

**Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática da
Área Ambiental I – Porção Capixaba do Rio Doce e Região
Marinha e Costeira Adjacente**

RELATÓRIO ANUAL

MATERIAL SUPLEMENTAR A8S2

PMBA/Fest-RRDM

Outubro/2019 – Março/2020

Anexo 8 – Sedimentação em Abrolhos

Coordenação Geral

Adalto Bianchini

Alex Cardoso Bastos

Edmilson Costa Teixeira

Eustáquio Vinícius de Castro

Vitória, Novembro de 2020

COORDENAÇÕES

Anexo 1

Adalto Bianchini (FURG)

Anexo 3

Edmilson Costa Teixeira (UFES)

Fabian Sá (UFES)

Jorge Dergam (UFV)

Subprojetos

Alessandra Delazari Barroso (FAESA)

Alex Cardoso Bastos (UFES)

Ana Cristina Teixeira Bonecker (UFRJ)

Anderson Geyson Alves de Araújo (UFES)

Björn Gücker (UFSJ)

Camilo Dias Júnior (UFES)

Daniel Rigo (UFES)

Eneida Maria Eskinazi Sant'Anna (UFOP)

Gilberto Amado Filho (IPJB) *in memorian*

Gilberto Fonseca Barroso (UFES)

Iola Gonçalves Boechat (UFSJ)

Leila Lourdes Longo (UFRB)

Leonardo Tavares Salgado (IPJB)

Luís Fernando Loureiro (UFES)

Marco Aurélio Caiado (UFES)

Renato David Ghisolfi (UFES)

Renato Rodrigues Neto (UFES)

Rodrigo Leão de Moura (UFRJ)

Valéria da Silva Quaresma (UFES)

Valéria de Oliveira Fernandes (UFES)

Vanya Marcia Duarte Pasa (UFMG)

Anexo 4

Jacqueline Albino (UFES)

Subprojetos

Karla Costa (UFES)

Maria Tereza Carneiro (UFES)

Anexo 5

Diolina Moura Silva (UFES)

Mônica Tognella (UFES)

Anexo 6

Agnaldo Silva Martins (UFES)

Subprojetos

Ana Paula Cazerta Farro (UFES)

Leandro Bugoni (FURG)

Sarah Vargas (UFES)

Anexo 7

Maurício Hostim (UFES)

Jorge Dergam (UFV)

Subprojetos

Carlos W. Hackradt (UFSB)

Fabiana Felix Hackradt (UFSB)

Jean-Christophe Joyeux (UFES)

Luis Fernando Duboc (UFV)

Anexo 8

Heitor Evangelista (UERJ)

Coordenação Técnica (CTEC)

Alex Cardoso Bastos

Lara Gabriela Magioni Santos

Laura Silveira Vieira Salles

Tarcila Franco Menandro

Coordenação Escritório de Projetos

Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro

Patrícia Bourguignon Soares

Paulo Roberto Filgueiras

Valdemar Lacerda Junior

Walter Luiz Alda Junior

Coordenação Núcleo de Atuação Integrada em Rede (NAIR)

Edmilson Costa Teixeira

Karla Libardi Gallina

Andressa Christiane Pereira

Anna Paula Lage Ribeiro

Caroline De Marchi Pignaton

Paulo Eduardo Marques

SUMÁRIO

1	METODOLOGIA	6
1.1	AMOSTRAGEM SEDIMENTAR NO PARNA DOS ABROLHOS	6
1.1.1	Adequação dos pontos amostrais para futuras amostragens.....	8
1.2	CAMPANHAS OCEANOGRÁFICAS.....	10
1.3	MONITORAMENTO SEDIMENTOLÓGICO.....	11
1.4	CAMPANHAS DE COLETA DE AMOSTRAS	14
1.5	CALIBRAÇÃO DE IMAGENS DE SATÉLITE PARA MPS NO PARNA DE ABROLHOS.....	21
1.5.1	Amostragem e filtragem de águas superficiais e medições de profundidade <i>Secchi</i>..	22
1.5.2	Medições da concentração de Material Particulado em Suspensão (MPS)	26
1.5.3	Material particulado em suspensão (MPS).....	26
1.5.4	Imagens de satélite.....	27
1.5.5	MPS e k_d 490.....	27
1.5.6	Coeficiente de atenuação difuso (k_d, m^{-1})	28
1.5.7	Precipitação, velocidade do vento e vazão dos Rios.	28
1.6	ANÁLISES DE ISÓTOPOS RADIOGÊNICOS	29
1.6.1	Base de dados isotópicos.....	30
1.6.2	Preparo físico das amostras sedimentares	31
1.6.3	Procedimentos Químicos.....	35
1.6.4	ANÁLISES ESPECTROMÉTRICAS	38
1.7	ANÁLISE MINERALÓGICA (MICROANÁLISE POR DRX E MEV+EDS).....	40
1.7.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
1.7.2	Difração de Raios-X (DRX).....	41
1.8	RESUMO METODOLÓGICO	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 514: Região de atuação do ANEXO 8 em Abrolhos, indicando a localização das armadilhas de sedimento para o monitoramento.....	6
Figura 515: Localização das armadilhas de sedimento no Parque Nacional dos Abrolhos, na APA Estadual Ponta da Baleia/abrolhos e na Z.A. da RESEX Cassurubá.....	7
Figura 516: Nova configuração espacial do monitoramento em Abrolhos após recomendações da CT-Bio.	8
Figura 517: Novos pontos amostrais (1, 2 e 3 de acordo com o Quadro 7) previsto para a continuidade do projeto.....	10
Figura 518: Ficha técnica da embarcação Oceano utilizada pelo Anexo 8 nas atividades de campo em Abrolhos.	11
Figura 519: Detalhes das partes da armadilha de sedimento (Modelo Abrolhos 2), incluindo sensor de temperatura e luz e instalação das armadilhas em Abrolhos.	12
Figura 520: Detalhes de partes da armadilha de sedimento (Modelo Abrolhos 3) testada em Abrolhos.	13
Figura 521: Sistema automático de coleta de sedimento (McLane) e sua instalação no Parque Nacional dos Abrolhos.....	14
Figura 522: Atividade de mergulho para coleta das garrafas instaladas nas armadilhas de sedimento.	15
Figura 523: Coleta de sedimento da região terrestre.	18
Figura 524: Todos os pontos amostrais de coleta de sedimento realizada pelo ANEXO 8.	20
Figura 525: Vinte e oito (28) pontos de amostragem de sedimentos superficiais realizados para a Campanha 5, entre os dias 18/02/2019 e 26/02/2019.	21
Figura 1.Procedimento de coleta de água superficial com Garrafa de Van Dorn e observação da profundidade de atenuação de luz utilizando Disco de Secchi, a aferição do pH e temperatura da água.	24
Figura 2.Aferição do pH e utilização da sonda.	24
Figura 3.Sistema de filtragem com Manifold.	25
Figura 4.Filtros após amostragem e sistema de filtragem.	26
Figura 5.Moinho SPEX com cadinho acoplado. O motor movimenta o braço do moinho produzindo vibração do cadinho.	33

Figura 6.Cadinho e bolas de carbeto de tungstênio utilizados na pulverização do material particulado.	34
Figura 7.Almofariz de porcelana e pistilo utilizados na cominação do material.	35
Figura 8.Separação dos elementos químicos.	37
Figura 9. Deposição de amostras em filamentos.	38
Figura 10. Espectrômetro de massa portermo-ionização (TIMS) multicoletor, modelo TRITON da Thermo Scientific.	39
Figura 11.Moinho vibratório micronizador modelo McCrone.	42
Figura 12.Difratômetro de raios X modelo Brucker-D4 Endeavor. Foto de Carla Neto (em Aguiar Neto, 2018).	43
Figura 526: Definição das áreas utilizadas para os cálculos das médias mensais da concentração do MPS e do kd490 e a localização das bacias hidrográficas analisadas.	44
Figura 527: Evolução da partícula mineral na coluna d'água entre a foz do Rio Doce e Abrolhos e os potenciais fatores de aglutinação sobre a partícula de mineral.	45
Figura 528: Processamento inicial dos sedimentos coletados em Abrolhos para isótopos radiogênicos.	46

1 METODOLOGIA

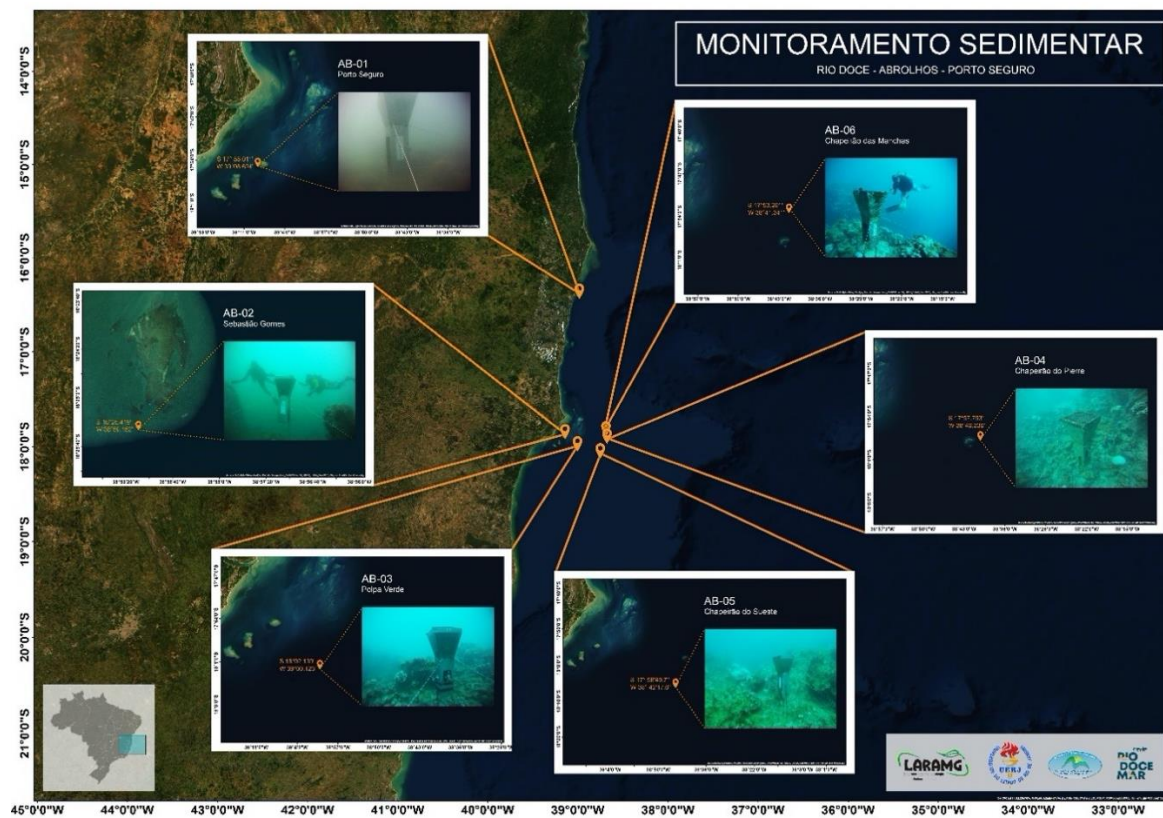
Nos itens 1.2 a 1.4 serão apresentadas as localizações dos pontos de coletas de sedimento, assim como a metodologia de amostragem dos mesmos. A partir do item 1.5 está disposto de forma detalhada toda a metodologia e métodos aplicados nas análises dos parâmetros.

1.1 AMOSTRAGEM SEDIMENTAR NO PARNA DOS ABROLHOS

Durante a execução do projeto foram desenvolvidas armadilhas de sedimentos para as amostragens em Abrolhos, tendo Porto Seguro/Recifes de Fora como área controle. O estabelecimento dos pontos amostrais considerou 2 aspectos: (1) o monitoramento tanto do arco interno como externo da zona recifal visto que cada qual apresenta diferentes aspectos morfodinâmicos; (2) a proximidades de nossas estações com as Estações de Monitoramento Permanente do programa *Reef Check* que entre vários objetivos busca avaliar a saúde dos recifes de coral obtendo dados da ecologia de corais o que possibilitara futuras comparações com os resultados apresentados aqui.

Um conjunto de armadilhas foi instalado em 5 pontos do arquipélago dos Abrolhos e 1 em Porto Seguro (Quadro 1), das quais foram retiradas amostras para análises mineralógicas e de isótopos radiogênicos. A Figura 1 e o Quadro 1 mostram os pontos definidos para a instalação das armadilhas de sedimentos.

Figura 1: Região de atuação do ANEXO 8 em Abrolhos, indicando a localização das armadilhas de sedimento para o monitoramento.

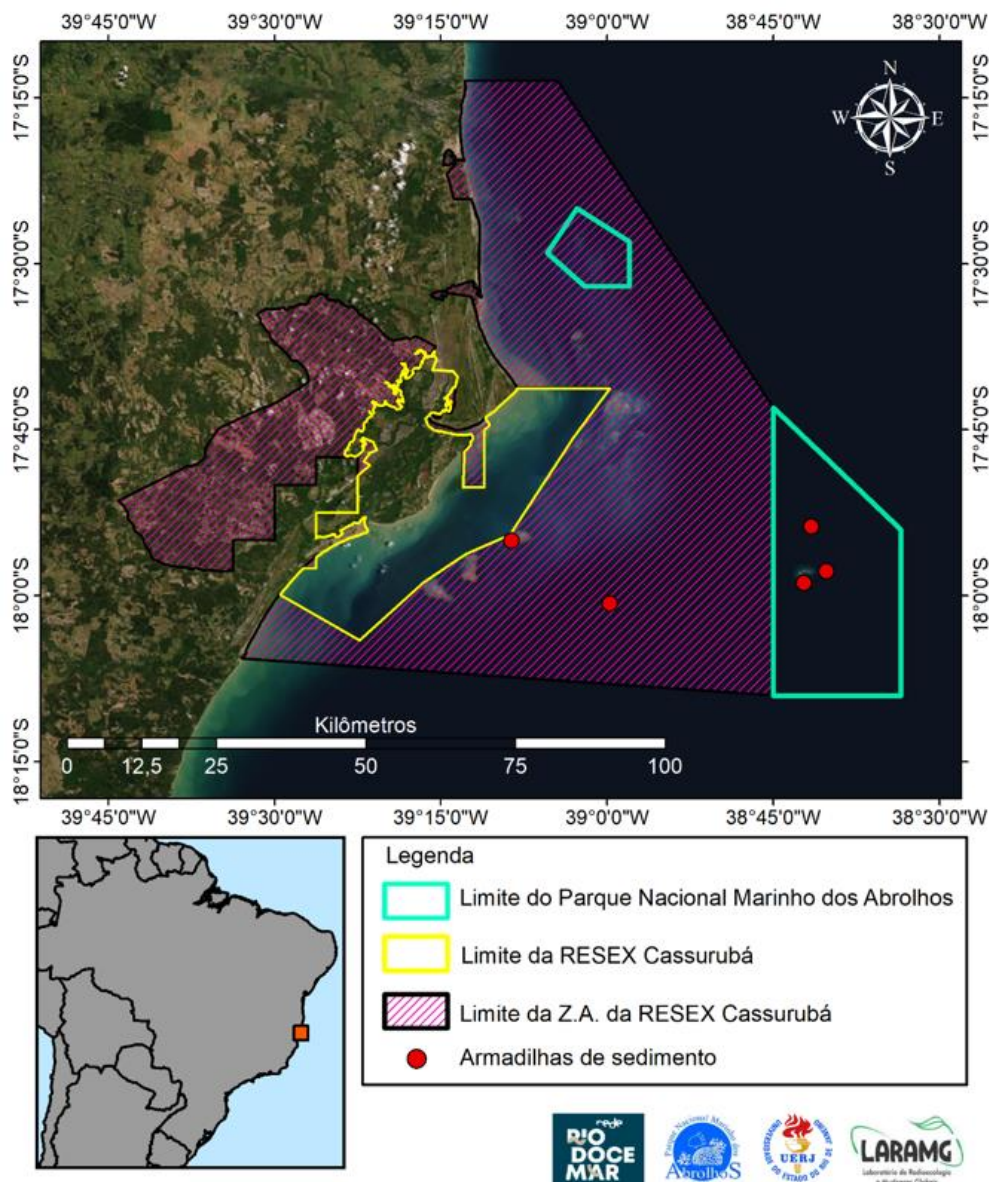


Quadro 1: Localização das estações de monitoramento na região de Abrolhos e em Porto Seguro (Ponto de Controle), indicando suas coordenadas geográficas e localidade.

Código da estação (Armadilha de Sedimento)	Latitude(°S)	Longitude (°W)	Localidade
AB_01	16° 25' 25.0"	38°59' 09.4"	Porto Seguro - Ponto de Controle
AB_02	17°55'00.0"	39°08'37.5"	Sebastião Gomes
AB_03	18°02'09.6"	39°00'06.6"	Polpa Verde
AB_04	17°57'48.4"	38°40' 11.4"	Chapeirão do Pierre
AB_05	17°58' 49.7"	38°42' 17.6"	Chapeirão das Sueste
AB_06	17°53'19.3"	38°41'20.8"	Chapeirão das Manchas

A Figura 2 apresenta a localização das armadilhas de sedimento no contexto do polígono do Parque Nacional Marinhos dos Abrolhos, e os pontos localizados na APA Estadual Ponta da Baleia/Abrolhos, indicando o limite da RESEX Cassurubá e da Zona de Amortecimento (Z.A.) da RESEX Cassurubá.

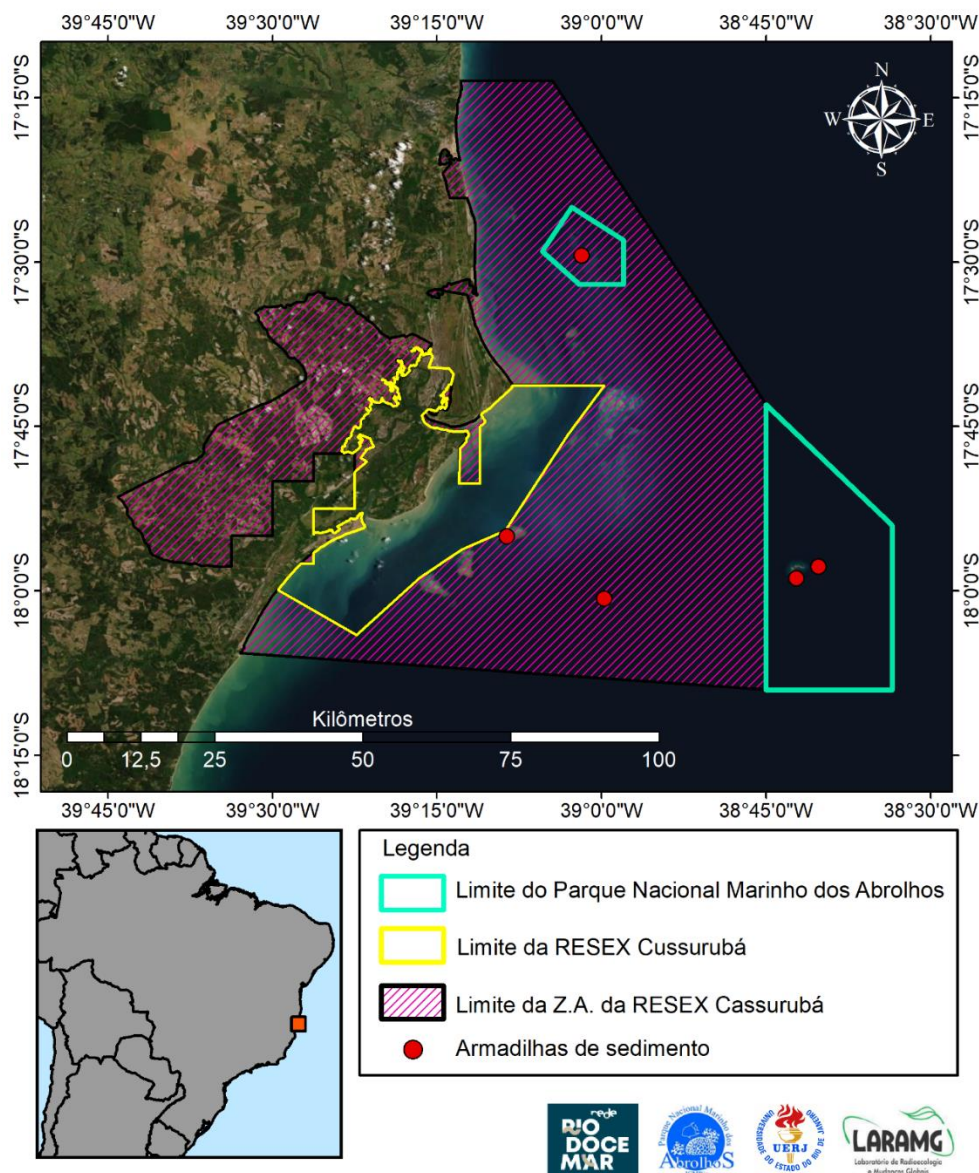
Figura 2: Localização das armadilhas de sedimento no Parque Nacional dos Abrolhos, na APA Estadual Ponta da Baleia/abrolhos e na Z.A. da RESEX Cassurubá.



1.1.1 Adequação dos pontos amostrais para futuras amostragens

Considerando as recomendações da CT-Bio sobre a localização dos pontos amostrais, realizamos uma reorganização das localidades de forma a termos representatividades amostrais em todas as Unidades de Conservação. Desta forma, a estação ora definida como AB-6 foi deslocado para o Recife das Timbebas. Esta nova configuração está apresentada na Figura 3.

Figura 3: Nova configuração espacial do monitoramento em Abrolhos após recomendações da CT-Bio.

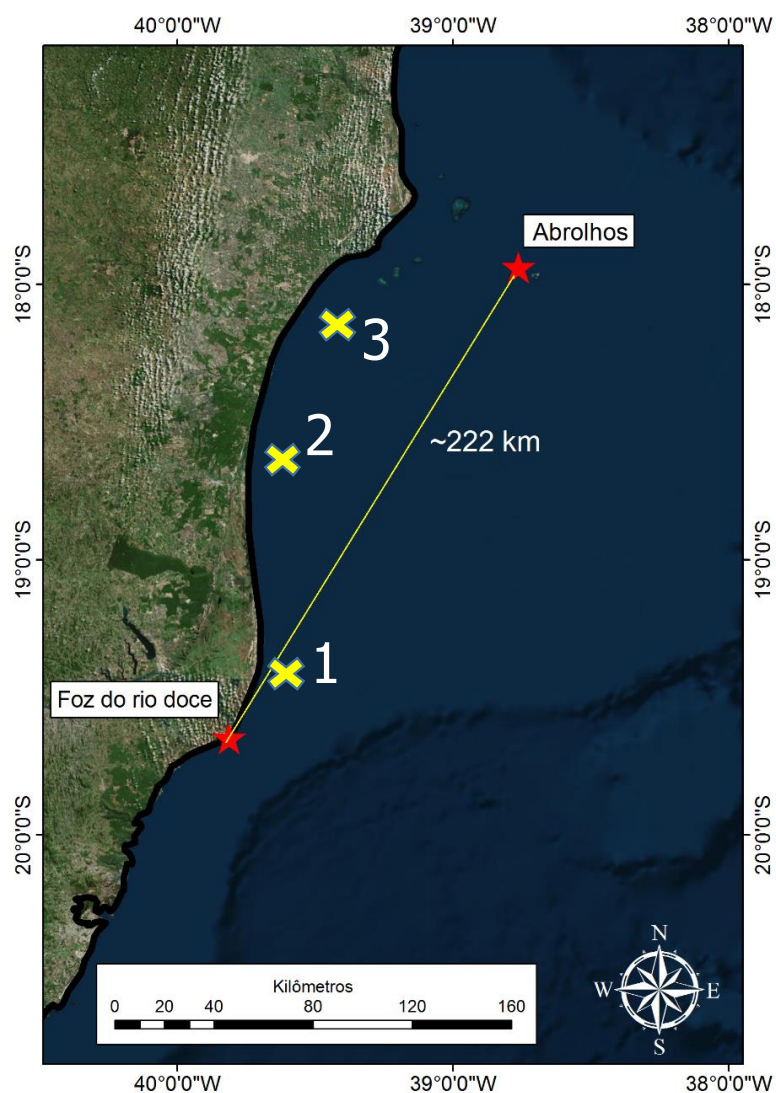


Como o principal alvo da investigação sedimentar no projeto são os sedimentos de Abrolhos e o material que flui a partir da Foz do Rio Doce, vimos a importância em melhor detalhar as condições sedimentologias próximas ao termo fonte postulado, uma vez que até aqui o trabalho concentra suas análises apenas na região de Abrolhos. Para tal, sugerimos a instalação de três novas armadilhas: uma localizada próximo a foz do Rio Doce e duas ao longo do trecho foz do Rio Doce e Abrolhos as quais denominamos como São Mateus e Mucuri, pela proximidade desses 2 rios. Os novos pontos previstos estão localizados ao longo de 222 km, a partir da foz do Rio Doce, até a região de Abrolhos. Os novos pontos estão dispostos no Quadro 2 e na Figura 4.

Quadro 2: Novos pontos amostrais previstos para compor a malha amostral do ANEXO 8.

Coordenada do ponto amostral	Profundidade (m)	Identificação
19°18'16"S;039°39'15"W	35	Foz do Rio Doce
18°35'55"S;039°37'49"W	25	São Mateus
18°11'16"S;039°29'49"W	15	Mucuri

Figura 4: Novos pontos amostrais (1, 2 e 3 de acordo com o Quadro 2) previsto para a continuidade do projeto.



1.2 CAMPANHAS OCEANOGRÁFICAS

As campanhas oceanográficas do Anexo 8 foram realizadas por meio de mergulho autônomo empregando o catamarã Oceano que pertencente a empresa Abrolhos Embarcações (Figura 5). As

datas das campanhas identificadas como ATV4,5,6,7, e 9 estão apresentadas no Quadro 3. As atividades subaquáticas também envolvem a manutenção das armadilhas, a limpeza de desincrustação da tampa superior da armadilha e na remoção e limpeza do sensor de luminosidade e temperatura.

Figura 5: Ficha técnica da embarcação Oceano utilizada pelo Anexo 8 nas atividades de campo em Abrolhos.



Quadro 3: Novos pontos amostrais previstos para compor a malha amostral do ANEXO 8.

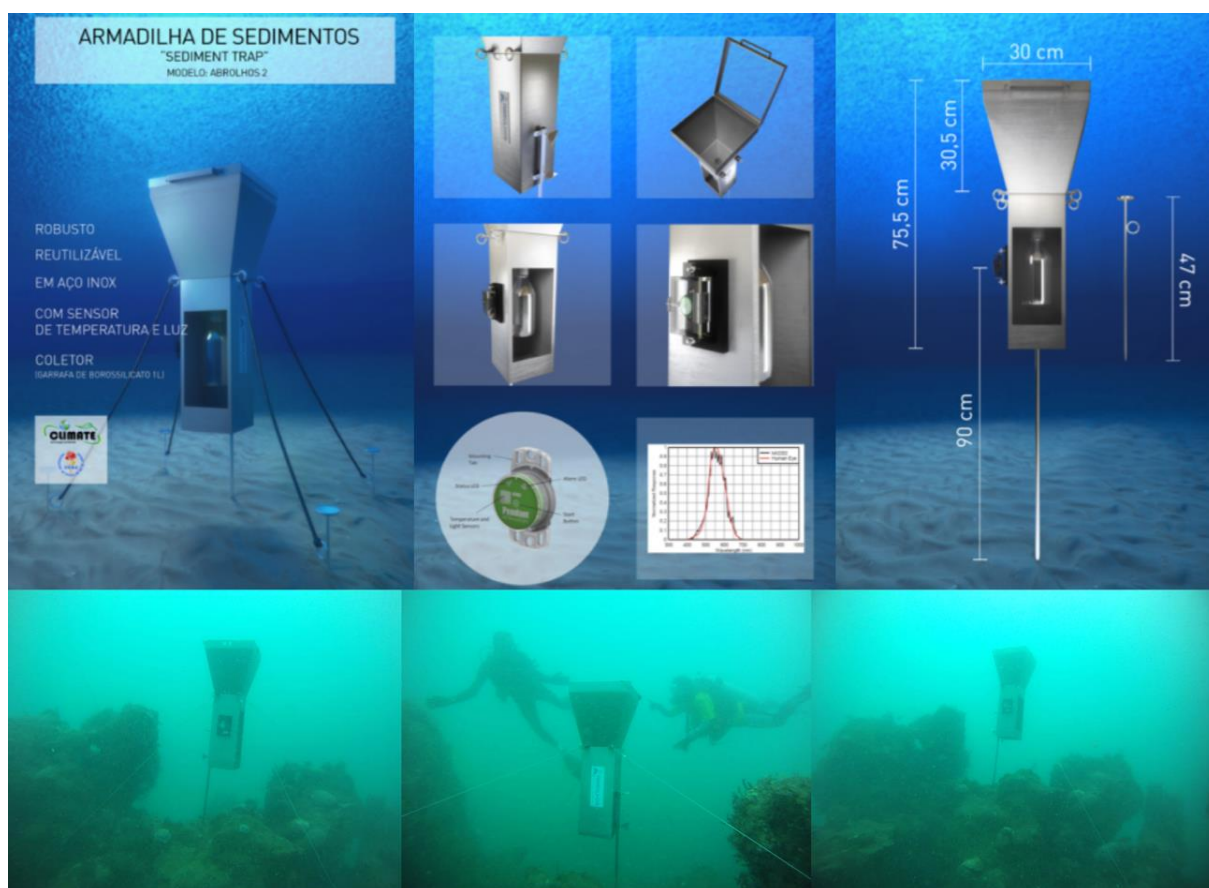
ID da Campanha em Abrolhos	Datas das atividades de campo
ATV 4	26-27/03/2019 a 13-17/05/2019
ATV 5	13-17/05/2019 a 02-04/07/2019
ATV 6	02-04/07/2019 a 14/08/2019
ATV 7	14/08/2019 a 26-27/09/2019
ATV 9	26-27/09/2019 a 17-18/01/2020
Atividade emergencial	30/03/2020

1.3 MONITORAMENTO SEDIMENTOLÓGICO

O monitoramento sedimentológico ocorreu de forma contínua, uma vez que as armadilhas estão continuamente expostas em Abrolhos. Basicamente, o sistema funciona com o aprisionamento do

sedimento que se deposita livremente da coluna d'água no sentido do fundo do mar. O conteúdo sedimentar adentra um cone de captura através de uma grade instalada na “boca” do coletor. O material é diretamente introduzido numa garrafa amostradora de borossilicato, que é trocada a cada campanha. O período médio de integração foi de 45 dias. É importante ressaltar que em cada armadilha foi instalado um sensor de luminosidade e outro de temperatura, o qual fornece medidas *in situ*, a cada minuto destes parâmetros, o que irá contribuir para o melhor entendimento das fases quando observamos maior ou menor fluxo sedimentar. As variações temporais nos dados desses sensores serão apresentadas na seção de resultados. O sistema de coleta desenvolvido pelo grupo de trabalho no contexto do projeto está descrito na Figura 6.

Figura 6: Detalhes das partes da armadilha de sedimento (Modelo Abrolhos 2), incluindo sensor de temperatura e luz e instalação das armadilhas em Abrolhos.



O Anexo 8, com o intuito de desenvolver armadilhas fixas com alta durabilidade, testou vários materiais com diferentes potências de corrosão no ambiente marinho e que proporcionam um mínimo de contaminação química para as amostras coletas. A última versão (Figura 7), Modelo Abrolhos 3, está pronta para uso nas próximas campanhas e foi patenteada pela equipe. Estamos aguardando o documento final de depósito de patente pelo INPI. A proposta do modelo Abrolhos 3 é o uso de uma armadilha robusta e reutilizável. Ela é toda confeccionada com plástico de alta durabilidade, não

gerando contaminações para as amostras decorrentes de ferrugem. Possui internamente uma garrafa graduada de borossilicato de 1 L para aprisionamento do material sedimentado e que pode ser trocada a cada campanha. Sua manutenção e instalação é fácil podendo todo o conjunto ser retirado, caso necessário, sem a remoção de seus fixadores. Sua tampa superior removível facilita sua manutenção como a remoção de cracas ou de algas alojadas no compartimento superior da armadilha. O corpo do modelo Abrolhos 3 possui um sensor acoplado a seu corpo que monitora a temperatura da água do mar e a luminosidade do ambiente marinho em comprimentos de onda centrados em 550 nm. A aquisição destes dados permite uma ideia preliminar das condições de turbidez para o período amostrado. Os dados do sensor podem ser obtidos por “*bluetooth*” com celular sem a necessidade de computador portátil na área de trabalho. O sensor é facilmente destacável, podendo-se descarregar os dados e fazer sua manutenção em cada campanha de trabalho.

Figura 7: Detalhes de partes da armadilha de sedimento (Modelo Abrolhos 3) testada em Abrolhos.



Além das armadilhas fixas de sedimento, que permitem troca manualmente, o Anexo 8 instalou uma roseta de coletores programada para troca automática. Trata-se do amostrador *McLane* para 13 garrafas. Considerando-se as sedimentações típicas de Abrolhos apresentadas na literatura corrente, este sistema foi programado para realizar coletas automáticas a cada 15 dias de forma a não sobrecarregar as garrafas amostradoras. A Figura 8 mostra o sistema automático e sua instalação no Parque Nacional dos Abrolhos. Cada frasco deste sistema contém formol e uma solução hipersalina, o que minimiza a perda de material capturado pela armadilha e permitirá estudar a biota associada ao sedimento coletado. Outro dado que será obtido a partir do uso deste sistema será a determinação do fluxo total sedimentar a cada 15 dias, permitindo comparações com as imagens calibradas de MPS.

Figura 8: Sistema automático de coleta de sedimento (McLane) e sua instalação no Parque Nacional dos Abrolhos.



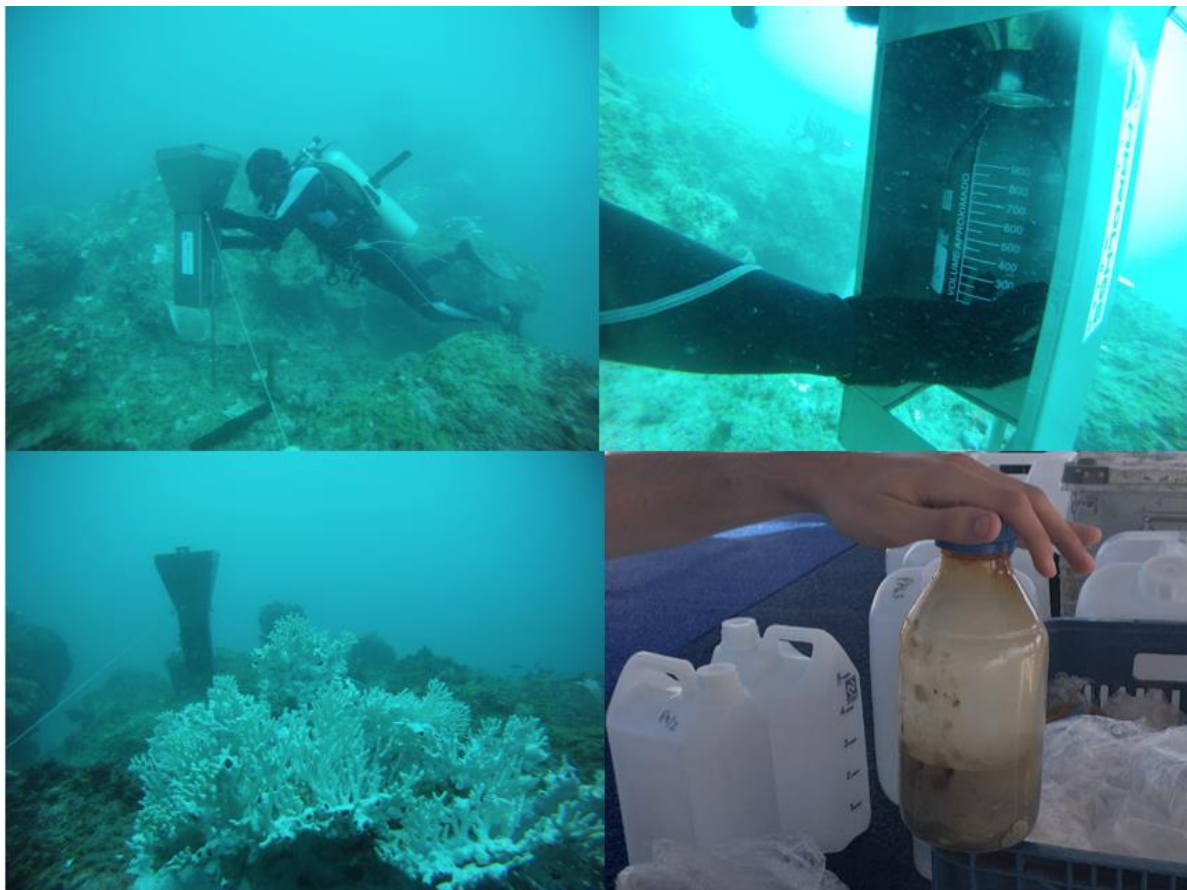
Devido à problemas técnicos, o sistema *McLane* teve que ser removido para manutenção pois observamos grande acúmulo de algas e material terrígeno em torno da engrenagem que move as garrafas no equipamento. Sua manutenção, e pequenas adaptações de sua ancoragem já foram realizadas na Uerj e aguardamos o retorno das atividades para sua reinstalação.

1.4 CAMPANHAS DE COLETA DE AMOSTRAS

As campanhas do ANEXO 8 ocorrem em 9 atividades, as quais foram realizadas no mar e terrestre. As campanhas oceânicas ocorreram com o objetivo de se trocar as garrafas amostradoras de sedimentos nas armadilhas. Esta atividade é realizada embarcada com o apoio de 2 ou 3 mergulhadores, em um período de 2 a 4 dias, dependendo das condições de mar. As atividades subaquáticas também envolvem a manutenção das armadilhas, a limpeza de desincrustação da tampa superior da armadilha e na remoção e limpeza do sensor de luminosidade e temperatura. Os dados relativos a estes parâmetros são adquiridos a bordo da embarcação e os sensores são reiniciados para nova fase de

medidas. A Figura 9 ilustra a atividade de mergulho para manutenção e troca das garrafas amostradoras.

Figura 9: Atividade de mergulho para coleta das garrafas instaladas nas armadilhas de sedimento.



O Quadro 4 apresenta todas as atividades de amostragem de sedimento armadilhados realizadas, assim como a descrição dos pontos de coleta.

Quadro 4: Amostragem de sedimento armadilhado das atividades marinhas e descrição de cada ponto de coleta.

ARMADILHAS DE SEDIMENTO										
Nome da estação	Lat.	Long.	Localidade	Profundidade da Armadilha (metros)	Composição do substrato na base da armadilha	Profundidade na base do recife (metros)	Composição do substrato na base do recife	Atividade	Período de amostragem	Total de dias
AB_01	16° 25' 25.0"	38° 59' 09.4"	Ponto de Controle (cabeços esparsos próximo ao maciço do Recife de Fora, Porto Seguro)	5	recife de coral em forma de pináculo	12	cascalho, areia com muitas lages de alga calcária	ATV 4	01/04/2019 - 16/05/2019	45
								ATV 5	16/05/2019 - 04/07/2019	49
								ATV 6 / ATV7	04/07/2019 - 27/09/2019	85
								ATV 9	27/09/2019 - 16/01/2020	111
AB_02	17°55'00.0"	39°08'37.5"	Sebastião Gomes (arco interno)	2 a 3	recife de coral em forma de maciço com o topo soterrado	10	argila	ATV 4	29/03/2019 - 13/05/2019	45
								ATV 5	13/05/2019 - 30/06/2019	48
								ATV 6	30/06/2019 - 14/08/2019	45
								ATV 7	14/08/2019 - 26/09/2019	43
								ATV 9	26/09/2019 - 17/01/2020	113
AB_03	18°02'09.6"	39°00'06.6"	Popa Verde (arco interno)	6 a 7	recife de coral em forma de mancha submersas	20	argila	ATV 4	29/03/2019 - 13/05/2019	45
								ATV 5	13/05/2019 - 30/06/2019	48
								ATV 6	30/06/2019 - 14/08/2019	45
								ATV 7	14/08/2019 - 26/09/2019	43
								ATV 9	26/09/2019 - 17/01/2020	113
AB_04	17°57'48.4"	38°40' 11.4"	Chapeirão do Pierre (arco	5 a 6		18	argila e cascalho	ATV 4	28/03/2019 - 13/05/2019	46
								ATV 5	13/05/2019 - 01/07/2019	49

ARMADILHAS DE SEDIMENTO										
Nome da estação	Lat.	Long.	Localidade	Profundidade da Armadilha (metros)	Composição do substrato na base da armadilha	Profundidade na base do recife (metros)	Composição do substrato na base do recife	Atividade	Período de amostragem	Total de dias
			externo dos Abrolhos)		recife de coral em forma de Chapeirão			ATV 6	01/07/2019 - 14/08/2019	44
								ATV 7	14/08/2019 - 25/09/2019	42
								ATV 9	25/09/2019 - 17/01/2020	114
AB_05	17°58' 49.7"	38°42' 17.6"	Chapeirão das Sueste (arquipélago de Abrolhos)	8 a 10	recife de coral em forma de pináculo	14	argila, cascalho e algas	ATV 4	28/03/2019 - 14/05/2019	47
								ATV 5	14/05/2019 - 01/07/2019	48
								ATV 6	01/07/2019 - 14/08/2019	44
								ATV 7	14/08/2019 - 25/09/2019	42
								ATV 9	25/09/2019 - 17/01/2020	114
AB_06	17°53'19.3"	38°41'20.8"	Chapeirão das Manchas (arco externo dos Abrolhos)	4 a 5	recife de coral em forma de Chapeirão	20	argila e cascalho	ATV 4	28/03/2019 - 14/05/2019	47
								ATV 5	14/05/2019 - 02/07/2019	49
								ATV 6	02/07/2019 - 14/08/2019	43
								ATV 7	14/08/2019 - 25/09/2019	42
								ATV 9	25/09/2019 - 18/01/2020	115

As campanhas de coleta para amostras sedimentares no setor terrestre ocorreram em 2 domínios: (1) na zona costeira entre o Rio Paraíba do Sul/Rio de Janeiro até o Rio Jaguaribe/Bahia, realizada entre os dias 18/02/2019 e 26/02/2019, sendo amostrados 28 rios selecionados por suas dimensões; (2) e na região continental (ao longo do Rio Doce), apenas nas fozes de rios relacionados e nas margens do Rio Doce, a partir do Distrito de Bento Gonçalves até a área estuarina. Esta amostragem ocorreu entre os dias 26/03/2019 ao dia 29/03/2019, sendo 12 coletas realizadas ao longo do Rio Doce. A Figura 10 ilustra o processo de coleta de sedimento terrestre.

Figura 10: Coleta de sedimento da região terrestre.



Algumas amostras da campanha continental foram priorizadas para serem levadas às análises, escolhidas a partir de argumentos geomorfológicos, litológicos e antrópicos. Foram selecionadas seis amostras expostas na Quadro 5.

Quadro 5: Amostras da Campanha Continental escolhidas para análise.

Amostra	Data de coleta	Localidade	Curso	Tipo de amostra
Rd-01	26/03/2019	Linhares	Baixo	Depósito de leito
Rd-03	27/03/2019	Aimorés	Médio	Depósito de margem
Gv-11*	02/11/2018	Resplendor	Médio	Depósito de margem
Gv-20*	03/11/2018	Ipaba	Médio	Depósito de margem
Rd-06	28/03/2019	São José do Goiabal	Alto	Depósito de leito
Rd-07	28/03/2019	Rio Doce	Alto	Depósito de leito

*amostras comparativas com o estudo do Prof. Valeriano, o qual será explicado posteriormente.

Com base na geomorfologia, o curso do Rio Doce pode ser dividido em três compartimentos. No primeiro, o rio corre sobre uma superfície de aplainamento próximo a 400 m de altitude, seu leito possui um substrato rochoso bem raso e margens curtas com planície de inundação pouco desenvolvida onde predominam processos erosivos. Em seu médio curso, o rio ganha volume, o canal torna-se mais largo e sinuoso com depósitos de barras laterais e raras longitudinais. O curso final, próximo à desembocadura, o Rio Doce adquire um padrão de canal deltaico, próximo ao anastomosado, com largas barras laterais e longitudinais.

O argumento litológico foi considerado com base em diferentes assinaturas isotópicas de áreas fontes de sedimentos, as quais podem ser divididas em quatro tipos principais: fontes arqueanas de onde derivam os rejeitos de mineração, fontes de rochas metassedimentares mesoproterozoicas a neoproterozoicas, fontes de granitos pós-colisionais neoproterozoicos e a Formação Barreiras constituída de sedimentos cenozoicos.

Ao longo do curso do Rio Doce, existem quatro represas que foram responsáveis pela diminuição do volume de sedimentos transportados pelo rio após o desastre de Mariana. São eles, a represa de Risoleta Neves (antiga Candonga) em Rio Doce, represa de Bafuani, e as represas de Resplendor e Aimorés.

A campanha terrestre na região costeira teve como objetivo a amostragem de sedimentos próximo a desembocadura de rios ao longo da costa sudeste e leste do Brasil. Estes rios têm contribuição direta com a região de Abrolhos, logo a sua assinatura geoquímica torna-se importante para a modelagem de áreas fontes na região de Abrolhos. A seleção de amostras (Quadro 6) foi efetuada usando critérios de vazão do rio e proximidade com a região de Abrolhos.

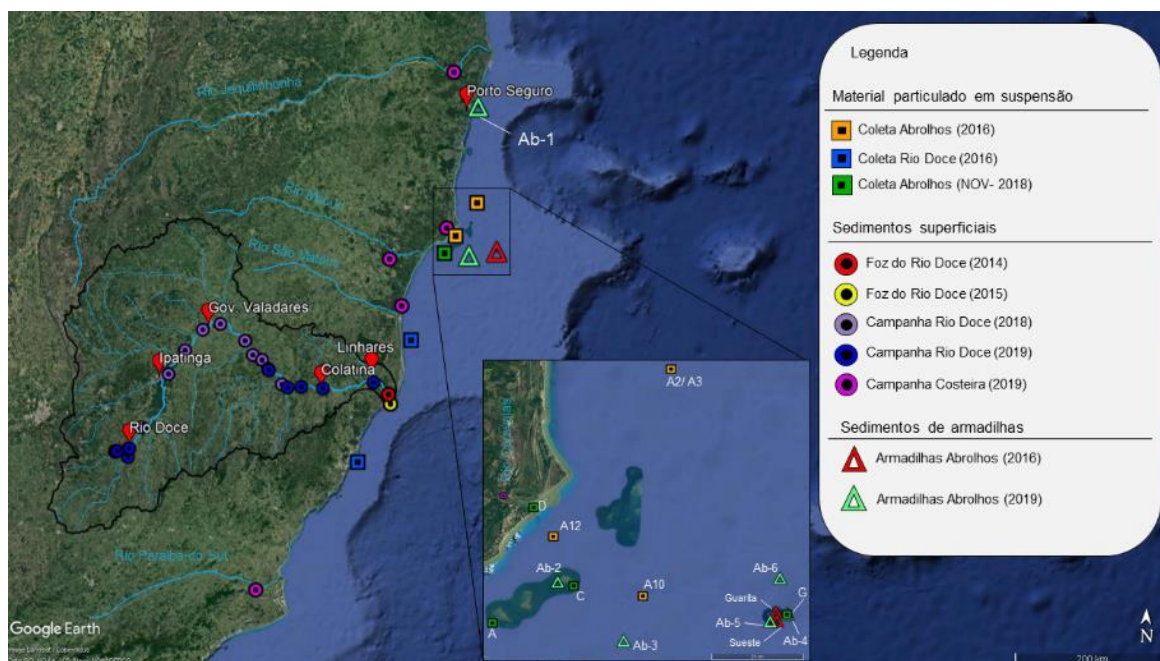
Quadro 6: Amostras da Campanha Costeira escolhidas para análise.

Amostra	Rio	Sub-Bacia	Vazão acumulada (m³/s)*
05	São Mateus	São Mateus	91,7
06	Mucuri	Mucuri	98,6
07	Caravelas	Litoral Sul da Bahia	256,4
08	Alcobaça		
12	Dos Frades		
16	Jequitinhonha	Jequitinhonha	438,6
18	Una	Pardo	77,3
19	Cachoeiras	Contas	150,6
22	Orojo	Recôncavo 1	42,2
29	Paraíba do Sul	Paraíba do Sul	1249,9

*(dados disponibilizados pela ANA (2006) em cadernos de Região Hidrográfica do Atlântico Sudeste e do Atlântico Leste)

A Figura 11 apresenta todos os pontos amostrais onde foram realizadas as atividades do ANEXO 8.

Figura 11: Todos os pontos amostrais de coleta de sedimento realizada pelo ANEXO 8.



As campanhas de coleta para amostras sedimentares no setor terrestre (campanhas 5 e 6) ocorreram em 2 domínios: (1) na zona costeira entre o Rio Paraíba do Sul/Rio de Janeiro até o Rio

Jaguaribe/Bahia) e na região continental (ao longo do Rio Doce), apenas nas fozes de rios relacionados na Figura 11; (2) nas margens do Rio Doce a partir do Distrito de Bento Gonçalves até a área estuarina.

A Campanha 5, foi realizada entre os dias 18/02/2019 ao dia 26/02/2019, sendo amostrados 28 rios selecionados por suas dimensões. A Figura 12 mostra a localização dos rios amostrados durante a Campanha 5.

Figura 12: Vinte e oito (28) pontos de amostragem de sedimentos superficiais realizados para a Campanha 5, entre os dias 18/02/2019 e 26/02/2019.



1.5 CALIBRAÇÃO DE IMAGENS DE SATÉLITE PARA MPS NO PARNA DE ABROLHOS

A penetrabilidade de luz solar na coluna d'água é um parâmetro de relevância para as regiões de recifes de coral. Ela está relacionada com a produtividade primária e a turbidez da água, sendo afetada tanto pela carga de sólidos dissolvidos como pela carga de MPS. Suas variações temporais dependem tanto

de processos naturais associados a ao sistema hidrológico continental e a turbulência oceânica como também devido a ação humana.

O monitoramento da dispersão das plumas de sedimento costeiro, assim como a quantificação e caracterização do MPS, são partes do entendimento da dinâmica costeira. Ambos processos possuem impacto negativo sobre os ecossistemas corais. Portanto, a distribuição e a abundância do MPS são de grande importância na avaliação da condição do ecossistema costeiro. Como a dispersão de plumas de sedimento no mar é um processo que ocorre em ampla escala espacial, torna-se um grande desafio monitorá-la *in situ*. Diante desta dificuldade, as tecnologias de sensoriamento remoto orbital são de grande valor, já que as imagens de satélite cobrem uma grande área da superfície terrestre, o que reduz o trabalho de campo. Assim, as tecnologias de satélite podem ser amplamente utilizadas para quantificar e monitorar parâmetros de qualidade da água em águas costeiras, como é o caso do MPS.

Para estimar as concentrações de MPS através de imagens de satélite, deve-se desenvolver algoritmos empíricos que estabelecem uma relação entre os dados derivados do satélite e as medições de MPS *in situ*. Para o desenvolvimento de tais algoritmos, são necessárias medições *in situ* do MPS durante os dias de passagem dos satélites. Com isso, o uso de sensoriamento remoto no mapeamento da concentração de material em suspensão em estuários foi baseado na refletância medida na porção do infravermelho (600-700 nm). Essa abordagem é razoavelmente robusta em águas costeiras e águas interiores, visto que a contribuição dos materiais suspensos na coluna d'água dominam os espectros de refletância quando comparados, por exemplo, com a absorção pelo fitoplâncton. O MODIS 1 fornece cobertura no espectro infravermelho na banda 620–670 nm com sensibilidade suficiente para estudos de águas oceânicas, dentro de uma resolução espacial de 250 m. A metodologia usada aqui é baseada em Miller e McKee (2004).

1.5.1 Amostragem e filtragem de águas superficiais e medições de profundidade Secchi

Coletas de águas superficiais ocorreram na região do PARNA de Abrolhos e Recifes de Fora em Porto Seguro com o uso de uma garrafa de *Van Dorn*. Este amostrador permite a coleta de amostras em diferentes profundidades da coluna d'água. Ao ser lançado em uma profundidade desejada, suas tampas localizadas nas extremidades laterais, inicialmente abertas, são fechadas por meio de um mensageiro e a amostra de água sobe até a superfície sem contato com as demais camadas. Para as coletas em Abrolhos, foi definido um volume total de água de 20 L por estação de coleta. Galões de plásticos de polipropileno (PP), devidamente limpos com água miliQ, foram previamente lavados com água do local de amostragem em distância segura da embarcação. Após lavagem, as coletas foram

feitas a cerca de 0,4 m de profundidade com a garrafa de *Van Dorn*. Em alguns casos, os galões foram colocados diretamente dentro na coluna d'água, na profundidade desejada.

Para a filtragem, foram empregados filtros de fibra de vidro 47 mm (GF/F) *Whatman*® de diâmetro, com porosidade de 0,4 μm . Ainda na Uerj, os filtros foram armazenados em placas de *petri* e colocados em estufa à 40° para secagem por 24 horas, sendo pesados em seguida e colocados em tubo *falcon* devidamente identificados e lacrados para que se evitar contaminações. Para a filtragem da água do mar, utilizou-se um kit de filtração composto por um *manifold* em aço inox com 3 entradas independentes, uma bomba de vácuo de 10 L/min, um frasco tipo *kitasato* e um copo acrílico de 250 mL fixo por uma garra lateral onde o filtro é fixado. A água coletada em cada ponto amostral foi filtrada, e os filtros contendo material particulado foram rinsados imediatamente após filtragem com 250 mL de água miliQ, afim de dessalinizar os mesmos e assim eliminar a influência do Sr marinho sobre a análise isotópica.

Para a medição de atenuação de luz na coluna d'água ou transparência foi utilizado um Disco de *Secchi* no mesmo ponto amostral. O Disco de *Secchi* é um disco circular nas cores preto e branco, de superfície lisa, tendo um peso em sua parte inferior, construído para estimar a transparência das águas em corpos hídricos. Geralmente o disco tem 20 ou 30 cm de diâmetro, e a medida da transparência se dá quando o mesmo desaparece ao ser imerso na coluna d'água o que corresponde a um certo comprimento da corda fixada ao disco. Em todas os pontos de coleta foram medidos e anotados na planilha o parâmetro pH e a Temperatura da água do mar por meio de um medidor portátil. A Figura 13, Figura 14, Figura 15 e Figura 16 ilustram os procedimentos citados acima.



Figura 13.Procedimento de coleta de água superficial com Garrafa de Van Dorn e observação da profundidade de atenuação de luz utilizando Disco de Secchi, a aferição do pH e temperatura da água.



Figura 14.Aferição do pH e utilização da sonda.



Figura 15. Sistema de filtragem com Manifold.



Figura 16. Filtros após amostragem e sistema de filtragem.

1.5.2 Medições da concentração de Material Particulado em Suspensão (MPS)

As medições da concentração de MPS realizadas a partir das amostras coletadas em campo tiveram o seguinte propósito: (1) descrever a variabilidade espacial das concentrações de MPS na região; e (3) elaborar um algoritmo empírico para correlacionar os dados de MPS e os dados orbitais para os mesmos dias de coleta em condições de céu claro.

1.5.3 Material particulado em suspensão (MPS)

O MPS é composto por partículas orgânicas e inorgânicas tanto de origem marinha quanto terrestre que afetam a comunidade biológica bloqueando a penetração da luz na coluna d'água. A concentração de MPS nas regiões costeiras pode estar relacionada com o aumento ou diminuição da descarga de água dos rios e a quantidade de material particulado que eles carregam. Além disso, pode ser influenciada pelas correntes oceânicas superficiais, dirigidas pelo vento. Dessa forma, o MPS é um importante parâmetro indicador da qualidade da água, e sua concentração pode ter sido afetado pelo rompimento da barragem do fundão. As concentrações de MPS foram estimadas utilizando imagens

mensais do sensor MODIS através do algoritmo proposto e validado por Nechad *et al.*, (2010) e testado em diferentes ambientes com relativo sucesso (Gangloff *et al.*, 2017; Cao *et al.*, 2017). O algoritmo é um modelo multisensor, ou seja, pode ser utilizado em imagens obtidas por diversos sensores. É definido pela seguinte equação:

$$SPM = \left(\frac{A^p \times pw}{1 - \frac{pw}{C^p}} \right) + B^p$$

Onde, pw corresponde a reflectância emergente da coluna d'água ($pw = R_{rs} \times \pi$) em um certo comprimento de onda. A^p , C^p , B^p são coeficientes dependentes do comprimento de onda escolhido para a imagem. Como aconselhado por Nechad *et al.* (2010), para aplicações em dados obtidos por satélite, B^p é igual a zero. Para a banda vermelha do sensor MODIS (667 nm), utilizada nesse trabalho, os valores dos coeficientes são: $A^p = 374.11$ e $C^p = 17.36$. O processamento das imagens foi realizado no software ArcGis (versão 10.5). Foram extraídas a partir das imagens, as concentrações mensais médias para 4 regiões de interesse: A foz do Rio doce, a região até 10km da costa a partir da foz do Rio Peruíbe (Caravelas/Abrolhos), a região localizada entre 10 km e 25 km da costa e uma raio de 10 km a partir do arquipélago dos Abrolhos.

1.5.4 Imagens de satélite

Foram utilizadas imagens mensais do sensor MODIS (satélite Aqua) para o período de 2014 a 2018. As imagens foram obtidas a partir do site do “Ocean Biology Processing Group – OBPG” (<http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/>) e consistem em produtos gerados a nível de processamento 3, com resolução espacial de 4 km. Estas imagens correspondem a reflectância de sensoriamento remoto (R_{rs} , Sr^{-1}) mensal da superfície do mar, contruída a partir da composição de imagens diárias. A R_{rs} é a razão entre a radiância emergente da coluna d'água (L_w , $Wm^{-2} sr^{-1} nm^{-1}$) e a radiância incidente na coluna d'água (E_d , $Wm^{-2} sr^{-1} nm^{-1}$). A radiância emergente da coluna d'água é normalizada pra remover o efeito da orientação solar e da atenuação atmosférica sobre a radiação incidente, resultando na radiância emergente da coluna d'água normalizada (nL_w). A R_{rs} é então obtida dividindo L_w pela irradiância incidente.

1.5.5 MPS e k_d 490

Foram utilizadas as médias mensais de MPS e k_d 490 para avaliar possíveis mudanças de disponibilidade de luz na coluna d'água na região da foz do Rio doce e na região de caravelas/Abrolhos, devido ao rompimento da barragem do fundão. Em conjunto foi analisada a variabilidade mensal da

precipitação, vazão dos rios e velocidade do vento nas regiões do estudo, com o intuito de avaliar possíveis causas naturais das mudanças observadas.

1.5.6 Coeficiente de atenuação difuso (k_d , m^{-1})

A profundidade da zona eufótica está relacionada com a penetração e a disponibilidade de luz na coluna d'água e pode influenciar a dinâmica do fitoplâncton marinho. Uma forma de avaliar a disponibilidade de luz na coluna d'água é utilizando o coeficiente de atenuação difuso (k_d). O k_d é uma importante propriedade óptica da água. Pode ser definido como o decaimento exponencial da irradiância em uma dada profundidade z e num certo comprimento de onda λ . O coeficiente de atenuação difuso da irradiância em 490 nm (k_{d490}) está relacionado com a penetração e disponibilidade de luz, sendo considerado um indicador de turbidez. Dessa forma, utilizamos o K_{d490} para avaliar se o rompimento da barragem alterou a turbidez nas regiões da foz do Rio Doce e de Caravelas/Abrolhos. Neste trabalho, utilizamos o k_{d490} derivado da equação de Lee (2005) a partir de imagens MODIS, disponível em: <https://www.oceancolour.org/portal/>.

1.5.7 Precipitação, velocidade do vento e vazão dos Rios.

Médias mensais da precipitação e da velocidade do vento foram obtidas através de estações automáticas, pertencentes ao Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) (<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas>). Foram escolhidas estações localizadas dentro das bacias hidrográficas ou próximas a Região de Caravelas/Abrolhos e da Foz do Rio Doce. No caso dos dados de precipitação utilizados para compor a série temporal da região de Caravelas/Abrolhos, foi utilizada a média das 3 estações mais próximas da foz, localizadas dentro das bacias hidrográficas dos rios que drenam para a região (Peruípe, Alcobaça e Mucuri). Para a série de dados de precipitação para o Rio Doce, foi utilizada uma única estação dentro da bacia. Ao mesmo tempo, para verificar a representatividade dos dados destas estações, foram compilados também os dados de precipitação produzidos pelo "Global Precipitation Measurement" (GPM), o qual é composto pela combinação de dados derivados por satélite e observações de estações meteorológicas com resolução espacial de 0.1° . Com o mesmo propósito, foram também usados os dados de velocidade do vento, produzidos pelo modelo MERRA 2, para a velocidade do vento nas regiões costeiras (sobre o oceano) das áreas de estudo. Já os dados de vazão foram obtidos no site da Agência Nacional de Águas (ANA) através do sistema HIDROWEB (http://www.snirh.gov.br/hidroweb/publico/mapa_hidroweb.jsf). A média mensal para a vazão na região

de Caravelas/Abrolhos foi calculada a partir da média das vazões dos rios Peruíbe, Alcobaça e Mucuri. Já para a região da foz do Rio doce foram utilizados dados da vazão do Rio Doce. Infelizmente, os dados de vazão encontrados para o Rio Doce correspondem somente ao período de janeiro a dezembro de 2014. O período analisado foi de 2014 a 2018, compreendendo assim o ano anterior ao rompimento da barragem e os anos após o rompimento.

1.6 ANÁLISES DE ISÓTOPOS RADIOGÊNICOS

O Samário (Sm) e o Nd são ETR (Elementos terras raras) leves do grupo dos lantanídeos. Ocorrem como elementos-traço nos minerais formadores de rocha. A concentração de ambos em silicatos cresce na medida que a cristalização do magma evolui. Nas rochas ígneas, a concentração é proporcional com o grau de diferenciação magmática (FAURE, 1986). O elemento Sr está presente como traço (medido em ppm) na maioria das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, entretanto a concentração desse elemento raramente ultrapassa a 1%. O Sr participa na formação do carbonato estroncianita e do sulfato celestita, os quais são encontrados em alterações hidrotermais e rochas sedimentares como nos carbonatos (Geraldes, 2010). O elemento Sr pode formar diversos minerais próprios, dos quais somente a estroncianita (SrCO_3) e a celestita (SrSO_4) tem abundâncias significativas. O Sr apresenta quatro isótopos de ocorrência natural: ^{84}Sr , ^{86}Sr e ^{88}Sr (não radiogênicos) e ^{87}Sr (radiogênico).

Os sistemas isotópicos Sm-Nd e Rb-Sr possuem comportamentos complementares durante os diferentes processos geodinâmicos na crosta terrestre, devido a suas características geoquímicas contrastantes. Sm e Nd, uma vez incorporados à crosta terrestre por processos de fusão do manto, não sofrem fracionamento devido a processos de refusão. Por outro lado, Rubídio e Estrôncio, além de sofrerem fracionamento por processos de fusão do manto, também sofrem fracionamento em processos de refusão crustal. Os pares Sm-Nd e Rb-Sr também tem comportamentos contrastantes em processos superficiais de erosão, transporte e deposição de sedimentos. Por sua semelhança geoquímica e baixíssima solubilidade, Sm e Nd refletem de modo fiel as composições isotópicas das rochas de suas áreas fontes, ao passo que Rb e Sr sofre fracionamento durante estes processos superficiais.

Por conta desta paridade isótopos de Sm, Nd, Rb e de Sr são comumente utilizados como traçadores de proveniência sedimentar. Para o sistema Sm-Nd, é utilizada a razão isotópica $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, sendo ^{143}Nd o isótopo radiogênico formado a partir do decaimento de ^{147}Sm . No sistema Rb-Sr, é utilizada a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, na qual o isótopo ^{87}Sr é formado a partir do decaimento de ^{87}Rb .

As assinaturas geoquímicas se baseiam nas razões dos isótopos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e nas análises de micropartículas insolúveis para os elementos Si, Al, Fe, Ti, Ca, Cl, Zn, Cu, K, Mg e Na. As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ quando descritas num plano cartesiano são usadas como referência para estudos de proveniência sedimentar e para estudos de misturas isotópicas de dois componentes isotopicamente contrastantes. Estas técnicas, combinadamente, constituem-se em uma robusta metodologia para se demonstrar a existência (ou inexistência) de vestígios da pluma de sedimentos do Rio Doce sobre o PARNA. Outras substâncias minerais podem ter sido arrastadas do entorno dos leitos pela corrente formada, além do acréscimo de elementos ou substâncias as mais variadas, incluindo metais pesados, que já contaminavam o leito dos rios (e a água) - boa parte dos esgotos das cidades são despejados sem tratamento, além dos produtos químicos utilizados normalmente na agricultura (fertilizantes NPK). A caracterização química dos rejeitos do beneficiamento do minério na mina vizinha da Samarco (Alegria) mostra apenas traços de Zn, Cu e Pb. O metal predominante é Fe, com cerca de 50%, seguido de Mn (um associado do Ferro nas formações ferríferas) com aproximadamente 20%, presentes na forma de óxidos. A formação geológica das minas de Alegria (Vale) e da Samarco é a mesma, e os rejeitos do beneficiamento são similares.

Para a realização das análises isotópicas é necessário ter cuidados muito especiais nas diversas etapas do processo analítico. Por se tratar de ETR, os procedimentos foram conduzidos em sala limpa classe 100 e os ácidos e água utilizados são todos bidestilados em equipamento de purificação por destilação sub-boiling para obtenção de reagentes de alta pureza. As amostras foram submetidas a secagem em estufa por 3 dias a 60 °C. A seguir o material é quarteado e peneirado em malha de #200 (0,074mm). A fração fina é submetida a digestão ácida a partir da técnica já estabelecida por GIOIA (2010). Após esta etapa iniciou-se os procedimentos para separação de Sr e ETR em colunas com resinas de troca iônica, primárias para separação de Sr e ETR, e secundárias para a separação de Nd.

1.6.1 Base de dados isotópicos

Foram feitas compilações de dados da literatura e análises de sedimentos fluviais (Rio Doce) e litorâneos a fim de compará-los com as assinaturas isotópicas de sedimentos coletados em Abrolhos. Esta caracterização foi feita a partir dos seguintes conjuntos de dados:

Dados da literatura:

- Basaltos que compreendem o assoalho vulcânico da plataforma de Abrolhos (Fodor et al. 1989);

- Sedimentos lamosos avermelhados e ricos em ferro coletados desde a Barragem de Santarém até Barra Longa, ao longo dos rios Gualaxo do Norte e Carmo, afluentes do Rio Doce que primeiramente receberam os rejeitos de mineração provenientes da barragem de Fundão (Valeriano et al. 2019);
- Substrato rochoso da bacia hidrográfica do Rio Doce:
 - a) Complexos granito-gnáissicos arqueano-paleoproterozoicos do cráton do São Francisco (Teixeira et al., 1996), do Bloco Guanhães (Martins et al., 2004) e da suíte Borrachudos (Dussin, 1994);
 - b) Granitos (pré, sin e pós-colisionais) da Faixa Orogênica Araçuaí (Tedeschi et al., 2016; Gonçalves et al., 2016; Novo et al., 2010; Martins et al., 2004; Nalini et al., 2000; Martins et al., 2004; De Campos et al., 2016).

Dados gerados pelo projeto:

- Sedimentos de leito e margem coletados na foz do Rio Doce em 2014 e no final de 2015;
- Sedimentos obtidos a partir de estratificações de um testemunho de sondagem datado do médio Holoceno para Abrolhos (Ab05/1, Almeida 2009);
- MPS coletados em Abrolhos (próximos a Coroa Vermelha) antes de 2015;
- Sedimentos adquiridos a partir de armadilhas coletadas em missões pretéritas, ou seja, no inverno de 2016, para as localidades Guarita, Sueste e Chapeirão do Pierre no arquipélago dos Abrolhos.

1.6.2 Preparo físico das amostras sedimentares

1.6.2.1 Sedimentos coletados por armadilhas

No Laboratório Geológico de Preparação de Amostras (LGPA/FGEL-UERJ), os frascos contendo as amostras de sedimentos são retiradas do recipiente com auxílio de água deionizada. Seguem para o processo de secagem em estufa a 50°C por 1 dia e depois são pesadas. Após pesadas, estas são destorroadas, isto é, pequenas aglutinações causadas por material argiloso e umidade são desagregadas manualmente. As amostras são quarteadas até que alíquotas com cerca de 20g sejam obtidas.

Os sedimentos coletados nas armadilhas de sedimento sedimentares são preparados utilizando sua fração total, isto é, sem separação granulométrica. Por já se encontrarem em uma granulometria muito

fina, estes são cominuídos com um cadinho de ágata até obterem uma textura de talco, sem aglutinações aparentes. As amostras então são novamente quarteadas gerando alíquotas para as análises de geoquímica isotópica (DRX e MEV-EDS, que serão explicadas posteriormente).

1.6.2.2 Sedimentos fluviais

Para os sedimentos fluviais, a preparação para geoquímica é realizada em duas frações granulométricas: a) a fração total, sem fracionamento granulométrico; b) a fração mais fina que 74 μm . A fração de mais fina que 74 μm apresenta interesse geológico e ambiental por se tratar da granulometria usualmente utilizada em barragens de terra e também por apresentar um transporte tipicamente por suspensão em ambiente fluvial e marinho.

A preparação da fração total é realizada utilizando um moinho de bolas do tipo SPEX (Figura 17), composto por um cadinho e bolas de carbetto de tungstênio (Figura 18), visando uma pulverização da amostra até uma granulometria abaixo de aproximadamente 60 μm . A pulverização do material deve ser bem trabalhada para que a digestão química da amostra para análises geoquímicas seja a mais efetiva possível. A rotina de preparação da amostra se dá com cerca de 5 g de amostra colocados no cadinho para vibração por cerca de 7 min. Assim, o material pulverizado é descartado. Essa etapa é importante, pois evita contaminação cruzada entre diferentes amostras.



Figura 17. Moinho SPEX com cadinho acoplado. O motor movimenta o braço do moinho produzindo vibração do cadinho.



Figura 18. Cadinho e bolas de carbeto de tungstênio utilizados na pulverização do material particulado.

- Adicionam-se cerca de 15 g ao cadinho que vibra por 10-15 min. O resultado dessa etapa deve ser um pó de coloração homogênea e uma textura semelhante a talco.
- Caso a textura não esteja no ponto correto, é feita uma nova cominuição utilizando um almofariz de porcelana (Figura 19).

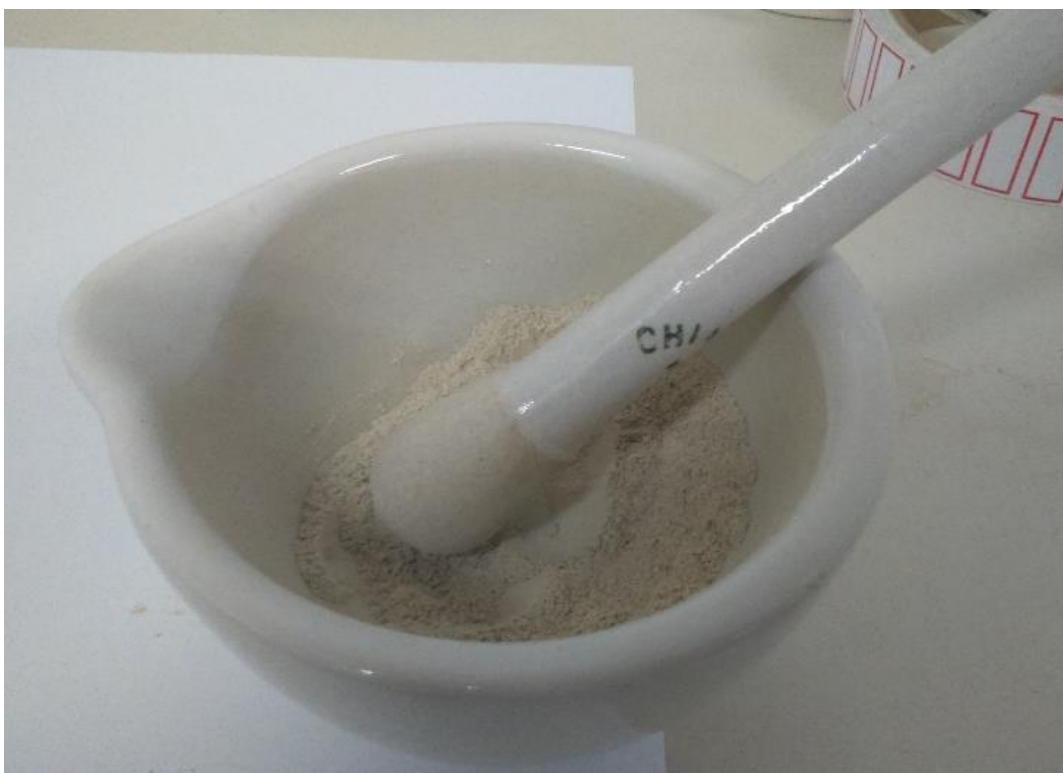


Figura 19. Almofariz de porcelana e pistilo utilizados na cominação do material.

A fração mais fina que 74 μm é separada a partir de peneiramento em via úmida. Para evitar qualquer tipo de contaminação, o peneiramento é feito com uma tela de nylon descartável utilizando-se água deionizada. O material mais fino do que a abertura da peneira é levado à estufa a 50°C para secagem por 1 dia. O material seco é posteriormente pesado e quarteado produzindo alíquotas idênticas para as análises de geoquímica isotópica e mineralógica por DRX.

1.6.3 Procedimentos Químicos

Todo o processo químico analítico foi realizado em ambiente “*clean room*”, com uso de filtragem absoluta do ar (classe 100) à pressão positiva. Os ácidos utilizados foram bidestilados em regime de sub-ebulição em frascos de teflon. A água, previamente tri-filtrada, foi deionizada em um purificador NanoPure e em seguida purificada com uso do equipamento Milli-Q (18 Ω).

1.6.3.1 Eliminação de Carbonatos

Foram pesados cerca de 600mg de amostra em balança analítica, em seguida, foram adicionados 10mL de solução de Ácido Clorídrico HCl 2,5mol/L. Esta adição é realizada em etapas de 1 em 1 mL, pois a reação libera uma grande quantidade de Dióxido de Carbono (CO_2), evitando perda de amostra. Após, reagir por 12 horas, em temperatura ambiente.

Todo o conteúdo foi transferido para um tubo de polipropileno e em seguida, centrifugado. O sobrenadante foi descartado e a amostra sólida (resíduo) lavado e centrifugado por três vezes com água Milli-Q, garantindo que todo o Estrôncio (Sr) solúvel no ácido foi eliminado da amostra. O resíduo foi transferido para o recipiente Savillex® de origem e evaporado até secar para seguir com procedimento de eliminação de matéria orgânica.

1.6.3.2 Eliminação de matéria orgânica

Foram adicionados à amostra seca 5mL de ácido nítrico HNO_3 7mol/L, deixando reagir durante a noite em chapa quente a 90°C. Após, a amostra foi esfriada e evaporada até secar. Em seguida, foram adicionados 5mL de Peróxido de Hidrogênio H_2O_2 30%. Esta adição é realizada em etapas de 0,5 em 0,5mL, pois a reação libera uma grande quantidade de gases, evitando perda de amostra, deixando reagir durante a noite em temperatura ambiente. Posteriormente foi evaporada em temperatura branda (50°C), para que não haja decomposição do H_2O_2 . Para a verificação da reação completa foi adicionado 1mL de H_2O_2 30% (observação ou não de desprendimento gasoso). Caso não se observe modificação, evaporar e seguir para procedimento de abertura de amostra. Se observar formação gasosa, adicionar mais H_2O_2 30% até cessar a reação.

1.6.3.3 Digestão da amostra e separação química

Após a eliminação da matéria orgânica foram adicionados 3mL de Ácido Fluorídrico HF conc. 48% + 0,5mL de HNO_3 7mol/L. Em seguida, a amostra foi posta sobre chapa quente (90°C) por 30 minutos, para eliminação dos gases. Os frascos Savillex® foram retirados e fechados e deixados em chapa quente (120 – 130°C) por três dias. Após, foram evaporados até secar, em seguida, foi adicionado 1mL de HNO_3 7mol/L e evaporado, garantindo que todo HF foi eliminado. Foram adicionados 3mL de HCl 6mol/L, colocados em chapa quente (120 – 130°C) por dois dias. Posteriormente, as amostras foram evaporadas e condicionadas com 2mL de HCl 2,5mol/L. Da solução acima preparada, 1mL foi adicionado na coluna primária, com o objetivo de separar o Sr. O Sr foi eluído e coletado com HCl

2,5mol/L. Após coletado, foi evaporado e seguiu para deposição de amostras em filamentos e análise espectrométrica. A parte restante da solução foi diluída com adição de mais 2mL de HCl 2,5mol/L, resultando em um volume de solução de 3mL. Em seguida, foi tomado 1mL e adicionado na coluna primária, com o objetivo de separar os Elementos Terras Raras (ETR). Esta diluição garante que 100mg de amostra passe pela coluna secundária e a resina não sature. Em seguida, os ETR foram evaporados e dissolvidos em 0,2mL de HCl 0,18mol/L, adicionados na coluna secundária para separação do Nd e Sm dos demais ETR. O Nd foi eluído e coletado com HCl 0,18mol/L e o Sm eluído e coletado com HCl 0,5mol/L (Figura 20).

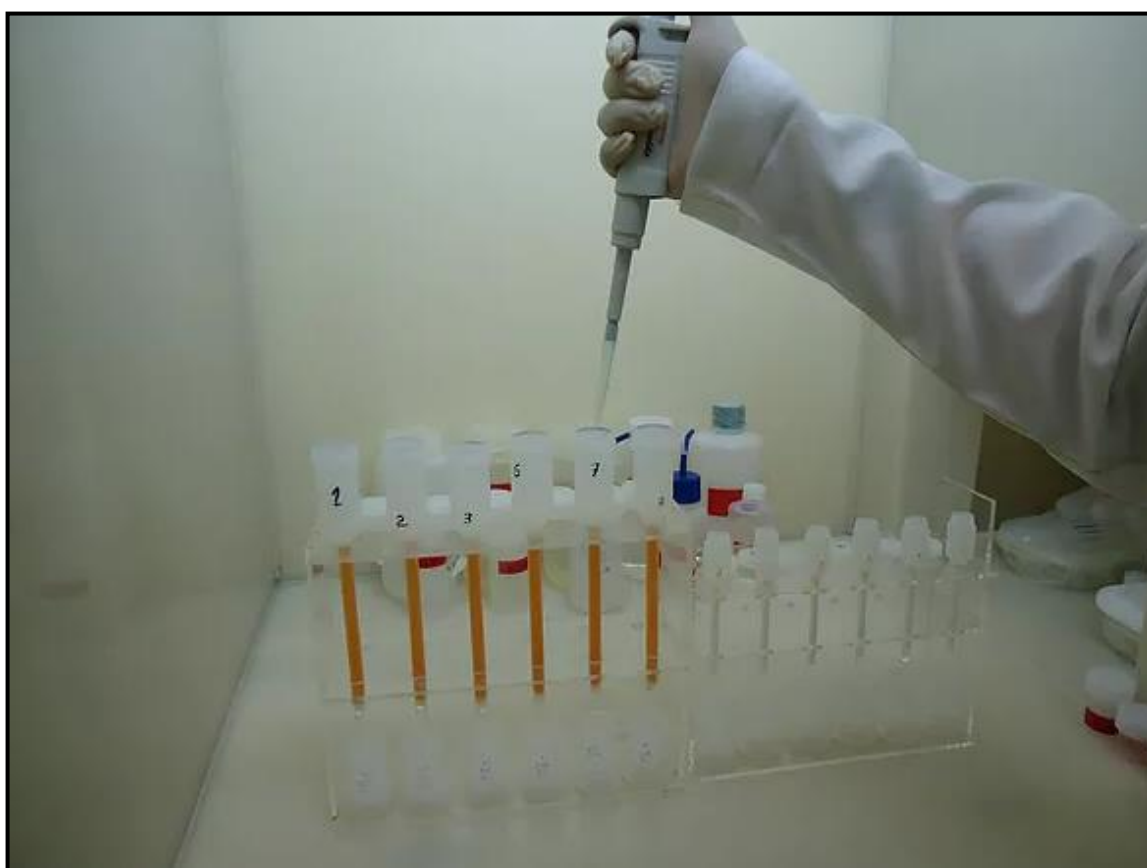


Figura 20. Separação dos elementos químicos.

Após a coleta, foram evaporados e seguiram para deposição de amostras em filamentos e análise espectrométrica.

1.6.4 ANÁLISES ESPECTROMÉTRICAS

1.6.4.1 Deposição de amostras em filamento

A deposição das amostras foi realizada em filamentos de Rênio (Re), em arranjo duplo, juntamente com 3 μL do ativador iônico $\text{H}_3\text{PO}_41\text{N}$ utilizando um amperímetro para secagem total da amostra até a corrente 2,5 A (Figura 21). Esse procedimento foi realizado em filamentos previamente degasificados em ambiente *clean room* dentro de capela de fluxo laminar.



Figura 21. Deposição de amostras em filamentos.

1.6.4.2 Medição das razões isotópicas

As análises espectrométricas são realizadas em um espectrômetro de massa portermo-ionização (TIMS) multicoletor, modelo TRITON da Thermo Scientific (Figura 22). Os filamentos com amostras foram inseridos em um carrossel na fonte de ionização no espectrômetro e analisados para obtenção

das razões isotópicas. As análises de Nd, Sm e Sr foram realizadas em modo estático com até 8 coletores Faraday com erro padrão absoluto de 2σ .



Figura 22. Espectrômetro de massa portermo-ionização (TIMS) multicoletor, modelo TRITON da Thermo Scientific.

1.6.4.3 Análise das razões isotópicas de Sr

Para a análise do Sr, a corrente no filamento de ionização foi de 3200 mA e o filamento de evaporação, variando de acordo com a amostra, entre 1800-2200 mA obtendo-se 100 ciclos de medidas por análise. A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtida é corrigida para o fracionamento isotópico utilizando a razão $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8,3752$ e, para uma possível interferência isobárica causada pelo ^{87}Rb , corrige-se utilizando a razão $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb} = 0,3860$.

1.6.4.4 Análise das razões isotópicas de Sm e Nd

As análises de Nd e Sm foram realizadas com o valor da corrente do filamento de ionização fixo em 4500 mA e o filamento de evaporação, variando de acordo com a amostra, entre 1800-2200 mA, obtendo-se 160 ciclos de medidas por análise de Nd e 80 ciclos por análise de Sm. As razões isotópicas obtidas pelo método Nd são: $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ foram normalizadas (exceto $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) para correção do fracionamento isotópico utilizando a razão $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$. As razões isotópicas obtidas pelo método Sm são: $^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ (não normalizada) e $^{149}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ normalizada para correção do fracionamento isotópico utilizando a razão $^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm} = 0,5608$. Os valores do branco das análises de Nd e Sm são respectivamente abaixo de 200 pg e de 70 pg.

1.7 ANÁLISE MINERALÓGICA (MICROANÁLISE POR DRX E MEV+EDS)

1.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise morfológica e elementar das micropartículas para sedimentos finos, foi empregado a análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) instalado e operacional na Uerj. A imagem obtida pelo MEV é gerada por elétrons secundários gerados como resultado da interação de um feixe de elétrons incidentes com a superfície de uma micropartícula selecionada em seu campo de visão. A composição elementar das partículas foi obtida a partir da análise do espectro gerado pela detecção dos raios-X produzidos pela interação do feixe de elétrons incidentes sobre a superfície da partícula. Cada elemento produz raios-X em faixas de energia específicas, de tal maneira que a análise elementar se torna possível para a identificação de elementos com número atômico superior a 10 ($Z > 10$). Esta técnica permite que a análise elementar seja feita de forma pontual ou por uma área determinada, de acordo com a abertura utilizada para incidência do feixe de elétrons sobre a amostra. Neste método, alvos foram confeccionados com diâmetros de aproximadamente 1 cm contendo material particulado. Tais alvos foram previamente investigados ao MEV para se selecionar partículas com morfologias predominantes, sobre as quais foram realizadas as microanálises elementares. Para tal, nesta abordagem preliminar onde se determinou as abundâncias relativas de C, O, Si, Al, Fe, Ti, Ca, Cl, Zn, K, Ni, Nb, Mg e Na. Nesta técnica, se obtêm dados de abundâncias relativas para micro-partículas escolhidas nas amostras e o objetivo é a investigação de mais detalhe dos grãos presentes nos sedimentos, de acordo com sua morfologia, e análise química qualitativa mais pontual, afim de individualizar as fases mineralógicas.

As análises em microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no sedimento quarteado e recoberto com película de carbono. Estas análises têm por objetivo a investigação de mais detalhe dos grãos presentes nos sedimentos de acordo com sua morfologia e análise química qualitativa mais pontual afim de individualizar as fases mineralógicas. O modelo de MEV utilizado foi *Jeol- JSM- 6510LV* acoplado a um EDS (traduzido para Espectrômetro de Dispersão de Energia), utilizando as seguintes especificações: potencial de aceleração= 20kV; número mínimo de contagens= 1500; *Spot Size*= 60µm.

1.7.2 Difração de Raios-X (DRX)

A identificação dos minerais por via de difratometria de raios X (DRX) é utilizada para casos em que a granulometria do material é muito fina e não é possível fazer o diagnóstico a partir de métodos de microscopia óptica comuns. O método se baseia na utilização de ondas na frequência de raio X e sua interação com os retículos cristalinos de diferentes minerais. Estes retículos são caracterizados por uma gama de distâncias interplanares específicas que são medidas através dos ângulos de reflexão das ondas incidentes através da Lei de Bragg. A Lei de Bragg é definida como:

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

onde λ é o comprimento de onda utilizado, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de reflexão. Por definição, o método da difração é apenas aplicável para materiais cristalinos e é um excelente diagnóstico para diferentes fases de argilominerais presentes nos sedimentos.

A preparação e análise de DRX foi realizada no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), com o objetivo de quantificar pelo método de Rietveld as fases mineralógicas presentes nas amostras coletadas nas armadilhas sedimentares. Para tanto, cerca de 3 a 4 gramas de material, previamente quarteado, foi pulverizado até a granulometria de 10 micrômetros utilizando um moinho vibratório micronizador *McCrone*(Figura 23). O material microzinado é posteriormente lavado com água deionizada e colocado para secagem em estufa a 60°C por cerca de 1 dia. Depois de seca, a amostra foi homogeneizada em gral de ágata e, então, montada em suporte de aço sob uma superfície plana.



Figura 23. Moinho vibratório micronizador modelo McCrone.

Foto de Carla Neto (em Aguiar Neto, 2018).

As análises de difração de raio X foram feitas pelo método do pó em um equipamento da Bruker-D4 Endeavor (radiação $\text{CuK}\alpha$ 40 kV) (Figura 24). Os parâmetros de análise utilizados foram variação do ângulo do goniômetro entre 4° e 105° , com passo de $0,010^\circ$ e 0,50 segundos para cada passo de contagem. Condições do gerador em 40Kw e 25mA. O detector utilizado é de modelo *Lynx EYE-XE* com filtro $\text{K}\beta$ de níquel. As interpretações foram feitas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD, 2006) a partir do software *Brucker DiffracPlus*.

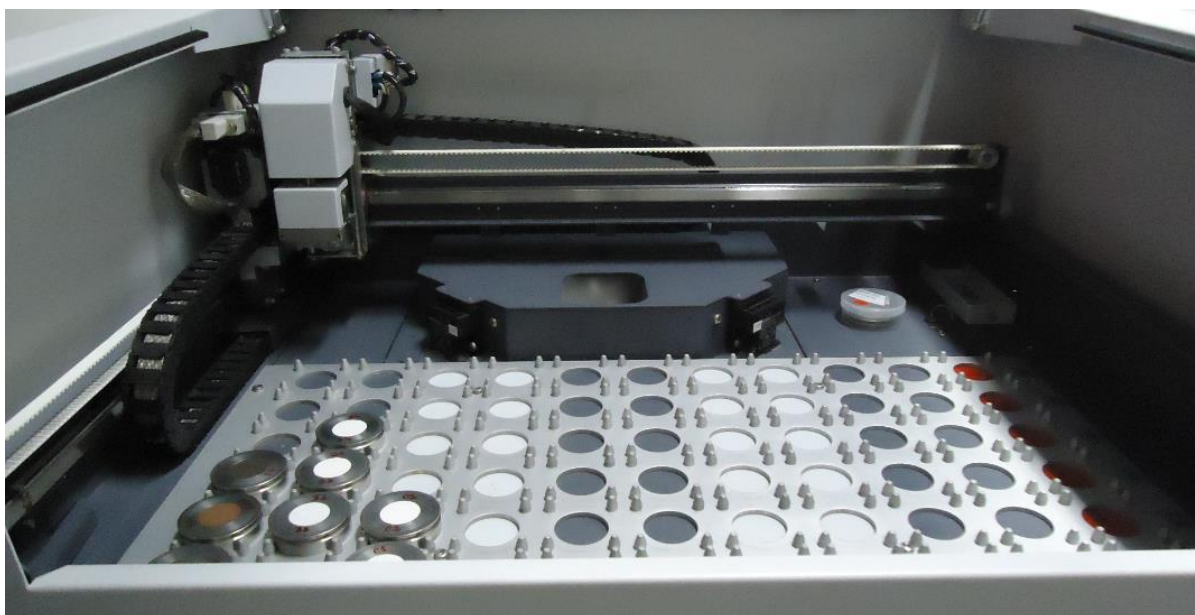


Figura 24. Difratorômetro de raios X modelo Brucker-D4 Endeavor. Foto de Carla Neto (em Aguiar Neto, 2018).

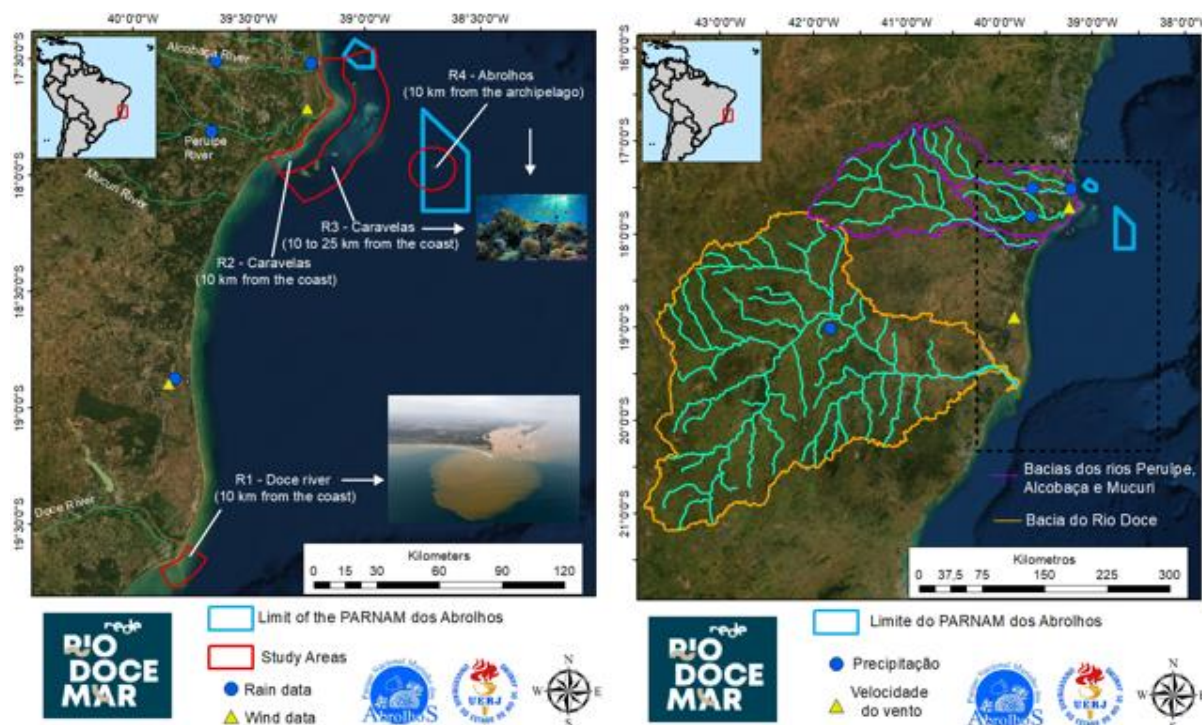
1.8 RESUMO METODOLÓGICO

As análises de acompanhamento realizadas durante as campanhas foram realizadas para os parâmetros: temperatura da superfície do mar (TSM), pH, profundidade secchi, condutividade e MPS. Para o sensoriamento remoto, além das medidas de reflectância da superfície da água do mar através de um espectroradiômetro portátil, foram utilizadas imagens mensais do sensor MODIS (satélite Aqua) para o período de 2014 a 2018. As imagens foram obtidas a partir do site do “*Ocean Biology Processing Group*– OBPG” (<http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/>) e consistem em produtos gerados a nível de processamento 3, com resolução espacial de 4 km. Estas imagens correspondem a reflectância de sensoriamento remoto (R_{rs} , Sr^{-1}) mensal da superfície do mar, contruída a partir da composição de imagens diárias. A R_{rs} é a razão entre a radiância emergente da coluna d’água (L_w , $Wm^{-2} sr^{-1} nm^{-1}$) e a radiância incidente na coluna d’água (E_d , $Wm^{-2} sr^{-1} nm^{-1}$). A radiância emergente da coluna d’água é normalizada pra remover o efeito da orientação solar e da atenuação atmosférica sobre a radiação incidente, resultando na radiância emergente da coluna d’água normalizada (nL_w). A R_{rs} é então obtida dividindo L_w pela irradiância incidente.

De forma complementar, foram utilizadas as médias mensais de MPS e kd_{490} para avaliar possíveis mudanças de disponibilidade de luz na coluna d’água na região da foz do Rio Doce e na região de Caravelas/Abrolhos, devido ao rompimento da barragem do Fundão. Em conjunto foi analisada a variabilidade mensal da precipitação, vazão dos rios e velocidade do vento nas regiões do estudo, com

o intuito de avaliar possíveis causas naturais das mudanças observadas. A profundidade da zona eufótica está relacionada com a penetração e a disponibilidade de luz na coluna d'água e pode influenciar a dinâmica do fitoplâncton marinho. Uma forma de avaliar a disponibilidade de luz na coluna d'água é utilizando o coeficiente de atenuação difuso (k_d). Este parâmetro é definido como o decaimento exponencial da irradiância em uma dada profundidade z e num certo comprimento de onda λ . O coeficiente de atenuação difuso da irradiância em 490 nm (k_{d490}) está relacionado com a penetração e disponibilidade de luz, sendo considerado um indicador de turbidez. Dessa forma, utilizamos o K_{d490} para avaliar se o rompimento da barragem alterou a turbidez nas regiões da foz do Rio Doce e de Caravelas/Abrolhos. Neste trabalho, utilizamos o k_{d490} derivado da equação de Lee (2005) a partir de imagens MODIS, disponível em: <https://www.oceancolour.org/portal/>. Assim como para o parâmetro MPS, foram extraídas a partir das imagens, as concentrações mensais médias para as 4 regiões de interesse para Abrolhos (Figura 25).

Figura 25: Definição das áreas utilizadas para os cálculos das médias mensais da concentração do MPS e do k_{d490} e a localização das bacias hidrográficas analisadas.



Médias mensais da precipitação e da velocidade do vento foram obtidas através de estações automáticas, pertencentes ao Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) (<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas>). Foram escolhidas

estações localizadas dentro das bacias hidrográficas ou próximas a Região de Caravelas/Abrolhos e da Foz do Rio Doce. No caso dos dados de precipitação utilizados para compor a série temporal da região de Caravelas/Abrolhos, foi utilizada a média das 3 estações mais próximas da foz, localizadas dentro das bacias hidrográficas dos rios que drenam para a região (Peruíbe, Alcobaça e Mucuri) (Figura 25). Para a série de dados de precipitação para o Rio Doce, foi utilizada uma única estação dentro da bacia. Ao mesmo tempo, para verificar a representatividade dos dados destas estações, foram compilados também os dados de precipitação produzidos pelo “*Global Precipitation Measurement*” (GPM), o qual é composto pela combinação de dados derivados por satélite com resolução espacial de 0.1° e observações de estações meteorológicas. Com o mesmo propósito, foram também usados os dados de velocidade do vento, produzidos pelo modelo MERRA 2, para a velocidade do vento nas regiões costeiras (sobre o oceano) das áreas de estudo. Já os dados de vazão foram obtidos no site da Agência Nacional de Águas (ANA) através do sistema HIDROWEB (http://www.snirh.gov.br/hidroweb/publico/mapa_hidroweb.jsf). A média mensal para a vazão na região de Caravelas/Abrolhos foi calculada a partir da média das vazões dos rios Peruíbe, Alcobaça e Mucuri (Figura 25). Já para a região da foz do Rio Doce foram utilizados dados da vazão do Rio Doce. Infelizmente, os dados de vazão encontrados para o Rio Doce correspondem somente ao período de janeiro a dezembro de 2014. O período analisado foi de 2014 a 2018, compreendendo assim o ano anterior ao rompimento da barragem e os anos após o rompimento.

As assinaturas geoquímicas dos sedimentos armadilhados em Abrolhos baseiam-se nas razões dos isótopos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e no estudo mineralógico. As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ quando descritas num plano cartesiano são usadas como referência para estudos de proveniência sedimentar e para estudos de misturas isotópicas de dois componentes isotopicamente contrastantes. Estas técnicas, combinadamente, constituem-se em uma robusta metodologia para se demonstrar a existência (ou inexistência) de vestígios da pluma de sedimentos do Rio Doce sobre o PARNA. O sedimento *in natura* coletado em Abrolhos é submetido a remoção de sal marinho, matéria orgânica, sílica biogênica e carbonados para finalmente o resíduo terrígeno ser avaliado para os isótopos. Estes dados são confrontados com um banco de dados de referência regional e sobre os quais se aplica um modelo de mistura sedimentológica a fim de inferir a proveniência mineral. A Figura 26 e Figura 27 ilustram tal processo.

Figura 26: Evolução da partícula mineral na coluna d'água entre a foz do Rio Doce e Abrolhos e os potenciais fatores de aglutinação sobre a partícula de mineral.



Figura 27: Processamento inicial dos sedimentos coletados em Abrolhos para isótopos radiogênicos.

