J., Ganor, J., 2015. *Dissolution Kinetics of Clay Minerals*, BS:DCS. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100027-4.00004-8>
63. Camizuli, E., Monna, F., Bermond, A., Manouchehri, N., Besançon, S., Losno, R., van Oort, F., Labanowski, J., Perreira, A., Chateau, C., Alibert, P., 2014b. Impact of historical mining assessed in soils by kinetic extraction and lead isotopic ratios. *Sci. Total Environ.* 472, 425–436. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.103>
64. Cappuyns, V., Swennen, R., Vandamme, A., Niclaes, M., 2006. Environmental impact of the former Pb-Zn mining and smelting in East Belgium. *J. Geochemical Explor.* 88, 6–9. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.005>
65. Caraballo, M.A., Serna, A., Macías, F., Pérez-lópez, R., Ruiz-cánovas, C., Richter, P., Becerra-herrera, M., 2018. Uncertainty in the measurement of toxic metals mobility in mining / mineral wastes by standardized BCR @ SEP. *J. Hazard. Mater.* 360, 587–593. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.046>
66. Carvalho, B.C., 2014. Aplicação de múltiplas ferramentas no estudo do transporte de sedimentos na margem interna da restinga da Marambaia (baía de Sepetiba, RJ) 138.
67. Chakraborty, P., Babu, P.V.R., Sarma, V. V., 2012. A study of lead and cadmium speciation in some estuarine and coastal sediments. *Chem. Geol.* 294–295, 217–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.11.026>
68. Chakraborty, P., Chakrabarti, C.L., 2006. Chemical speciation of Co, Ni, Cu, and Zn in mine effluents and effects of dilution of the effluent on release of the above metals from their metal-dissolved organic carbon (DOC) complexes. *Anal. Chim. Acta* 571, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.069>
69. Chakraborty, P., Ramteke, D., Chakraborty, S., 2015. Geochemical partitioning of Cu and Ni in mangrove

- sediments: Relationships with their bioavailability. *Mar. Pollut. Bull.* 93, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.01.016>
70. Chaminda, G.G.T., Nakajima, F., Furomai, H., Kasuga, I., Kurisu, F., 2013. Metal (Zn, Cu, Cd and Ni) Complexation by Dissolved Organic Matter (DOM) in Wastewater Treatment Plant Effluent. *J. Water Environ. Technol.* 11, 153–161. <https://doi.org/10.2965/jwet.2013.153>
71. Chang, C.Y., Yu, H.Y., Chen, J.J., Li, F.B., Zhang, H.H., Liu, C.P., 2014. Accumulation of heavy metals in leaf vegetables from agricultural soils and associated potential health risks in the Pearl River Delta, South China. *Environ. Monit. Assess.* 186, 1547–1560. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3472-0>
72. Chapman, P.M., 2007. Determining when contamination is pollution — Weight of evidence determinations for sediments and effluents 33, 492–501. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.09.001>
73. Chapman, P.M., Wang, F., 2001. Annual Review ASSESSING SEDIMENT CONTAMINATION IN ESTUARIES. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 3–22. <https://doi.org/10.1002/etc.5620200102>
74. Charriau, A., Lesven, L., Gao, Y., Leermakers, M., Baeyens, W., Ouddane, B., Billon, G., 2011. Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides. *Appl. Geochemistry* 26, 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.005>
75. Chen, J. Bin, Gaillardet, J., Louvat, P., Huon, S., 2009a. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4060–4076. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.017>
76. Chen, J. Bin, Gaillardet, J., Louvat, P., Huon, S., 2009b. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4060–4076. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.017>
77. Chen, J. Bin, Louvat, P., Gaillardet, J., Birck, J.L., 2009c. Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS. *Chem. Geol.* 259, 120–130. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.040>
78. Chen, C.W., Kao, C.M., Chen, C.F., Dong, C. Di, 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere* 66, 1431–1440. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.030>
79. Chen, H., Savage, P.S., Teng, F.Z., Helz, R.T., Moynier, F., 2013a. Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 369–370, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.02.037>
80. Chen, H., Savage, P.S., Teng, F.Z., Helz, R.T., Moynier, F., 2013b. Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 369–370, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.02.037>
81. Chen, J., Gaillardet, J., Louvat, P., 2008. Zinc isotopes in the Seine River waters, France: A probe of anthropogenic contamination. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6494–6501. <https://doi.org/10.1021/es800725z>
82. Chen, S., Liu, Y., Hu, J., Zhang, Z., Hou, Z., Huang, F., Yu, H., 2016. Zinc Isotopic Compositions of

- NIST SRM 683 and Whole-Rock Reference Materials. *Geostand. Geoanalytical Res.* 40, 417–432. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2015.00377.x>
83. Cheng, W., Zhang, G.P., Yao, H.G., Dominy, P., Wu, W., Wang, R.Y., 2004. Possibility of Predicting Heavy-Metal Contents in Rice Grains Based on DTPA-Extracted Levels in Soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 35. <https://doi.org/10.1081/LCSS-200036424>
84. Chou, P.I., Ng, D.Q., Li, I.C., Lin, Y.P., 2018. Effects of dissolved oxygen, pH, salinity and humic acid on the release of metal ions from PbS, CuS and ZnS during a simulated storm event. *Sci. Total Environ.* 624, 1401–1410. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.221>
85. Cloquet, C., Carignan, J., Lehmann, M.F., Vanhaecke, F., 2008. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review. *Anal. Bioanal. Chem.* 390, 451–463. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1635-y>
86. Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006. Isotopic Composition of Zn and Pb Atmospheric Depositions in an Urban/Periurban Area of Northeastern France - *Environmental Science & Technology (ACS Publications)*. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6594–6600.
87. Coimbra, A.G., 2003. Distribuição de metais pesados em moluscos e sedimentos nos manguezais de coroa grande e da enseada das garças, baía de sepetiba, rj.
88. Conway, T.M., John, S.G., 2014. Global Biogeochemical Cycles isotopes in the North Atlantic Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles Res.* 1111–1128. <https://doi.org/10.1002/2014GB004862>.Received
89. Couder, E., Mattielli, N., Drouet, T., Smolders, E., Delvaux, B., Iserentant, A., Meeus, C., Maerschalk, C., Opfergelt, S., Houben, D., 2015. Transpiration flow controls Zn transport in Brassica napus and Lolium multiflorum under toxic levels as evidenced from isotopic fractionation. *Comptes Rendus - Geosci.* 347, 386–396. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.05.004>
90. Coutaud, A., Meheut, M., Viers, J., Rols, J.L., Pokrovsky, O.S., 2014. Zn isotope fractionation during interaction with phototrophic biofilm. *Chem. Geol.* 390, 46–60. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.004>
91. Coynel, A., Gorse, L., Curti, C., Schafer, J., Grosbois, C., Morelli, G., Ducassou, E., Blanc, G., Maillet, G.M., Mojtahid, M., 2016. Spatial distribution of trace elements in the surface sediments of a major European estuary (Loire Estuary, France): Source identification and evaluation of anthropogenic contribution. *J. Sea Res.* 118, 77–91. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2016.08.005>
92. CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2000. Dignóstico Geoambiental do Estado do Rio de Janeiro CD-ROM.
93. Crutzen, P.J., 2002. *Geology of mankind* 415, 2002.
94. Cuadros, J., Andrade, G., Ferreira, T.O., de Moya Partiti, C.S., Cohen, R., Vidal-Torrado, P., 2017. The mangrove reactor: Fast clay transformation and potassium sink. *Appl. Clay Sci.* 140, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.022>
95. Čujić, M., Dragović, S., Dordević, M., Dragović, R., Gajić, B., 2016. Environmental assessment of heavy metals around the largest coal fired power plant in Serbia. *Catena* 139, 44–52.

<https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.12.001>

96. Cunha, B.C.A., Rocha, D., Geraldés, M.C., Pereira, S.D., Almeida, A.C., 2009. Pb isotopic signatures in sediments of a sub-tropical coastal lagoon: Anthropogenic sources for metal contamination in the Sepetiba Bay (SE - Brazil). *J. Coast. Res.* 56, 797–801.
97. Cutter, G., Casciotti, K., Croot, P., Geibert, W., Heimbürger, L.-E., Lohan, M., Planquette, H., van de Fliedert, T., 2017. Sampling and Sample-handling Protocols for GEOTRACES Cruises. Version 3, August 2017. 139pp. & Appendices. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.25607/OBP-2>
98. da Silva, I.S., Abate, G., Lichtig, J., Masini, J.C., 2002. Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê -Pinheiros river system in São Paulo state , Brazil. *Appl. Geochemistry* 17, 105–116. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00086-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00086-5)
99. Daskalova, N.U., Boevski, I., 1999. Spectral interferences in the determination of trace elements in environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry &.
100. Davila, R.B., Fontes, M.P.F., Pacheco, A.A., Ferreira, M. da S., 2020. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. *Sci. Total Environ.* 709. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136151>
101. Davis, J.A., Jacknow, J., Davis, J.A., 2014. Metals Areas in Wastewater in Three 47, 2292–2297.
102. De Lacerda, L.D., 1994. Chapter 8 Biogeochemistry of heavy Metals in Coastal Lagoons. Elsevier Oceanogr. Ser. 60, 221–241. [https://doi.org/10.1016/S0422-9894\(08\)70013-8](https://doi.org/10.1016/S0422-9894(08)70013-8)
103. de Lacerda, L.D., Pfeiffer, W.C., Fiszman, M., 1987. Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba Bay, S.E. Brazil. *Sci. Total Environ.* 65, 163–173. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(87\)90169-0](https://doi.org/10.1016/0048-9697(87)90169-0)
104. de Souza, A.D., Pina, P.S., Leão, V.A., 2007. Bioleaching and chemical leaching as an integrated process in the zinc industry. *Miner. Eng.* 20, 591–599. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.12.014>
105. De Souza, C.M.M., Pestana, M.H.D., Lacerda, L.D., 1986. Geochemical partitioning of heavy metals in sediments of three estuaries along the coast of Rio de Janeiro (Brazil). *Sci. Total Environ.* 58, 63–72. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(86\)90076-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(86)90076-8)
106. de Souza Machado, A.A., Spencer, K., Kloas, W., Toffolon, M., Zarfl, C., 2016a. Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity. *Sci. Total Environ.* 541, 268–281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.045>
107. de Souza Machado, A.A., Spencer, K., Kloas, W., Toffolon, M., Zarfl, C., 2016b. Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity. *Sci. Total Environ.* 541, 268–281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.045>
108. Delmonte, B.A., 2010. Caracterização Geoambiental da Cia Mercantil e Industrial Ingá.
109. DePaula, F.C.F., Mozeto, A.A., 2001. Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. *Appl. Geochemistry* 16, 1139–1151. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00084-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00084-6)

CAPÍTULO 11 - REFERÊNCIAS

-
110. Desautly, A.-M., Petelet-Giraud, E., 2020. Zinc isotope composition as a tool for tracing sources and fate of metal contaminants in rivers. *Sci. Total Environ.* 138599. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138599>
111. Desautly, A.M., Petelet-Giraud, E., 2020. Zinc isotope composition as a tool for tracing sources and fate of metal contaminants in rivers. *Sci. Total Environ.* 728, 138599. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138599>
112. Docas, 2019. Plano de Desenvolvimento e Zoneamento do Porto de Itaguaí. Porto de Itaguaí.
113. Dolgoplova, A., Weiss, D.J., Seltmann, R., Kober, B., Mason, T.F.D., Coles, B., Stanley, C.J., 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). *Appl. Geochemistry* 21, 563–579. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.12.014>
114. Domingos, R.F., Gélalbert, A., Carreira, S., Cordeiro, A., Sivry, Y., Benedetti, M.F., 2015. Metals in the Aquatic Environment—Interactions and Implications for the Speciation and Bioavailability: A Critical Overview. *Aquat. Geochemistry* 21, 231–257. <https://doi.org/10.1007/s10498-014-9251-x>
115. Dong, S., Ochoa Gonzalez, R., Harrison, R.M., Green, D., North, R., Fowler, G., Weiss, D., 2017. Isotopic signatures suggest important contributions from recycled gasoline, road dust and non-exhaust traffic sources for copper, zinc and lead in PM10 in London, United Kingdom. *Atmos. Environ.* 165, 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.020>
116. Dong, S., Wasylenki, L.E., 2016. Zinc isotope fractionation during adsorption to calcite at high and low ionic strength 447, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.031>
117. Dong, S., Weiss, D.J., Strelkopytov, S., Kreissig, K., Sun, Y., Baker, A.R., Formenti, P., 2013. Stable isotope ratio measurements of Cu and Zn in mineral dust (bulk and size fractions) from the Taklimakan Desert and the Sahel and in aerosols from the eastern tropical North Atlantic Ocean. *Talanta* 114, 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.062>
118. DOQ-CGCRE-008, 2016. Orientação sobre validação de métodos de ensaio. Inmetro.
119. Drozdova, J., Raclavska, H., Raclavsky, K., Skrobankova, H., 2019. Heavy metals in domestic wastewater with respect to urban population in Ostrava, Czech Republic. *Water Environ. J.* 33, 77–85. <https://doi.org/10.1111/wej.12371>
120. Du Laing, G., De Vos, R., Vandecasteele, B., Lesage, E., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 2008. Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 77, 589–602. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.10.017>
121. Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F.M.G., 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Sci. Total Environ.* 407, 3972–3985. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.025>
122. Ducher, M., Blanchard, M., Balan, E., 2016. Equilibrium zinc isotope fractionation in Zn-bearing minerals from first-principles calculations. *Chem. Geol.* 443, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.09.016>

123. Duursma, E.K., 1998. Are Tropical Estuaries Environmental Sinks or Sources ? *Lect. Notes Earth Sci.* 72, 273–294. <https://doi.org/10.1007/BFb0010919>
124. EN 12457, 2002. Characterisation of Waste – Leaching – Compliance Test for Leaching of Granular Waste Materials and Sludges. Part 2. One Stage Batch Test as a Liquid to Solid Ratio of 10 for Materials with Particle Size Below 4 mm (Without or With Size Reduction). Czech.
125. Ettler, V., Johan, Z., Křibek, B., Šebek, O., Mihaljevič, M., 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Appl. Geochemistry* 24, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.10.003>
126. Ettler, V., Konečný, L., Kovářová, L., Mihaljevič, M., Šebek, O., Křibek, B., Majer, V., Veselovský, F., Penížek, V., Vaněk, A., Nyambe, I., 2014. Surprisingly contrasting metal distribution and fractionation patterns in copper smelter-affected tropical soils in forested and grassland areas (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Sci. Total Environ.* 473–474, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.146>
127. Ettler, V., Kvapil, J., Šebek, O., Johan, Z., Mihaljevič, M., Ratić, G., Garnier, J., Quantin, C., 2016a. Leaching behaviour of slag and fly ash from laterite nickel ore smelting (Niquelândia, Brazil). *Appl. Geochemistry* 64, 118–127. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.019>
128. Ettler, V., Quantin, C., Kersten, M., 2016b. Leaching behaviour of slag and fly ash from laterite nickel ore smelting (Niquelândia, Brazil). *Appl. Geochemistry* 64, 1. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.12.006>
129. European Commission, 2001. Pollutants in urban waste water and sewage sludge, European Commission.
130. Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuça, H., Duarte, A., 2002. Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: Search for optimal experimental conditions. *Anal. Chim. Acta* 459, 245–256. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00134-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00134-4)
131. Feng, M.H., Shan, X.Q., Zhang, S., Wen, B., 2005. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environ. Pollut.* 137, 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.02.003>
132. Fernandez, A., Borrok, D.M., 2009. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. *Chem. Geol.* 264, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.024>
133. Ferreira, M. da S., Fontes, M.P.F., Pacheco, A.A., Lima, H.N., Santos, J.Z.L., 2020. Risk assessment of trace elements pollution of Manaus urban rivers. *Sci. Total Environ.* 709. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134471>
134. Ferreira, M.M., 2010. Estimativa dos fluxos de zn, cd, pb e cu no saco do engenho, baía de sepetiba, rj 5.
135. Filgueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4, 823–857. <https://doi.org/10.1039/b207574c>
136. Finlayson, M., Cruz, R.D., Davidson, N.C., Alder, J., Cork, S., Groot, R., Lévêque, C., Milton, G., Peterson, G., Pritchard, D., Ratner, B., Reid, W., Revenga, C., Rivera, M., Schutyser, F., Siebentritt, M., Stuip, M., Tharme, R., Butchard, S., Dieme-Amting, E., Gitay, H., Raaymakers, S., Taylor, D., 2005. Millennium

Ecosystem Assessment: Ecosystems and human well-being: wetlands and water synthesis.

137. Fiszman, M., Pfeiffer, W.C., de Lacerda, L.D., 1984. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. Environ. Technol. Lett. 5, 567–575. <https://doi.org/10.1080/09593338409384311>
138. Fiszman, M., Pfeiffer, W.C., de Lacerda, L.D., 1984. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. Environ. Technol. Lett. 5, 567–575. <https://doi.org/10.1080/09593338409384311>
139. Fonseca, E.F., Baptista Neto, J.A., Silva, C.G., 2013. Heavy metal accumulation in mangrove sediments surrounding a large waste reservoir of a local metallurgical plant, Sepetiba Bay, SE, Brazil. Environ. Earth Sci. 70, 643–650. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-2148-3>
140. Förstner, U., 2004. Traceability of sediment analysis. TrAC - Trends Anal. Chem. 23, 217–236. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(04\)00312-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(04)00312-7)
141. Förstner, U., 1981. Metal Transfer Between Solid and Aqueous Phases. Met. Pollut. Aquat. Environ. 197–270. https://doi.org/10.1007/978-3-642-69385-4_5
142. Freret-Meurer, N. V., Andreato, J. V., Meurer, B.C., Manzano, F. V., Baptista, M.G.S., Teixeira, D.E., Longo, M.M., 2010. Spatial distribution of metals in sediments of the Ribeira Bay, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brazil. Mar. Pollut. Bull. 60, 627–629. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.01.023>
143. Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Soler, A., Aguilar, M.I., Ortuño, J.F., Meseguer, V.F., 2004. Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. Chemosphere 54, 1039–1047. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.029>
144. Fujii, T., Moynier, F., Blichert-Toft, J., Albarède, F., 2014. Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments. Geochim. Cosmochim. Acta 140, 553–576. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.051>
145. Fujii, T., Moynier, F., Pons, M.L., Albarède, F., 2011. The origin of Zn isotope fractionation in sulfides. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 7632–7643. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.09.036>
146. Gao, L., Wang, Z., Li, S., Chen, J., 2018. Chemosphere Bioavailability and toxicity of trace metals (Cd , Cr , Cu , Ni , and Zn) in sediment cores from the Shima River , South China. Chemosphere 192, 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.110>
147. Gélabert, A., Pokrovsky, O.S., Viers, J., Schott, J., Boudou, A., Feurtet-Mazel, A., 2006. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 839–857. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.10.026>
148. Gerringa, L.J.A., Hummel, H., Moerdijk-Poortvliet, T.C.W., 1998. Relations between free copper and salinity, dissolved and particulate organic carbon in the Oosterschelde and Westerschelde, Netherlands. J. Sea Res. 40, 193–203. [https://doi.org/10.1016/S1385-1101\(98\)00021-5](https://doi.org/10.1016/S1385-1101(98)00021-5)
149. Gioia, S., Weiss, D., Coles, B., Arnold, T., Babinski, M., 2008. Accurate and precise zinc isotope ratio measurements in urban aerosols. Anal. Chem. 80, 9776–9780. <https://doi.org/10.1021/ac8019587>

150. Gismera, M.J., Lacal, J., Da Silva, P., García, R., Sevilla, M.T., Procopio, J.R., 2004. Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures. *Environ. Pollut.* 127, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.004>
151. Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 21, 451–467. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9)
152. Gomes, F., Godoy, J.M., Godoy, M.L.D.P., Lara de Carvalho, Z., Tadeu Lopes, R., Sanchez-Cabeza, J.A., Drude de Lacerda, L., Cesar Wasserman, J., 2009. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. *Mar. Pollut. Bull.* 59, 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.03.015>
153. Gonçalves, R.A., Oliveira, D.F., Ferreira, P.H.G., Rezende, C.E., Almeida, P., de Lacerda, L.D., Godoy, J.M., 2018. Decadal and spatial variation of Hg concentrations in sediments of a multi-stressor impacted estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 135, 1158–1163. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.053>
154. Gonzalez, R.O., Strekopytov, S., Amato, F., Querol, X., Reche, C., Weiss, D., 2016. New Insights from Zinc and Copper Isotopic Compositions into the Sources of Atmospheric Particulate Matter from Two Major European Cities. *Environ. Sci. Technol.* 50, 9816–9824. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00863>
155. Gordon, R.B., Graedel, T.E., Bertram, M., Fuse, K., Lifset, R., Rechberger, H., Spatari, S., 2003. The characterization of technological zinc cycles. *Resour. Conserv. Recycl.* 39, 107–135. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(02\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(02)00166-0)
156. Gou, W., Li, Wei, Ji, J., Li, Weiqiang, 2018a. Zinc Isotope Fractionation during Sorption onto Al Oxides: Atomic Level Understanding from EXAFS. *Environ. Sci. Technol.* 52, 9087–9096. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01414>
157. Gou, W., Li, Wei, Ji, J., Li, Weiqiang, 2018b. Zinc Isotope Fractionation during Sorption onto Al Oxides: Atomic Level Understanding from EXAFS. *Environ. Sci. Technol.* 52, 9087–9096. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01414>
158. Gou, W., Li, Wei, Ji, J., Li, Weiqiang, 2018c. Zinc Isotope Fractionation during Sorption onto Al Oxides: Atomic Level Understanding from EXAFS. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01414>
159. Gueiros, B.B., Machado, W., Lisboa Filho, S.D., Lacerda, L.D., 2003. Manganese behavior at the sediment-water interface in a mangrove dominated area in Sepetiba Bay, SE Brazil. *J. Coast. Res.* 19, 550–559.
160. Guinoiseau, D., Gélabert, A., Allard, T., Louvat, P., Moreira-Turcq, P., Benedetti, M.F., 2017. Zinc and copper behaviour at the soil-river interface: New insights by Zn and Cu isotopes in the organic-rich Rio Negro basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 213, 178–197. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.030>
161. Guinoiseau, D., Gélabert, A., Moureau, J., Louvat, P., Benedetti, M.F., 2016a. Zn Isotope Fractionation during Sorption onto Kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* 50, 1844–1852. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05347>
162. Guinoiseau, D., Gélabert, A., Moureau, J., Louvat, P., Benedetti, M.F., 2016b. Zn Isotope Fractionation during Sorption onto Kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* 50, 1844–1852. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05347>

163. Guinoiseau, D., Gélabert, A., Moureau, J., Louvat, P., Benedetti, M.F., 2016c. Zn Isotope Fractionation during Sorption onto Kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* 50, 1844–1852. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05347>
164. Gustafsson, J.P., 2012. Visual MINTEQ 3.0 user guide. Dep.of L. Water Resour.eng 1–73.
165. Gutzman, D.W., Langford, C.H., 1993. Kinetic Study of the Speciation of Copper(II) Bound to a Hydrated Ferric Oxide. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1388–1393. <https://doi.org/10.1021/es00044a014>
166. Hahn, J., Opp, C., Evgrafova, A., Groll, M., Zitzer, N., Laufenberg, G., 2018. Impacts of dam draining on the mobility of heavy metals and arsenic in water and basin bottom sediments of three studied dams in Germany. *Sci. Total Environ.* 640–641, 1072–1081. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.295>
167. Halim, C.E., Short, S.A., Scott, J.A., Amal, R., Low, G., 2005. Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC 2.8.3. *J. Hazard. Mater.* 125, 45–61. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.046>
168. Hamdoun, H., Leleyter, L., Van-Veen, E., Coggan, J., Basset, B., Lemoine, M., Baraud, F., 2015. Comparison of three procedures (single, sequential and kinetic extractions) for mobility assessment of Cu, Pb and Zn in harbour sediments. *Comptes Rendus - Geosci.* 347, 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.03.003>
169. Harris, D.C., 2017. Análise química quantitativa. LTC.
170. Hatje, V., Bruland, K.W., Flegal, A.R., 2014. Determination of rare earth elements after pre-concentration using NOBIAS-chelate PA-1@resin: Method development and application in the San Francisco Bay plume. *Mar. Chem.* 160, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.01.006>
171. Hayes, S.M., White, S.A., Thompson, T.L., Maier, R.M., Chorover, J., 2009. Changes in lead and zinc lability during weathering-induced acidification of desert mine tailings: Coupling chemical and micro-scale analyses. *Appl. Geochemistry* 24, 2234–2245. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.09.010>
172. Heilbron, M., Machado, N., 2003. Timing of terrane accretion in the Neoproterozoic – Eopaleozoic Ribeira orogen (se Brazil). *J. Metamorphic Geol.* 21, 87–112. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(03\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(03)00082-2)
173. Heiri, O., Lotter, A.F., Lemcke, G., 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimnol.* 25, 101–110. <https://doi.org/10.1023/A:1008119611481>
174. Henkel, S., Kasten, S., Poulton, S.W., Staubwasser, M., 2016. Determination of the stable iron isotopic composition of sequentially leached iron phases in marine sediments. *Chem. Geol.* 421, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.12.003>
175. Henrichs, S.M., 1992. Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. *Mar. Chem.* 39, 119–149. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(92\)90098-U](https://doi.org/10.1016/0304-4203(92)90098-U)
176. Hill, S.J., Fisher, A., Foulkes, M., 2006. Basic Concepts and Instrumentation for Plasma Spectrometry. Inductively Coupled Plasma Spectrometry. its Appl., Wiley Online Books. <https://doi.org/10.1002/9780470988794.ch3>
177. Hobbie, J.E., 2000. Estuarine science: a synthetic approach to research and practice. Island Press.
178. Horowitz, A.J., 2008. Determining annual suspended sediment and sediment-associated trace element

- and nutrient fluxes. *Sci. Total Environ.* 400, 315–343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.022>
179. Horowitz, A.J., 1985. A primer on trace metal- sediment chemistry. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Pap. 72. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.02.040>
180. Houben, D., Sonnet, P., Tricot, G., Mattielli, N., Couder, E., Opfergelt, S., 2014. Impact of root-induced mobilization of zinc on stable Zn isotope variation in the soil-plant system. *Environ. Sci. Technol.* 48, 7866–7873. <https://doi.org/10.1021/es5002874>
181. Houhou, J., Lartiges, B.S., Hofmann, A., Frappier, G., Ghanbaja, J., Temgoua, A., 2009. Phosphate dynamics in an urban sewer: A case study of Nancy, France. *Water Res.* 43, 1088–1100. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.052>
182. Huber, M., Welker, A., Helmreich, B., 2016. Critical review of heavy metal pollution of traffic area runoff: Occurrence, influencing factors, and partitioning. *Sci. Total Environ.* 541, 895–919. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.033>
183. Hudson-Edwards, K.A., Jamieson, H.E., Lottermoser, B.G., 2011. Mine wastes: Past, present, future. *Elements* 7, 375–380. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.6.375>
184. Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2681–2702. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90353-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90353-K)
185. Huerta-Diaz, M.A., Tessier, A., Carignan, R., 1998. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl. Geochemistry* 13, 213–233. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00060-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00060-7)
186. Huertas, F.J., Chou, L., Wollast, R., 1998. Mechanism of Kaolinite Dissolution at Room Temperature and Pressure: Part 1. Surface Speciation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 417–431. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00366-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00366-9)
187. IBGE, 2020. Pesquisa nacional de saneamento básico : 2017 : abastecimento de água e esgotamento sanitário / IBGE, Coordenação de População e Indicadores Sociais.
188. Icenhower, J.P., Dove, P.M., 2000. The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: Effects of temperature and ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 4193–4203. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00487-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00487-7)
189. Ikenobu, S., 2000. Method for Processing Siliceous Zinc Ores. *Lead-Zinc 2000*, Wiley Online Books. <https://doi.org/doi:10.1002/9781118805558.ch27>
190. Ilina, S.M., Lapitskiy, S.A., Alekhin, Y. V., Viers, J., Benedetti, M., Pokrovsky, O.S., 2016. Speciation, Size Fractionation and Transport of Trace Elements in the Continuum Soil Water–Mire–Humic Lake–River–Large Oligotrophic Lake of a Subarctic Watershed. *Aquat. Geochemistry* 22, 65–95. <https://doi.org/10.1007/s10498-015-9277-8>
191. INEA, 2012. Bacia Hidrográfica dos Rios Guandu. da Guarda e Guandu-Mirim - Experiências para a gestão dos recursos hídricos, Bacia Hidrográfica dos Rios Guandu. da Guarda e Guandu-Mirim - Experiências para a gestão dos recursos hídricos. <https://doi.org/10.13140/2.1.3021.5367>

192. IUSS Working Group WRB, 2014. World reference base for soil resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps, World Soil Resources Reports No. 106. <https://doi.org/10.1017/S0014479706394902>
193. Jamieson-hanes, J.H., Shrimpton, H.K., Veeramani, H., Ptacek, C.J., Lanzirotti, A., Newville, M., Blowes, D.W., 2017. ScienceDirect Evaluating zinc isotope fractionation under sulfate reducing conditions using a flow-through cell and in situ XAS analysis 203, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.034>
194. Jamieson-Hanes, J.H., Shrimpton, H.K., Veeramani, H., Ptacek, C.J., Lanzirotti, A., Newville, M., Blowes, D.W., 2017. Evaluating zinc isotope fractionation under sulfate reducing conditions using a flow-through cell and in situ XAS analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 203, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.034>
195. Jasinski, S.M., 2018. 2017 Minerals Yearbook 5.
196. John, S.G., Genevieve Park, J., Zhang, Z., Boyle, E.A., 2007. The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc. *Chem. Geol.* 245, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.024>
197. Jouvin, D., Louvat, P., Juillot, F., Maréchal, C.N., Benedetti, M.F., 2009. Zinc isotopic fractionation: Why organic matters. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5747–5754. <https://doi.org/10.1021/es803012e>
198. Juillot, F., Maréchal, C., Morin, G., Jouvin, D., Cacaly, S., Telouk, P., Benedetti, M.F., Ildefonse, P., Sutton, S., Guyot, F., Brown, G.E., 2011. Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2295–2308. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.004>
199. Juillot, F., Maréchal, C., Ponthieu, M., Cacaly, S., Morin, G., Benedetti, M., Hazemann, J.L., Proux, O., Guyot, F., 2008a. Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4886–4900. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.007>
200. Juillot, F., Maréchal, C., Ponthieu, M., Cacaly, S., Morin, G., Benedetti, M., Hazemann, J.L., Proux, O., Guyot, F., 2008b. Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4886–4900. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.007>
201. Kafantaris, F.C.A., Borrok, D.M., 2014. Zinc isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. *Chem. Geol.* 366, 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.12.007>
202. Kannel, P.R., Lee, S., Lee, Y.S., Kanel, S.R., Khan, S.P., 2007. Application of water quality indices and dissolved oxygen as indicators for river water classification and urban impact assessment. *Environ. Monit. Assess.* 132, 93–110. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9505-1>
203. Karunanithi, R., Szogi, A., Bolan, N.S., Naidu, R., Ok, Y.S., Krishnamurthy, S., Seshadri, B., 2016. Chapter 27 - Phosphorus Recovery From Wastes#, in: Prasad, M.N. V, Shih, K.B.T.-E.M. and W. (Eds.), . Academic Press, pp. 687–705. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803837-6.00027-5>
204. Kavner, A., John, S.G., Sass, S., Boyle, E.A., 2008. Redox-driven stable isotope fractionation in transition metals: Application to Zn electroplating. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1731–1741. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.01.023>
205. Ke, Y., Chai, L., Min, X., Tang, C., Chen, J., Wang, Y., Liang, Y., 2014. Sulfidation of heavy-metal-

- containing neutralization sludge using zinc leaching residue as the sulfur source for metal recovery and stabilization. *Miner. Eng.* 61, 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.03.022>
206. Kersten, M., Förstner, U., 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Sci. Technol.* 18, 121–130.
207. Khawmee, K., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, I., Bibi, I., 2013. Dissolution behaviour of soil kaolinites in acidic solutions 447–461. <https://doi.org/10.1180/claymin.2013.048.3.02>
208. Kheboian, C., Bauer, C.F., 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 59, 1417–1423. <https://doi.org/10.1021/ac00137a010>
209. Kierczak, J., Potysz, A., Pietranik, A., Tyszka, R., Modelska, M., Néel, C., Ettler, V., Mihaljevič, M., 2013. Environmental impact of the historical Cu smelting in the Rudawy Janowickie Mountains (south-western Poland). *J. Geochemical Explor.* 124, 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.09.008>
210. Kossoff, D., Dubbin, W.E., Alfredsson, M., Edwards, S.J., Macklin, M.G., Hudson-Edwards, K.A., 2014. Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Appl. Geochemistry* 51, 229–245. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.010>
211. Kristensen, E., Bouillon, S., Dittmar, T., Marchand, C., 2008. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems. *Aquat. Bot.* 89, 201–219.
212. Krug, F.J., Rocha, F.R.P., 2016. Métodos de Preparo de Amostras.
213. Kuribara, Y., Tsunogae, T., Santosh, M., Takamura, Y., Costa, A.G., Rosière, C.A., 2019. Eoarchean to Neoproterozoic crustal evolution of the Mantiqueira and the Juiz de Fora Complexes, SE Brazil: Petrology, geochemistry, zircon U-Pb geochronology and Lu-Hf isotopes. *Precambrian Res.* 323, 82–101. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.01.008>
214. Labanowski, J., Monna, F., Bermond, A., Cambier, P., Fernandez, C., Lamy, I., van Oort, F., 2008. Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate. *Environ. Pollut.* 152, 693–701. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.054>
215. Lacerda, L.D., Fernandez, M.A., Calazans, C.F., Tanizaki, K.F., 1992. Bioavailability of heavy metals in sediments of two coastal lagoons in Rio de Janeiro, Brazil. *Hydrobiologia* 228, 65–70. <https://doi.org/10.1007/BF00006477>
216. Lacerda, L.D., Molisani, M.M., 2006. Three decades of Cd and Zn contamination in Sepetiba Bay, SE Brazil: Evidence from the mangrove oyster *Crassostreaa rhizophorae*. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 974–977. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.04.007>
217. Larner, B.L., Palmer, A.S., Seen, A.J., Townsend, A.T., 2008. A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. *Anal. Chim. Acta* 608, 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.12.016>
218. Le Gall, M., Ayrault, S., Evrard, O., Lacey, J.P., Gateuille, D., Lefèvre, I., Mouchel, J.M., Meybeck, M., 2018. Investigating the metal contamination of sediment transported by the 2016 Seine River flood (Paris, France). *Environ. Pollut.* 240, 125–139. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.082>

219. Li, C., Cheng, M., Xie, S., 2015. A theoretical prediction of chemical zonation in early oceans (>520 Ma). *Sci. China Earth Sci.* 58, 1901–1909. <https://doi.org/10.1007/s11430-015-5190-7>
220. Li, G., Liu, G., Zhou, C., Kang, Y., Yuan, W., Xie, F., 2013. Mobility, binding behavior and potential risks of trace metals in the sediments of the fifth largest freshwater lake, China. *Water Sci. Technol.* 67, 2503–2510. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.099>
221. Li, Wei, Gou, W., Li, Weiqiang, Zhang, T., Yu, B., Liu, Q., Shi, J., 2019a. Environmental applications of metal stable isotopes: Silver, mercury and zinc. *Environ. Pollut.* 252, 1344–1356. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.037>
222. Lima, N., De Lacerda, L.D., Pfeiffer, W.C., Fiszman, M., 1986. Temporal and spatial variability in zn, cr, cd and fe concentrations in oyster tissues (*Crassostrea brasiliiana lamarck, 1819*) from sepetiba bay, brazil. *Environ. Technol. Lett.* 7, 453–460. <https://doi.org/10.1080/09593338609384432>
223. Lima, R.M.G., Carneiro, L.G., Afonso, J.C., Cunha, K.M.D., 2013. Evaluation of solubility in simulated lung fluid of metals present in the slag from a metallurgical industry to produce metallic zinc. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 48, 489–494. <https://doi.org/10.1080/10934529.2013.730405>
224. Lindsay, W.L., Norvell, W.A., 1978. Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese and Copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 421–428.
225. Liu, R., Lead, J.R., Zhang, H., 2013. Combining cross flow ultrafiltration and diffusion gradients in thin-films approaches to determine trace metal speciation in freshwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 109, 14–26. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.01.030>
226. Liu, X., Jiang, J., Yan, Y., Dai, Y.Y., Deng, B., Ding, S., Su, S., Sun, W., Li, Z., Gan, Z., 2018a. Distribution and risk assessment of metals in water, sediments, and wild fish from Jinjiang River in Chengdu, China. *Chemosphere* 196, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.135>
227. Liu, Y., Yang, Z., 2016. Intercalation of sulfate anions into a Zn-Al layered double hydroxide: Their synthesis and application in Zn-Ni secondary batteries. *RSC Adv.* 6, 68584–68591. <https://doi.org/10.1039/c6ra09096f>
228. Long, E., MacDonald, D., Smith, S., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Env. Manag.* 19, 81.
229. Lopes, G., Li, W., Siebecker, M.G., Sparks, D.L., Guilherme, L.R.G., 2021. Combining zinc desorption with EXAFS speciation analysis to understand Zn mobility in mining and smelting affected soils in Minas Gerais, Brazil. *Sci. Total Environ.* 754, 142450. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142450>
230. Lydersen, E., Salbu, B., 1991. Formation and Dissolution Kinetics of $Al(OH)_3(s)$ in Synthetic Freshwater Solutions 3. <https://doi.org/10.1029/90WR02409>
231. Ma, L., Dang, D.H., Wang, W., Evans, R.D., Wang, W.X., 2019a. Rare earth elements in the Pearl River Delta of China: Potential impacts of the REE industry on water, suspended particles and oysters. *Environ. Pollut.* 244, 190–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.015>
232. Ma, L., Li, Y., Wang, W., Weng, N., Evans, R.D., Wang, W.X., 2019b. Zn Isotope Fractionation in the

- Oyster *Crassostrea hongkongensis* and Implications for Contaminant Source Tracking. *Environ. Sci. Technol.* 53, 6402–6409. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06855>
233. Machado, W., Lacerda, L.D., 2004. Overview of the Biogeochemical Controls and Concerns with Trace Metal Accumulation in Mangrove Sediments. *Environ. Geochemistry Trop. Subtrop. Environ.* 319–334. https://doi.org/10.1007/978-3-662-07060-4_22
234. Machado, W., Santelli, R.E., Carvalho, M.F., Molisani, M.M., Barreto, R.C., Lacerda, L.D., 2008. Relation of Reactive Sulfides with Organic Carbon, Iron, and Manganese in Anaerobic Mangrove Sediments: Implications for Sediment Suitability to Trap Trace Metals. *J. Coast. Res.* 4, 25–32. <https://doi.org/10.2112/06-0736.1>
235. Macías, F., Caraballo, M.A., Nieto, J.M., 2012. Environmental assessment and management of metal-rich wastes generated in acid mine drainage passive remediation systems. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 107–114. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.080>
236. Macintosh, K.A., Mayer, B.K., McDowell, R.W., Powers, S.M., Baker, L.A., Boyer, T.H., Rittmann, B.E., 2018. Managing Diffuse Phosphorus at the Source versus at the Sink. *Environ. Sci. Technol.* 52, 11995–12009. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01143>
237. Mäkelä, M., Heikinheimo, E., Välimäki, I., Dahl, O., 2015. Characterization of industrial secondary desulphurization slag by chemical fractionation with supportive X-ray diffraction and scanning electron microscopy. *Int. J. Miner. Process.* 134, 29–35. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.11.006>
238. Marchand, C., Baltzer, F., Lallier-Vergès, E., Albéric, P., 2004. Pore-water chemistry in mangrove sediments: Relationship with species composition and developmental stages (French Guiana). *Mar. Geol.* 208, 361–381. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2004.04.015>
239. Marchand, C., Fernandez, J.M., Moreton, B., 2016a. Trace metal geochemistry in mangrove sediments and their transfer to mangrove plants (New Caledonia). *Sci. Total Environ.* 562, 216–227. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.206>
240. Marchand, C., Fernandez, J.M., Moreton, B., 2016b. Trace metal geochemistry in mangrove sediments and their transfer to mangrove plants (New Caledonia). *Sci. Total Environ.* 562, 216–227. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.206>
241. Marchand, C., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F., Albéric, P., Cossa, D., Baillif, P., 2006a. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Mar. Chem.* 98, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.06.001>
242. Maréchal, C.N., Télouk, P., Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem. Geol.* 156, 251–273. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00191-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00191-0)
243. Marins, R. V., Lacerda, L.D., Paraquetti, E.C.P., Vilas Boas, R.C., 1998. Geochemistry of Mercury in sepetiba bay, Southeastern Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 61, 57–64.
244. Marins, R. V., Machado, W., Paraquetti, H.H.M., Bidone, E.D., Lacerda, L.D., Molisani, M.M., 2004.

Environmental changes in Sepetiba Bay, SE Brazil. *Reg. Environ. Chang.* 4, 17–27. <https://doi.org/10.1007/s10113-003-0060-9>

245. Marques, E.D., Tubbs, D., Gomes, O.V.O., Silva-Filho, E. V., 2012. Influence of acid sand pit lakes in surrounding groundwater chemistry, Sepetiba sedimentary basin, Rio de Janeiro, Brazil. *J. Geochemical Explor.* 112, 306–321. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.10.002>

246. Martín, A., Caldelas, C., Weiss, D., Aranjuelo, I., Navarro, E., 2018. Assessment of Metal Immission in Urban Environments Using Elemental Concentrations and Zinc Isotope Signatures in Leaves of *Nerium oleander*. *Environ. Sci. Technol.* 52, 2071–2080. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00617>

247. Martin, C., Almahasheer, H., Duarte, C.M., 2019. Mangrove forests as traps for marine litter. *Environ. Pollut.* <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.067>

248. Mason, R.P., 2013. Trace Metals in Aquatic Systems, *Trace Metals in Aquatic Systems*. <https://doi.org/10.1002/9781118274576>

249. Matos, C.R.L., Mendoza, U., Diaz, R., Moreira, M., Belem, A.L., Metzger, E., Albuquerque, A.L.S., Machado, W., 2016a. Nutrient regeneration susceptibility under contrasting sedimentary conditions from the Rio de Janeiro coast, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 108, 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.046>

250. Matos, C.R.L., Mendoza, U., Diaz, R., Moreira, M., Belem, A.L., Metzger, E., Albuquerque, A.L.S., Machado, W., 2016b. Nutrient regeneration susceptibility under contrasting sedimentary conditions from the Rio de Janeiro coast, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 108, 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.046>

251. Mattielli, N., Petit, J.C.J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., Weis, D., 2009. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery. *Atmos. Environ.* 43, 1265–1272. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.030>

252. Mavromatis, V., González, A.G., Dietzel, M., Schott, J., 2019a. Zinc isotope fractionation during the inorganic precipitation of calcite – Towards a new pH proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 244, 99–112. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.09.005>

253. Menzies, N.W., Donn, M.J., Kopittke, P.M., 2007. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils 145. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.03.021>

254. Merschel, G., Bau, M., Baldewein, L., Dantas, E.L., Walde, D., Bühn, B., 2015. Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasilia. *Comptes Rendus - Geosci.* 347, 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.01.004>

255. Metals, I.C. on M.&, 2007. *Metals Environmental Risk Assessment Guidance Uncertainty Analysis*.

256. Metals, I.C. on M.&, EuroMetaux., Standardization., E.A. for Britain., G., Department for Environment, F.& R.A., 2007. *MERAG : metals environmental risk assessment guidance*. [publisher not identified], [Place of publication not identified].

257. Miguens, F.C., de Oliveira, M.L., Ferreira, A. de O., Barbosa, L.R., Melo, E.J.T. de, de Carvalho, C.E.V., 2016. Structural and elemental analysis of bottom sediments from the Paraíba do Sul River (SE, Brazil) by analytical microscopy. *J. South Am. Earth Sci.* 66, 82–96. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.12.009>

258. Mikoda, B., Kucha, H., Potysz, A., Kmiecik, E., 2019. Metallurgical slags from Cu production and Pb recovery in Poland - their environmental stability and resource potential. *Appl. Geochemistry* 101, 62–74. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.11.017>
259. Min, X.B., Xie, X. De, Chai, L.Y., Liang, Y.J., Li, M., Ke, Y., 2013. Environmental availability and ecological risk assessment of heavy metals in zinc leaching residue. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 23, 208–218. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62448-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62448-6)
260. Molina, R.M., Schaidler, L.A., Donaghey, T.C., Shine, J.P., Brain, J.D., 2013. Mineralogy affects geoavailability, bioaccessibility and bioavailability of zinc. *Environ. Pollut.* 182, 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.013>
261. Molisani, M.M., Kjerfve, B., Barreto, R., Drude de Lacerda, L., 2007. Land-sea mercury transport through a modified watershed, SE Brazil. *Water Res.* 41, 1929–1938. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.007>
262. Molisani, M.M., Kjerfve, B., Silva, A.P., Lacerda, L.D., 2006a. Water discharge and sediment load to Sepetiba Bay from an anthropogenically-altered drainage basin, SE Brazil. *J. Hydrol.* 331, 425–433. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.05.038>
263. Molisani, M.M., Marins, R. V., Machado, W., Paraquetti, H.H.M., Bidone, E.D., Lacerda, L.D., 2004. Environmental changes in Sepetiba Bay, SE Brazil. *Reg. Environ. Chang.* 4, 17–27. <https://doi.org/10.1007/s10113-003-0060-9>
264. Molisani, M.M., Rocha, R., Machado, W., Barreto, R.C., Lacerda, L.D., 2006e. Mercury contents in aquatic macrophytes from two reservoirs in the Paraíba do Sul: Guandú river system, SE Brazil. *Brazilian J. Biol.* 66, 101–107. <https://doi.org/10.1590/S1519-69842006000100013>
265. Mondillo, N., Wilkinson, J.J., Boni, M., Weiss, D.J., Mathur, R., 2018. A global assessment of Zn isotope fractionation in secondary Zn minerals from sulfide and non-sulfide ore deposits and model for fractionation control. *Chem. Geol.* 500, 182–193. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.09.033>
266. Montañez, I.P., Crossey, L.J., 2017. Diagenesis BT - Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth, in: White, W.M. (Ed.), . Springer International Publishing, Cham, pp. 1–11. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_35-1
267. Monte, C.N., Rodrigues, A.P.C., Cordeiro, R.C., Freire, A.S., Santelli, R.E., Machado, W., 2015. Changes in Cd and Zn bioavailability upon an experimental resuspension of highly contaminated coastal sediments from a tropical estuary. *Sustain. Water Resour. Manag.* 1, 335–342. <https://doi.org/10.1007/s40899-015-0034-3>
268. Monteiro, L.V.S., Bettencourt, J.S., Juliani, C., de Oliveira, T.F., 2007. Nonsulfide and sulfide-rich zinc mineralizations in the Vazante, Ambrósia and Fagundes deposits, Minas Gerais, Brazil: Mass balance and stable isotope characteristics of the hydrothermal alterations. *Gondwana Res.* 11, 362–381. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2006.04.017>
269. Moore, G.L., 1989. Interferences and line selection., in: Moore, G.L.B.T.-I. to I.C.P.A.E.S. (Ed.), Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Elsevier, Amsterdam, pp. 287–309. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-43029-8.50019-0>

270. Morales, S.J.D., 2012. Traçadores isotópicos (Pb) e concentrações de metais em sedimentos superficiais: ferramentas na caracterização da poluição no setor oeste da baía de Sepetiba-RJ (SE do Brasil).
271. Morse, J.W., Luther, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3373–3378. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00258-6)
272. Morse, J.W., Millero, F.J., Cornwell, J.C., Rickard, D., 1987. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth-Science Rev.* 24, 1–42. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(87\)90046-8](https://doi.org/10.1016/0012-8252(87)90046-8)
273. Moynier, F., Vance, D., Fujii, T., Savage, P., 2017a. The isotope geochemistry of zinc and copper. *Non-Traditional Stable Isot.* 82, 543–600. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.13>
274. Nachtegaal, M., Marcus, M.A., Sonke, J.E., Vangronsveld, J., Livi, K.J.T., van Der Lelie, D., Sparks, D.L., 2005. Effects of in situ remediation on the speciation and bioavailability of zinc in a smelter contaminated soil. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 4649–4664. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.05.019>
275. Nazif, W., Marzouk, E.R., Perveen, S., Crout, N.M.J., Young, S.D., 2015. Zinc solubility and fractionation in cultivated calcareous soils irrigated with wastewater. *Sci. Total Environ.* 518–519, 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.016>
276. O’Day, P.A., Vlassopoulos, D., 2010a. Mineral-based amendments for remediation. *Elements* 6, 375–381. <https://doi.org/10.2113/gselements.6.6.375>
277. O’Neil, J.R., 1986. THEORETICAL AND EXPERIMENTAL ASPECTS OF ISOTOPIC FRACTIONATION. *Rev. Mineral.* 16, 1–40.
278. Ochoa Gonzalez, R., Weiss, D., 2015. Zinc Isotope Variability in Three Coal-Fired Power Plants: A Predictive Model for Determining Isotopic Fractionation during Combustion. *Environ. Sci. Technol.* 49, 12560–12567. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02402>
279. Öhlander, B., Forsberg, J., Österlund, H., Ingri, J., Ecke, F., Alakangas, L., 2016. Fractionation of trace metals in a contaminated freshwater stream using membrane filtration, ultrafiltration, DGT and transplanted aquatic moss. <https://doi.org/10.6084/M9.FIGSHARE.3453173>
280. Okoro, D.H.K., Fatoki, O., 2012. A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments. *J. Environ. Anal. Toxicol.* 01. <https://doi.org/10.4172/scientificreports.181>
281. PACS Instituto Políticas Alternativas para o Cone Sul, Justiça Global, 2017. Violações de Direitos Humanos na Siderurgia: o caso TKCSA.
282. Parant, M., Perrat, E., Wagner, P., Rosin, C., Py, J.S., Cossu-Leguille, C., 2018. Variations of anthropogenic gadolinium in rivers close to waste water treatment plant discharges. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 36207–36222. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3489-6>
283. Peel, K., Weiss, D., Sigg, L., 2009. Zinc isotope composition of settling particles as a proxy for biogeochemical processes in lakes: Insights from the eutrophic Lake Greifen, Switzerland. *Limnol. Oceanogr.* 54, 1699–1708. <https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.5.1699>

284. Peijnenburg, W.J.G., Jager, T., 2003. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 56, 63–77. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00051-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00051-4)
285. Peltier, E., Dahl, A.L., Gaillard, J.F., 2005. Metal speciation in anoxic sediments: When sulfides can be construed as oxides. *Environ. Sci. Technol.* 39, 311–316. <https://doi.org/10.1021/es049212c>
286. Peng, L., Shi, Z., Wang, P., Li, W., Lin, Z., Dang, Z., Sparks, D.L., 2018a. Journal of Colloid and Interface Science A novel multi-reaction model for kinetics of Zn release from soils : Roles of soil binding sites. *J. Colloid Interface Sci.* 514, 146–155. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.006>
287. Peng, L., Shi, Z., Wang, P., Li, W., Lin, Z., Dang, Z., Sparks, D.L., 2018b. A novel multi-reaction model for kinetics of Zn release from soils: Roles of soil binding sites. *J. Colloid Interface Sci.* 514, 146–155. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.006>
288. Pereira, A.C.C., Santos, A.M. dos, Oliveira, D.F. de, Barros, C. da C., Mazur, N., 2017. Inertização de zinco presente em resíduo perigoso por meio do uso de produtos industriais. *Cad. UniFOA* 35, 25–34.
289. Petit, J.C.J., Schäfer, J., Coynel, A., Blanc, G., Chiffolleau, J.F., Auger, D., Bossy, C., Derriennic, H., Mikolaczyk, M., Dutruch, L., Mattielli, N., 2015a. The estuarine geochemical reactivity of Zn isotopes and its relevance for the biomonitoring of anthropogenic Zn and Cd contaminations from metallurgical activities: Example of the Gironde fluvial-estuarine system, France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 170, 108–125. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.08.004>
290. Petit, J.Ô.C.J., Schäfer, J., Coynel, A., Blanc, G., Deycard, V.N., Derriennic, H., Lancelleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., Mattielli, N., 2013. Anthropogenic sources and biogeochemical reactivity of particulate and dissolved Cu isotopes in the turbidity gradient of the Garonne River (France). *Chem. Geol.* 359, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.019>
291. Pfeiffer, W.C., Fiszman, M., Malm, O., Maurício Azcue, J., 1986. Heavy metal pollution in the Paraíba do sul River, Brazil. *Sci. Total Environ.* 58, 73–79. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0048-9697\(86\)90077-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0048-9697(86)90077-X)
292. Piatak, N.M., Parsons, M.B., Seal, R.R., 2015. Characteristics and environmental aspects of slag: A review, *Applied Geochemistry*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.009>
293. Pichat, S., Douchet, C., Albarède, F., 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth Planet. Sci. Lett.* 210, 167–178. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00106-7](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00106-7)
294. Pickering, W.F., 2007. General Strategies for Speciation, in: *Chemical Speciation in the Environment: Second Edition*. pp. 7–29. <https://doi.org/10.1002/9780470988312.ch2>
295. Pinto, A.F.S., Ramalho, J.C.M., Borghi, L., Carelli, T.G., Plantz, J.B., Pereira, E., Terroso, D., Santos, W.H. dos, Geraldês, M.C., Rocha, F., Rodrigues, M.A.D.C., Laut, L., Alves Martins, M.V., 2019. Background Concentrations of Chemical Elements in Sepetiba Bay (Se Brazil). *J. Sediment. Environ.* 4, 108–123. <https://doi.org/10.12957/jse.2019.40992>

296. Pires, L.C., Lacerda, L.D., 2008. Piritas framboidais associadas ao biofilme em sedimentos de manguezal de Coroa Grande, Baía de Sepetiba, RJ. *Geochim. Bras.* 22, 201–212. <https://doi.org/10.21715/GB.V22I3.289>
297. Pokrovsky, Oleg S., Pokrovski, G.S., G?labert, A., Schott, J., Boudou, A., 2005. Speciation of Zn associated with diatoms using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4490–4498. <https://doi.org/10.1021/es0480419>
298. Pokrovsky, O. S., Viers, J., Freydier, R., 2005. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* 291, 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.079>
299. Potysz, A., Kierczak, J., Pietranik, A., Kądziołka, K., 2018. Mineralogical, geochemical, and leaching study of historical Cu-slugs issued from processing of the Zechstein formation (Old Copper Basin, southwestern Poland). *Appl. Geochemistry* 98, 22–35. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.08.027>
300. Powell, K.J., Brown, P.L., Byrne, R.H., Gajda, T., Heffer, G., Leuz, A.-K., Sjöberg, S., Wanner, H., 2015. Chemical Speciation of Environmentally Significant Metals: An IUPAC contribution to reliable and rigorous computer modelling. *Chem. Int.* 37. <https://doi.org/10.1515/ci-2015-0105>
301. Priadi, C., Le Pape, P., Morin, G., Ayrault, S., Maillot, F., Juillot, F., Hochreutener, R., Llorens, I., Testemale, D., Proux, O., Brown, G.E., 2012. X-ray absorption fine structure evidence for amorphous zinc sulfide as a major zinc species in suspended matter from the seine river downstream of Paris, Ile-De-France, France. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3712–3720. <https://doi.org/10.1021/es2041652>
302. Pushparaj, S.S.C., Forano, C., Prevot, V., Lipton, A.S., Rees, G.J., Hanna, J. V., Nielsen, U.G., 2015. How the Method of Synthesis Governs the Local and Global Structure of Zinc Aluminum Layered Double Hydroxides. *J. Phys. Chem. C* 119, 27695–27707. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09490>
303. Queiroz, H.M., Nóbrega, G.N., Ferreira, T.O., Almeida, L.S., Romero, T.B., Santaella, S.T., Bernardino, A.F., Otero, X.L., 2018. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? *Sci. Total Environ.* 637–638, 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>
304. Quevauviller, P., Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Ure, A., Muntau, H., 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Sci. Total Environ.* 205, 223–234. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00205-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00205-2)
305. Radino, H.L., 1957. Process of Zinc Extraction from Zinc Ores Comprising Soluble Silicates by Means of Hydrometallurgy. *Aust. Pat.* 224.195.
306. Radino, H.L., n.d. United States Patent Office. *US Pat.* 2,874,041 (1960). <https://doi.org/10.1111/j.1559-3584.1927.tb04229.x>
307. Ranjbar Jafarabadi, A., Riyahi Bakhtiyari, A., Shadmehri Toosi, A., Jadot, C., 2017. Spatial distribution, ecological and health risk assessment of heavy metals in marine surface sediments and coastal seawaters of fringing coral reefs of the Persian Gulf, Iran. *Chemosphere* 185, 1090–1111. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.110>
308. Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., Lopez Sanchez, J.F., 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials,

Water, Air, and Soil Pollution. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9564-0>

309. Ratié, G., Quantin, C., Jouvin, D., Calmels, D., Ettler, V., Sivry, Y., Vieira, L.C., Ponzevera, E., Garnier, J., 2015. Nickel isotope fractionation during laterite Ni ore smelting and refining: Implications for tracing the sources of Ni in smelter-affected soils. *Appl. Geochemistry* 64, 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.005>
310. Rauret, G., López-Sánchez, J.-F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A.M., Davidson, C.M., Gomez, A., Lück, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, P., 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid. *J. Environ. Monit.* 2, 228–233. <https://doi.org/10.1039/b001496f>
311. Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1, 57–61. <https://doi.org/10.1039/a807854h>
312. Rebelo, M., Rebouças Do Amaral, M.C., Pfeiffer, W.C., 2003. High Zn and Cd accumulation in the oyster *Crassostrea rhizophorae*, and its relevance as a sentinel species. *Mar. Pollut. Bull.* 46, 1354–1358. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00244-3](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00244-3)
313. Ren, Z. ling, Sivry, Y., Dai, J., Tharaud, M., Cordier, L., Zelano, I., Benedetti, M.F., 2015. Exploring Cd, Cu, Pb, and Zn dynamic speciation in mining and smelting-contaminated soils with stable isotopic exchange kinetics. *Appl. Geochemistry* 64, 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.007>
314. Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., Dezileau, L., Viers, J.Ô., Elbaz-Poulichet, F., 2014a. Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. *Sci. Total Environ.* 481, 509–521. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.078>
315. Rezaee, M., Honaker, R.Q., 2020. Chemosphere Long-term leaching characteristic study of coal processing waste streams. *Chemosphere* 249, 126081. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126081>
316. Ribeiro, A.P., Figueiredo, A.M.G., Santos, J.O. dos, Dantas, E., Cotrim, M.E.B., Cesar Lopes Figueira, R., V. Silva Filho, E., Cesar Wasserman, J., 2013. Combined SEM/AVS and attenuation of concentration models for the assessment of bioavailability and mobility of metals in sediments of Sepetiba Bay (SE Brazil). *Mar. Pollut. Bull.* 68, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.12.023>
317. Rice, E., Association, A., 2018. Standard methods for the examination of water and wastewater.
318. Rigaud, S., Radakovitch, O., Couture, R.M., Deflandre, B., Cossa, D., Garnier, C., Garnier, J.M., 2013. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment-water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Appl. Geochemistry* 31, 35–51. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.003>
319. Rocha, D.S., Geraldes, M.C., Souza, A.M. De, Bruno, C.A., Pereira, S.D., Martins, A.S., 2012. Metais Pesados analisados por extração total em sedimentos da Baía de Sepetiba : A migração da pluma de contaminação . 55–58.

320. Rodrigues, S.K., Abessa, D.M.S., Machado, E.C., 2013. Geochemical and ecotoxicological assessment for estuarine surface sediments from Southern Brazil. *Mar. Environ. Res.* 91, 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2013.02.005>
321. Rodrigues, S.K., Abessa, D.M.S., Rodrigues, A.P. de C., Soares-Gomes, A., Freitas, C.B., Santelli, R.E., Freire, A.S., Machado, W., 2017. Sediment quality in a metal-contaminated tropical bay assessed with a multiple lines of evidence approach. *Environ. Pollut.* 228, 265–276. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.045>
322. Römken, P.F.A.M., Guo, H.Y., Chu, C.L., Liu, T.S., Chiang, C.F., Koopmans, G.F., 2009. Prediction of Cadmium uptake by brown rice and derivation of soil–plant transfer models to improve soil protection guidelines. *Environ. Pollut.* 157, 2435–2444. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.03.009>
323. Roncarati, H.; Barrocas, S.L., 1978. Projeto Sepetiba: estudo geológico preliminar dos sedimentos recentes superficiais da Baía de Sepetiba, município do Rio de Janeiro, Itaguaí e Mangaratiba. CENPES-Petrobrás.
324. Roncarati, H., Carelli, S.G., 2012. Considerações Sobre O Estado Da Arte Dos 13–36.
325. Rosa, T.D.L., 2011. Avaliação da relação entre indicadores microbiológicos de toxicidade e a biodisponibilidade de metais em um ecossistema costeiro (baía de sepetiba - rj).
326. Rosado, D., Usero, J., Morillo, J., 2016. Assessment of heavy metals bioavailability and toxicity toward *Vibrio fischeri* in sediment of the Huelva estuary. *Chemosphere* 153, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.040>
327. Rosca, C., Schoenberg, R., Tomlinson, E.L., Kamber, B.S., 2019. Combined zinc-lead isotope and trace-metal assessment of recent atmospheric pollution sources recorded in Irish peatlands. *Sci. Total Environ.* 658, 234–249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.049>
328. Ruby, M. V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D.E., Casteel, S.W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin, D., Chappell, W., 1999. Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3697–3705. <https://doi.org/10.1021/es990479z>
329. Rügner, H., Schwientek, M., Milačić, R., Zuliani, T., Vidmar, J., Paunović, M., Laschou, S., Kalogianni, E., Skoulikidis, N.T., Diamantini, E., Majone, B., Bellin, A., Chiogna, G., Martinez, E., López de Alda, M., Díaz-Cruz, M.S., Grathwohl, P., 2019. Particle bound pollutants in rivers: Results from suspended sediment sampling in Globaqua River Basins. *Sci. Total Environ.* 647, 645–652. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.027>
330. Rule, K.L., Comber, S.D.W., Ross, D., Thornton, A., Makropoulos, C.K., Rautiu, R., 2006. Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment. *Chemosphere* 63, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.052>
331. Ryan, P.C., Hillier, S., Wall, A.J., 2008. Stepwise effects of the BCR sequential chemical extraction procedure on dissolution and metal release from common ferromagnesian clay minerals: A combined solution chemistry and X-ray powder diffraction study. *Sci. Total Environ.* 407, 603–614. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.019>
332. Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Hatje, V., 1995. Sequential extraction of trace

- metals from sediments - I. Validation of Cr determination in the extracts by AAS. *Fresenius. J. Anal. Chem.* 351, 197–203. <https://doi.org/10.1007/BF00321637>
333. Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G., 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 22, 152–159. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00303-0](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00303-0)
334. Salomons, W., Förstner, U., 1984. Metals in the Hydrocycle, *Eos, Transactions American Geophysical Union.* <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69325-0>
335. Sanders, C., Smoak, J., Naidu, S., Sanders, L., Patchineelam, S., 2010. Organic carbon burial in a mangrove forest, margin and intertidal mud flat. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 90, 168–172. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2010.08.013>
336. Sanders, C.J., Barcellos, R.G.S., Silva-Filho, E. V., 2012. Major element concentrations in mangrove pore water, Sepetiba bay, Brazil. *Brazilian J. Oceanogr.* 60, 33–39. <https://doi.org/10.1590/S1679-87592012000100004>
337. Santos-Neves, J.M., Marques, E.D., Kütter, V.T., Lacerda, L.D. de, Sanders, C.J., Sella, S.M., Silva-Filho, E.V., 2018. Influence of River Water Diversion on Hydrogeochemistry and Ree Distribution, Rio De Janeiro, Brazil. *Carpathian J. earth Environ. Sci.* 13, 453–464. <https://doi.org/10.26471/cjees/2018/013/039>
338. SANTOS-NEVES, J.M., MARQUES, E.D., KÜTTER, V.T., LACERDA, L.D., SANDERS, C.J., SELLA, S.M., SILVA-FILHO, E.V., 2018. Influence of River Water Diversion on Hydrogeochemistry and Ree Distribution, Rio De Janeiro, Brazil. *Carpathian J. Earth Environ. Sci.* 13, 453–464. <https://doi.org/10.26471/cjees/2018/013/039>
339. Saravanane, R., Ranade, V. V, Bhandari, V.M., Seshagiri Rao, A., 2014. Chapter 7 - Urban Wastewater Treatment for Recycling and Reuse in Industrial Applications: Indian Scenario, in: Ranade, V. V, Bhandari Recycling and Reuse, V.M.B.T.-I.W.T. (Eds.), . Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 283–322. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099968-5.00007-6>
340. Saulais, M., Bedell, J.P., Delolme, C., 2011. Cd, Cu and Zn mobility in contaminated sediments from an infiltration basin colonized by wild plants: The case of *Phalaris arundinacea* and *Typha latifolia*. *Water Sci. Technol.* 64, 255–262. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.161>
341. Schaidler, L.A., Rodgers, K.M., Rudel, R.A., 2017. Review of Organic Wastewater Compound Concentrations and Removal in Onsite Wastewater Treatment Systems. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04778>
342. Schaidler, L.A., Senn, D.B., Brabander, D.J., Mccarthy, K.D., Shine, J.P., 2007. Characterization of zinc, lead, and cadmium in mine waste: Implications for transport, exposure, and bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4164–4171. <https://doi.org/10.1021/es0626943>
343. Schauble, E. a, 2004. Fractionation Theory to New Systems. *Rev. Mineral. Geochemistry* 55, 65–111. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.107.730648>
344. Schauble, E.A., Méheut, M., Hill, P.S., 2009. Combining metal stable isotope fractionation theory with experiments. *Elements* 5, 369–374. <https://doi.org/10.2113/gselements.5.6.369>

345. Scheinost, A.C., Kretzschmar, R., Pfister, S., Roberts, D.R., 2002a. Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5021–5028. <https://doi.org/10.1021/es025669f>
346. Scheinost, A.C., Kretzschmar, R., Pfister, S., Roberts, D.R., 2002b. Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5021–5028. <https://doi.org/10.1021/es025669f>
347. Selley, R.C., 2005. Diagenesis, an overview, in: Selley, Richard C, Cocks, L.R.M., Plimer, I.R.B.T.-E. of G. (Eds.), . Elsevier, Oxford, pp. 393–395. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-12-369396-9/00289-6>
348. Sen, I.S., Peucker-ehrenbrink, B., 2012. Anthropogenic Disturbance of Element Cycles at the Earth ' s Surface. <https://doi.org/10.1021/es301261x>
349. Sen, I.S., Peucker-Ehrenbrink, B., 2012. Anthropogenic disturbance of element cycles at the Earth's surface. *Environ. Sci. Technol.* 46, 8601–8609. <https://doi.org/10.1021/es301261x>
350. Sethurajan, M., Huguenot, D., Jain, R., Lens, P.N.L., Horn, H.A., Figueiredo, L.H.A., Hullebusch, E.D. Van, 2017a. Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues. *J. Hazard. Mater.* 324, 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.028>
351. Sethurajan, M., Huguenot, D., Lens, P.N.L., Horn, H.A., 2016a. Fractionation and leachability of heavy metals from aged and recent Zn metallurgical leach residues from the Três Marias zinc plant (Minas Gerais , Brazil). *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-015-6014-1>
352. Shiel, A.E., Weis, D., Orians, K.J., 2010. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. *Sci. Total Environ.* 408, 2357–2368. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.016>
353. Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J.E., Audry, S., Schäfer, J., Viers, J., Blanc, G., Freydier, R., Dupré, B., 2008a. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort-Lot River system. *Chem. Geol.* 255, 295–304. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.038>
354. Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J.E., Audry, S., Schäfer, J., Viers, J., Blanc, G., Freydier, R., Dupré, B., 2008b. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort-Lot River system. *Chem. Geol.* 255, 295–304. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.038>
355. Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J.E., Audry, S., Schäfer, J., Viers, J., Blanc, G., Freydier, R., Dupré, B., 2008c. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort-Lot River system. *Chem. Geol.* 255, 295–304. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.038>
356. Skierszkan, E. K., Mayer, K.U., Weis, D., Beckie, R.D., 2016. Molybdenum and zinc stable isotope variation in mining waste rock drainage and waste rock at the Antamina mine, Peru. *Sci. Total Environ.* 550, 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.053>
357. Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2017. Principles of Instrumental Analysis. Cengage Learning.
358. Slezak, P.R., Olivo, G.R., Diniz, G., Dardenne, M.A., 2014. Geology , mineralogy , and geochemistry of the Vazante Northern Extension zinc silicate deposit , Minas Gerais , Brazil. *Ore Geol. Rev.* 56, 234–257. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.06.014>

359. Smolders, E., Versieren, L., Shuofei, D., Mattielli, N., Weiss, D., Petrov, I., Degryse, F., 2013. Isotopic fractionation of Zn in tomato plants suggests the role of root exudates on Zn uptake. *Plant Soil* 370, 605–613. <https://doi.org/10.1007/s11104-013-1655-7>
360. Song, Z., Tang, W., Shan, B., 2017. A scheme to scientifically and accurately assess cadmium pollution of river sediments, through consideration of bioavailability when assessing ecological risk. *Chemosphere* 185, 602–609. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.059>
361. Sonke, J.E., Sivry, Y., Viers, J., Freydier, R., Dejonghe, L., André, L., Aggarwal, J.K., Fontan, F., Dupré, B., 2008a. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chem. Geol.* 252, 145–157. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.02.006>
362. Sörme, L., Lagerkvist, R., 2002. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Sci. Total Environ.* 298, 131–145. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00197-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00197-3)
363. Souto-Oliveira, C.E., Babinski, M., Araújo, D.F., Andrade, M.F., 2018. Multi-isotopic fingerprints (Pb, Zn, Cu) applied for urban aerosol source apportionment and discrimination. *Sci. Total Environ.* 626, 1350–1366. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.192>
364. Souto-Oliveira, C.E., Babinski, M., Araújo, D.F., Weiss, D.J., Ruiz, I.R., 2019a. Multi-isotope approach of Pb, Cu and Zn in urban aerosols and anthropogenic sources improves tracing of the atmospheric pollutant sources in megacities. *Atmos. Environ.* 198, 427–437. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.11.007>
365. Souza, A.D., Pina, P.S., Lima, E.V.O., da Silva, C.A., Leão, V.A., 2007. Kinetics of sulphuric acid leaching of a zinc silicate calcine. *Hydrometallurgy* 89, 337–345. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.08.005>
366. Souza, C.M.M. De, Pestana, M.H.D., Lacerda, L.D., 1986. Geochemical partitioning of heavy metals in sediments of three estuaries along the coast of Rio de Janeiro (Brazil). *Sci. Total Environ.* 58, 63–72.
367. Sparks, D.L., 2015. Advances in coupling of kinetics and molecular scale tools to shed light on soil biogeochemical processes 1–19. <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2251-1>
368. Sparks, D.L., 2007. Toxic Metals in the Environment: The Role of Surfaces. *Elements* 1, 193–197. <https://doi.org/10.2113/gselements.1.4.193>
369. Stumm, W., Morgan, J.J., 1970. *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. John-Wiley & Sons, New York.
370. Sullivan, J.H., Worsley, D.A., 2002. Zinc runoff from galvanised steel materials exposed in industrial/marine environment. *Br. Corros. J.* 37, 282–288. <https://doi.org/10.1179/000705902225006697>
371. Sutherland, R.A., 2010. BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. *Anal. Chim. Acta* 680, 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.09.016>
372. Sutherland, Ross A., 2000. A comparison of geochemical information obtained from two fluvial bed sediment fractions. *Environ. Geol.* 39, 330–341. <https://doi.org/10.1007/s002540050012>
373. Sutherland, R. A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39, 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>

374. Suzuki, K.N., Machado, E.C., Machado, W., Bellido, A.V.B., Bellido, L.F., Osso, J.A., Lopes, R.T., 2014. Kinetics of trace metal removal from tidal water by mangrove sediments under different redox conditions. *Radiat. Phys. Chem.* 95, 336–338. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.02.027>
375. Tang, X., Li, R., Wu, M., Zhao, W., Zhao, L., Zhou, Y., Bowes, M.J., 2019. Influence of turbid flood water release on sediment deposition and phosphorus distribution in the bed sediment of the Three Gorges Reservoir, China. *Sci. Total Environ.* 657, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.011>
376. Tapia, J., Audry, S., 2013. Control of early diagenesis processes on trace metal (Cu, Zn, Cd, Pb and U) and metalloid (As, Sb) behaviors in mining- and smelting-impacted lacustrine environments of the Bolivian Altiplano. *Appl. Geochemistry* 31, 60–78. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.006>
377. Taylor, H.E., Huff, R.A., Montaser, A., 1998. Novel applications of ICPMS, in: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Washington University Press, Washington DC, pp. 681–719.
378. Taylor, S.R., McLennan, S., 2009. *Planetary crusts: their composition, origin and evolution*. Cambridge University Press.
379. Templeton, D., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H., Leeuwen, Lobinski, R., 2000. Guidelines for Terms Related to Chemical Speciation and Fractionation of Elements. Definitions, Structural Aspects, and Methodological Approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure Appl. Chem.* 72 72. <https://doi.org/10.1351/pac200072081453>
380. Tercier-Waeber, M.-L., Taillefert, M., 2008. Remote in situ voltammetric techniques to characterize the biogeochemical cycling of trace metals in aquatic systems. *J. Environ. Monit.* 10, 30–54. <https://doi.org/10.1039/B714439N>
381. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979a. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
382. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979b. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
383. Thanh-Nho, N., Marchand, C., Strady, E., Vinh, T. Van, Nhu-Trang, T.T., 2019a. Metals geochemistry and ecological risk assessment in a tropical mangrove (Can Gio, Vietnam). *Chemosphere* 219, 365–382. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.163>
384. Thanh-Nho, N., Marchand, C., Strady, E., Vinh, T. Van, Nhu-Trang, T.T., 2019b. Metals geochemistry and ecological risk assessment in a tropical mangrove (Can Gio, Vietnam). *Chemosphere* 365–382. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.163>
385. 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. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1544–1550. <https://doi.org/10.1021/es902933y>
386. Thapalia, A., Borrok, D.M., Van Metre, P.C., Wilson, J., 2015a. Zinc isotopic signatures in eight lake sediment cores from across the United States. *Environ. Sci. Technol.* 49, 132–40. <https://doi.org/10.1021/es5036893>

387. Thompson, A., Goyne, K.W., 2012. Introduction to the Sorption of Chemical Constituents in Soils. *Nat. Educ. Knowl.* 4, 7.
388. Tonhá, M.S., Araújo, D.F., Araújo, R., Cunha, B.C.A., Machado, W., Portela, J.F., Souza, J.P.R., Carvalho, H.K., Dantas, E.L., Roig, H.L., Seyler, P., Garnier, J., 2021. Trace metal dynamics in an industrialized Brazilian river : A combined application of Zn isotopes , geochemical partitioning , and multivariate statistics 101, 313–325. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.08.027>
389. Tonhá, M.S., Garnier, J., Araújo, D.F., Cunha, B.C.A., Machado, W., Dantas, E., Araújo, R., Kutter, V.T., Bonnet, M., Seyler, P., 2020. Behavior of metallurgical zinc contamination in coastal environments : A survey of Zn from electroplating wastes and partitioning in sediments. *Sci. Total Environ.* 743, 140610. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140610>
390. Toro, D.M. Di, Mcgrath, J.A., Hansen, D.J., Berry, W.J., 2005. Predicting Sediment Metal Toxicity Using a Sediment Biotic Ligand Model : *Meth.* 24, 2410–2427.
391. Trevisan, C.L., Vicente, M.C., Rocha, B.C.S., Wasserman, J.C., 2020. Development of a Dredging Sensitivity Index, applied to an industrialized coastal environment in Brazil. *Sci. Total Environ.* 748, 141294. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141294>
392. Tu, Y., You, C., Kuo, T., 2020. Chemosphere Source identification of Zn in Erren River , Taiwan : An application of Zn isotopes. *Chemosphere* 248, 126044. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126044>
393. Tupinambá, M., Teixeira, W., Heilbron, M., 1999. Evolução Tectônica e Magmática da Faixa Ribeira entre o Neoproterozoico e o Paleozoico Inferior na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Anuário do Inst. Geociências - UFRJ* 35_2, 140–151. https://doi.org/10.11137/2012_2_140_151
394. Turner, A., Millward, G.E., 2002a. Suspended particles: Their role in Estuarine biogeochemical cycles. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 55, 857–883. <https://doi.org/10.1006/ecss.2002.1033>
395. U.S. Geological Survey, 2020. Mineral Commodity Summaries, Mineral Commodity Summaries. Reston, VA. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>
396. Uddin, M.K., 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.* 308, 438–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
397. Ure, A.M., 1991. Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Mikrochim. Acta* 104, 49–57. <https://doi.org/10.1007/BF01245495>
398. Ure, A.M., Davidson, C.M., 2002. Introduction. *Chem. Speciat. Environ.*, Wiley Online Books. <https://doi.org/doi:10.1002/9780470988312.ch1>
399. USEPA, 2000. National Recommended Water Quality Criteria. *Appl. Environ. Chem.* <https://doi.org/10.1201/9781420032963.axb>
400. Valitutto, R.S., Sella, S.M., Silva-Filho, E. V., Pereira, R.G., Miekeley, N., 2007a. Accumulation of metals in macrophytes from water reservoirs of a power supply plant, Rio de Janeiro State, Brazil. *Water. Air. Soil Pollut.* 178, 89–102. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9154-6>
401. Valitutto, R.S., Sella, S.M., Silva-Filho, E. V., Pereira, R.G., Miekeley, N., 2007b. Accumulation of

- metals in macrophytes from water reservoirs of a power supply plant, Rio de Janeiro State, Brazil. *Water. Air. Soil Pollut.* 178, 89–102. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9154-6>
402. Veeramani, H., Eagling, J., Jamieson-Hanes, J.H., Kong, L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2015a. Zinc isotope fractionation as an indicator of geochemical attenuation processes. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2, 314–319. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5b00273>
403. Viers, J., Dupré, B., Braun, J.J., Deberdt, S., Angeletti, B., Ngoupayou, J.N., Michard, A., 2000. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon): Constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. *Chem. Geol.* 169, 211–241. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00298-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00298-9)
404. Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009a. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Sci. Total Environ.* 407, 853–868. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.053>
405. Viers, J., Oliva, P., Nonell, A., Gélabert, A., Sonke, J.E., Freydier, R., Gainville, R., Dupré, B., 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chem. Geol.* 239, 124–137. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.01.005>
406. Vítková, M., Ettler, V., Hyks, J., Astrup, T., Křibek, B., 2011a. Leaching of metals from copper smelter flue dust (Mfulira, Zambian Copperbelt). *Appl. Geochemistry* 26, 263–266. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.03.120>
407. Vítková, M., Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., 2011b. Effect of sample preparation on contaminant leaching from copper smelting slag. *J. Hazard. Mater.* 197, 417–423. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.102>
408. Voegelin, A., Kretschmar, R., 2005. Formation and dissolution of single and mixed Zn and Ni precipitates in soil: Evidence from column experiments and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5311–5318. <https://doi.org/10.1021/es0500097>
409. Voegelin, A., Pfister, S., Scheinost, A.C., Marcus, M.A., Kretschmar, R., 2005. Changes in zinc speciation in field soil after contamination with zinc oxide. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6616–6623. <https://doi.org/10.1021/es047962g>
410. Wan, B., Yan, Y., Huang, R., Belchior, D., Liu, F., Tang, Y., Tan, W., Feng, X., 2019. Science of the Total Environment Formation of Zn-Al layered double hydroxides (LDH) during the interaction of ZnO nanoparticles (NPs) with γ -Al₂O₃. *Sci. Total Environ.* 650, 1980–1987. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.230>
411. Wang, G., Su, M.Y., Chen, Y.H., Lin, F.F., Luo, D., Gao, S.F., 2006. Transfer characteristics of cadmium and lead from soil to the edible parts of six vegetable species in southeastern China. *Environ. Pollut.* 144, 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.023>
412. Wang, Y., Su, Y., Lu, S., 2020. Science of the Total Environment Predicting accumulation of Cd in rice (*Oryza sativa* L.) and soil threshold concentration of Cd for rice safe production. *Sci. Total Environ.* 738, 139805. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139805>

413. Wanty, R.B., Podda, F., De Giudici, G., Cidu, R., Lattanzi, P., 2013. Zinc isotope and transition-element dynamics accompanying hydrozincite biomineralization in the Rio Naracauli, Sardinia, Italy. *Chem. Geol.* 337–338, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.11.010>
414. Wasserman, Julio César, 2005. Baía de Sepetiba Oceano A tlântico.
415. Wasserman, Julio Cesar, 2005. O Impacto Da Mobilização Química De Metais Durante Um Serviço De Dragagem Na Baía De Sepetiba Para O Terminal Marítimo Da Csa. *Mobilidade Met. Em Sepetiba.*
416. Wasserman, J.C., Barros, S.R., Lima, G.B.A., 2013. Planning dredging services in contaminated sediments for balanced environmental and investment costs. *J. Environ. Manage.* 121, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.024>
417. Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217–1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
418. Weiss, D.J., Boye, K., Caldelas, C., Fendorf, S., 2014a. Zinc Isotope Fractionation during Early Dissolution of Biotite Granite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 78, 171. <https://doi.org/10.2136/sssaj2012.0426>
419. Weiss, D.J., Boye, K., Caldelas, C., Fendorf, S., 2014b. Zinc Isotope Fractionation during Early Dissolution of Biotite Granite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 78, 171–179. <https://doi.org/10.2136/sssaj2012.0426>
420. Weiss, D.J., Harris, C., Maher, K., Bullen, T., 2013. A teaching exercise to introduce stable isotope fractionation of metals into geochemistry courses. *J. Chem. Educ.* 90, 1014–1017. <https://doi.org/10.1021/ed300370d>
421. Weiss, D.J., Mason, T.F.D., Zhao, F.J., Kirk, G.J.D., Coles, B.J., Horstwood, M.S.A., 2005a. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytol.* 165, 703–710. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2004.01307.x>
422. Weiss, D.J., Mason, T.F.D., Zhao, F.J., Kirk, G.J.D., Coles, B.J., Horstwood, M.S.A., 2005b. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytol.* 165, 703–710. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2004.01307.x>
423. Weiss, D.J., Rausch, N., Mason, T.F.D., Coles, B.J., Wilkinson, J.J., Ukonmaanaho, L., Arnold, T., Nieminen, T.M., 2007. Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3498–3517. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.04.026>
424. Weissmannová, H.D., Pavlovský, J., 2017. Indices of soil contamination by heavy metals – methodology of calculation for pollution assessment (minireview). *Environ. Monit. Assess.* 189. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6340-5>
425. WHO, 2017. Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization.
426. Wiederhold, J.G., 2015a. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2606–2624. <https://doi.org/10.1021/es504683e>
427. Wiederhold, J.G., 2015b. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2606–2624. <https://doi.org/10.1021/es504683e>

428. Wiederhold, J.G., 2015c. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2606–2624. <https://doi.org/10.1021/es504683e>
429. Wigganhauser, M., Bigalke, M., Imseng, M., Keller, A., Archer, C., Wilcke, W., Frossard, E., 2018. Zinc isotope fractionation during grain filling of wheat and a comparison of Zn and Cd isotope ratios in identical soil-plant systems. *New Phytol.* 195–205. <https://doi.org/10.1111/nph.15146>
430. Xia, Y., Gao, T., Liu, Y., Wang, Z., Liu, C., Wu, Q., Qi, M., Lv, Y., Li, F., 2020. Zinc isotope revealing zinc's sources and transport processes in karst region. *Sci. Total Environ.* 724, 138191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138191>
431. Xie, M., Alsina, M.A., Yuen, J., Packman, A.I., Gaillard, J., 2019. Effects of resuspension on the mobility and chemical speciation of zinc in contaminated sediments 364, 300–308.
432. Xu, D., Wang, Y., Zhang, R., Guo, J., Zhang, W., 2016. Distribution , speciation , environmental risk , and source identification of heavy metals in surface sediments from the karst aquatic environment of the Lijiang River , Southwest China 9122–9133. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6147-x>
433. Ye, S., Laws, E.A., Wu, Q., Zhong, S., Ding, X., Zhao, G., Gong, S., 2010. Pyritization of trace metals in estuarine sediments and the controlling factors: A case in Jiaojiang Estuary of Zhejiang Province, China. *Environ. Earth Sci.* 61, 973–982. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0416-7>
434. Yin, N., Sivry, Y., Benedetti, M.F., Lens, P.N.L., van Hullebusch, E.D., 2015. Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn e Pb metallurgical industries : A mini review. *Appl. Geochemistry* 64, 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.016>
435. Yin, N.H., Sivry, Y., Benedetti, M.F., Lens, P.N.L., van Hullebusch, E.D., 2015a. Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn-Pb metallurgical industries: A mini review. *Appl. Geochemistry* 64, 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.016>
436. Yin, N.H., Sivry, Y., Benedetti, M.F., Lens, P.N.L., van Hullebusch, E.D., 2015b. Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn-Pb metallurgical industries: A mini review. *Appl. Geochemistry* 64, 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.016>
437. Yin, N.H., van Hullebusch, E.D., Benedetti, M., Lens, P.N.L., Sivry, Y., 2018. Zn isotopes fractionation during slags' weathering: One source of contamination, multiple isotopic signatures. *Chemosphere* 195, 483–490. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.184>
438. Zalasiewicz*, J., Williams, M., Steffen, W., Crutzen, P., 2010. The New World of the Anthropocene. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2228–2231. <https://doi.org/10.1021/es903118j>
439. Zelazny, L.W., Jackson, M.L., Lim, C.H., 1986. Oxides, Hydroxides, and Aluminosilicates. *Methods Soil Anal., SSSA Book Series*. <https://doi.org/doi:10.2136/sssabookser5.1.2ed.c6>
440. Zeng, J., Han, G., Wu, Q., Tang, Y., 2019. Heavy metals in suspended particulate matter of the Zhujiang River, southwest China: Contents, sources, and health risks. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16. <https://doi.org/10.3390/ijerph16101843>
441. Zhang, C., Yu, Z. gang, Zeng, G. ming, Jiang, M., Yang, Z. zhu, Cui, F., Zhu, M. ying, Shen, L. qing,

- Hu, L., 2014. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environ. Int.* 73, 270–281. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010>
442. Zhang, R., Russell, J., Xiao, X., Zhang, F., Li, T., Liu, Z., Guan, M., Han, Q., Shen, L., Shu, Y., 2018. Historical records, distributions and sources of mercury and zinc in sediments of East China sea: Implication from stable isotopic compositions. *Chemosphere* 205, 698–708. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.100>
443. Zhao, X., Yao, L., Ma, Q., Zhou, G., Wang, L., Fang, Q., 2018. Chemosphere Distribution and ecological risk assessment of cadmium in water and sediment in Longjiang River , China : Implication on water quality management after pollution accident. *Chemosphere* 194, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.127>
444. Zhu, X.K., O’Nions, R.K., Guo, Y., Belshaw, N.S., Rickard, D., 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chem. Geol.* 163, 139–149. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00076-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00076-5)
445. Zimmerman, A.J., 2010. SPECIATION OF HEAVY METALS IN DISTURBED AND UNDISTURBED SEDIMENTS FROM ATCHAFALAYA BAY , HOUMA NAVIGATION CANAL , AND SOUTHWEST PASS ; LOUISIANA A Thesis Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College requirements for the degree of Mas.
446. Zimmermann, T., Mohamed, A.F., Reese, A., Wieser, M.E., Kleeberg, U., Pröfrock, D., Irrgeher, J., 2020. Zinc isotopic variation of water and surface sediments from the German Elbe River. *Sci. Total Environ.* 707, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135219>