

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

Material Suplementar Ambiente Dulcícola – Tema Mineralogia

RT - 43/ JUN 23

RA2022 PMBA/Fest

Vitória,

Junho de 2023

SUMÁRIO

1	HISTÓRICO DE MALHA E FREQUÊNCIA AMOSTRAL	3
2	METODOLOGIA	3
2.1	COLETA	3
2.2	ANÁLISE.....	4
2.2.1	Difratometria de raios X (DRX)	4
2.2.2	Suscetibilidade magnética.....	4
2.2.3	Extrações seletivas de oxihidróxidos de Fe	4
2.3	HISTÓRICO DE ALTERAÇÕES E ADAPTAÇÕES DE METODOLOGIAS.....	5
3	RESULTADOS DOS INDICADORES	5
3.1	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA (SEDIMENTOS).....	6
3.2	SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA (SEDIMENTOS).....	11
3.3	FASE DE OXIHDRÓXIDOS DE FE (SEDIMENTOS)	12
3.4	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA (MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO – MPS)	13
4	ITENS PREVISTOS E NÃO REALIZADOS: JUSTIFICATIVAS	14
5	REFERÊNCIAS	14

1 HISTÓRICO DE MALHA E FREQUÊNCIA AMOSTRAL

O histórico de malha e frequência amostrais do Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática da Área Ambiental I (PMBA/Fest) abrange informações de suma importância para o balizamento do presente programa, uma vez que passou por modificações ao longo do tempo, visando melhor atender aos objetivos do PMBA/Fest. Estas alterações foram aprovadas pela Câmara Técnica da Biodiversidade (CTBio) por meio de: (1) ofício SEI nº 1/2020-CTBio/DIBIO/ICMBio, de outubro de 2019 (para o período de transição) e (2) Proposta Técnica de continuação do monitoramento, apresentada no primeiro semestre de 2022 visando o “Novo Ciclo do PMBA/Fest”.

As modificações implementadas se encontram nos seguintes Materiais Suplementares: 1) **MS - Malha e frequência amostrais**, onde as diferentes malhas e frequências amostrais são apresentadas nas abas “Ano 1”, “Transição”, “Novo Ciclo” e “Histórico Frequências” e 2) **MS – Mapas das malhas amostrais**, com a espacialização referente às malhas amostrais dos Ambientes. Como forma de esclarecer os períodos contemplados em cada uma delas, “Ano 1” se refere às estações amostrais coletadas entre setembro de 2018 e setembro de 2019, “Transição” às estações entre outubro de 2019 e julho de 2022 e “Novo Ciclo” referente às estações amostrais coletadas a partir de agosto de 2022.

2 METODOLOGIA

A metodologia apresentada contempla o escopo em vigência no momento de entrega deste relatório, ou seja, as amostragens e análises previstas para o Novo Ciclo do Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática – PMBA submetidas à Fundação Renova através do FORMULÁRIO DE APRESENTAÇÃO DE PLANO DE TRABALHO em 31 de agosto de 2022. Após a descrição da metodologia implementada, será apresentado um breve descritivo sobre as modificações metodológicas (parâmetros, análise de parâmetros ou grupo de parâmetros, dentre outros) que ocorreram ao longo da evolução do PMBA/Fest a fim de determinar os indicadores.

2.1 COLETA

As coletas de água (materiais particulados em suspensão – MPS) e sedimentos para análises mineralógicas no Laboratório de Gênese e Mineralogia de Solos – LAGEM da UFES foram realizadas pelo Tema Limnologia conforme descrito abaixo.

Nas estações amostrais fluviais, a amostragem foi feita no meio da calha do rio. Para coleta de água subsuperficial foi utilizada garrafa de Niskin (2,8 L) com montagem horizontal, e para coleta de sedimento de fundo foi utilizada draga de van Veen.

Nas estações lacustres do tipo lagos ($Z_{méd} > 3,0$ m) foi feita coleta de água com garrafa de Niskin (2,8 L) com montagem vertical nas profundidades de subsuperfície, 1 % de luz (i.e., radiação fotossintética ativa) e 1,0 m próximo ao fundo. Nas lagoas e na laguna ($Z_{méd} < 3,0$ m), a coleta de água foi feita no meio da coluna d’água. Nos reservatórios a amostragem foi feita conforme os lagos.

Amostras de água para difratometria de raios X foram coletadas em frascos de polipropileno (1 L) previamente descontaminados para posterior filtração de partículas em membranas de acetato/éster de celulose 47 mm e 0,45 µm.

Em todas as estações amostrais, as coletas de sedimento de fundo foram feitas com amostrador do tipo Ekman. As amostras de sedimentos para difratometria de raios X, suscetibilidade magnética e extrações seletivas de oxihidróxidos de Fe foram acondicionadas em sacos plásticos do tipo zip bag previamente descontaminados.

2.2 ANÁLISE

2.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

As amostras de sedimentos e materiais particulados em suspensão (MPS) foram analisadas por difração de raios X em aparelho RIGAKU MINIFLEX 600 com radiação CuKα e operado a 40 kV e 15 mA. Os padrões de difração foram gerados em modo contínuo a uma velocidade de $1,2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, passo de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ e varredura de 4 a $70^\circ 2\theta$. As amostras foram montadas em lâminas escavadas (não orientadas) após trituração em almofariz de ágata para redução do tamanho de partículas ($< 10 \mu\text{m}$) seguindo as recomendações de Bish & Reynolds Junior (1989) para análises quantitativas de fases minerais.

A composição mineralógica foi identificada nos padrões de DRX a partir do reconhecimento da posição e intensidade relativa dos picos de difração dos planos atômicos dos minerais. Para isso, o software MATCH! (versão 3.10) e fichas CPDS (Putz & Brandenburg, 2015; Mincryst, 2022) foram utilizadas. A análise semiquantitativa dos minerais foi realizada pelo método da relação de intensidade de referência-RIR (I/I_c) (Visser & Wolff, 1964), usando o software MATCH! (versão 3.10) (Putz & Brandenburg, 2015). A avaliação da qualidade final do processo de quantificação (ajuste do refinamento) foi baseada no índice de Bragg (R_p) (Young, 1995).

2.2.2 Suscetibilidade magnética

Um sistema Bartington MS3 (Bartington Instruments LTD, Oxford, England), acoplado a um sensor MS2B, operado em baixa (κ_{lf}) (0,47 kHz) e alta (κ_{hf}) (4,70 kHz) frequências, foi usado para determinação da suscetibilidade magnética volumétrica (κ , adimensional). Alíquotas de 10 cm^3 de amostras de sedimento, previamente trituradas e passadas em peneira de 0,25 mm (60 mesh), foram obtidas para as medições (Camêlo et al., 2018). A suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{lf}) foi calculada, a partir da suscetibilidade magnética volumétrica, pela equação $\chi_{lf} = (10 \times \kappa_{lf}) / m$, em que m é a massa da amostra, e a suscetibilidade magnética dependente da frequência (χ_{fd} , %), pela equação $\chi_{fd} = 100 \times [(\chi_{lf} - \chi_{hf}) / \chi_{lf}]$ (Dearing, 1999).

2.2.3 Extrações seletivas de oxihidróxidos de Fe

Nos sedimentos foram realizadas três extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) a 60°C , para remoção das formas cristalinas (hematita, goethita e maghemita) e pobremente

cristalinas (ferridrita e lepidocrocita) de oxihidróxidos de Fe (Mehra & Jackson, 1960), e uma única extração com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de oxalato ácido de amônio (OAA) a pH 3,0, para remoção apenas das formas pobremente cristalinas (ferridrita e lepidocrocita) (McKeague & Day, 1966). Os teores de Fe e Mn extraídos por DCB (Fe_d e Mn_d) e extraídos por OAA (Fe_o e Mn_o) foram determinados por espectroscopia de absorção atômica. O índice de cristalinidade dos oxihidróxidos de Fe foi obtido a partir da relação Fe_o/Fe_d (Cornell & Schwertmann, 2003; Camêlo et al., 2017).

2.3 HISTÓRICO DE ALTERAÇÕES E ADAPTAÇÕES DE METODOLOGIAS

Ao longo da evolução do PMBA/Fest, o Tema Mineralogia, antes componente do Tema Limnologia, percebeu a necessidade de ampliar o conjunto de análises mineralógicas. Isso para aumentar o detalhamento das informações dos constituintes mineralógicos dos sedimentos, especialmente dos oxihidróxidos de Fe, principal grupo mineralógico traçador dos rejeitos de mineração da Fe da barragem de Fundão em ecossistemas impactados na bacia do Rio Doce (Queiroz et al., 2022), e ambiente marinho adjacente (Orlando et al., 2020). Assim, no novo ciclo do PMBA/Fest, além da composição mineralógica obtida por difração de raios X, acrescentamos os seguintes indicadores: Fe_d , Fe_o , Fe_o/Fe_d , Mn_d , Mn_o e a suscetibilidade magnética, todos obtidos em sedimentos.

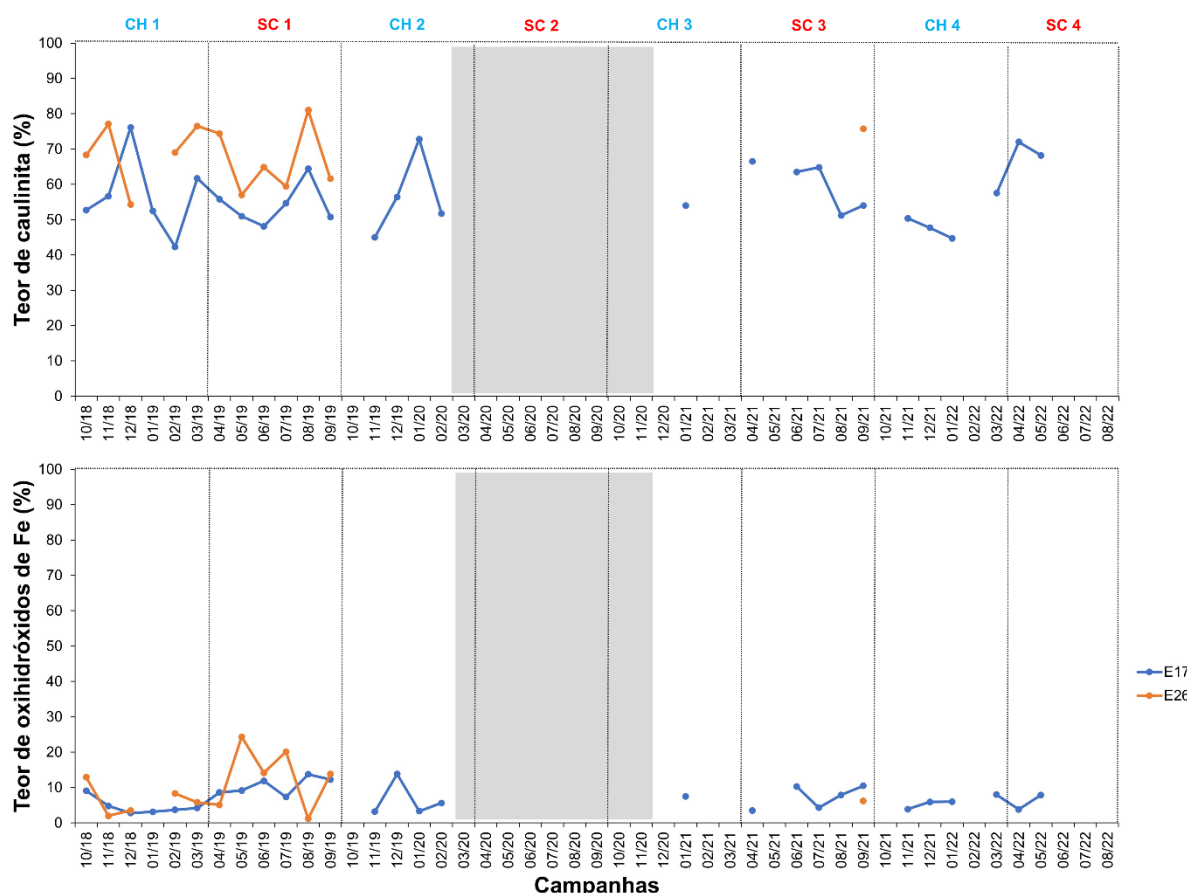
3 RESULTADOS DOS INDICADORES

Nesta seção serão apresentados os resultados dos indicadores de qualidade ambiental e da biodiversidade aquática do Tema, os quais foram desenvolvidos pelo PMBA/Fest e obtidos ao longo do monitoramento (setembro/2018 – setembro/2022) na área ambiental I. Vale ressaltar que, os indicadores aqui apresentados têm como propósito clarificar e sintetizar a historicidade dos resultados, interpretação e conclusões do monitoramento, promovendo o acompanhamento espaço-temporal da qualidade ambiental e biodiversidade, além de configurarem importantes ferramentas de suporte a gestores ambientais. A partir destes indicadores, pode-se identificar os impactos com relação direta ou indireta ao rompimento da Barragem de Fundão, em Mariana (MG).

Os indicadores do PMBA/Fest vêm se consolidando ao longo de quatro anos de monitoramento, onde seus principais resultados foram discutidos em todos os relatórios técnicos entregues até o presente, entretanto a partir do novo modelo de relatório solicitado via ofício SEI nº 85/2022-CTBio/DIBIO/ICMBio, proposto via ofício FR.2023.0214 (SEI13515133) e aprovado via ofício SEI nº4/2023-CTBio/DIBIO/ICMBio, a apresentação dos resultados será exclusivamente a partir da apresentação dos indicadores, acompanhados de legenda estendida com a explicação de sua variação espaço-temporal de forma mais direta e objetiva como se segue:

3.1 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA (SEDIMENTOS)

Figura 1: Teores de caulinita e oxihidróxidos de Fe (goethita + hematita) em amostras de sedimentos de ambientes fluviais (Rio Guandu, E17 e Rio Doce, E26) ao longo das campanhas de coleta do PMBA/Fest. Observações: i) a faixa cinza nos gráficos abrange o período de suspensão das atividades de campo do PMBA/Fest devido à COVID-19 (março/2020 a novembro/2020); ii) a ausência de informações sobre as demais estações amostrais no Rio Doce (E0, Itapina; E21, Linhares; E22, Povoação) e lacunas de dados temporal em E17 e E26 indica amostras impossibilitadas de coletadas por condições ambientais ou com quantidade insuficiente de lama (partículas < 63 µm) para análise mineralógica (sedimento arenoso); iii) as coletas de amostras de sedimentos nas estações amostrais E2 (Rio Manhuaçu), E0a (Rio Doce em Resplendor) e E26F (Rio Doce – Foz) iniciaram na segunda fase do PMBA/Fest (08/2023), impossibilitando a análise temporal dos minerais na fração lama no RA2022; iv) CH = período chuvoso (outubro a março) e SC = período seco (abril a setembro).

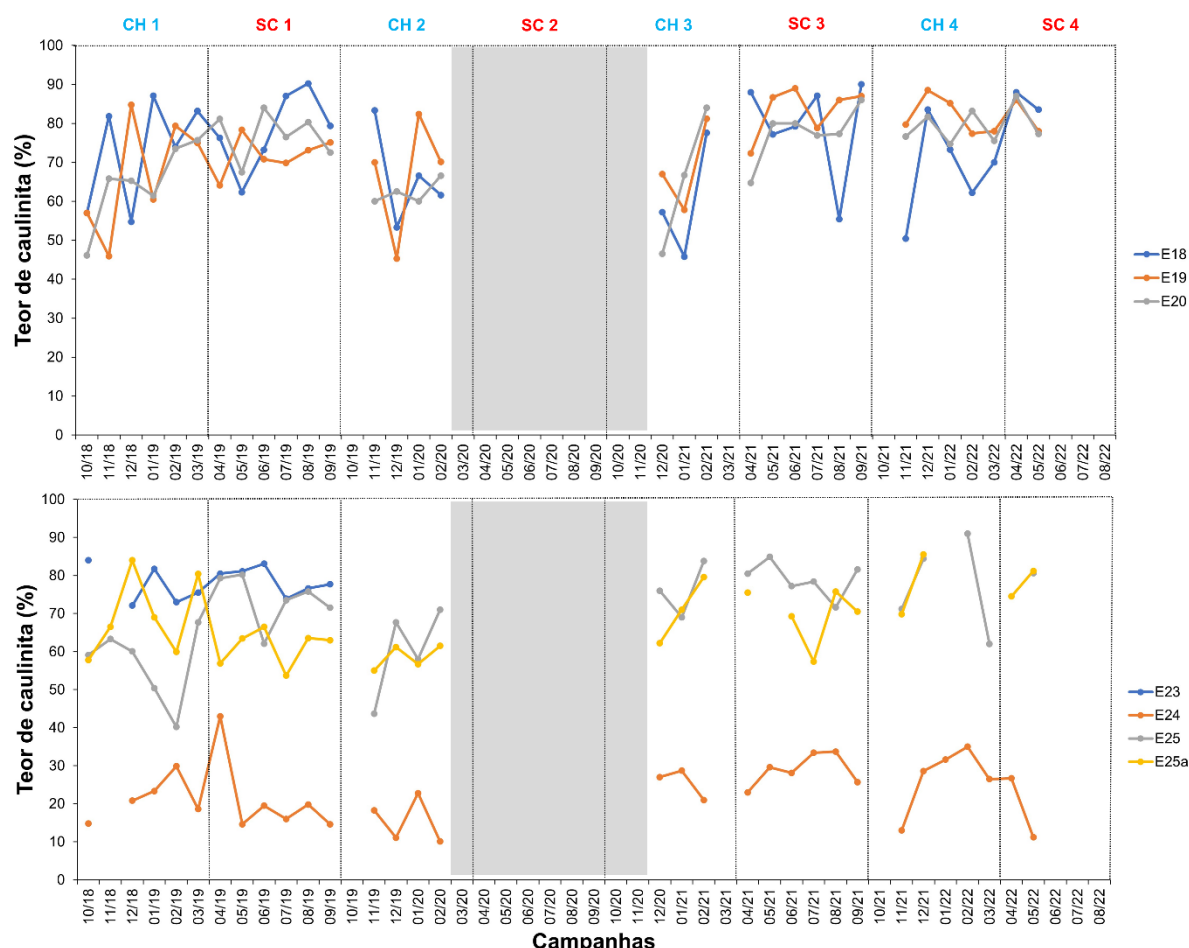


A composição mineralógica dos sedimentos (lama) fluviais possui argilominerais 2:1 (vermiculita e, ou esmectita), caulinita, quartzo, mica (muscovita e biotita), goethita, hematita, gibbsita, anatásio, rutilo, feldspato-K e halita (estação E26-F). Dentre esses minerais, a caulinita é a fase cristalina predominante nos sedimentos, podendo contribuir com 42,30 a 81,00 % do teor total de minerais (Figura 1). A abundância da caulinita, bem como a presença dos demais minerais supracitados é comum em sedimentos da Bacia do Rio Doce, antes e após o rompimento da barragem de Fundão (Pacheco, 2015; Duarte et al., 2021). Contudo, os rejeitos de mineração de Fe proporcionaram um enriquecimento de caulinita, entre outros minerais (ex. oxihidróxidos de Fe), nos sedimentos de áreas impactadas (Orlando et al., 2020; Duarte et al., 2021; Davila et al., 2020). Por sua vez, os oxihidróxidos de Fe (goethita + hematita) geralmente são fases minoritárias nos sedimentos, representando de 1,20 a 24,35 % do teor total de minerais; a goethita predomina em relação a hematita em todas as amostras analisadas. Os

maiores teores desses minerais foram obtidos em sedimentos coletados em 05/19 (24,35 %), 06/19 (14,14 %), 07/19 (20,10 %) e 09/19 (13,80 %) na foz do Rio Doce (E26), todos em período seco 1 (SC1). Isso corrobora outros trabalhos que apontaram a foz do Rio Doce e a região marinha adjacente como locais de acúmulo dos rejeitos de mineração devido, principalmente, ao processo de floculação (Orlando et al., 2020; RRDM, 2022). Em geral, os baixos teores de oxihidróxidos de Fe em sedimentos da porção capixaba do Rio Doce é ocasionado pela pobreza em Fe dos solos provenientes de sedimentos pré-intemperizados do Grupo Barreiras e planícies costeiras, os quais são erodidos para os sistemas aquáticos ao longo da evolução da paisagem regional. Em ambientes aquáticos expostos aos rejeitos, por exemplo, lago Nova (E19), lagoas Areão (E23), Areal (E24) e Monsarás (E25 e E25a), e foz do Rio Doce (E26) (RRDM, 2022), os baixos teores de oxihidróxidos de Fe demonstram que grande parte dos rejeitos (> 90 %) ficaram ao longo do trecho de 120 km entre a barragem de Fundão e o reservatório Risoleta Neves, localizado nos municípios de Rio Doce e Santa Cruz do Escalvado, em Minas Gerais (Carmo et al., 2017; Davila et al., 2020). Além disso, a alta densidade de partículas dos oxihidróxidos de Fe favorece a sua retenção ao longo do Rio Doce, e as ondas e correntes contribuem para a sua dispersão em sedimentos (Orlando et al., 2020).

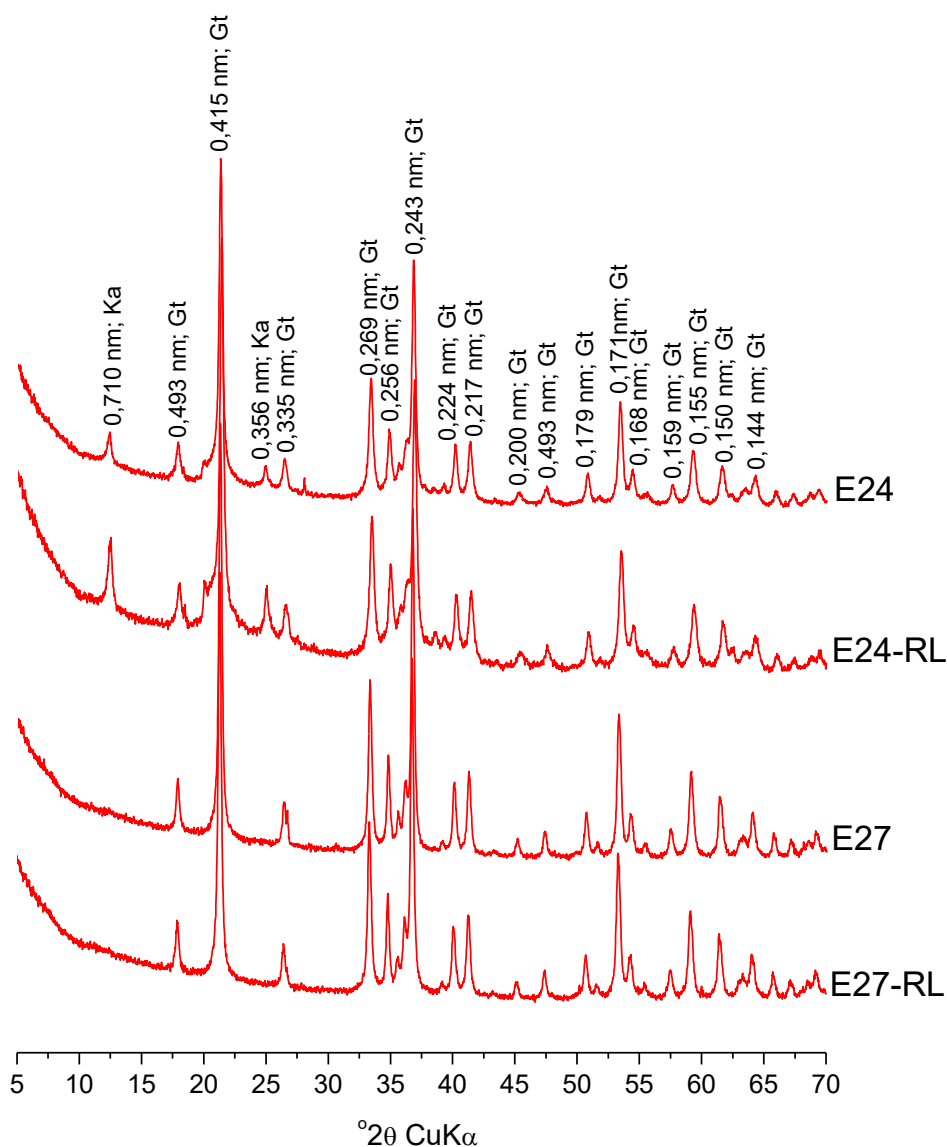
Figura 2: Teores de caulinita em amostras de sedimentos de ambientes lacustres (lagos: Limão, E18; Nova, E19; Juparanã, E20 e lagoas: Areão, E23; Areal, E24; Monsarás, E25 e E25a) ao longo das campanhas de coleta do PMBA/Fest.

Observações: i) a faixa cinza nos gráficos abrange o período de suspensão das atividades de campo do PMBA/Fest devido à COVID-19 (março/2020 a novembro/2020); ii) outras lacunas de dados indicam amostras impossibilitadas de coletadas por condições ambientais ou com quantidade insuficiente de lama (partículas < 63 µm) para análise mineralógica (sedimento arenoso); iii) as coletas de amostras de sedimento nas estações amostrais E28 (lago Palmas) e E27 (lagoa Cacimbas) iniciaram na segunda fase do PMBA/Fest (08/2023), impossibilitando a análise temporal dos minerais na fração lama no RA2022; iv) CH = período chuvoso (outubro a março) e SC = período seco (abril a setembro).



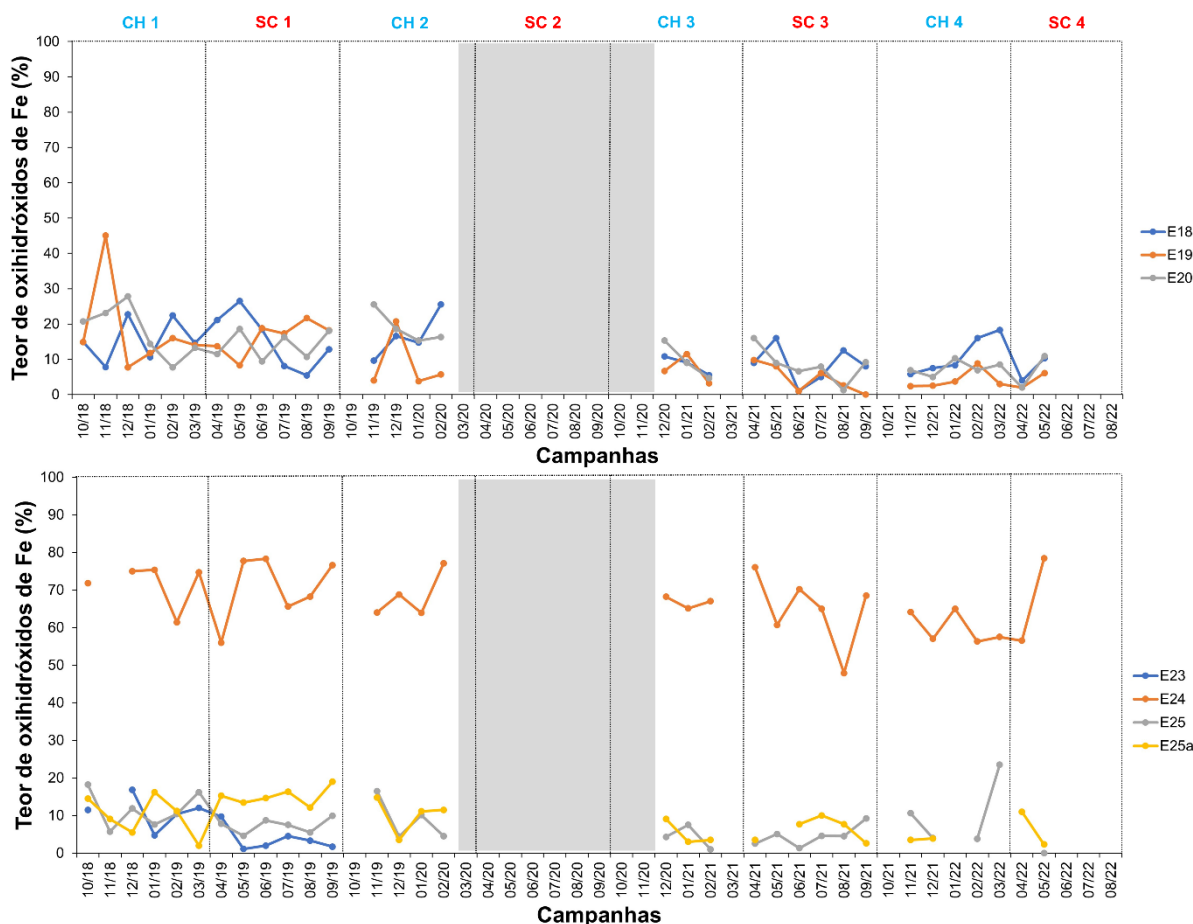
Em geral, a composição mineralógica dos sedimentos lacustres é semelhante àquela descrita para sedimentos de ambientes fluviais. A caulinita é o mineral predominante nos sedimentos lacustres, com teores de 40,20 a 91,00 % (Figura 2), exceto nas lagoas Areal (E24 e E24-RL) e Cacimbas (E27 e E27-RL) (Figura 2). Em todos os ambientes dulcícolas os teores dos minerais não apresentaram uma relação clara com os períodos secos e chuvosos na Bacia do Rio Doce.

Figura 3: Composição mineralógica da fração lama (partículas < 63 µm) das lagoas Areal (E24 e E24-RL) e Cacimbas (E27 e E27-RL). Minerais identificados nos padrões de raios-X: Ka = caulinita, Gt = goethita. Observação: RL = Região Litorânea.



Os oxihidróxidos de Fe, essencialmente goethita (teor de hematita < 2 %), também foram considerados fases cristalinas minoritárias em ambientes lacustres, exceto na lagoa Areal (E24), onde seus teores variam de 40,20 a 91,00 % (). Embora a lagoa Areal seja apontada como impactada pelos rejeitos de mineração da barragem de Fundão (RRDM, 2022), os elevados teores de goethita nos sedimentos não podem ser exclusivamente vinculados a intrusão desse material.

Figura 4: Teores de oxihidróxidos de Fe (goethita + hematita) na fração lama de ambientes lacustres (lagos: Limão, E18; Nova, E19; Juparanã, E20 e lagoas: Areão, E23; Areal, E24; Monsarás, E25 e E25a) ao longo das campanhas de coleta do PMBA/Fest. Observações: i) a faixa cinza nos gráficos abrange o período de suspensão das atividades de campo do PMBA/Fest devido à COVID-19 (março/2020 a novembro/2020); ii) outras lacunas de dados indicam amostras impossibilitadas de coletadas por condições ambientais ou com quantidade insuficiente de lama (partículas < 63 µm) para análise mineralógica (sedimento arenoso); iii) as coletas de amostras de sedimento nas estações amostrais E28 (lago Palmas) e E27 (lagoa Cacimbas) iniciaram na segunda fase do PMBA/Fest (08/2023), impossibilitando a análise temporal dos minerais na fração lama no RA2022; iv) CH = período chuvoso (outubro a março) e SC = período seco (abril a setembro).

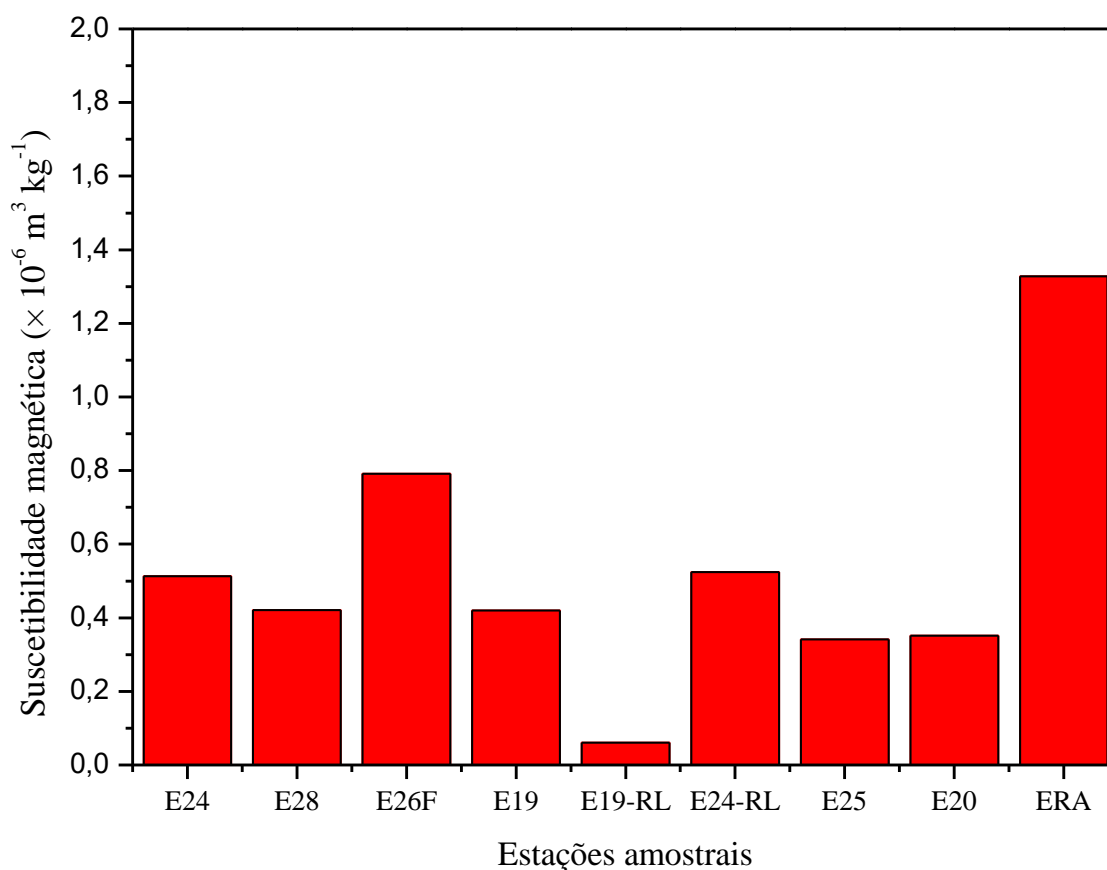


A goethita é a fase cristalina dominante nos sedimentos das lagoas Areal (E24 e E24-RL) e Cacimbas (E27 e E27-RL), conforme é evidenciado pelos picos intensos característicos desse mineral nos padrões de raios-X (Figura 3). Nesses ambientes, é possível que a goethita seja predominantemente autigênica, formada a partir da ferridrita, um oxihidróxido de Fe mal ordenado comum em sedimentos de lagos; a conversão da ferridrita em goethita ocorre espontaneamente em soluções ácidas e básicas (Schwertmann e Murad, 1983; Yee et al., 2006). Para isso, a ferridrita é dissolvida, o que geralmente ocorre entre pH 7 e 8, e precipita na forma de goethita. Em soluções próximas a neutralidade, a ferridrita é altamente insolúvel e a sua conversão em goethita é imitada; isso favorece a desidratação/desidroxilação da ferridrita, convertendo-se em hematita. No entanto, a cinética da conversão da ferridrita em hematita é muito lenta e pode levar meses para ser concluída (Schwertmann e Murad, 1983). Em contraste, na presença de Fe^{2+} , a ferridrita se transforma rapidamente em goethita à temperatura ambiente e pH neutro, com um tempo de meia vida de apenas 6,4h. Essa aceleração da cinética resulta da capacidade do Fe^{2+} de reduzir e dissolver a ferridrita (Cornell e Schwertmann, 2003;

Yee et al., 2006). Esse processo de formação autigênica da goethita parece ser aceitável, uma vez que a sua entrada nas lagoas Areal e Cacimbas via material fluvial (origem alóctone) acarretaria maior heterogeneidade na composição mineralógica dos sedimentos. Nesse sentido, a presença da caulinita na lagoa Areal (E24 e E24-RL) é interpretada como indicativo da intrusão de material particulado em suspensão (caulinítico; dados apresentados na Figura 6), não acarretando mudanças expressivas nos sedimentos de fundo.

3.2 SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA (SEDIMENTOS)

Figura 5: Suscetibilidade magnética na fração lama de estações amostrais de ambientes dulcícolas monitorados no novo ciclo do PMBA/Fest. Observação: em razão da quantidade insuficiente de lama para análise (material arenoso), a suscetibilidade magnética de algumas estações fluviais (E0a, E0, E21, E26, E2) e lacustres (ERM, E20-RL, E28-RL, E25, E27 e E27-RL) não foram apresentados.



Os valores de suscetibilidade magnética nos sedimentos (Figura 5) foram considerados muito baixos ($\leq 5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), conforme critério estabelecido por Barbosa et al. (2021) para solos do Brasil. Isso indica uma mistura de minerais antiferromagnéticos (exemplos: goethita e hematita) e diamagnéticos (exemplos: caulinita e quartzo) nas amostras analisadas (Dearing, 1999). Assim, estações amostrais expostas aos rejeitos de mineração de Fe, como o lago Nova (E19 e E19-L) e as lagoas Areal (E24) e Monsarás (E25), conforme relatado em RRDM (2021), não receberam material (sedimentos e MPS) enriquecido em magnetita, mineral naturalmente encontrado em sedimentos do Rio Doce (Pacheco, 2015) e nos rejeitos de mineração de Fe da barragem de Fundão (Orlando et al., 2020).

3.3 FASE DE OXIHIDRÓXIDOS DE FE (SEDIMENTOS)

Quadro 1: Teores de Fe extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato-Na (Fe_d) e oxalato ácido de amônio (Fe_o), e o índice de cristalinidade dos oxihidróxidos de Fe (Fe_o/Fe_d) na fração lama (partículas < 63 μm) de ambientes dulcícolas monitorados no novo ciclo do PMBA/Fest (de agosto/2022 em diante).

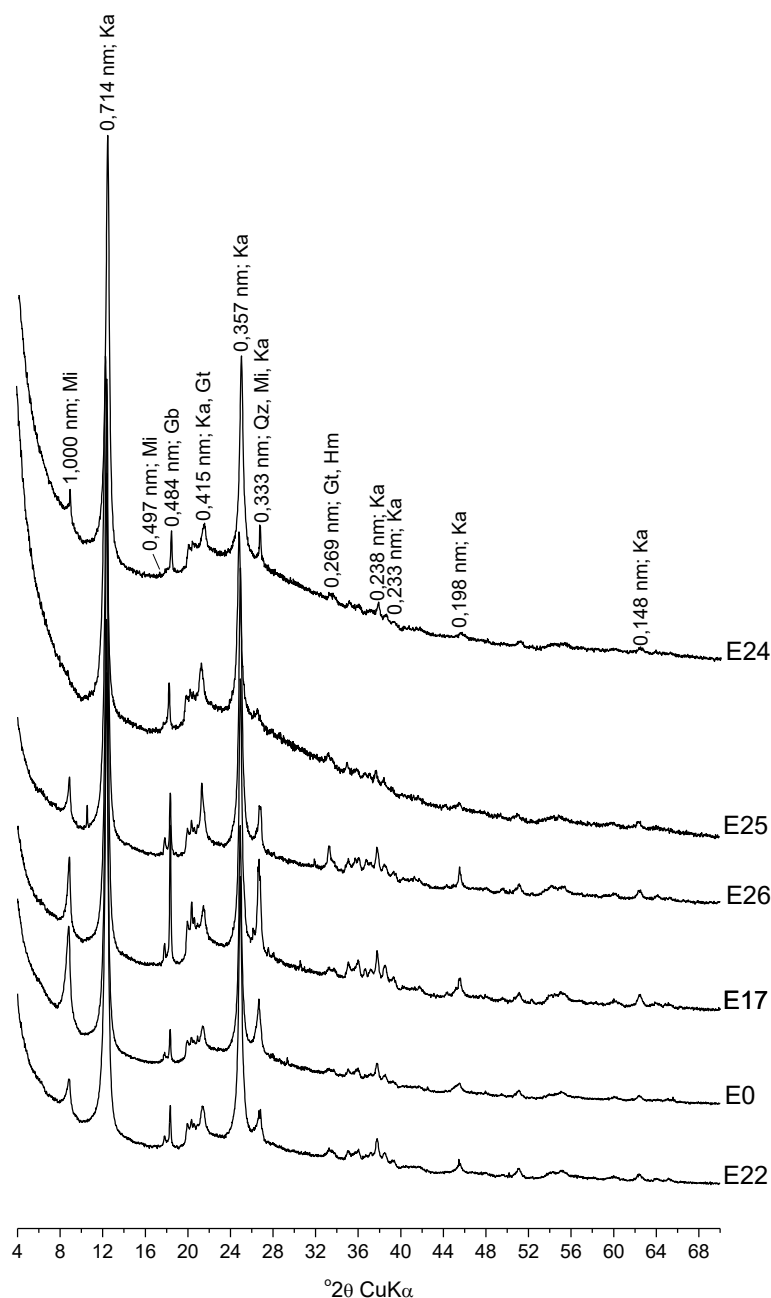
Estações amostrais	Fe_d (g kg ⁻¹)	Fe_o (g kg ⁻¹)	Fe_o/Fe_d
Ambiente Fluvial			
E0a – Resplendor	74,5	11,2	0,15
E2 – Rio Manhuaçu	54,7	5,4	0,10
E26 – Rio Doce em Regência	77,7	9,4	0,12
E26F – Rio Doce em Regência (Foz)	71,4	14,1	0,20
Ambiente Lacustre			
Lagos			
E19 – Nova	49,7	18,8	0,38
E19-RL – Nova, região litorânea	11,8	5,6	0,48
E20 – Juparanã	59,0	8,8	0,15
E20-RL – Juparanã, região litorânea	19,2	4,0	0,21
E28 – Palmas	82,1	31,9	0,39
E28-RL – Palmas, região litorânea	45,3	15,6	0,34
Lagoas			
E24 – Areal	315,8	6,3	0,02
E24-RL – Areal, região litorânea	233,1	12,7	0,05
E25 – Monsarás	77,4	18,6	0,24
E25-RL – Monsarás, região litorânea	100,3	30,0	0,30
E27 – Cacimbas	338,5	3,9	0,01
E27-RL – Cacimbas, região litorânea	348,4	4,1	0,01
Represas			
ERA – Aimorés	75,3	14,1	0,19
ERM – Mascarenhas	54,6	10,4	0,19

Fonte: Tema Mineralogia.

Os teores de Fe_d são condizentes com os resultados da composição mineralógica, corroborando a pobreza de oxihidróxidos de Fe nos sedimentos da maioria dos ambientes dulcícolas, exceto nas lagoas Areal (E24 e E24-RL) e Cacimbas (E27 e E27-RL) (Quadro 1). Em todos os ambientes dulcícolas os oxihidróxidos de Fe são predominantemente cristalinos ($Fe_o/Fe_d \leq 0,48$). Contudo, a amplitude dos valores do índice de cristalinidade dos oxihidróxidos de Fe (Fe_o/Fe_d : 0,01 a 0,48) sugerem variações expressivas nas condições químicas (exemplos: pH e potencial redox) dos rios, lagos, lagoas e represas, afetando assim a cristalinidade desses minerais, e consequentemente, a dinâmica de sorção e liberação de metais associados.

3.4 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA (MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO – MPS)

Figura 6: Composição mineralógica do MPS (Material Particulado em Suspensão) do Rio Doce (E0, Itapina; E22, Povoação; E26, Regência), Rio Guandú (E17), lagoa Monsarás (E25) e lagoa Areal (E24). Minerais identificados nos padrões de raios-X: Ka = caulinita, Gt = goethita, Hm = hematita, Mi = mica, Gb = gibbsita, Qz = quartzo. Observação: as amostras de MPS obtidas nas demais estações amostrais não foram suficientes para a análise de difratometria de raios-X.



A composição mineralógica do material particulado em suspensão (MPS) de ambientes dulcícolas (rios, lagos e lagoas) consiste em caulinita, mica, goethita, hematita, gibbsita e quartzo (Figura 6). Os picos de difração da caulinita e mica são notavelmente mais intensos, podendo estar relacionado às maiores proporções existentes. Além disso, a composição do MPS mostrou estreita relação com aquelas observadas nos sedimentos, uma vez que ambos são produtos do intemperismo e erosão de rochas existentes na bacia do Rio Doce.

4 ITENS PREVISTOS E NÃO REALIZADOS: JUSTIFICATIVAS

As análises qualitativas e quantitativas dos materiais particulados em suspensão (MPS) por difração de raios X têm sido realizadas na medida possível ao longo do PMBA/Fest (desde 2018). Amostras de MPS tem sua composição mineralógica identificada mesmo em quantidades mínimas de material retido no filtro, contudo suficientes para montagem de lâminas por gotejamento, que promove a orientação preferencial de minerais laminares e alongados. Esse método de preparo de lâminas orientadas, usado em situações específicas, quando o volume de MPS retido no filtro é muito pequeno, não é adequado para análises quantitativas da composição mineral, mas apenas qualitativas. Considerando que as concentrações de MPS tem relação com os períodos de cheia e seca, há situações em que não se consegue quantidade de material suficiente para realização dessa análise. Infelizmente, são impossibilidades analíticas por condições ambientais.

Para análise quantitativa é necessário quantidade de material suficiente para preenchimento do porta amostra (lâminas escavadas) no modo de pó não orientado, sendo muitas vezes necessária quantidades próximas 1 grama. Diante da baixa quantidade de MPS que comumente se obtém para a difratometria de raios X, a estimativa quantitativa dos constituintes minerais não tem sido possível devido a necessidade de maiores volumes de MPS para confecção de lâminas escavadas (não orientada), método de preparo indicado para a análise quantitativa. No entanto, sempre é realizada uma avaliação técnica da possibilidade de preparo de lâminas escavadas, como foi o caso da análise de quatro amostras coletadas na campanha 49 (09 a 13/01/2023), sendo três do Rio Doce (E0a, Resplendor; E0, Itapina; E21, Linhares) e uma da represa Mascarenhas (ERM), em as concentrações dos constituintes minerais do MPS foram determinadas.

5 REFERÊNCIAS

BARBOSA, J.Z.; POGGERE, G.; SILVA, S.H.G.; MANCINI, M.; MOTTA, A.C.V.; MARQUES, J.J.G.; CURI, N. National-scale spatial variations of soil magnetic susceptibility in Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 108, 103191, 2021.

BISH, D.L.; REYNOLDS JUNIOR, R.C. Sample preparation for x-ray diffraction. In: BISH, D. L.; POST, J. E. (Ed.). *Modern powder diffraction*. 2nd ed. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 73-97. 1989.

CAMÊLO, D.L.; KER, J.C.; FONTES, M.P.F.; CORRÊA, M.M.; COSTA, A.C.S.; MELO, V.F. Pedogenic iron oxides in iron-rich Oxisols developed from mafic rocks. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 41, e0160379. 2017.

CARMO, F.F., KAMINO, L.H.Y., JUNIOR, R.T., CAMPOS, I.C., CARMO, F.F., SILVINO, G., CASTRO, K.J.S.X., MAURO, M.L., RODRIGUES, N.U.A, MIRANDA, M.P.S, PINTO, C.E.F. Fundão tailings dam

failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. *Perspect. Ecol. Conserv.* 15, 145–151, 2017.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. *The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2nd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VHC Verlag GmbH and Co. KGaA. 2003.

DAVILA, R.B., FONTES, M.P.F., PACHECO, A.A., FERREIRA, M. DA S. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. *Sci. Total Environ.* 709, 136151, 2020.

DEARING, J. *Environmental Magnetic Susceptibility: Using the Bartington MS2 System*. 2nd ed. Chi Publishing, Oakham, UK. 1999.

DUARTE, E.B., NEVES, M.A., OLIVEIRA, F.B., MARTINS, M.E., OLIVEIRA, C.H.R., BURAK, D.L., ORLANDO, M.T., RANGEL, C.V.G.T. Trace metals in Rio Doce sediments before and after the collapse of the Fundão iron ore tailing dam, Southeastern Brazil. *Chemosphere* 262, 127879, 2021.

MCKEAGUE, J.A.; DAY, J.H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of Soil Science* 46, 13-22, 1966.

MEHRA, J.P.; JACKSON, M.L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. *Clays and Clay Minerals* 7, 317-27, 1960.

MINCRYST. Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues. Disponível em: <<http://database.iem.ac.ru/mincryst/>>. Acesso em: 14 jun. 2022.

ORLANDO, M.R.A., GALVÃO, E.S., CAVICHINI, A.A., RANGEL, C.V.G.T., ORLANDO, C.G.P., GRILO, C.F., SOARES, J., OLIVEIRA, K.S.S., SÁ, F., JUNIOR, A.C., BASTOS, A.C., QUARESMA, V.S. Tracing iron ore tailings in the marine environment: An investigation of the Fundão dam failure. *Chemosphere* 257: 127184, 2020.

PACHECO, A.A. Avaliação da contaminação em solos e sedimentos da bacia hidrográfica do Rio Doce por metais pesados e sua relação com o fundo geoquímico natural. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Viçosa. 184f, 2015.

PUTZ, H.; BRADENBURG, K. Match!-phase identification from powder diffraction. *Crystal Impact Software*, 2015.

QUEIROZ, H.M., RUIZ, F., DENG, Y., SOUZA JÚNIOR, V.S., FERREIRA, A.D., OTERO, X.L., CAMÊLO, D.L., BERNARDINO, A.F., FERREIRA, T.O. Mine tailings in a redox-active Environment: Iron geochemistry and Potential environmental consequences. *Sci. Total Environ.* 807, 3. 151050, 2022.

RRDM, Rede Rio Doce Mar. Relatório Anual do PMBA/Fest-RRDM – Ambiente Dulcícola. RT-39B, Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática, Fundação Espírito-santense de Tecnologia. 613 pag. 2022.

SCHWERTMANN, U., MURAD, E. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 31, 277-284, 1983.

VISSER, J.W.; WOLFF, P.M. Absolute intensities. Report 641.109. Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands, 1964.

YEE, N.; SHW, S.; BENNING, L.G.; NGUYEN, T.H. The rate of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe(II) pathway. *American Mineralogist*, 91. 92-96, 2006.

YOUNG, R.A. *The Rietveld Method*. I. U. C. Oxford University Press Inc., New York, 298 p. 1995.