

**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- 46 / JUN 24

RA2023 PMBA/Fest

Vitória – ES

Junho de 2024

EQUIPE TÉCNICA

Danilo de Lima Camêlo (Coordenador)

David Lukas de Arruda Silva (Pós-doutorado)

SUMÁRIO

1	HISTÓRICO DE MALHA E FREQUÊNCIA AMOSTRAL	4
2	METODOLOGIA	4
2.1	COLETA	4
2.2	ANÁLISE.....	5
2.2.1	Difratometria de raios X (DRX)	5
2.2.2	Suscetibilidade magnética.....	5
2.2.3	Extrações seletivas de oxihidróxidos de Fe	6
2.3	HISTÓRICO DE ALTERAÇÕES E ADAPTAÇÕES DE METODOLOGIAS.....	6
3	RESULTADOS DOS INDICADORES	7
3.1	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA (SEDIMENTOS).....	8
3.2	SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (SEDIMENTOS)	20
3.3	FASE DE OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO (SEDIMENTOS)	21
3.4	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA (MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO – MPS)	31
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS 5 ANOS DE MONITORAMENTO ACERCA DOS INDICADORES OBSERVADOS E O AMBIENTE MONITORADO	33
5	ITENS PREVISTOS E NÃO REALIZADOS: JUSTIFICATIVAS	33
6	REFERÊNCIAS	34

1 HISTÓRICO DE MALHA E FREQUÊNCIA AMOSTRAL

A malha e frequência amostral do Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática da Área Ambiental I (PMBA/Fest) passou por modificações ao longo do tempo, visando seu aperfeiçoamento para atendimento 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 continuidade do monitoramento, apresentadas e aprovadas em 2022, visando o “Novo Ciclo do PMBA/Fest”.

As modificações implementadas se encontram nos seguintes Materiais Suplementares: 1) MS – Malha e Frequência amostral, 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 histórica referente às malhas amostrais dos Ambientes. Como forma de esclarecer os períodos contemplados em cada uma delas, “Ano 1” se refere às estações amostrais monitoradas 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 monitoradas a partir de agosto de 2022, à exceção do grupo da Ecotoxicologia, que iniciou a amostragem referente ao Novo Ciclo em janeiro de 2023.

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 agosto de 2022 (e dezembro de 2022 para o Tema Ecotoxicologia). 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 ($Z_{\text{méd}} < 3,0$ 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 600C com radiação $\text{CuK}\alpha$ 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 $0,02^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$ 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; Mincrust, 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 $\chi_{\text{lf}} = (10 \times \kappa_{\text{lf}}) / m$, em que m é a massa da amostra, e a suscetibilidade magnética dependente da frequência (χ_{fd} , %), pela equação $\chi_{\text{fd}} = 100 \times [(\chi_{\text{lf}} - \chi_{\text{hf}}) / \chi_{\text{lf}}]$ (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 ferro (Mehra & Jackson, 1960), e uma única extração com 0,2 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 OAA (Fe_o e Mn_o) foram determinados por espectroscopia de absorção atômica. O índice de cristalinidade dos oxihidróxidos de ferro 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 ferro, principal grupo mineralógico traçador dos rejeitos de mineração de 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.

Uma vez que não se conseguia obter quantidades de MPS suficientes para o completo preenchimento de lâminas escavadas (montagem em pó não orientado) a fim de identificar e estimar sua composição mineralógica, nós adotamos o método de montagem de lâminas por gotejamento, que promove a orientação preferencial de minerais laminares e alongados. Embora útil em contextos específicos, quando a concentração de MPS é insuficiente para a montagem de lâminas não orientadas (método do pó), esse método de preparo de lâminas orientadas não é adequado para análises quantitativas da composição mineral, sendo restrito apenas a análises qualitativas (identificação composicional).

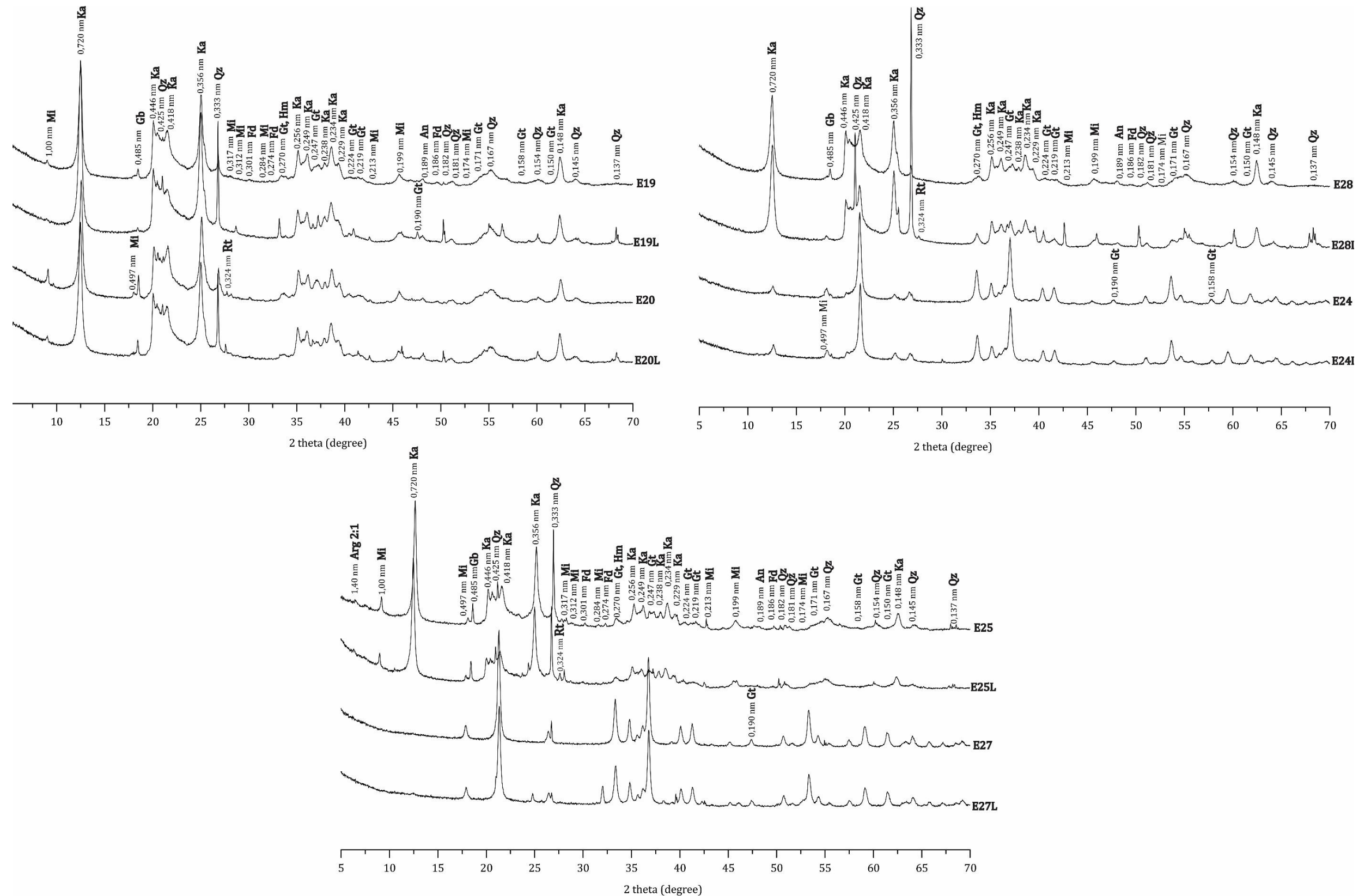
3 RESULTADOS DOS INDICADORES

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 de todo monitoramento 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 aos 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 do monitoramento e, seguindo a proposta estabelecida desde o Relatório Anual de 2022 (RA2022), 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: Padrões de raios-X representativos da fração lama (partículas < 63 µm) de ambientes lacustres das campanhas 56 (11/23), 57 (12/23) e 58 (01/24), monitorados no PMBA/Fest: Lago Nova (E19 e E19L), Lago Juparanã (E20 e E20L), Lago Palmas (E28 e E28L), Lagoa Areal (E24 e E24L), Laguna Monsarás (E25 e E25L) e Lagoa Cacimbas (E27 e E27L). Minerais identificados: Mi = mica (muscovita e/ou biotita), Qz = quartzo, Ka = caulinita, Gb = gibbsita, Gt = goethita, Hm = hematita, An = anatásio, Rt = rutilo, Fd = feldspato-K, Hr = hornblenda, Arg 2:1 = argilomineral 2:1 (vermiculita e/ou esmectita). L = amostras coletadas na região litorânea das estações.



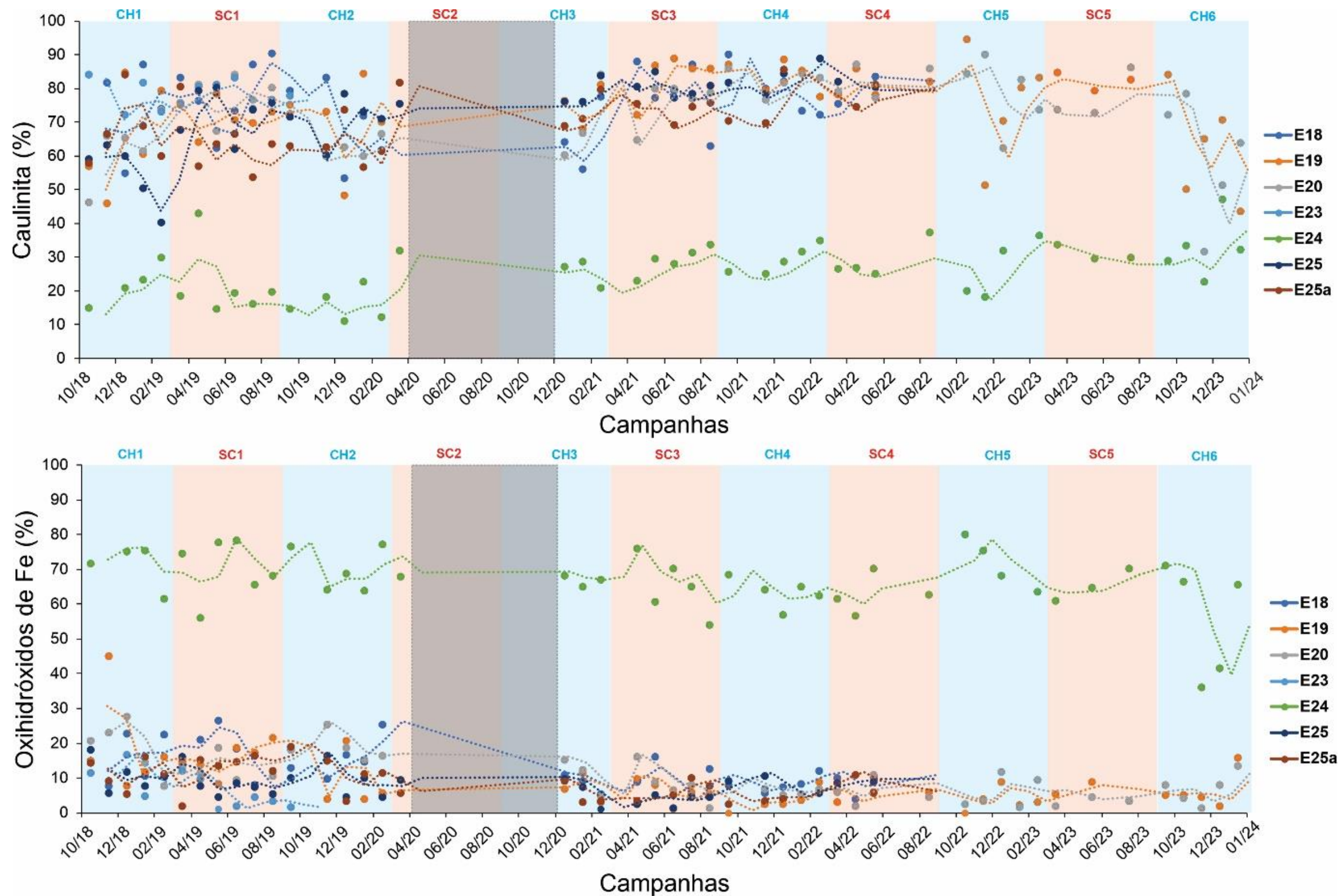
A mineralogia dos sedimentos (lama) lacustres é composta por argilominerais 2:1 (vermiculita e/ou esmectita), caulinita, quartzo, mica (muscovita e/ou biotita), goethita, hematita, gibbsita, anatásio e feldspato-K (Figura 1). Dentre esses minerais, predominam silicatos, sobretudo a caulinita e quartzo. Essa assembleia mineralógica é comum em sedimentos da Bacia do Rio Doce, antes e após o rompimento da barragem de Fundão, e está associada aos solos da paisagem da região sudeste do Brasil (Duarte et al., 2021). Ao longo dos anos de monitoramento, o perfil mineralógico das estações em ambientes lacustres não variou qualitativamente, ou seja, não houve variação na assembleia mineral.

Tabela 1: Valores médios de caulinita, oxihidróxidos de ferro (goethita + hematita), TiO_2 (rutilo e anatásio), gibbsita, quartzo e mica (muscovita e/ou biotita), principais minerais em amostras da fração lama (partículas < 63 μm) de ambientes lacustres: Lago Nova (E19 e E19L), Lago Juparanã (E20 e E20L), Lago Palmas (E28 e E28L), Lagoa Areal (E24 e E24L), Laguna Monsarás (E25 e E25L) e Lagoa Cacimbas (E27 e E27L), coletadas ao longo do PMBA/Fest (10/18 a 01/24). L = amostras coletadas na região litorânea das estações

Estação amostral	Caulinita	Oxihidróxidos de Fe	TiO_2	Gibbsita	Quartzo	Mica
			$\mu\%$			
E19: Lago Nova	72,99	5,33	3,27	3,76	7,21	6,21
E19L: Lago Nova	77,96	5,01	3,83	3,65	7,53	0,45
E20: Lago Juparanã	72,02	5,56	3,40	3,20	3,34	8,20
E20L: Lago Juparanã	67,10	5,29	4,44	3,94	10,01	6,31
E28: Lago Palmas	73,16	7,21	5,11	5,52	6,34	0,31
E28L: Lago Palmas	64,28	5,14	4,15	2,99	19,25	1,69
E24: Lagoa Areal	30,84	63,57	0,83	0,83	1,39	1,20
E24L: Lagoa Areal	40,64	42,20	0,67	1,49	9,78	3,69
E25: Laguna Monsarás	69,29	4,59	2,55	3,88	10,43	6,06
E25L: Laguna Monsarás	65,09	4,89	4,06	4,16	11,98	8,23
E27: Lagoa Cacimbas	11,53	85,20	1,08	2,03	1,59	0,84
E27L: Lagoa Cacimbas	12,81	79,92	0,34	1,40	2,06	0,52

O principal constituinte mineral dos sedimentos (lama) lacustres é a caulinita, abundante na fração argila (partículas < 0,002 mm) dos solos tropicais (Tabela 1) ela é facilmente transportada por processos erosivos de superfície (McBride, 2018) e é amplamente distribuída no Brasil (Schaefer et al., 2008). Os oxihidróxidos de Fe (goethita + hematita) são fases secundárias na maioria dos sedimentos lacustres, contudo, representam a principal fonte de contaminantes da Bacia do Rio Doce (Camêlo et al., 2024; Davila et al., 2020; Gomes et al., 2017; Pires et al., 2003; Queiroz et al., 2018; Segura et al., 2016). Nas estações E24, E24L, E27 e E27L a dominância mineralógica é de oxihidróxidos de Fe. A localização dessas estações na Foz do Rio Doce indica que são potenciais locais de acúmulo dos rejeitos de mineração. Além disso, ambientes estuarinos, naturalmente acumulam oxihidróxidos de Fe, devido a interações entre água doce e salgada, decomposição da matéria orgânica, processos redox e precipitação de sulfetos de Fe (Yang et al., 2020; Queiroz et al., 2021; Barcellos et al., 2022; García-Gamero et al., 2022).

Figura 2: Série temporal dos teores de caulinita e oxihidróxidos de ferro (goethita + hematita) em amostras da fração lama (partículas < 63 µm) de ambientes lacustres. Lagos: Limão, E18; Nova, E19; Juparanã, E20 e lagoas: Areão, E23; Areal, E24; Monsarás, E25 e E25a), coletadas ao longo do PMBA/Fest (10/18 a 01/24). Observações: i) Os pontos indicam valores do mineral quantificados na estação amostral, enquanto a linha tracejada indica a média móvel dos valores quantificados para a estação temporal. ii) 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); iii) a ausência de informações sobre as estações amostrais E18, E23, E25 e E25a após o período de 04/22 indicam descontinuação dessas estações no novo ciclo do PMBA/Fest e lacunas de dados temporal em E17 e E26 indica amostras impossibilitadas de coletadas por condições ambientais ou com quantidade insuficiente de lama para análise mineralógica (sedimento arenoso); iv) CH = período chuvoso (outubro a março) e SC = período seco (abril a setembro).

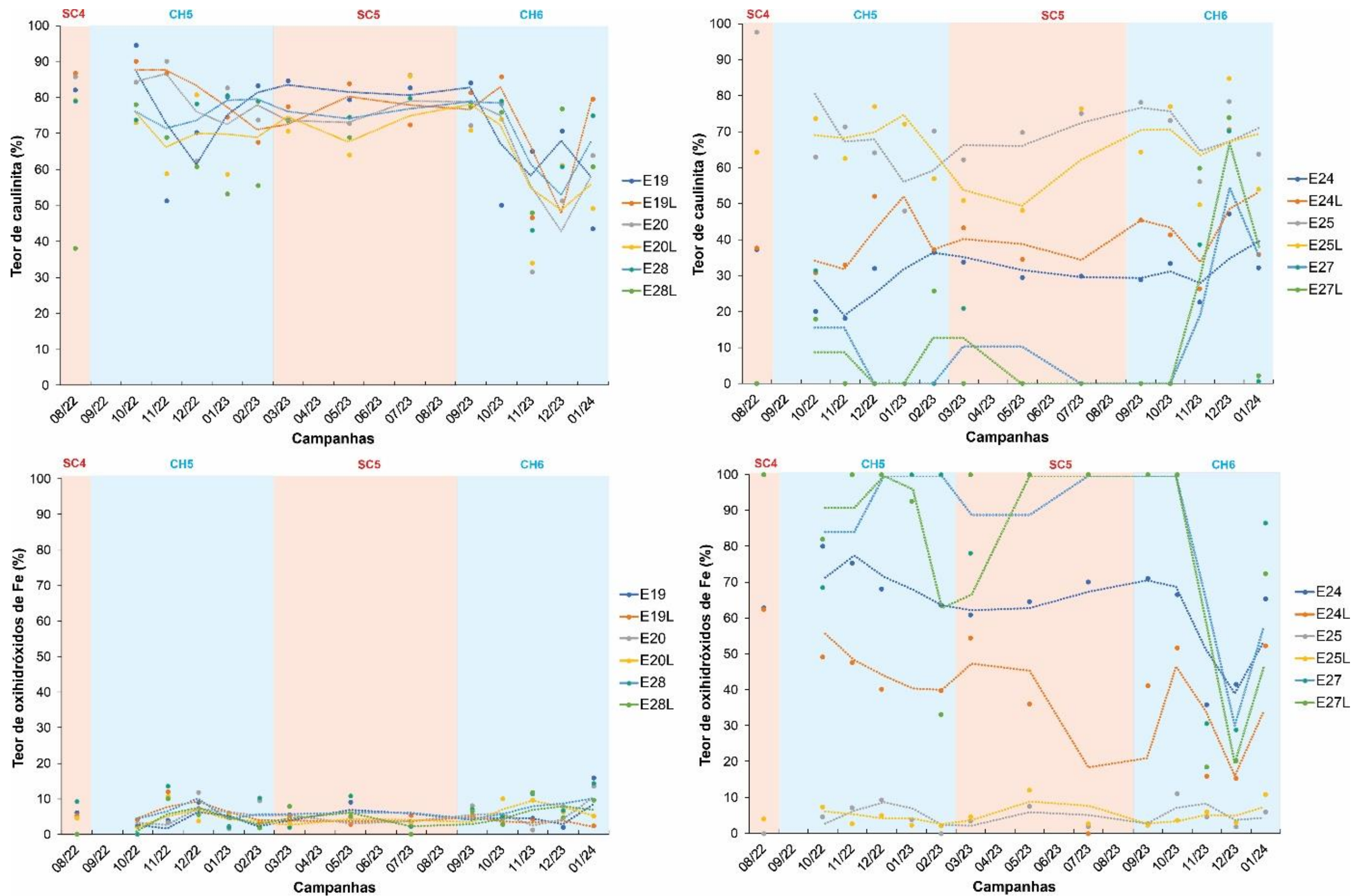


Ao longo do monitoramento PMBA/Fest (10/18 a 01/24) os teores de caulinita expressaram ligeiro aumento até a coleta da estação seca em 08/22. A partir da coleta da estação chuvosa em 10/02, a média móvel das estações E19, E20 e E24 indicam redução nos teores de caulinita (Figura 2). O final do ano de 2022 foi marcado por um período de seca na região do Baixo Rio Doce, que pode ter reduzido o aporte de sedimentos ricos em caulinita dos solos a montante. O mesmo comportamento não foi observado em E24, pobre em caulinita e rico em oxihidróxidos de ferro.

Os teores caulinita também expressaram variação entre as estações secas e chuvosas, sobretudo nas campanhas realizadas após 10/22. Enquanto os teores desse mineral aumentam na estação seca, eles são reduzidos na estação chuvosa. Esse fenômeno se dá pelo maior fluxo turbulento da água em períodos chuvosos (Garcia et al., 2018). Passível de dispersão físico-química, a caulinita deixa de compor os sedimentos de fundo e passam a compor o material particulado em suspensão. O contrário ocorre nas estações secas.

A série temporal das médias móveis dos teores de oxihidróxidos de ferro não mostraram tendência similar a caulinita (Figura 2). A constância desses teores, se dá pela sua capacidade de floculação, e consequentemente, de seu menor potencial de ser transporte por corpos hídricos (Chibowski, 2011). Na estação E24, contudo, houve uma redução dos teores de oxihidróxidos de ferro nos sedimentos na estação chuvosa 6 (CH6). Esse dado pode estar atrelado a fenômenos bioquímicos de ciclagem de ferro (Vepraskas et al., 2016), com ou sem interferência marinha, dada a proximidade da estação amostral com a costa.

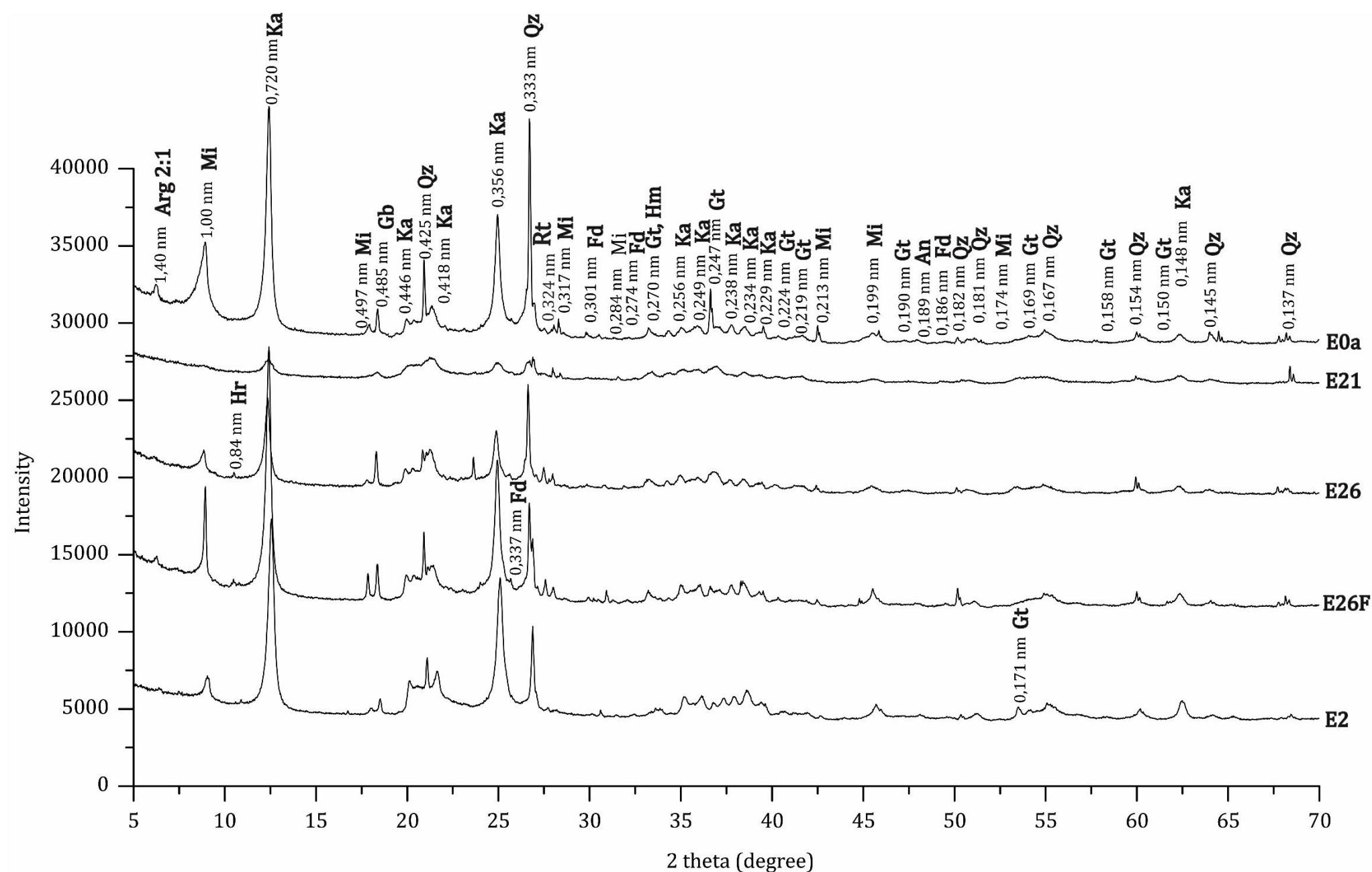
Figura 3: Teores de caulinita e oxihidróxidos de Fe (goethita + hematita) em amostras da fração lama (partículas < 63 µm) de estações amostrais lacustres: Lago Nova (E19 e E19L), Lago Juparanã (E20 e E20L), Lago Palmas (E28 e E28L), Lagoa Areal (E24 e E24L), Laguna Monsarás (E25 e E25L) e Lagoa Cacimbas (E27 e E27L), coletadas no novo ciclo do PMBA/Fest (08/2022 a 01/2024). L = amostras coletadas na região litorânea das estações.



A composição mineralógica da fração lama provenientes de ambientes lacustres monitorados no novo ciclo do PMBA/Fest expressaram variação semelhante aos monitoramentos pretéritos. A média móvel das estações amostrais E19L, E20, E20L, E28 e E28L mostram redução dos teores de caulinita na estação chuvosa 6 (CH6), enquanto as amostras E27 e E27L tiveram aumento para o mesmo período (Figura 3). Nas amostras ricas em caulinita e mais distantes da foz do Rio Doce (E19L, E20, E20L, E28 e E28L) o período chuvoso tende a reduzir a caulinita depositada nos sedimentos de fundo, dado o fluxo turbulento e aumento da caulinita em suspensão, as estações amostrais com maiores teores de oxihidróxidos de ferro recebem maior aporte de sedimentos ricos em caulinita dos solos do entorno. Como são pobres em caulinita essas estações mais próximas da foz são mais sensíveis a incrementos de argila caulínica.

As médias móveis dos teores de oxihidróxidos de ferro dos ambientes lacustres E19, E19L, E20, E20L, E25, E25L, E28 e E28L não expressaram mudanças aparentes ao longo do novo monitoramento PMBA/Fest (Figura 3). Contudo, as amostras E24, E24L, E27 e E27L tiveram redução desses teores na última estação chuvosa (CH6 de 12/23), que pode ser explicado pelo aumento relativo de caulinita, promovido pela erosão dos solos da região e deposição nos lagos e lagoas.

Figura 4: Padrões de raios-X representativos da fração lama (partículas < 63 µm) de ambientes fluviais coletados nas campanhas de 11/23, 12/23 e 01/24 e monitorados no PMBA/Fest (10/18 a 01/24): Minerais identificados: Mi = mica (muscovita e/ou biotita), Qz = quartzo, Ka = caulinita, Gb = gibbsita, Gt = goethita, Hm = hematita, Rt = Rutilo, An = anatásio, Fd = feldspato-K, Hr = hornblenda.



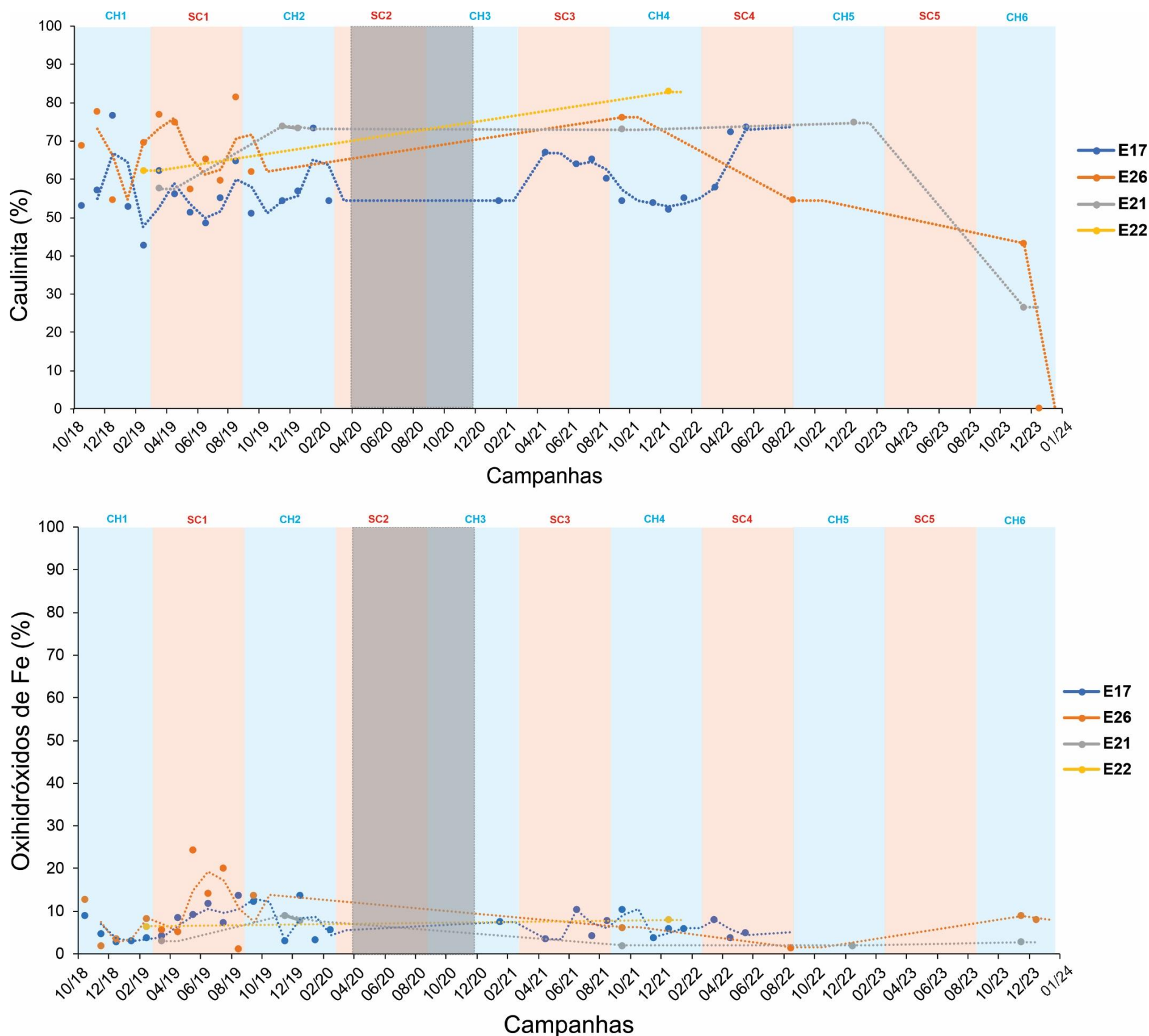
Perfil mineralógico dos sedimentos (fração lama) nas estações amostrais no Rio Doce monitorados ao longo do PMBA/Fest (Figura 4). Em todos os padrões de raios-X predominam picos de difração característicos de minerais silicatados, especialmente a caulinita (Ka) e quartzo (Qz). Não houve mudanças qualitativas na assembleia mineralógica das estações amostrais fluviais.

Tabela 2: Valores médios de caulinita, oxihidróxidos de ferro (goethita + hematita), TiO_2 (rutilo e anatásio), gibssita, quartzo e mica (muscovita e/ou biotita), principais minerais em amostras da fração lama (partículas < 63 μm) de ambientes fluviais. Rio Guandu (E17), Rio Manhuaçu (E2) e Rio Doce (E0a = Resplendor; E22 = Povoação; E21 = Linhares; E26 = Regência; E26F = Foz)., coletadas ao longo do PMBA/Fest (10/18 a 01/24).

	Caulinita	Oxihidróxidos de Fe	TiO_2 $\mu\%$	Gibbsita	Quartzo	Mica
E17: Rio Guandu	56,68	7,00	2,12	3,84	19,73	7,79
E26: RD - Regência	61,08	9,05	1,83	4,10	12,69	9,82
E26F: RD - Foz	67,42	4,12	2,48	4,55	7,55	8,575
E0a: RD - Resplendor	59,53	4,88	1,48	4,56	17,78	7,94
E0: RD - Itapina	36,6	2	1,1	7,3	36	17
E2: Rio Manhuaçu	63,13	3,46	2,48	3,91	16,1	10,33
E21: RD - Linhares	50,3	2,4	1,4	4,05	9,15	30,55

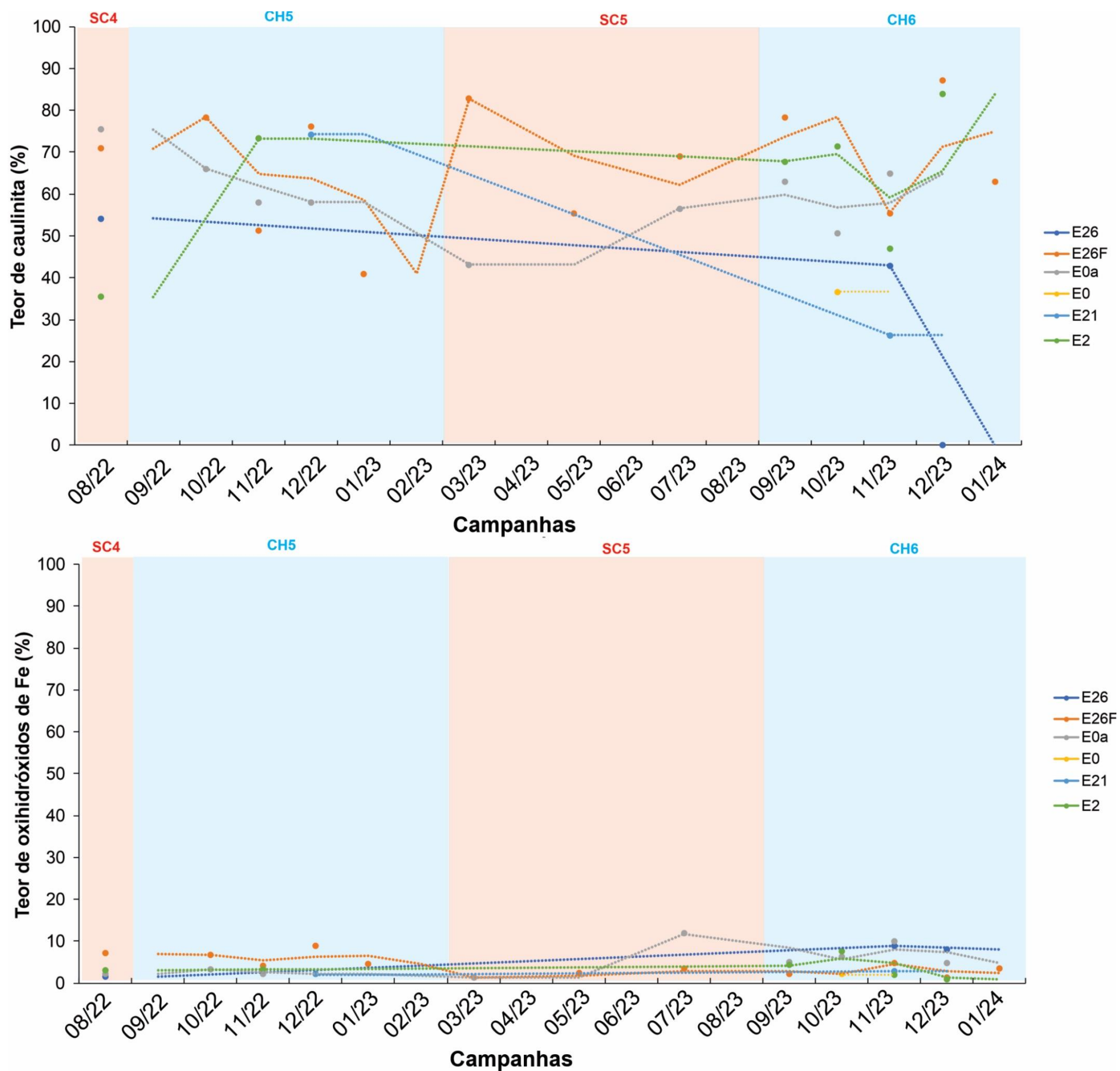
Em todas as estações amostrais, o principal constituinte mineral dos sedimentos (lama) fluviais é a caulinita, abundante na fração argila da maioria dos solos no Brasil (Schaefer et al., 2008), mica e quartzo se expressam como constituintes secundários (Tabela 2). Por outro lado, os oxihidróxidos de ferro, como goethita e hematita, são geralmente fases minoritárias nos sedimentos lacustres. Apesar de sua baixa presença relativa nos sedimentos, estudos recentes têm apontado que os oxihidróxidos de ferro desempenham um papel significativo como fontes de contaminantes nos ambientes da Bacia do Rio Doce (Camêlo et al., 2024; Davila et al., 2020; Gabriel et al., 2021; Queiroz et al., 2021, 2018). Especificamente, a goethita tem sido identificada como o principal mineral pedogênico responsável pela liberação de contaminantes nos rejeitos (Camêlo et al., 2024).

Figura 5: Série temporal e teores de caulinita e oxihidróxidos de ferro (goethita + hematita) em amostras da fração lama (partículas < 63 µm) de ambientes fluviais Rio Guandu (E17), Rio Manhuaçu (E2) e Rio Doce (E0a = Resplendor; E22 = Povoação; E21 = Linhares; E26 = Regência; E26F = Foz), coletadas ao longo do PMBA/Fest (10/18 a 01/24). Observações: i) Os pontos indicam os valores quantificados do mineral na estação amostral enquanto a linha tracejada indica a média móvel dos valores quantificados para a estação temporal. ii) 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); iii) a ausência de informações sobre as estações amostrais E17 e E22 após o período de 04/22 indicam descontinuação dessas estações no novo ciclo do PMBA/Fest e lacunas de dados indicam amostras impossibilitadas de coletadas por condições ambientais ou com quantidade insuficiente de lama para análise mineralógica (sedimento arenoso); iv) CH = período chuvoso (outubro a março) e SC = período seco (abril a setembro).



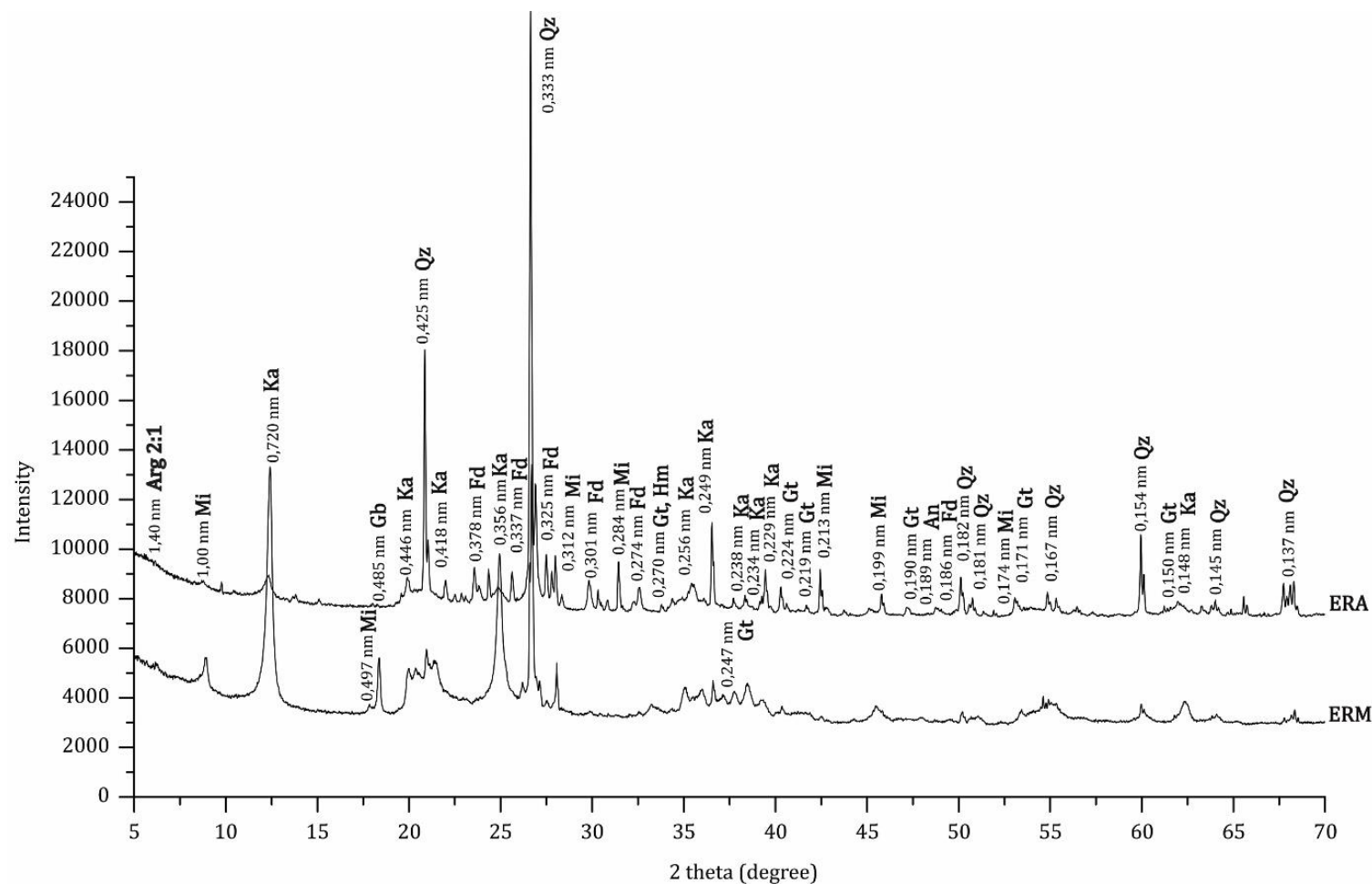
Desde o início do monitoramento PMBA/Fest (10/18 a 01/24), os teores de caulinita tiveram leve aumento até a coleta da estação seca em 08/22, como indicado pelas médias móveis (Figura 5). A partir da coleta da estação chuvosa em 10/22, a média móvel das estações E21 e E26 reduziu consideravelmente. O final do ano de 2022 foi marcado por um período de seca na região do Baixo Rio Doce, que pode ter reduzido o aporte de sedimentos ricos em caulinita dos solos a montante. De acordo com as médias móveis, os teores caulinita não expressaram variação entre as estações secas e chuvosas (Figura 5). Os teores de oxihidróxidos de ferro expressaram constância desde o início do monitoramento, salvo a estação E26, que expressou ligeiro aumento na estação seca 1 (SC1), entre 06/19 e 08/19. Durante as estações secas, a quantidade de sedimentos que chegam aos rios diminui significativamente. Isso é especialmente relevante na bacia do rio Doce, onde os solos possuem uma composição mineral com uma proporção considerável de caulinita. Devido à predominância desse mineral na região, durante períodos de estiagem, observa-se um aumento relativo nos teores de oxihidróxidos de ferro

Figura 6: Teores de caulinita e oxihidróxidos de ferro (goethita + hematita) em amostras da fração lama (partículas < 63 µm) de estações amostrais no Rio Doce (E0a, Resplendor; E0, Itapina; E21, Linhares; E26, Regência; E26F, Foz) e Rio Manhuaçu (E2), coletadas no novo ciclo do PMBA/Fest (08/2022 a 01/2024).



A composição mineralógica da fração lama provenientes de ambientes fluviais monitorados no novo ciclo do PMBA/Fest mostraram redução para os teores de caulinita em E21 e E26 e nenhuma tendência para as demais estações amostrais (Figura 6). Contudo, dado o baixo número de amostras na série temporal, quaisquer conclusões acerca desse aumento podem ser equivocadas. As médias móveis dos teores de oxihidróxidos de ferro dos ambientes fluviais não expressaram variação, sugerindo estabilidade desses minerais mesmo em estações úmidas.

Figura 7: Padrões de raios-X representativos da fração lama (partículas < 63 µm) de represas nas campanhas de 12/23 e 01/24, monitoradas no PMBA/Fest (10/18 a 01/24): ERM = Mascarenhas, ERA = Aimorés. Minerais identificados: Mi = mica, Qz = quartzo, Ka = caulinita, Gb = gibbsita, Gt = goethita, Hm = hematita, An = anatásio, 2:1 = argilomineral 2:1 (vermiculita e, ou, esmectita).



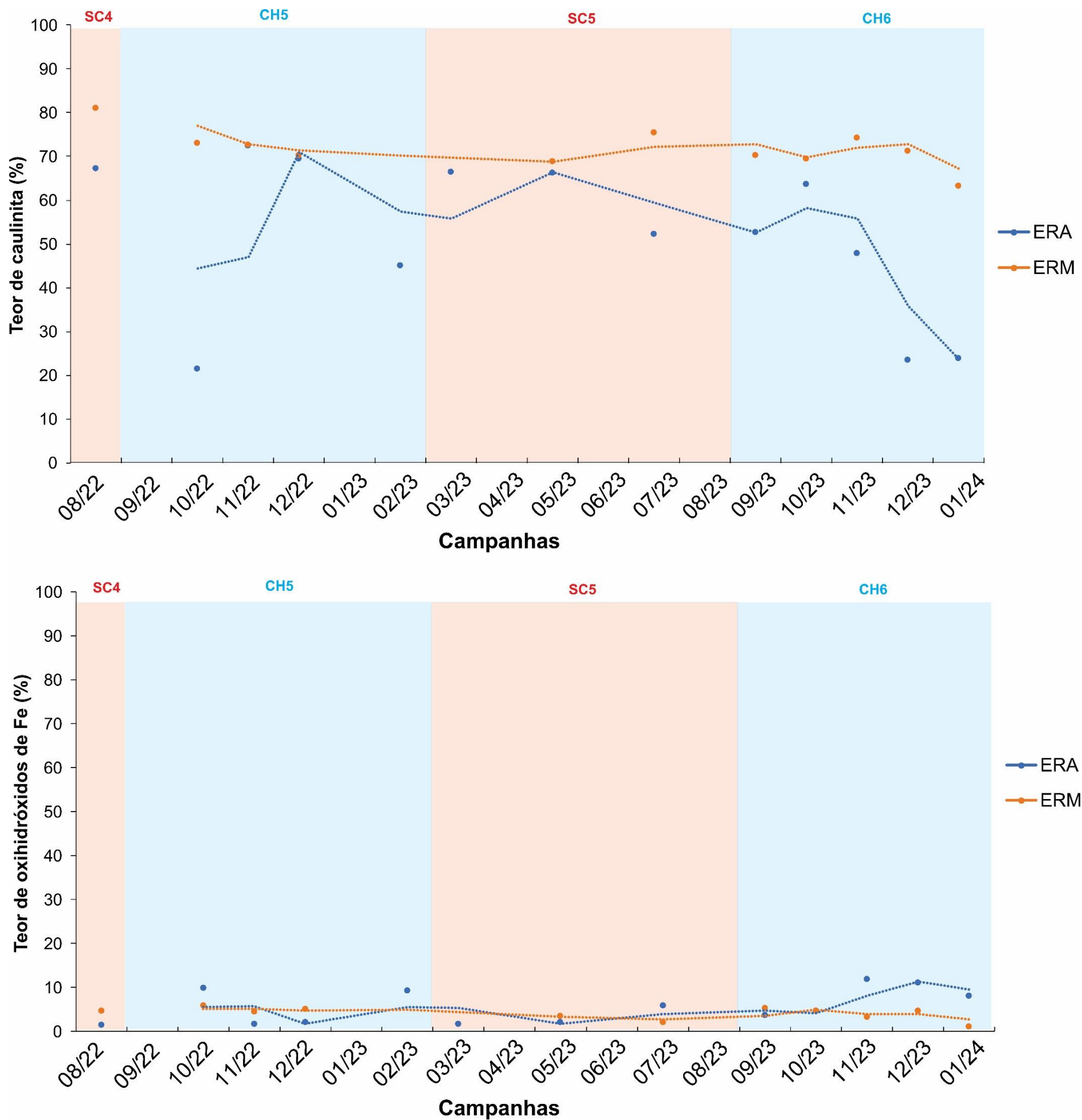
Os difratogramas de raios-X mostram predomínio de minerais silicatados, especialmente quartzo e caulinita (Figura 7). Desde o início do monitoramento do PMBA/Fest, a assembleia mineralogia das amostras das represas não expressaram mudança qualitativa.

Tabela 3: Valores médios de caulinita, oxihidróxidos de ferro (goethita + hematita), TiO_2 (rutilo e anatásio), gibbsita, quartzo e mica (muscovita e/ou biotita), principais minerais em amostras da fração lama (partículas < 63 μm) de ambientes de represa: ERM = Mascarenhas, ERA = Aimorés, coletadas ao longo do novo acordo PMBA/Fest (08/22 a 01/24).

	Caulinita	Oxihidróxidos de Fe	TiO_2	Gibssita	Quartzo	Mica
			$\mu\%$			
ERA	51,76	5,58	4,32	1,83	18,65	7,56
ERM	71,78	4,02	3,92	3,85	10,37	4,98

Os teores médios das represas ERA e ERM indicam predomínio de caulinita e quartzo, similarmente a maioria das amostras dos ambientes lacustres e fluviais (Tabela 3). A represa de Mascarenhas apresenta os maiores teores médios de caulinita quando comparada a represa Aimorés e menores teores de oxihidróxidos de ferro. Os oxihidróxidos de ferro são o terceiro em ordem de abundância nas

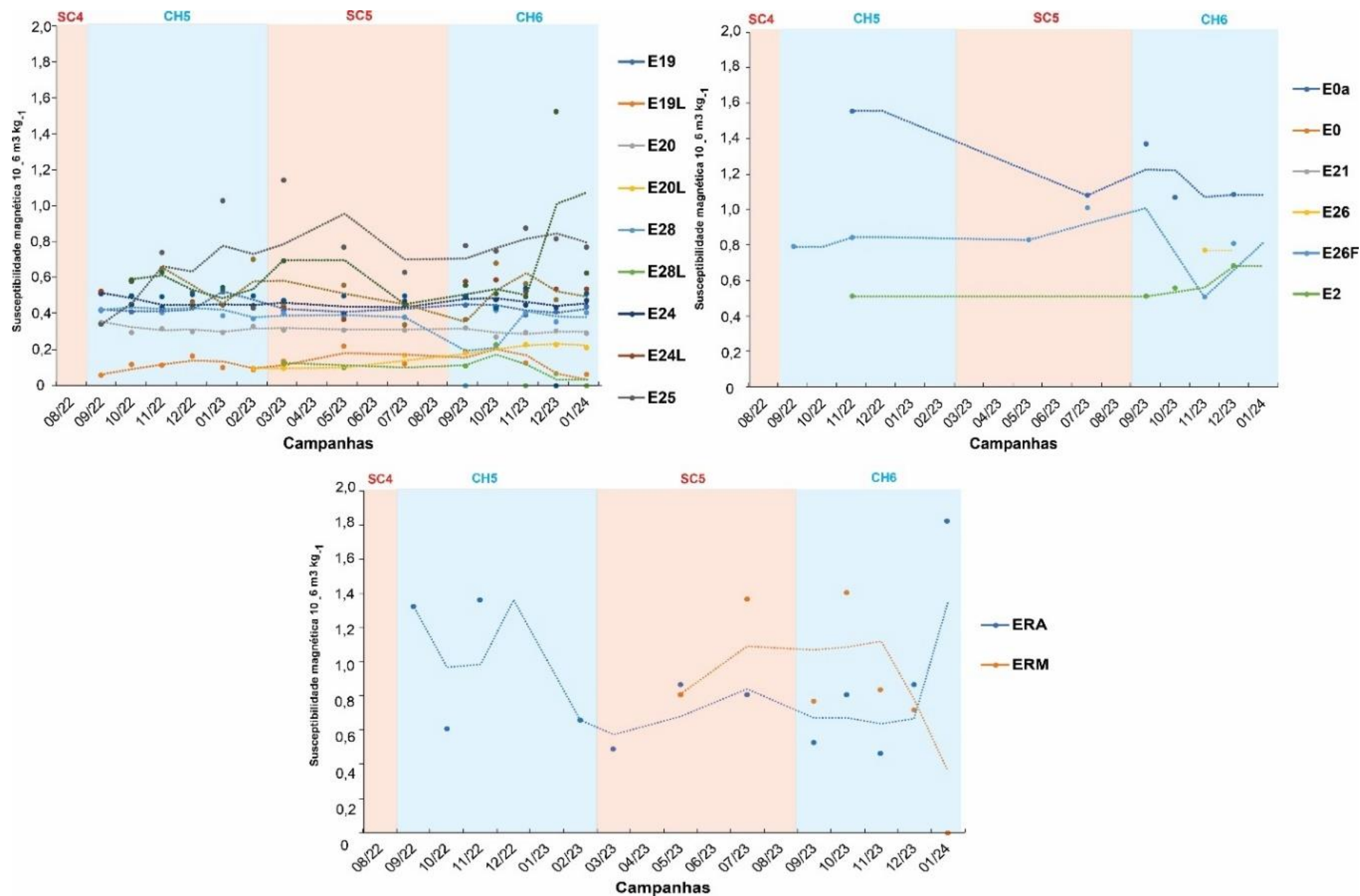
Figura 8: Teores de caulinita e oxihidróxidos de ferro em amostras da fração lama (partículas < 63 µm) de ambientes de represa monitorados no novo ciclo PMBA/Fest (08/22 a 01/24). ERM = Mascarenhas, ERA = Aimorés. i) CH = período chuvoso (outubro a março) e SC = período seco (abril a setembro).



A estação ERA expressou maior variação nos teores de caulinita ao longo do monitoramento, indicando mudanças na entrada de sedimentos, relacionadas ou não a estação seca e chuvosa (Figura 8). Em ERA, a redução abrupta nos teores de caulinita ocorreu na estação chuvosa entre 10/23 e 01/24, que acompanhou um aumento sutil de oxihidróxidos de ferro. Essa variação pontual pode estar associada a entradas externas de sedimentos ricos em oxihidróxidos de ferro, oriundos das áreas adjacentes. Em ambas as estações, os teores de oxihidróxidos de ferro se mantiveram constantes, salvo período supracitado, indicando que tais estações recebem pouca recarga sedimentar rica em oxihidróxidos de ferro.

3.2 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (SEDIMENTOS)

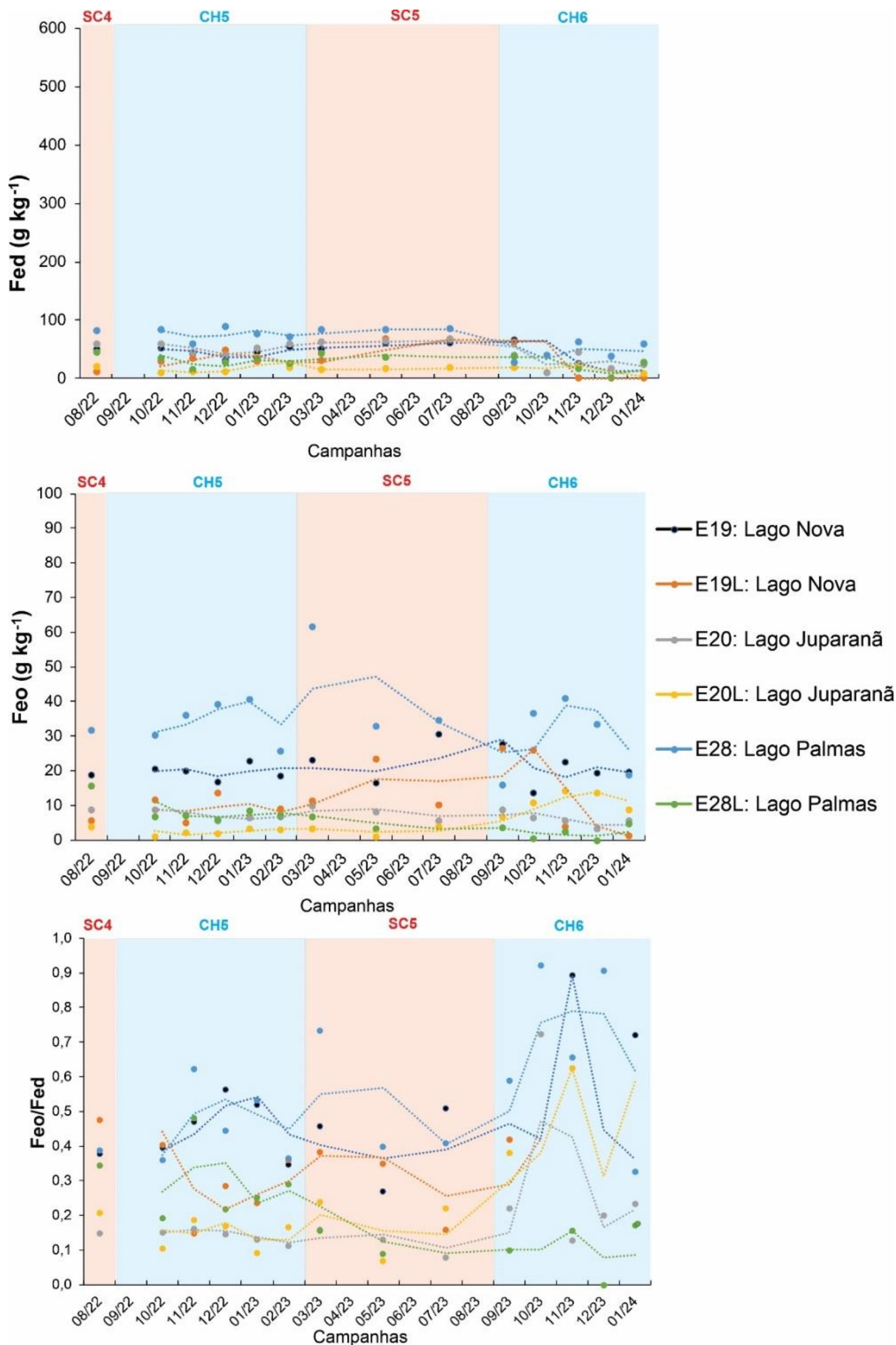
Figura 9: Suscetibilidade magnética de amostras da fração lama (partículas < 63 µm) de ambientes dulcícolas monitorados no novo ciclo do PMBA/Fest (08/2022 a 01/2024). Observação: em razão da quantidade insuficiente de lama para análise (material arenoso), a suscetibilidade magnética de algumas estações fluviais (E0a, E0, E21, E26, E2) e lacustres (ERM, E20-RL, E28-RL, E25, E27 e E27-RL) em algumas campanhas não foi determinada. L = amostras coletadas na região litorânea das estações.



Os valores de suscetibilidade magnética nos sedimentos foram considerados muito baixos ($\leq 5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) (Figura 9). conforme critério estabelecido por Barbosa et al. (2021) para solos do Brasil. Além disso, foram inferiores ao valor encontrado em amostras de sedimento marinho na foz do Rio Doce antes do rompimento da barragem de Fundão ($1,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) (Orlando et al., 2020). Isso indica mistura e contribuição considerável de minerais antiferromagnéticos (exemplos: goethita e hematita) e diamagnéticos (exemplos: caulinita e quartzo) nas amostras analisadas (Dearing, 1999). Ao longo do monitoramento, não foram identificadas mudanças evidentes na suscetibilidade magnética dos sedimentos avaliados (Figura 9). Não houve relação entre a suscetibilidade dos sedimentos e as estações chuvosas e secas.

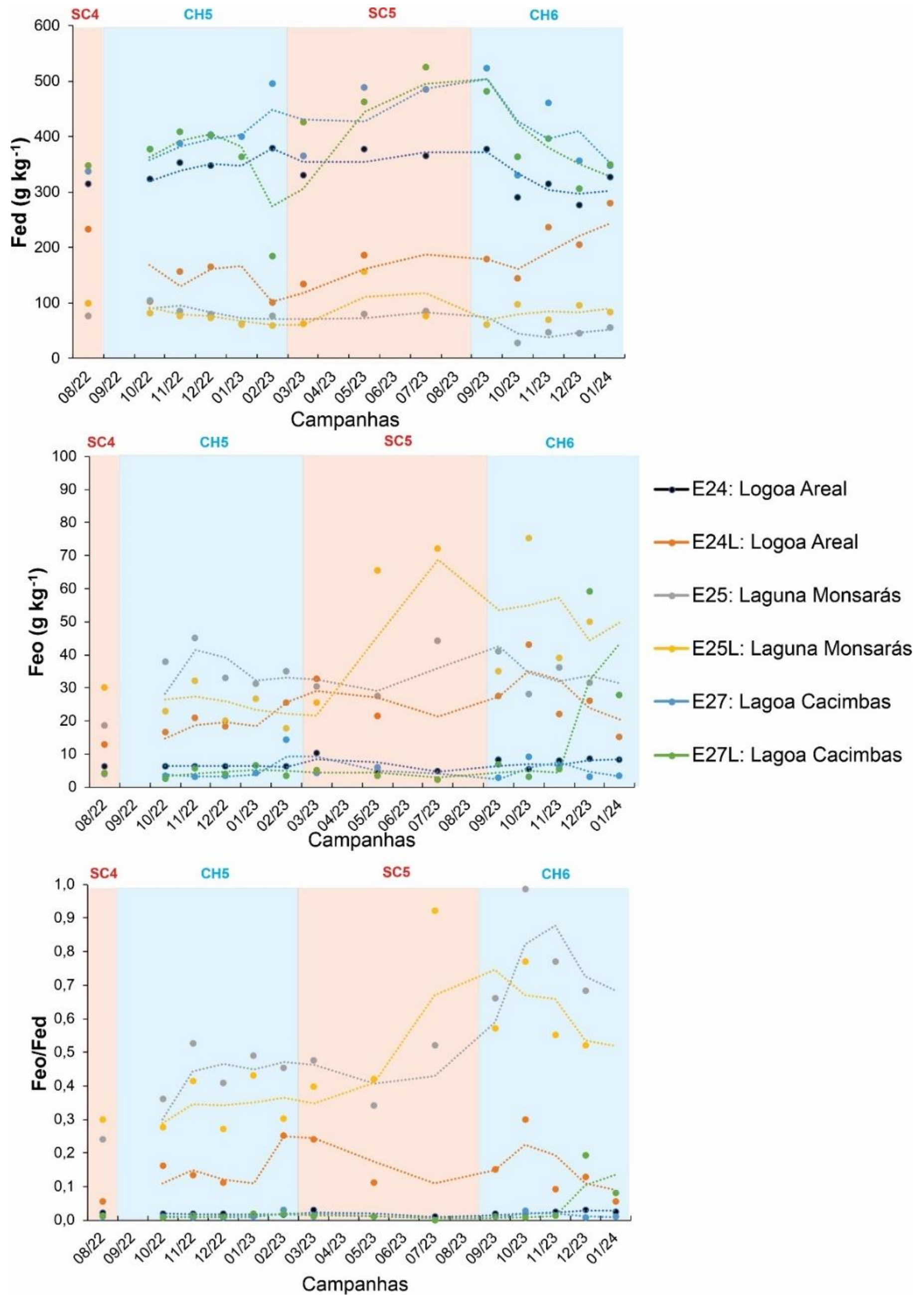
3.3 FASE DE OXIHIDRÓXIDOS DE FERRO (SEDIMENTOS)

Figura 10: Teores de ferro extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato-Na (Fe_d) e oxalato ácido de amônio (Fe_o), e o índice de cristalinidade dos oxihidróxidos de ferro (Fe_o/Fe_d) na fração lama (partículas < 63 μm) de ambientes lacustres monitorados no novo ciclo do PMBA/Fest (08/2022 a 01/2024). Lago Nova (E19 e E19L), Lago Juparanã (E20 e E20L), Lago Palmas (E28 e E28L), Lagoa Areal (E24 e E24L), Laguna Monsarás (E25 e E25L) e Lagoa Cacimbas (E27 e E27L). L = amostras coletadas na região litorânea das estações.



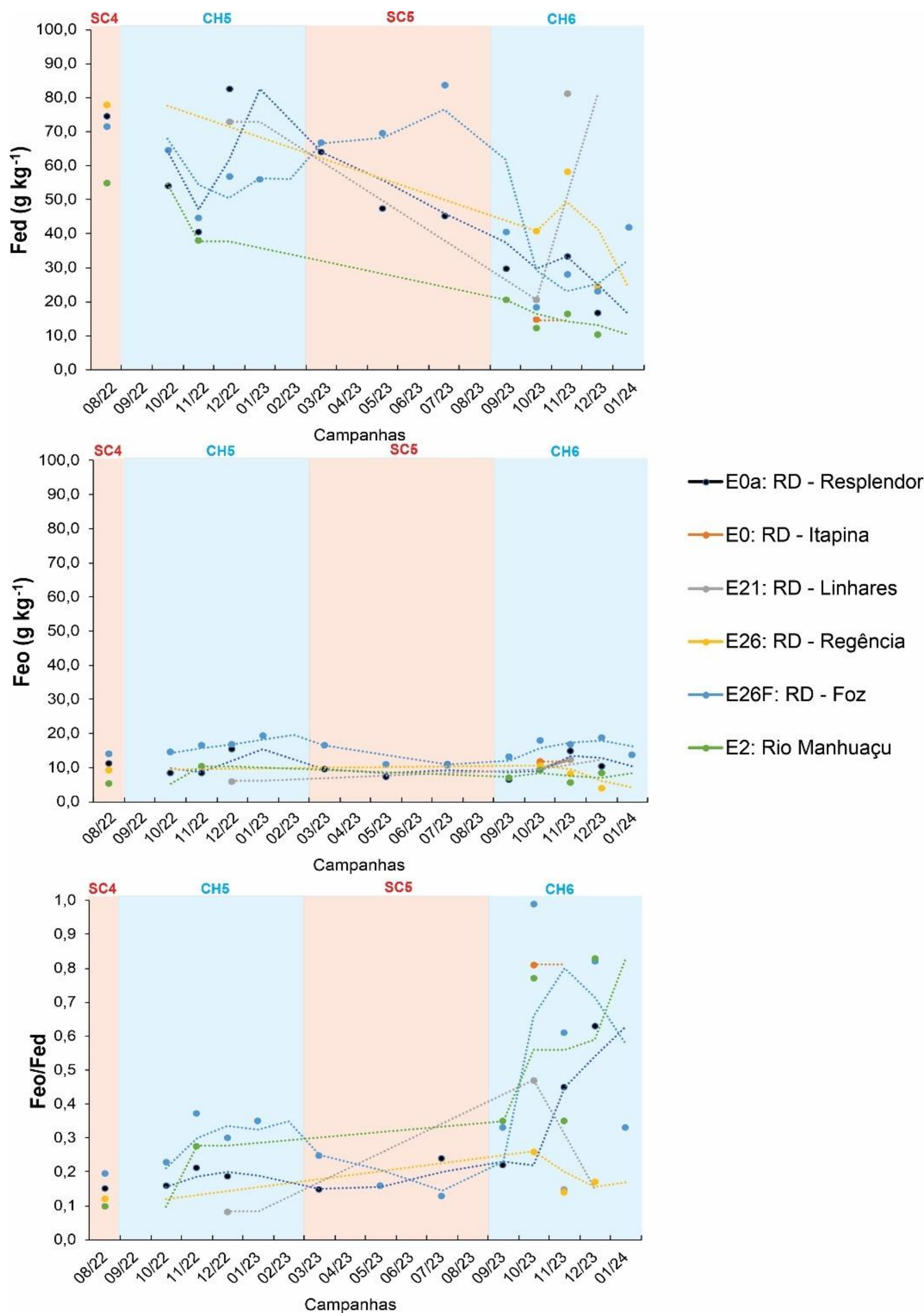
Em geral, predominam formas cristalinas de oxihidróxidos de ferro nos lagos ($Fe_o/Fe_d \leq 0,5$). Contudo, nas coletas da estação chuvosa 6 (CH6), formas pobremente cristalinas (Fe_o) apresentaram teores mais altos ($Fe_o/Fe_d > 0,5$) na maioria das estações de coleta (Figura 10). O aumento de chuvas, associado ao maior aporte de sedimentos orgânicos, pode incrementar processos redutivos, aumentando as fases pobremente cristalinas de ferro (Vepraskas et al., 2016).

Figura 11: Teores de ferro extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato-Na (Fe_d) e oxalato ácido de amônio (Fe_o), e o índice de cristalinidade dos oxihidróxidos de ferro (Fe_o/Fe_d) na fração lama (partículas < 63 μm) de ambientes lacustres (lagos) monitorados no novo ciclo do PMBA/Fest (08/2022 a 01/2024). Lago Nova (E19 e E19L), Lago Juparanã (E20 e E20L), Lago Palmas (E28 e E28L), Lagoa Areal (E24 e E24L), Laguna Monsarás (E25 e E25L) e Lagoa Cacimbas (E27 e E27L). L = amostras coletadas na região litorânea das estações.



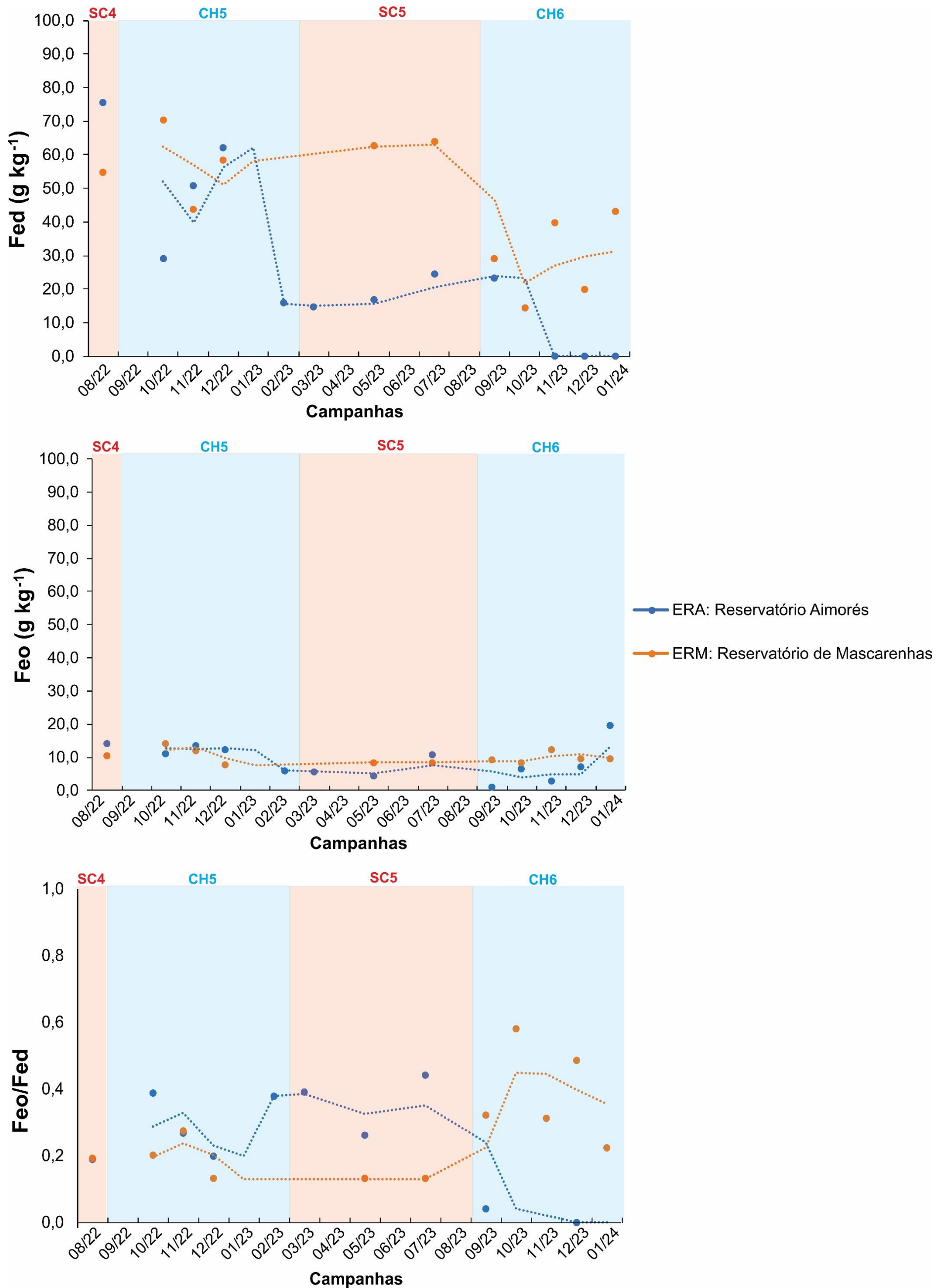
As lagoas Areal (E24 e E24L) e Cacimbas (E27 e E27L) apresentaram os maiores teores de Fe_d (Figura 11) compatível com os altos teores de goethita a fração lama dessas estações. A laguna Monsarás (E25 e E25L) possui uma fração lama pobre em oxihidróxidos de ferro ($Fe_d < 105 \text{ g kg}^{-1}$) e expressaram aumento das relações Fe_o/Fe_d na estação chuvosa 6 (CH6), indicando incremento nos processos redutivos. Em sedimentos alagados ou saturados em água, o esgotamento rápido do oxigênio promove uma mudança na atividade microbiana de aeróbica para anaeróbica, resultando na fermentação da matéria orgânica (Kirk, 2004). Enquanto o carbono é o principal doador de elétrons durante a respiração, o oxigênio é o aceptor primário (Ponnamperuma, 1984). Na ausência de oxigênio, outros elementos inorgânicos, como nitrogênio, ferro, manganês e enxofre, contribuem para a oxidação da matéria orgânica (Du Laing et al., 2009). Nos solos, os oxihidróxidos de ferro são a principal fonte de Fe^{3+} (Bolan et al., 1999), podendo ser reduzido quimicamente durante o processo respiratório dos microrganismos (Kirk, 2004) e liberando elementos potencialmente tóxicos ligados a eles, como As, Cd, Zn e Pb (Shaheen et al., 2016).

Figura 12: Teores de ferro extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato-Na (Fe_o) e oxalato ácido de amônio (Fe_d), e o índice de cristalinidade dos oxihidróxidos de ferro (Fe_o/Fe_d) na fração lama (partículas < 63 μm) de estações amostrais fluviais monitoradas no novo ciclo do PMBA/Fest (08/2022 a 01/2024). Rio Doce (E0a, Resplendor; E0, Itapina; E21, Linhares; E26, Regência; E26F, Foz) e Rio Manhuaçu (E2).



Nos ambientes fluviais, os teores de ferro associados a formas menos cristalinas (Fe_o) não expressaram mudança ao longo do novo ciclo, contudo, os teores de Fe_d reduziram na estação chuvosa 6 (CH6) na maioria das estações amostrais, similarmente ao ocorrido nos ambientes lacustres (Figura 12). Consequentemente, as relações Fe_o/Fe_d foram maiores na CH6 para estações da Foz, Rio Manhuaçu, Resplendor e Itapina

Figura 13: Teores de ferro extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato-Na (Fe_d) e oxalato ácido de amônio (Fe_o), e o índice de cristalinidade dos oxihidróxidos de ferro (Fe_o/Fe_d) na fração lama (partículas < 63 μm) de represas monitoradas no novo ciclo do PMBA/Fest (08/2022 a 01/2024).

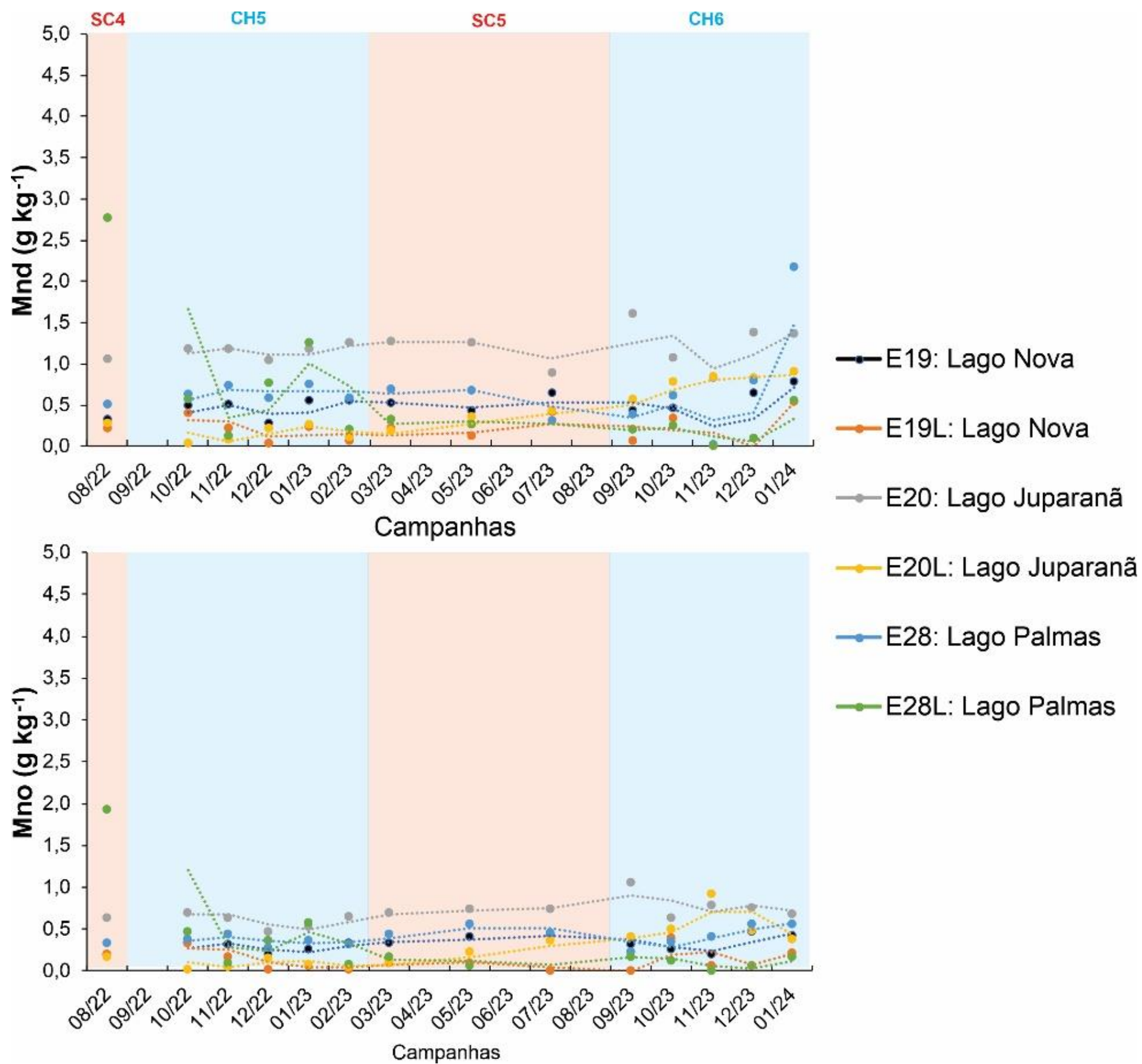


Os teores de Fe_d nas represas expressaram comportamentos similares aos ambientes lacustres e fluviais. Contudo, em ERA, a redução do Fe_d não resultou em aumento da relação Fe_o/Fe_d como observado em ERM (Figura 13). Esse fenômeno se deu em razão dos valores de Fe_d em ERA chegarem a zero, resultando em relações Fe_o/Fe_d também iguais a zero e na redução abrupta da média móvel.

Os teores de Fe_d observados em ambientes fluviais, lacustres e represas indicam pobreza de oxihidróxidos de ferro na maioria dos ambientes dulcícolas monitorados. No entanto, destacam-se as lagoas Areal (E24 e E24L) e Cacimbas (E27 e E27L), com altos teores de ferro e que geograficamente se encontram sob maior influência da Formação Barreiras. Nessa formação, os sedimentos são naturalmente ricos em oxihidróxidos de ferro (Nunes et al., 2011). Essa proximidade com a Formação Barreiras influencia significativamente a composição mineral dos sedimentos das lagoas, resultando em maiores concentrações desses minerais. Além disso, a área onde se inserem essas lagoas é caracterizada pela presença de solos ácidos sulfatados, que sofrem uma redução abrupta de pH quando oxidados, tanto pela ferrólise (acidificação pela oxidação do ferro), quanto pela geração de ácido sulfúrico. Essa redução de pH causa a dissolução das caulinitas, e o ferro, solúvel em pH ácido, tende a se acumular em condições de relevo naturalmente depressionais das lagoas. Em geral, em todos os ambientes dulcícolas, os oxihidróxidos de ferro da fração lama são predominantemente cristalinos ($Fe_o/Fe_d \leq 0,50$).

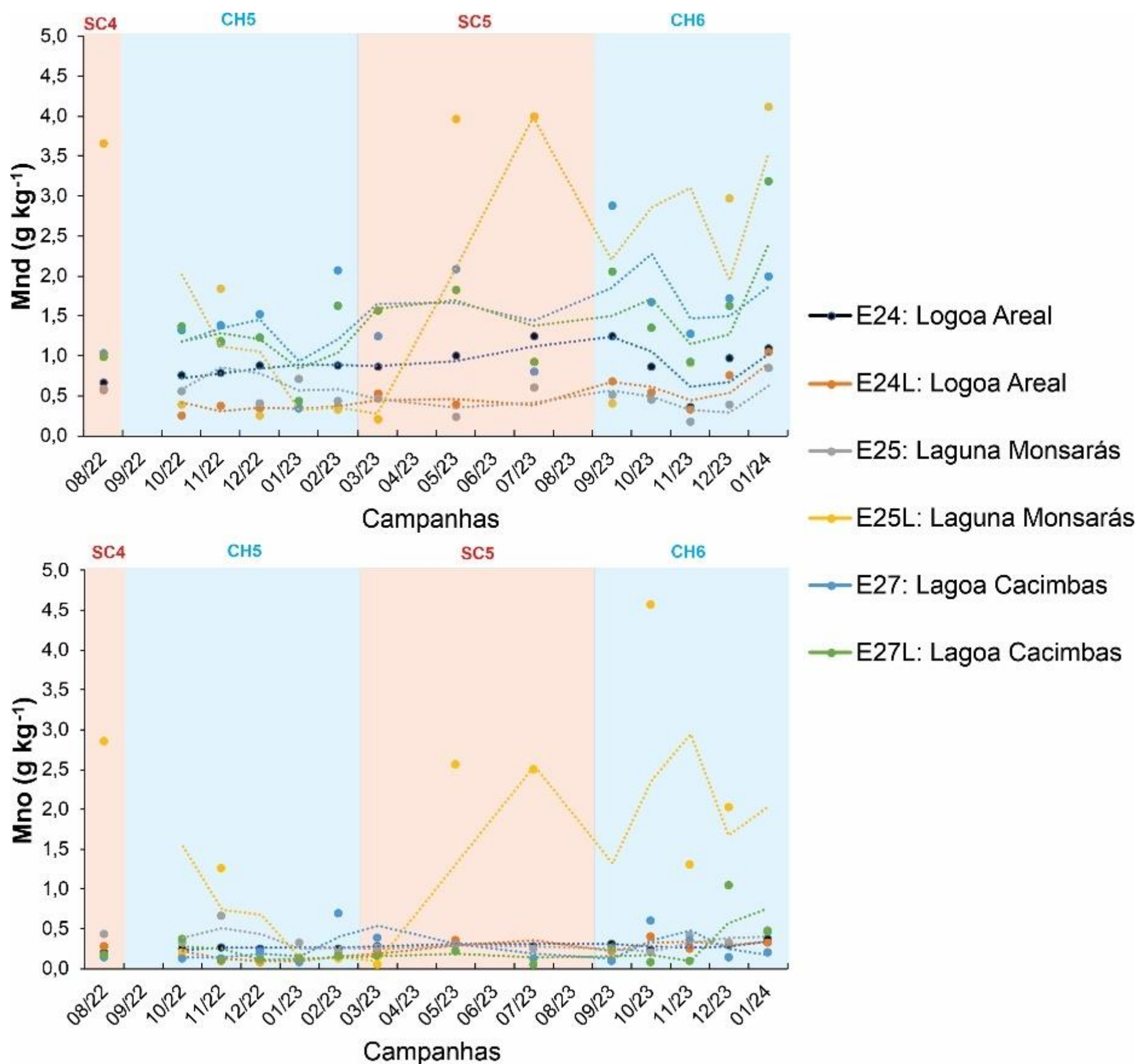
A amplitude dos valores do índice de cristalinidade dos oxihidróxidos de ferro ($0,01 \leq Fe_o/Fe_d \leq 0,73$) sugere variações nas condições físico-químicas (por exemplo, pH e potencial redox) dos ambientes dulcícolas, afetando assim a cristalinidade desses minerais, e consequentemente, a dinâmica de sorção e liberação de metais associados. Contudo, a tendência de aumento da relação Fe_o/Fe_d ao longo do monitoramento de algumas estações amostrais em ambientes fluviais e lacustres sugere enriquecimento de fases de oxihidróxidos de ferro pobremente cristalinas via aporte externo e/ou redução de sua cristalinidade ao longo do tempo (Queiroz et al., 2022).

Figura 14: Teores de manganês extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato-Na (Mn_d) e oxalato ácido de amônio (Mn_o) na fração lama (partículas < 63 μm) de ambientes lacustres monitorados no novo ciclo do PMBA/Fest (08/2022 a 01/2024). Lago Nova (E19 e E19L), Lago Juparanã (E20 e E20L), Lago Palmas (E28 e E28L). L = amostras coletadas na região litorânea das estações.



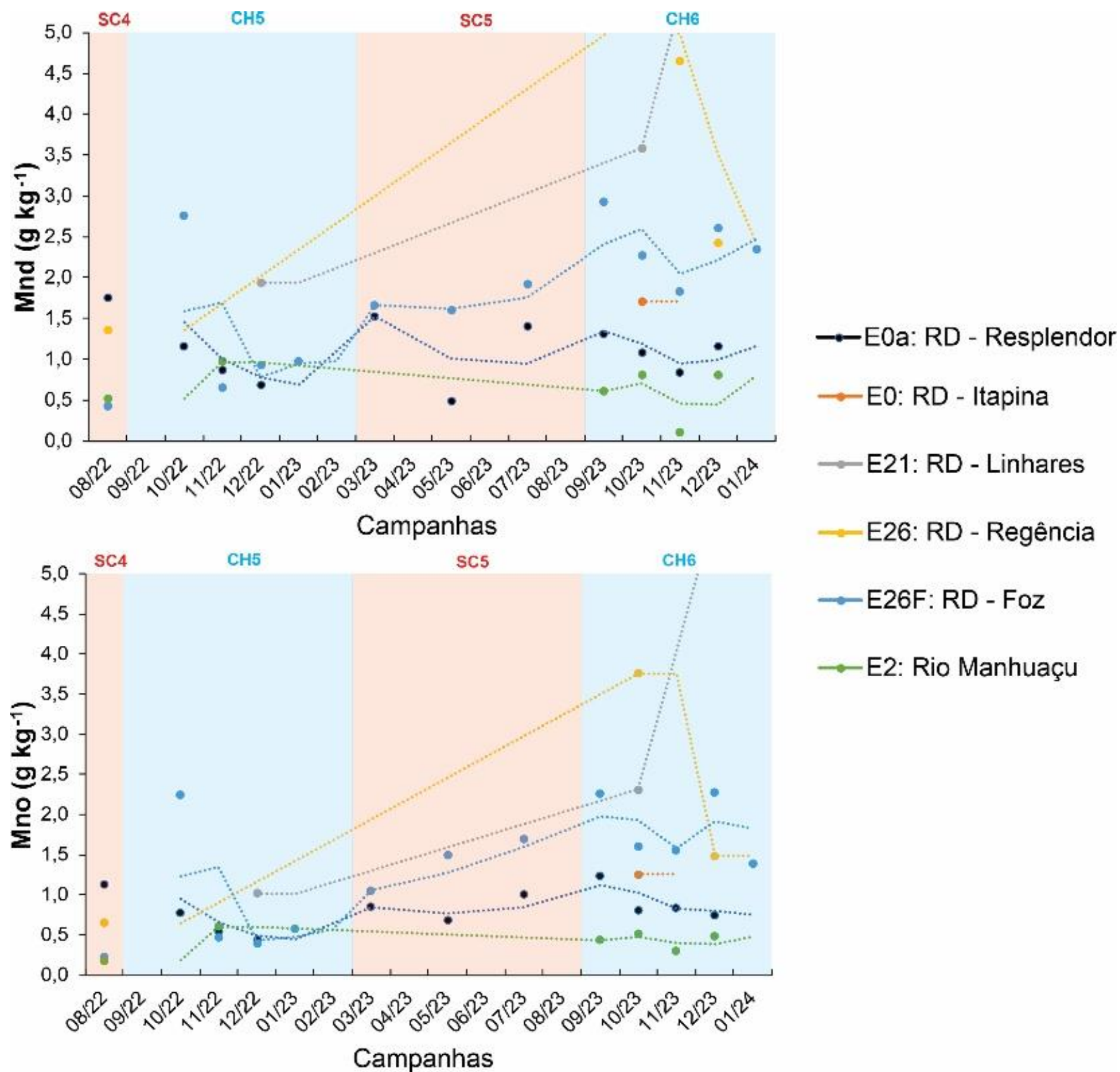
Os sedimentos dos lagos apresentaram baixos teores de Mn_d (< 3,0 g kg⁻¹) e Mn_o (< 2,0 g kg⁻¹), sendo os maiores médias móveis encontradas no lago Juparanã (E20) (Figura 14). Os lagos Nova, Juparanã e Palmas evidenciaram poucas variações na média móvel de suas concentrações, sugerindo certa estabilidade geoquímica desse elemento nos ambientes. Tal estabilidade representaria menor potencial de liberação de manganês e sugere equilíbrio entre os teores associados aos oxihidróxidos de ferro e o meio.

Figura 15: Teores de manganês extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato-Na (Mn_d) e oxalato ácido de amônio (Mn_o) na fração lama (partículas < 63 μm) de ambientes lacustres monitorados no novo ciclo do PMBA/Fest (08/2022 a 01/2024). Lagoa Areal (E24 e E24L), Laguna Monsarás (E25 e E25L) e Lagoa Cacimbas (E27 e E27L). L = amostras coletadas na região litorânea das estações.



Os maiores médias móveis dos teores de Mn_d e Mn_o foram encontrados na laguna Monsarás (E25L) (Figura 15). A laguna Monsarás e boa parte dos ambientes lacustres mostraram tendência de aumento dos teores de Mn_d e Mn_o na última estação chuvosa (CH6), sugerindo liberação desse metal por mudanças geoquímicas no ambiente, provavelmente ocasionado por aumento do potencial redox, que promove dissolução de oxihidróxidos de ferro e de manganês, liberando o manganês associado para os ecossistemas aquáticos. Ambientes lacustres, por se tratar de ambientes com menos trocas de sedimentos com o entorno, são mais sensíveis a mudanças climáticas e ambientais.

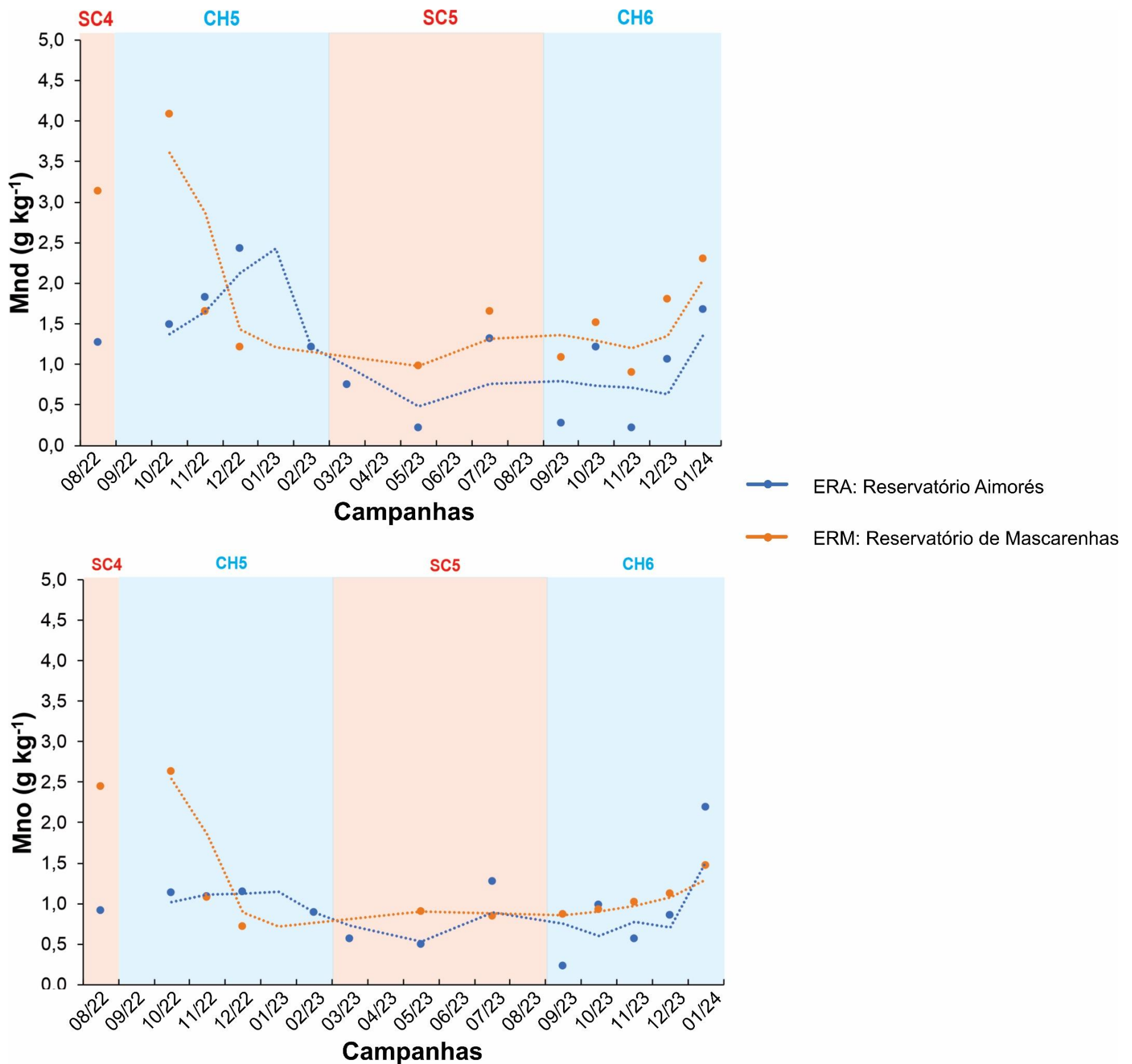
Figura 16: Teores de manganês extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato-Na (Mn_d) e oxalato ácido de amônio (Mn_o) na fração lama (partículas < 63 μm) de estações amostrais no Rio Doce (E0a, Resplendor; E0, Itapina; E21, Linhares; E26, Regência; E26F, Foz) e Rio Manhuaçu (E2) monitorados no novo ciclo do PMBA/Fest (08/2022 a 01/2024).



As maiores médias móveis de manganês associados aos oxihidróxidos de ferro cristalinos (Mn_d) e pobremente cristalinos (Mn_o) foram identificadas em RD-Regência (E26) e RD-Linhares (E21) durante o período chuvoso 6 (CH6) (Figura 16). A maioria das estações amostrais nos ambientes fluviais, similarmente aos ambientes lacustres, também expressam maiores teores na última estação chuvosa (CH6), o que sugere uma mudança das condições ambientais em todo Baixo Rio Doce, que promoveu a liberação do manganês associado. Essas mudanças podem estar associadas a redução do potencial redox do meio, e consequentemente, do aumento das taxas de dissolução redutiva de oxihidróxidos de ferro e de manganês. Como consequência, além de ferro e manganês, outros elementos potencialmente tóxicos associados também podem ser liberados, aumentando os níveis de contaminação.

Diferente das médias móveis dos ambientes lacustres e fluviais, as represas expressaram tendência de redução dos teores de Mn_d e Mn_o ao longo do monitoramento. Por outro lado, as represas são sistemas modificados artificialmente, e não respondem igualmente às mudanças ambientais.

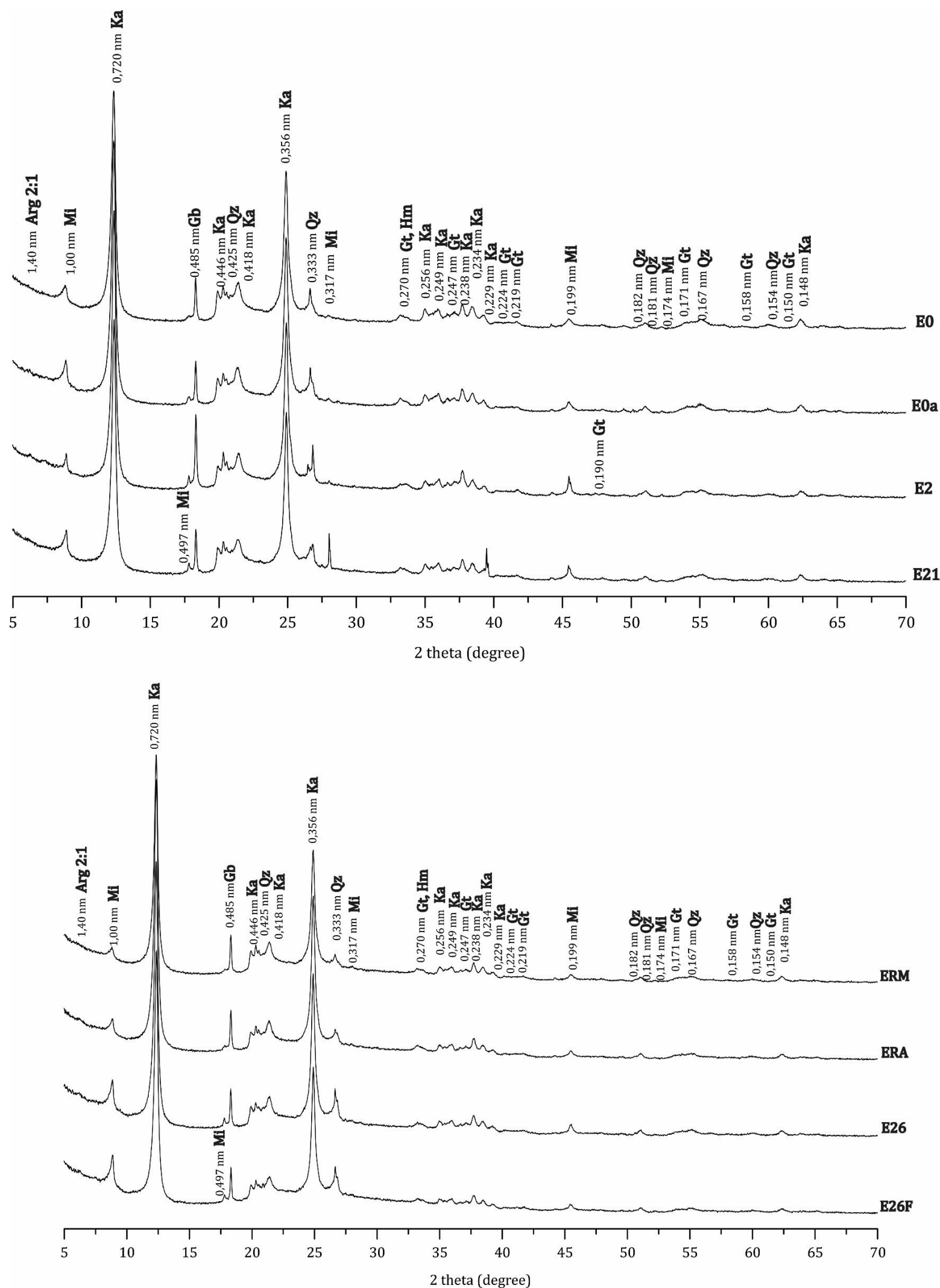
Figura 17: Teores de manganês extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato-Na (Mn_d) e oxalato ácido de amônio (Mn_o) na fração lama (partículas < 63 μm) de represas monitoradas no novo ciclo do PMBA/Fest (08/2022 a 01/2024).



Assim como nos ambientes fluviais e lacustres, as estações das represas também expressaram maiores teores de manganês durante a última estação chuvosa (CH6) (Figura 17). Isso reforça a premissa de alteração nas condições ambientais em toda a região do Baixo Rio Doce, resultando na liberação de manganês associado. Assim como nos demais ambientes, tais mudanças podem estar relacionadas à redução do potencial redox do ambiente, levando ao aumento das taxas de dissolução redutiva de oxihidróxidos de ferro ligados ao manganês.

3.4 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA (MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO – MPS)

Figura 18: Padrões de raios-X obtidos de amostras (orientadas) de MPS (Material Particulado em Suspensão) do Rio Doce (E0a, Resplendor, E0, Itapina, Povoação; E26, Regência, E21, Linhares, E2, Rio Manhuaçu, E26F, Foz) e represas (ERA: Aimorés; ERM: Mascarenhas), todas coletadas no novo ciclo do PMBA/Fest (08/2022 a 01/2024) de represas monitoradas no nas campanhas 56 (11/23) e 57 (12/23). Minerais identificados nos padrões de raios-X: Ka = caulinita, Mi = mica (muscovita e/ou biotita), Qz = quartzo, Gb = gibbsita, Gt = goethita, Hm = Hematita.



As análises mineralógicas das amostras de Material Particulado em Suspensão (MPS) revelaram que os principais componentes são silicatos, incluindo caulinita, mica e quartzo (Figura 18). Dentre esses minerais, a caulinita se destaca, exibindo picos de difração mais intensos nos padrões de raios-X, sugerindo uma presença mais expressiva nas amostras. Além disso, a intensidade dos picos de difração dos oxihidróxidos de ferro (hematita e goethita) também sugerem que se expressam em menores proporções quando comparados ao sedimento de fundo dos ambientes.

O MPS representa a fração do sedimento disperso em água, em suspensão, nesse sentido, é comum a menor presença de oxihidróxidos de ferro, mais pesados e de maior potencial de floculação (Cornell and Schwertmann, 2003).

Durante o novo ciclo do PMBA/Fest, a composição mineralógica das amostras de MPS permaneceu consistente, mantendo a predominância de caulinita, mica e quartzo. Além disso, observou-se picos de difração característico da gibbsita, indicando teores consideráveis desse mineral nas amostras analisadas.

Os oxihidróxidos de ferro cristalinos, como goethita e hematita, foram identificados como fases minoritárias nas amostras de MPS. Essa composição mineralógica está intimamente relacionada a dos sedimentos, uma vez que ambos são produtos do intemperismo e da erosão de rochas e solos presentes na bacia do Rio Doce.

O monitoramento desses indicadores pode fornecer insights importantes sobre a dinâmica dos ecossistemas aquáticos e auxiliar na avaliação da saúde e da biodiversidade desses ambientes, uma vez que o MPS representa a fração do sedimento prontamente disponível para transporte e contato com a biodiversidade. A maior intensidade de picos de oxihidróxidos de ferro no MPS em relação aos demais minerais, por exemplo, pode indicar maior biodisponibilidade desses minerais.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS 5 ANOS DE MONITORAMENTO ACERCA DOS INDICADORES OBSERVADOS E O AMBIENTE MONITORADO

Diversos estudos indicam que os rejeitos de mineração de Fe da barragem de Fundão possuem maiores teores de elementos potencialmente tóxicos quando comparados com sedimentos e solos não afetados da Bacia do Rio Doce (Carmo et al., 2017; Costa et al., 2022; Davila et al., 2020; Duarte et al., 2021; Gomes et al., 2017; Marta-Almeida et al., 2016; Queiroz et al., 2018). Recentemente, Camêlo et al. (2024) avaliaram o risco cancerígeno dos rejeitos da Barragem do Fundão e detectaram níveis acima dos aceitáveis para As, Cr e Ni. Eles também identificaram que os oxihidróxidos de Fe cristalinos, especialmente a goethita, são a principal fonte de elementos potencialmente tóxicos. Apesar de não representarem um risco imediato devido à sua alta estabilidade química, a dissolução desses minerais em ambientes com processos redutivos ativos pode aumentar o risco de contaminação por elementos potencialmente tóxicos, especialmente em crianças.

Considerando os cinco anos de monitoramento após o evento do rompimento da Barragem do Fundão, a avaliação dos indicadores indica que não foram observadas mudanças significativas na assembleia mineral dos ambientes dulcícolas ao longo desse período. No entanto, alterações na cristalinidade dos oxihidróxidos de ferro foram consistentemente registradas a partir de agosto/2022, quando as concentrações de Fe_o e Fe_d (Fe_o/Fe_d) foram incluídas no monitoramento do ambiente dulcícola, observando-se níveis preocupantes durante a última estação chuvosa.

Essa constatação é alarmante, pois os oxihidróxidos de ferro cristalinos, como goethita e hematita, representam a principal fonte de elementos potencialmente tóxicos na bacia do Rio Doce. As variações na cristalinidade dessas fases minerais são indicativas de mudanças ambientais repentinas, relacionadas ou não às mudanças climáticas globais, que estão alterando as condições redutivas dos ambientes dulcícolas.

Essas alterações destacam ainda mais a importância de um monitoramento contínuo e a longo prazo para acompanhar as mudanças ambientais. Somente por meio de uma vigilância atenta e consistente, poderemos compreender plenamente os impactos das atividades humanas e das mudanças ambientais sobre as condições dos ambientes dulcícolas, e tomar medidas eficazes para proteger e preservar esses ecossistemas vitais.

5 ITENS PREVISTOS E NÃO REALIZADOS: JUSTIFICATIVAS

A análise mineralógica quantitativa por difração de raios-X necessita de concentração razoável, aproximadamente 1 grama, de material sólido para preencher o porta-amostra (lâmina escavada) no modo de pó não orientado. No entanto, devido às variações nas concentrações de MPS ao longo dos períodos de cheia e seca, há situações em que não se consegue coletar material em quantidade suficiente para realizar essa análise, a qual está relacionada a meta 1 do plano de trabalho atual do Tema Mineralogia. Ajustes operacionais (ex., ampliação do volume de água coletado), além de

impraticáveis pela equipe campo, não implicaram na execução da análise pois infelizmente tais limitações são impostas pelas condições ambientais da bacia do Rio Doce.

6 REFERÊNCIAS

BARBOSA, J.Z., POGGERE, G., SILVA, S.H.G., MANCINI, M., MOTTA, A.C.V., MARQUES, J.J.G., CURI, N., 2021. National-scale spatial variations of soil magnetic susceptibility in Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 108, 103191. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103191>

BARCELLOS, D., QUEIROZ, H.M., FERREIRA, A.D., BERNARDINO, A.F., NÓBREGA, G.N., OTERO, X.L., FERREIRA, T.O., 2022. Short-term Fe reduction and metal dynamics in estuarine soils impacted by Fe-rich mine tailings. *Applied Geochemistry* 136, 105134. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2021.105134>

BISH, D.L., REYNOLDS JUNIOR, R.C., 1989. 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.

BOLAN, N.S., NAIDU, R., SYERS, J.K., TILLMAN, R.W., 1999. Surface Charge and Solute Interactions in Soils. p. 87-140. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60514-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60514-3)

CAMÊLO, D.L.; KER, J.C.; FONTES, M.P.F.; CORRÊA, M.M.; COSTA, A.C.S.; MELO, V.F., 2017. Pedogenic iron oxides in iron-rich Oxisols developed from mafic rocks. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 41, e0160379. <https://doi.org/10.1590/18069657rbcS20160379>

CAMÊLO, D.L., KER, J.C., FONTES, M.P.F., COSTA, A.C.S., CORRÊA, M.M., LEOPOLD, M., 2018. Mineralogy, magnetic susceptibility and geochemistry of Fe-rich Oxisols developed from several parent materials. *Scientia Agricola* 75, 410-419. <https://doi.org/10.1590/1678-992X-2017-0087>

CAMÊLO, D.L., SILVA FILHO, L.A., ARRUDA, D.L., CYRINO, L.M., BARROSO, G.F., CORRÊA, M.M., BARBEIRA, P.J.S., MENDES, D.B., PASA, V.M.D., PROFETI, D., 2024. Mineralogical fingerprint and human health risk from potentially toxic elements of Fe mining tailings from the Fundão dam. *Science of the Total Environment* 912, 169328. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169328>

CARMO, F.F., KAMINO, L.H.Y., TOBIAS JUNIOR, R., 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., 2017. Fundão tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. *Perspect Ecol Conserv.* 15, 145-51. <https://doi.org/10.1016/J.PECON.2017.06.002>

CHIBOWSKI, E., 2011. Flocculation and Dispersion Phenomena in Soils. p. 301-4. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3585-1_59

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

- COSTA, P.G., MARUBE, L.C., ARTIFON, V., ESCARRONE, A.L., HERNANDES, J.C., ZEBRAL, Y.D., BIANCHINI, A., 2022 Temporal and spatial variations in metals and arsenic contamination in water, sediment and biota of freshwater, marine and coastal environments after the Fundão dam failure. *Science of The Total Environment* 806, 151340. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.151340>
- DAVILA, R.B., FONTES, M.P.F., PACHECO, A.A., FERREIRA, M.S., 2020. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. *Science of The Total Environment* 709, 136151. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.136151>
- DEARING, J., 1999. *Environmental Magnetic Susceptibility. Using the Bartington MS2 system*, 2nd edition. ed. Chi Publishing, Kenilworth, UK.
- DU LAING, G., RINKLEBE, J., VANDECASTEELE, B., MEERS, E., TACK, F.M.G., 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of The Total Environment* 407, 3972-85. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2008.07.025>
- DUARTE, E.B., NEVES, M.A., DE OLIVEIRA, F.B., MARTINS, M.E., DE OLIVEIRA, C.H.R., BURAK, D.L., ORLANDO, M.T.D.A., RANGEL, C.V.G.T., 2021. Trace metals in Rio Doce sediments before and after the collapse of the Fundão iron ore tailing dam, Southeastern Brazil. *Chemosphere* 262, 127879. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127879>
- GARCIA, J.M., MANTOVANI, P., GOMES, R.C., LONGO, R.M., DEMANBORO, A.C., BETTINE, S.C., 2018. Degradação ambiental e qualidade da água em nascentes de rios urbanos. *Sociedade & Natureza* 30, 228–254. <http://dx.doi.org/10.14393/SN-v30n1-2018-10>
- GARCÍA-GAMERO, V., VANWALLEGHEM, T., PEÑA, A., ROMÁN-SÁNCHEZ, A., FINKE, P.A., 2022. Modelling the effect of catena position and hydrology on soil chemical weathering. *SOIL* 8, 319–335. <https://doi.org/10.5194/SOIL-8-319-2022>
- GOMES, L.E.O., CORREA, L.B., SÁ, F., NETO, R.R., BERNARDINO, A.F., 2017. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 120, 28–36. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2017.04.056>
- KIRK G., 2004. *The biogeochemistry of submerged soils*.
- MARTA-ALMEIDA, M., MENDES, R., AMORIM, F.N., CIRANO, M., DIAS, J.M., 2016. Fundão Dam collapse: Oceanic dispersion of River Doce after the greatest Brazilian environmental accident. *Mar Pollut Bull* 112, 359-64. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.039>
- MCBRIDE, M.B., 2018. Surface Chemistry of Soil Minerals. *Minerals in Soil Environments* 35–88. <https://doi.org/10.2136/SSSABOOKSER1.2ED.C2>
- MCKEAGUE, J.A., DAY, J.H., 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of Soil Science* 46, 13–22.
- MEHRA, J.P., JACKSON, M.L., 1960. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. *Clays and Clay Minerals* 7, 317–27.

MINCRYST. Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues. Disponível em: <<http://database.iem.ac.ru/mincryst/>>. Acesso em: 04 abr. 2024.

NUNES, F.C., SILVA, E.F., VILAS BOAS, G.S., 2011. Grupo Barreiras: Características, Gênese e Evidências de Neotectonismo. Rio de Janeiro.

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., 2020. Tracing iron ore tailings in the marine environment: An investigation of the Fundão dam failure. *Chemosphere* 257, 127184. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127184>

PACHECO, A.A., 2015. 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.

PIRES, J.M.M., LENA, J.C. DE, MACHADO, C.C., PEREIRA, R.S., 2003. Polluting potential of Samarco Mineração S.A. solid waste: a Germano dam case study. *Revista Árvore* 27, 393-397. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622003000300017>

PONNAMPERUMA, F.N., 1984. Effects of Flooding on Soils. *Flooding and Plant Growth*. Elsevier, p. 9-45. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-424120-6.50007-9>

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

QUEIROZ, H.M., YING, S.C., BERNARDINO, A.F., BARCELLOS, D., NÓBREGA, G.N., OTERO, X.L., FERREIRA, T.O., 2021. Role of Fe dynamic in release of metals at Rio Doce estuary: Unfolding of a mining disaster. *Mar Pollut Bull.* 166, 112267. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2021.112267>

QUEIROZ, H.M., NÓBREGA, G.N., FERREIRA, T.O., ALMEIDA, L.S., ROMERO, T.B., SANTAELLA, S.T., BERNARDINO, A.F., OTERO, X.L., 2018. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? *Science of The Total Environment* 637–638, 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>

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., 2022. Mine tailings in a redox-active Environment: Iron geochemistry and Potential environmental consequences. *Science of The Total Environment* 807, 151050. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151050>

SCHAEFER, C.E.G.R., FABRIS, J.D., KER, J.C., 2008. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. *Clay Miner* 43, 137–154. <https://doi.org/10.1180/CLAYMIN.2008.043.1.11>

SEGURA, F.R., NUNES, E.A., PANIZ, F.P., PAULELLI, A.C.C., RODRIGUES, G.B., BRAGA, G.Ú.L., PEDREIRA FILHO, W.R., BARBOSA, F., CERCHIARO, G., SILVA, F.F., BATISTA, B.L., 2016. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environmental Pollution* 218, 813–825. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.005>

SHAHEEN, S.M., RINKLEBE, J., FROHNE, T., WHITE, J.R., DELAUNE, R.D., 2016. Redox effects on release kinetics of arsenic, cadmium, cobalt, and vanadium in Wax Lake Deltaic freshwater marsh soils. *Chemosphere* 150, 740-8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.043>

VEPRASKAS, M.J., POLIZZOTTO, M., FAULKNER, S.P., 2016. Redox chemistry of hydric soils, in: *Wetland Soils: Genesis, Hydrology, Landscapes, and Classification: Second Edition*. CRC Press, pp. 105–132. <https://doi.org/10.1201/b18996-9>

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

YANG, D., LIU, J., ZHAO, W., HUANG, Q., XUE, L., YAN, C., LU, H., 2020. Iron mineralogy and speciation of sediment iron-bearing minerals in mangrove forest: Case study of Zhangjiang estuary, China. *Marine Pollution Bulletin* 151, 110800. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110800>

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