



BIOGEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE ZINCO EM ÁREAS COSTEIRAS E DE MANGUE

Daniel F. Araújo¹⁻²⁻⁷, Wilson Machado³, Dominik Weiss⁴, Daniel S. Mulholland⁵, Geraldo R. Boaventura¹, Jerome Viers², Jeremie Garnier¹⁻⁷, Elton L. Dantas¹, Bruno Cunha³, Marly Babinski⁶

1. *Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Campus Darcy Ribeiro, L2, Asa Norte, Brasília, Distrito Federal, Brazil.*
2. *Géosciences Environnement Toulouse, GET—UMR 5563 CNRS, Université Paul Sabatier, IRD, 14 Edouard Belin, 31400, Toulouse, France.*
3. *Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, Campus do Valonguinho, Niterói, Rio de Janeiro, Brazil.*
4. *Imperial College London, Earth Science and Engineering, London, United Kingdom.*
5. *Universidade Federal do Tocantins, Departamento de Química Ambiental, Rua Badejós, Lote 7, Chácaras 69/72, Zona Rural, Gurupi, Tocantins, Brazil.*
6. *Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, Rua do Lago 562, Cidade Universitária, São Paulo, Brazil.*
7. *Laboratoire Mixte International-Observatoire des changements Environnementaux –LMI-OCE, Institut de Recherche pour le Développement (IRD) / Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília, Brazil.*

Resumo: Composições isotópicas de zinco em amostras naturais são ferramentas valiosas para obter informações de fontes e processos biogeoquímicos no ambiente. Neste trabalho, foi desenvolvido uma metodologia para determinação isotópica de zinco por MC-ICP-MS no intuito de investigar as assinaturas isotópicas de ambientes costeiros e de mangue. A área de estudo escolhida foi a baía de Sepetiba, localizada no Rio de Janeiro. Dados isotópicos de amostras de sedimento, rocha e minérios permitiram inferir diferentes fontes presentes na baía de Sepetiba: antrópica, marinha e terrígena. Fracionamento isotópico de folhas de mangue indicaram mecanismos de tolerância em zonas de alta concentração de zinco. Assinaturas isotópicas de moluscos bivalves foram controladas por rotas de bioacumulação, isto é, via incorporação do material particulado ou fração dissolvida do zinco. Por fim, este trabalho estabelece um amplo entendimento dos mecanismos que controlam o fracionamento isotópico em amostras abióticas e bióticas, e suas potencialidades para elucidar as fontes e processos biogeoquímicos nos ambientes costeiros.

Palavras-chave: MC-ICP-MS; isótopos estáveis; metais de transição; contaminação de metais

Isotope biogeochemistry of zinc in coastal areas and mangroves

Abstract: Zinc isotope compositions in natural samples are valuable tools for obtaining information from sources and biogeochemical processes in the environment. In this work the isotopic signatures of coastal and mangrove environments of Sepetiba bay (Rio de Janeiro) were investigated. The isotopic dataset of sediments, rocks, ores, bivalve mollusks and mangrove leaves establishes a broad understanding of the mechanisms that control isotopic fractionation in abiotic and biotic samples in coastal environments and open new possibilities to elucidate sources and biogeochemical processes.

Keywords: MC-ICP-MS; stable isotopes; transition metals; metal contamination

Introdução

Nas últimas décadas, avanços conceituais de química e física e o desenvolvimento tecnológico na instrumentação da espectrometria de massa, permitiram a medição de isótopos radioativos e estáveis com alta precisão e sensibilidade (Baskaran, 2011). Desde então, análises isotópicas de materiais biológicos e abióticos vem fornecendo informações tanto qualitativas como quantitativas sobre processos químicos, físicos, geológicos e biológicos que governam os ciclos naturais dos elementos

químicos. Em especial, isótopos de Zn tem sido aplicado com sucesso na discriminação de fontes naturais e antrópicas, em contextos de contaminação urbana por tráfico veicular, efluentes domésticos e esgoto, mineração e metalurgia (Yin et al., 2015). A eficácia destes isótopos decorre do significativo fracionamento isotópico que estes apresentam em processos industriais, como metalurgia, eletrólise e combustão à altas temperaturas, resultando em subprodutos e manufaturados isotopicamente distintos da matéria prima inicial (Ochoa and Weiss, 2015; Araújo et al., 2017a). Além disso, isótopos de Zn também são fracionados por processos de superfície à baixa temperatura, tais como adsorção em superfície de sólidos orgânicos e inorgânicos, complexação por ligantes, precipitação, incorporação biológica, transporte intercelular, etc (Wiederhold, 2015; Araújo et al., 2017c). Apesar de uma considerável literatura, desenvolvida em pouco menos de duas décadas, apontar por enorme potencial dos isótopos de Zn como traçador de fontes e processos, a aplicabilidade deste sistema isotópico em ambientes costeiros permanece pouco investigada. Assim, o principal objetivo deste trabalho foi investigar a aplicabilidade de isótopos de Zn como traçadores de fontes e processos biogeoquímicos, e também como ferramenta de biomonitoramento de ecossistemas costeiros. Como área modelo, foi escolhida a baía de Sepetiba, um estuário do tipo lagunar, localizada a 60 km da cidade do Rio de Janeiro.

Experimental

Neste trabalho, coletou-se rochas, testemunhos de sedimento, material particulado suspenso (MPS), folhas de mangue e moluscos bivalves minérios do depósito de Vazante (Minas Gerais). As amostras foram digeridas por mistura ácida concentrada ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HCl}$) em béqueres de teflon em chapa aquecedora ou assistido por micro-ondas (Araújo et al., 2017). Após digestão e dissolução, alíquotas foram separadas para determinação elementar (ICP-OES e AAS) e isotópica (MC-ICP-MS). Previamente a análise isotópica, as amostras foram purificadas por cromatografia de troca-iônica utilizando a resina AG-MP1. O protocolo cromatográfico produziu elevadas recuperações de Zn ($99 \pm 7\%$, σ , $n = 16$). Para introdução de amostra no espectrômetro de massa foi utilizado micronebulizador (50 μl) acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica. A correção do fracionamento instrumental foi realizada com normalização externa com um padrão de Cu. As precisões obtidas nas análises foram, em média, de 0.02 ‰, 2σ , $n = 7$. As composições isotópicas de zinco foram expressas como valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}$, como segue:

$$\delta^{66/64}\text{Zn} = \left(\frac{\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{amostra}}}{\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{padrão}}} - 1 \right)$$

A solução elementar Zn JMC 3-0749 L ("JMC") tem sido adotada na maioria dos trabalhos publicados na literatura relacionada, sendo também escolhida para este trabalho para expressar as composições isotópicas de Zn. A fim de melhorar a rastreabilidade metrológica e controle analítico das determinações de isótopos de Zn, seis matérias de referência foram analisados (basalto BHVO-2; basalto BCR-2; andesito AGV-2; solo 2709 San Joaquin, sedimento estuarino 1646a e folha de tomate 1573a). Os resultados mostraram boa reprodutibilidade (<0.10 ‰, 2σ , $5 \leq n \leq 1$) e similares a valores reportados na literatura. Maiores detalhes metodológicos podem ser encontrados em Araújo et al., 2017b.

Resultados e Discussão

As composições isotópicas de Zn (expressa utilizando a notação $\delta^{66/64}\text{Zn}$ relativa à solução JMC 3-0749-L) mostraram variações significativas nos testemunhos de sedimento, MPS, folhas e minérios de willemita, variando entre -0.01 a + 1.15‰. Análise espacial e temporal das amostras de sedimentos se adequaram a um modelo de mistura envolvendo três principais fontes (Fig.1): i) materiais detríticos continentais transportados via rios ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.28 \pm 0.12\text{‰}$, 2σ); ii) materiais marinhos ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.45 \pm 0.03\text{‰}$, 2σ) e iii) materiais antrópicos associada aos rejeitos da galvanica ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.86 \pm 0.15\text{‰}$, 2σ). Um modelo de mistura com duas fontes, abrangendo os rejeitos da galvanoplastia e os materiais terrígenos, indicaram contribuições dos rejeitos metalúrgicos no teor total de Zn nos sedimentos próximos de 80% durante períodos de funcionamento da atividade galvanica. Testemunhos de sedimentos coletados na planície de lama mostraram altas correlações entre os valores de $\delta^{66/64}\text{Zn}$ e fatores de enriquecimento de Zn, indicando boa preservação dos registros isotópicos das fontes naturais e antropogênicas e sem fracionamento isotópico significativo durante o transporte estuarino de sedimentos ou por reações diagenéticas no sedimento de fundo. Um testemunho de sedimentos amostrado no mangue localizado à zona mais impactada pela metalurgia apresentou níveis de Zn superiores a 4% (sedimento de peso seco) e preservou as assinaturas isotópicas dos rejeitos da galvanoplastia. No entanto, há evidências de que os processos biogeoquímicos desencadeados pela hidrodinâmica, bioturbação e processos na rizosfera alteraram ligeiramente as assinaturas isotópicas em algumas camadas para valores mais positivos $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ acima de +1.0 ‰.

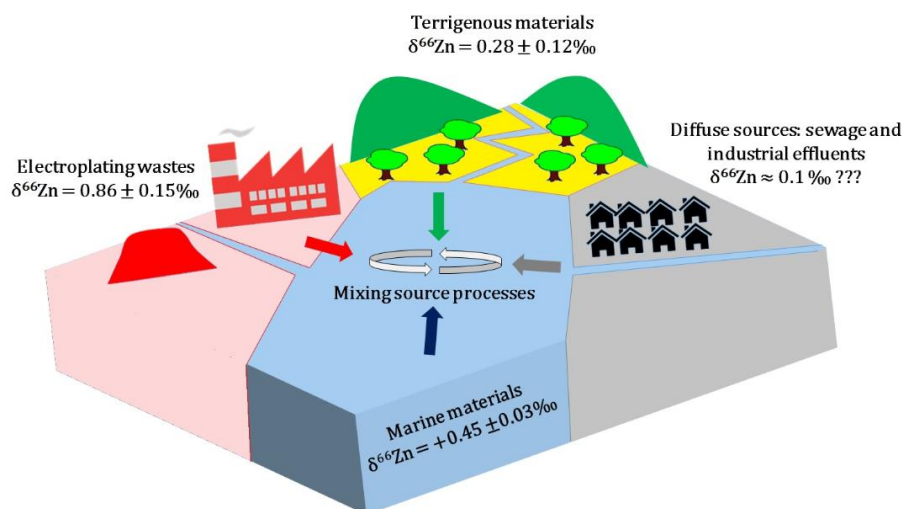


Fig.1. Composições isotópicas das principais fontes de zinco na baía de Sepetiba, Rio de Janeiro.
Fonte: Araújo et al., 2017a.

As assinaturas isotópicas de Zn em folhas de mangue não permitiram a identificação das fontes devido ao fracionamento isotópico relacionado à sua incorporação ao tecido vegetal. Folhas coletadas nos sítios com elevados níveis de contaminação exibiram um diferente padrão isotópico em relação às demais áreas pouco ou não contaminados. Esses diferentes padrões podem estar associados à mecanismos de tolerância de árvores de mangue, onde o Zn atinge níveis tóxicos (Fig.2).

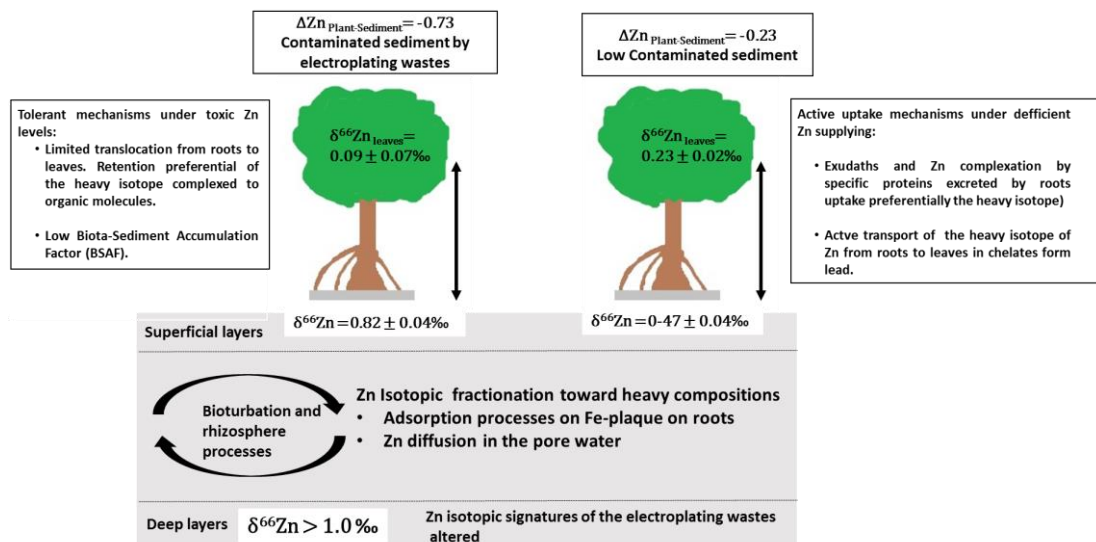


Fig.2. Variações isotópicas em sedimento e folhas de mangue em áreas com alto e baixo grau de contaminação por zinco.

A sistemática das composições isotópicas de Zn em tecidos bivalves distinguiu dois grupos: o primeiro formado por amostras de bivalves coletados na zona metalúrgica de idade ($\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}} +0.49 \pm 0.06\text{‰}$, 2σ , $n = 3$) e um segundo grupo composto pelas demais estações de amostragem ($+0.83 \pm 0.10\text{‰}$, 2σ , $n = 22$). As assinaturas isotópicas dos bivalves não permitiram a identificação de fontes ou tendências do processo de mistura, sugerindo limitações às fontes de rastreamento. Encontramos, no entanto, que a sistemática de isótopos de Zn de bivalves da baía de Sepetiba pode estar relacionada com o mecanismo de bioacumulação, ou seja, a captação via dissolvido e fase particulada (Fig.3). Supõe-se que, na zona fortemente impactada pelos antigos rejeitos da atividade de galvanoplastia, os bivalves incorporam altos níveis de Zn da fase dissolvida através de suas brânquias e com acumulação a nível celular promovida pela difusão facilitada ou transporte ativo de membrana. Fora desta zona, devido ao baixo teor de Zn na fase dissolvida e altas concentrações deste elemento no material particulado em suspensão, bivalves incorporam a fração de Zn biodisponível associado às partículas durante a digestão intestinal.

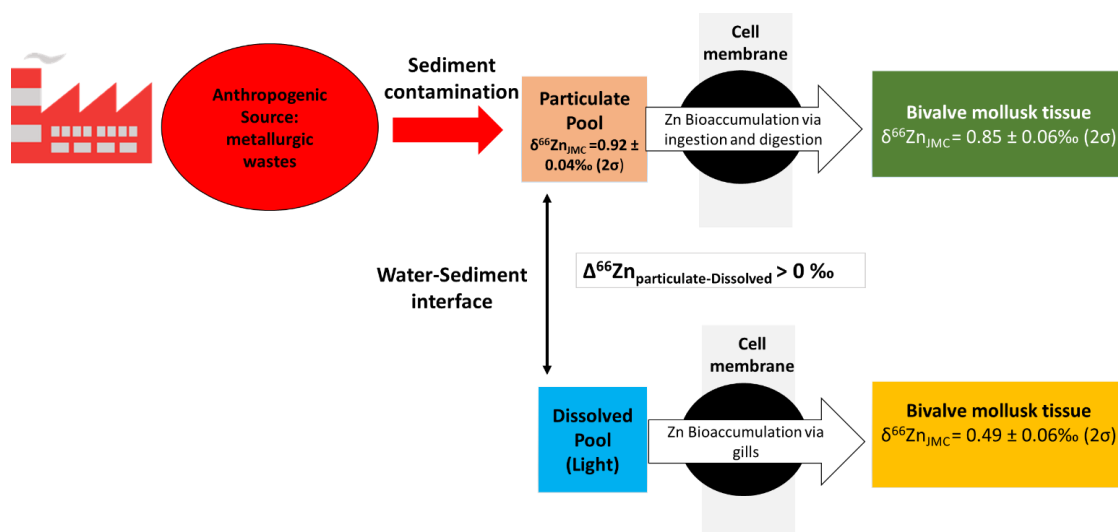


Fig.3. Modelo de fracionamento isotópico de zinco em moluscos bivalves. Fonte: Araújo et al., 2017c

Conclusões

As composições isotópicas de Zn de sedimentos foram capazes de detectar e quantificar espacialmente e temporalmente mudanças biogeoquímicas desencadeadas por atividades antropogênicas. Portanto, a análise isotópica de Zn em sedimentos se apresenta como uma valiosa ferramenta em estudos de prevenção, monitoramento e previsão de riscos em zonas costeiras afetadas pela contaminação por metais. As composições isotópicas de Zn em amostras de folhas de árvores de mangue não são adequadas para rastrear fontes, porém, os distintos padrões isotópicos entre as amostras coletadas em áreas contaminadas e não contaminadas são promissores quanto ao uso dos isótopos de Zn como biomarcadores de efeitos fisiológicos e mecanismos de tolerância ativados pela contaminação de Zn.

A determinação isotópica de Zn em moluscos bivalves mostrou-se potencialmente capaz de traçar fontes, no entanto, mais estudos são necessários para compreender como a especiação do Zn e sua biodisponibilidade afetam o seu fracionamento isotópico durante a incorporação por estes organismos. Adicionalmente, os resultados apresentados neste trabalho apontam o grande potencial para elucidar rotas de bioacumulação de invertebrados aquáticos. Esse conhecimento pode ser útil para aplicar isótopos de Zn como ferramenta auxiliar na definição de critérios de qualidade de água e sedimento e fornecer novos *insights* sobre a transferência de metal para cadeias alimentares dos ecossistemas costeiros.

Futuros estudos devem ser direcionados à interface sedimento-água para melhor compreensão dos processos digenéticos sobre as composições isotópicas de Zn e a especiação deste elemento. Este estudo é fundamental para melhor interpretar os dados isotópicos de amostras biológicas.

Referências Bibliográficas

- Araújo D.F., Boaventura G.R., Machado W., Viers J., Weiss D., Patchineelam S., Ruiz I., Rodrigues A., Babinski M. and Dantas E. (2017a) Tracing of anthropogenic zinc sources in coastal environments using stable isotope composition. *Chemical Geology* 449, 226-235.
- Araújo D., Boaventura G., Viers J., Mulholland D., Weiss D., Araújo D., Lima B., Ruiz I., Machado W., Babinski M. and Dantas E. (2017b) 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, 225-237.
- Araújo, D.F.; Machado, W.; Dominik, W.; Mulholland, D.S.; Boaventura, G.R.; Viers, J.; Garnier, J.; Dantas, E.L.; Babinski, M. (2017c). 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. *Environmental Pollution*, v. 226, p. 41-47.
- Baskaran M. (2011) *Handbook of environmental isotope geochemistry.*, Springer, Berlin.
- Ochoa, G. R. and Weiss, D. (2015) Zinc Isotope Variability in Three Coal-Fired Power Plants: A Predictive Model for Determining Isotopic Fractionation during Combustion. *Environmental Science & Technology* 49, 12560-12567.
- Wiederhold J. (2015) Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. *Environmental Science & Technology* 49, 2606-2624.
- Yin N., Sivry Y., Benedetti M., Lens P. and van Hullebusch E. (2015) Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn–Pb metallurgical industries: A mini review. *Applied Geochemistry* 64, 128-135.