



## VARIABILIDADE ESPACIAL DA ASSINATURA ISOTÓPICA DE ZINCO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE SEPETIBA, RJ

Bruno Cunha<sup>1</sup> (M), Mauro Geraldes<sup>2</sup>, Daniel Araújo<sup>3</sup>, Elton Dantas<sup>3</sup>, Jeremie Garnier<sup>3</sup>, Marly Babinsky<sup>4</sup>, Izabel Ruiz<sup>4</sup>, Wilson Machado<sup>1</sup>

1 – Programa de Pós-Graduação em Geociências (Geoquímica Ambiental) Universidade Federal Fluminense – Niterói, RJ [alcantara.cunha@gmail.com](mailto:alcantara.cunha@gmail.com)

2 - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ

3 - Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Campus Darcy Ribeiro, Brasília, Distrito Federal

4 - Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, Cidade Universitária, São Paulo

**Resumo:** Isótopos estáveis de zinco foram estudados em 21 amostras de sedimentos superficiais coletados ao longo da Baía de Sepetiba (RJ). A concentração máxima foi encontrada próximo ao Saco do Engenho (3440 mg/kg). Fatores de enriquecimento normalizados pelo Al dimensionaram o grau de contaminação por Zn como “extremamente contaminado” (> 40). Razões isotópicas de Zn ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.43$  a 0.89‰) evidenciaram as contribuições relativas da principal fonte industrial e a dispersão desta contaminação na área da baía. Um modelo binário de mistura entre esta fonte e o aporte natural de Zn indicou que 50-90% do Zn encontrado nos sedimentos possuem origem antrópica.

**Palavras-chave:** Zinco, isótopos estáveis, sedimento, poluição, baía de Sepetiba.

*Spatial variability of zinc isotopic signature in surface sediments from Sepetiba Bay, RJ*

**Abstract:** Zinc stable isotopes were assessed in 21 samples of surface sediments along Sepetiba Bay (RJ). The maximum concentration of Zn was found next to Saco do Engenho (3440 mg / kg). Calculated enrichment factors normalized by Al have dimensioned the degree of contamination as “extremely contaminated” (> 40). Zn isotopic ratios ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.43$  to 0.89 ‰) evidenced the relative contributions of the main industrial source and the dispersion of this contamination in the bay area. A binary mixing model between this source and the natural Zn contribution indicated that 50-90% of the Zn found in the sediments has anthropogenic origin

**Keywords:** Zinc, stable isotopes, sediment, pollution, Sepetiba bay

### Introdução

A Baía de Sepetiba e sua bacia de drenagem apresentam influências de múltiplas atividades humanas em expansão (como as portuárias, industriais e urbanas). Este quadro evidencia uma demanda crescente em se buscar meios para o dimensionamento do transporte de contaminantes químicos na região e para a identificação das contribuições de suas diferentes fontes. Esta baía apresenta um dos cenários mais críticos de contaminação por metais do litoral brasileiro, como se pode destacar em relação ao Zn, principalmente devido às emissões de um grande passivo ambiental de uma antiga indústria, como foi destacado nas últimas décadas (Barcellos et al., 1991; Araújo et al., 2017b). O objetivo desse trabalho foi determinar as fontes e dispersão do Zn, bem como avaliar o grau de poluição por este metal, com suporte na análise da sua assinatura isotópica.

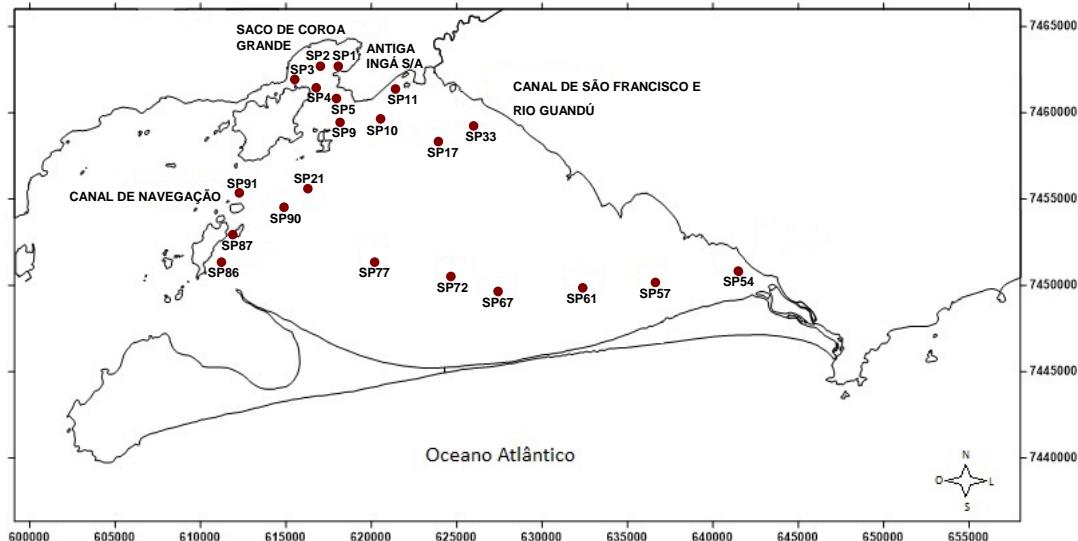
### Experimental

Foram coletadas 21 amostras de sedimentos com amostrador do tipo Van Veen, em março de 2008 na baía de Sepetiba (Fig. 1). A preparação das amostras incluiu: secagem, peneiramento em frações menores que 200 mesh, pesagem final e extração total ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ). Para avaliar o grau de

contaminação dos sedimentos, o fator de enriquecimento (Zn EF) foi calculado em relação ao valor normalizado de Al usando a seguinte equação (Andrews e Sutherland, 2004):

**Zn EF = (Zn<sub>s</sub>/Al<sub>s</sub>) / (Zn<sub>0</sub> / Al<sub>0</sub>);** Onde Zn<sub>s</sub> e Zn<sub>0</sub> são respectivamente, a concentração de zinco na amostra e a concentração de zinco no background, e Al<sub>s</sub> e Al<sub>0</sub> são, respectivamente, concentração de Al na amostra e concentração de Al no background.

O índice de cinco categorias foi utilizado para a avaliação da poluição: Zn EF<2, poluição mínima; Zn EF 2-5 poluição moderada; Zn EF 5-20, poluição significativa; Zn EF 20-40 alta poluição; Zn EF> 40, poluição extrema (Andrews e Sutherland, 2004).



**Fig.1** Localização dos pontos amostrados na Baía de Sepetiba (RJ).

Para a análise de isótopos estáveis de Zn por espectrometria de massa, o Zn foi separado dos componentes da matriz pela cromatografia de troca aniônica (Araújo et al., 2017a; Maréchal et al., 1999). As razões isotópicas de Zn foram medidas utilizando um Thermo Finnigan Neptune MC-ICP-MS, no Laboratório de Geocronologia da Universidade de São Paulo. As razões isotópicas ( $\delta^{66}\text{Zn}$ ) das amostras foram calculadas em relação ao padrão Johnson Matthey Company 3-0749-L (JMC<sub>3-0749-L</sub>), calibrado contra o padrão Zn UnB standard ( $\Delta\text{Zn}_{\text{JMC-UnB}} = +0.17\text{‰}$ ). Propagações de erros foram usadas para calcular o erro (expresso como  $2\sigma$ ) de  $\delta^{66}\text{Zn}$ . As variações das assinaturas isotópicas serão expressas em termo de delta ( $\delta$ ), segundo a equação:

## Resultados e Discussão

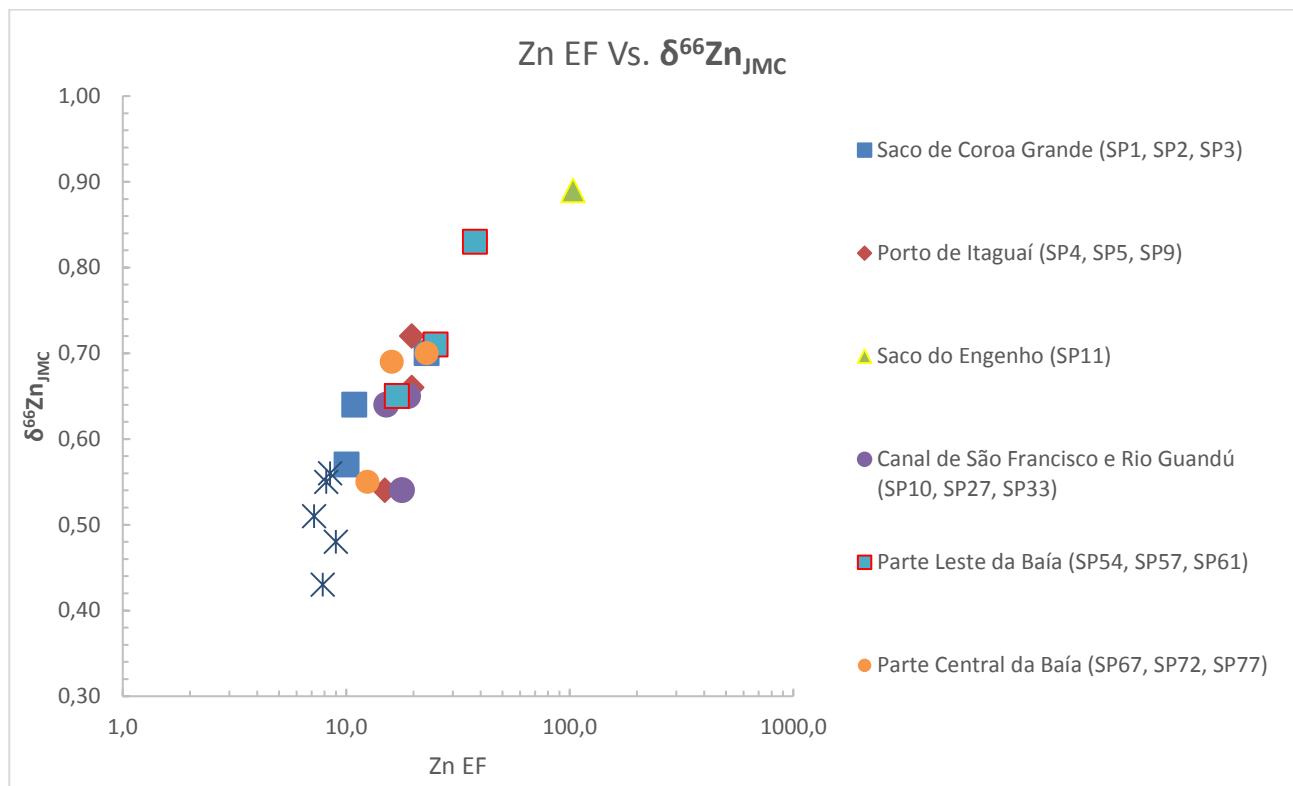
As concentrações totais de Zn nos sedimentos da Baía de Sepetiba aumentam significativamente nas proximidades da antiga mineradora Ingá e Porto de Itaguai (SP1, SP2, SP4, SP5, SP9, SP10, SP27 e SP 33) e o maior valor foi atingido na amostra coletada nas proximidades do Saco do engenho (SP11), com 3440 mg/kg de zinco. Entretanto, algumas amostras localizadas mais distantes da antiga mineradora também apresentaram altos valores de zinco, como no caso das amostras das regiões leste da baía (SP54, SP57 e SP61), sendo encontrado o segundo maior valor de zinco (1100 mg/kg para SP61), e na parte central da baía (SP67, SP72 e SP77). O fato de encontrarmos valores altos para as duas últimas regiões citadas acima evidencia que a dispersão da poluição é feita de acordo com o padrão de circulação da baía, em sentido horário (Roncarati e Carelli, 2012). Para as amostras coletadas na região Oeste da baía, próximas a Ilha de Jaguanum e canal central do Porto de Itaguai (SP21, SP86, SP87, SP90 e SP91) a concentração de zinco mostra um acentuado decréscimo, o que

também pode ser explicado pela maior comunicação com águas oceânicas e atividades de dragagens para a manutenção do canal de navegação, ocasionando a remobilização dos sedimentos.

Os fatores de enriquecimento calculados (Zn EF) para as amostras individuais mostram que a região do saco de Engenho se encontra na categoria de extrema poluição (Zn EF>40). A região da Ilha de Jaguanum e canal de navegação do Porto foi considerada de poluição moderada e as demais regiões se enquadram na categoria de poluição significativa e alta poluição.

Os valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  das amostras variaram de 0,43 a 0,89‰. As amostras mostraram um padrão de mistura entre os *End Members* propostos por Araújo et al., (2017b) em seu modelo isotópico de Zn, com três *End Members* mais pronunciados (background terrestre  $+0,28 \pm 0,12\text{\textperthousand}$ ,  $2\sigma$ , rejeitos de metalurgia  $+0,86 \pm 0,15\text{\textperthousand}$ ,  $2\sigma$  e marinho  $+0,45 \pm 0,03\text{\textperthousand}$ ,  $2\sigma$ ).

A Fig.2 retrata relação entre  $\delta^{66}\text{Zn}$  e o fator de enriquecimento de zinco (Zn EF) calculado para as amostras. O diagrama indica alta contaminação da amostra (SP11) localizada no saco do Engenho, de origem da antiga mineradora Ingá e com assinatura correspondente a proposta por Araújo et al., (2017b) ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = 0,89$ ). Esta contaminação está relacionada as atividades de mineração e dispersão dos contaminantes pelo saco do Engenho.



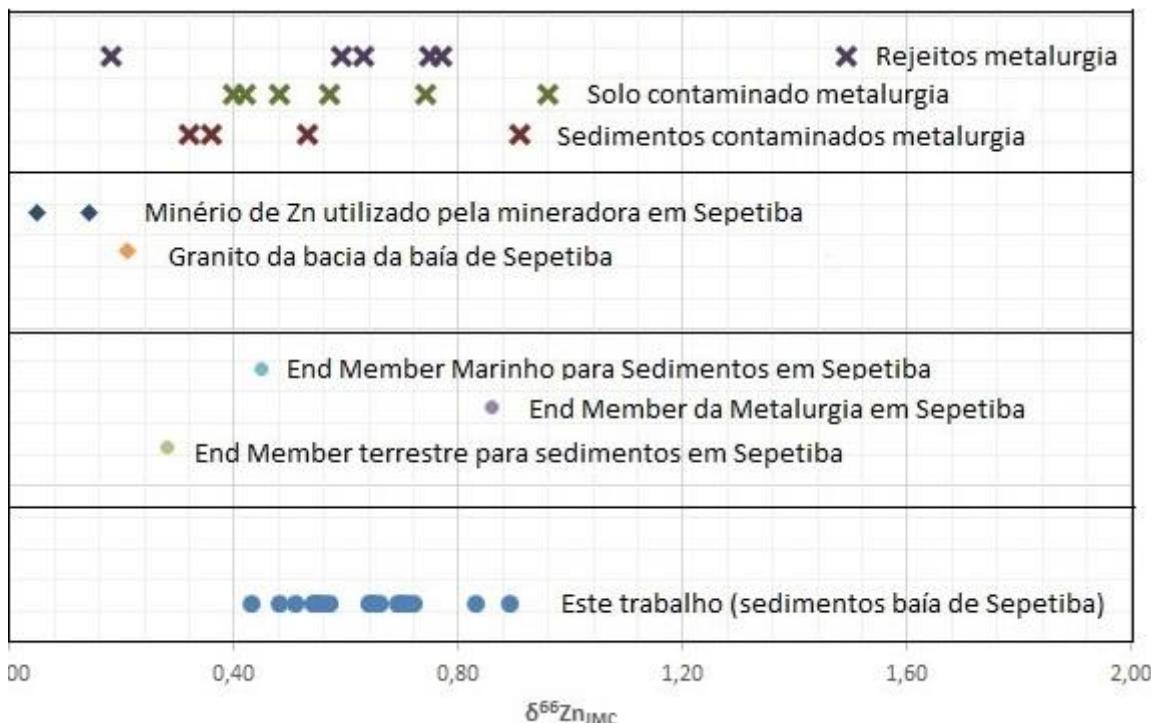
**Fig.2** Diagrama Zn EF vs.  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ .

A Fig.3 mostra que os resultados obtidos se encontram dentro da faixa dos resultados dos *End Members* propostos por Araújo et al. (2017b) além de serem compatíveis, também, com resultados para compartimentos contaminados pela atividade metalúrgica na França (Sivry et al., 2008).

De uma forma geral, as assinaturas isotópicas de zinco das regiões de Saco da Coroa Grande, parte leste da baía e parte central são derivadas de uma mistura entre fontes da antiga metalúrgica e fontes terrestres. Um modelo simples de mistura binária entre estes *End Members* permitiu quantificar a

contribuição relativa a maior fonte antrópica (metalúrgica) para a baía, de acordo com a equação (Araújo et al., 2017b):

$$FA = (\delta_{\text{amostra}} - \delta_{\text{continental}}) / (\delta_{\text{antropogênico}} - \delta_{\text{continental}}) \times 100$$



**Fig. 3** Comparação da assinatura isotópica do Zn deste trabalho com trabalhos citados na literatura para: (i) rejeitos, sedimento e solo contaminado por atividade metalúrgica (Sivry et al., 2008); (ii) End members descritos para a Baía de Sepetiba, minério de Zn utilizado pela antiga metalúrgica e granito da bacia de Sepetiba (Araújo et al., 2017)

A contribuição relativa da fonte metalúrgica nas amostras coletadas próximo ao saco de Coroa Grande variou de 50-70%. Para as amostras coletadas próxima a ilha do Martins e parte oeste do porto de Itaguaí a contribuição da fonte antropogênica de metalurgia variou de 40 a 80%. A contribuição da fonte de poluição da baía para as amostras localizadas na parte leste da mesma foi de 60 – 90% e por fim, parte central da baía a contribuição foi de 50 a 70%

## Conclusões

Os resultados permitiram identificar as regiões do saco do Engenho, saco de coroa grande e parte leste da baía como as mais poluídas da baía de Sepetiba, quantificar a contribuição da principal fonte de contaminação, da antiga Ingá mineradora de Zn (+0,86‰) e a dispersão da contaminação, seguindo o modelo de circulação da baía (em sentido horário). Além disso, foi evidenciado, através do modelo binário de mistura de fontes que de 50-90% do zinco encontrado nos sedimentos da baía possuem origem antropogênica. Este trabalho confirma que investigações combinadas entre índices geoquímicos, modelos de mistura binário e composições isotópicas dos sedimentos é extremamente útil na determinação das fontes de poluição e grau de contaminação comparado a valores regionais de background.

## Agradecimentos

Ao CNPq (Processos 161944/2012-4 e 211238/2014-7) e à FAPERJ (Proc. E-26/111.403/2014).

## Referências Bibliográficas

- Andrews, S., Sutherland, R.A., 2004. Cu, Pb and Zn contamination in Nuuanu watershed, Oahu, Hawaii. *Science of the Total Environment* 324: 173-182.
- Araújo, D., Boaventura, G., Viers, J., Mulholland, D., Weiss, D., Araújo, D., Lima, B., Ruiz, I., Machado, W., Babinski, M., Dantas, E. 2017a. Ion exchange chromatography and mass bias correction for accurate and precise Zn isotope ratio measurements in environmental reference materials by MC-ICP-MS. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 28: 225-235.
- Araújo, D.F., Boaventura, G.R., Machado, W., Viers, J., Weiss, D., Patchineelam, S., Ruiz, I., Rodrigues, A., Babinski, M., Dantas, E., 2017b. Tracing of anthropogenic zinc sources in coastal environments using stable isotope composition. *Chemical Geology* 449: 226-235.
- Barcellos, C., Rezende, C.E., Pfeiffer, W.C., 1991. Zn and Cd production and pollution in a Brazilian coastal region. *Marine Pollution Bulletin* 22: 558–561.
- Maréchal, C.N., Télouk, P., Albarède, F., 1999. Precise analysis of Copper and Zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156: 251–273.
- Roncarati H., and Carelli S.G. (2012) Considerações sobre estado da arte dos processos geológicos cenozóicos atuantes na baía de Sepetiba. In Baía de Sepetiba: Estado da Arte (ed. M.A.C Rodrigues, S.D Pereira, S.B dos Santos).Corbã, Rio de Janeiro. pp. 12-36.
- Sivry Y., Riotte J., Sonke J., Audry S., Schafer J., Viers J., Blanc G., Freydier R. and Dupre B. (2008) Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort-Lot River system. *Chemical Geology* 255: 295-304.