

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

**DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS NO ESTUÁRIO DO RIO DOCE ANTES E
DEPOIS DO ACIDENTE DA SAMARCO MINERADORA**

LUÍSA MARIA DE SOUZA VIANA

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
FEVEREIRO 2018**

**DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS NO ESTUÁRIO DO RIO DOCE ANTES E
DEPOIS DO ACIDENTE DA SAMARCO MINERADORA**

LUÍSA MARIA DE SOUZA VIANA

**Dissertação apresentada ao Centro de
Biociências e Biotecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,
como parte das exigências para a obtenção do
título de mestre em Ecologia e Recursos
Naturais**

ORIENTADOR: PROF. Drº. MARCOS SARMET MOREIRA DE BARROS SALOMÃO

**CAMPOS DOS GOYTACAZES
FEVEREIRO 2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do Centro de Biociências e Biotecnologia
da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

740 / 2018

Viana, Luísa Maria de Souza

Distribuição de metais pesados no estuário do rio Doce antes e depois
do acidente da Samarco Mineradora / Luísa Maria de Souza Viana. --
Campos dos Goytacazes, 2018.

55 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) --
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de
Biociências e Biotecnologia. Laboratório de Ciências Ambientais.

Área de concentração: Ecologia de Ecossistemas

Orientador: Salomão, Marcos Sarmet Moreira de Barros

Bibliografia: f. 49-55

1. Rio Doce 2. Colapso da Barragem do Fundão 3. Partição
geoquímica I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
II. Título

577.27
V614d

**DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS NO ESTUÁRIO DO RIO DOCE ANTES E
DEPOIS DO ACIDENTE DA SAMARCO MINERADORA**

LUÍSA MARIA DE SOUZA VIANA

Dissertação apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovado em 26 de Fevereiro de 2018:

Maurício Mussi Molisani (Dr. Geociências e Geoquímica) - UFRJ

Carlos Eduardo Veiga de Carvalho (Dr. Geociências e Geoquímica) UENF

Cristina Maria Magalhães de Souza (Dr^a. Ciências) UENF

**Marcos Sarmet Moreira de Barros Salomão (Dr. Ciências Energia Nuclear na
Agricultura) UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES
FEVEREIRO 2018**

*Dedico essa dissertação a pessoa que me
ensinou a sonhar e abriu todas as portas
do mundo para mim, minha querida mãe.*

Agradecimentos

- Gostaria de agradecer primeiro a Deus, por me dar forças nos momentos em que eu mais precisava. A minha família que esteve ao meu lado. Principalmente a minha mãe, que tornou tudo isso possível ao me fazer nunca desistir e a me mostrar que os caminhos são árduos.
- Ao meu orientador Marcos Salomão por todos os ensinamentos, pela confiança e paciência ao longo desses dois anos.
- Ao Professor Carlos Eduardo Veiga de Carvalho por me ajudar sempre que eu precisei.
- A Viviane Campos, Matheus de Freitas, Beatriz Muniz, Gabriel Cardoso, Marianne Caiado, Julya Braga e Pedro Miranda por estarem ao meu lado em todos os momentos e por ter me dado força quando eu precisei, mostrando que não precisa de sangue para se ter uma família.
- A Inácio Pestana, Diego Lacerda, Igor Broggio, Anna Hautequest, Annaliza Meneguelli, Keltony Aquino, Danielle Awabdi, Karoline Fernanda, Pedro Gatts, Bruno Ramos por terem feito os dias no LCA mais fáceis e alegres.
- Aos técnicos Thiago Rangel, Braulio Cherene e Diogo Quitete por toda assistência, além da amizade nesses dois anos.
- A Maria Lucia por ouvir as reclamações diárias, pelos cafés e por ser uma mãezona no LCA.

“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre.”

Paulo Freire

ÍNDICE DE TABELAS

		Pág.
Tabela 1	Acidentes com liberação de rejeitos no Brasil e no mundo de 1986 até os dias atuais.	6
Tabela 2	Limites de detecção dos metais na fração dissolvida da coluna d'água.	14
Tabela 3	Parâmetros físico-químicos de ambas as campanhas.	17
Tabela 4	Material particulado em suspensão (MPS) das duas campanhas.	19
Tabela 5	Percentual de metais associados a fração fracamente ligada nos sedimentos do estuário do rio Doce antes e um mês após a chegada dos rejeitos da Samarco no estuário. Número amostral =10 (5 antes e 5 após a chegada dos rejeitos no estuário).	23
Tabela 6	Concentrações de metais para as Minas Alegria de acordo com Wolff, 2009.	29
Tabela 7	Valores de metais no sedimento do rio Doce e valores de TEL e PEL.	30
Tabela 8	Concentrações de metais no sedimento da Mina Alegria e do estuário do rio Doce, após o acidente da SAMARCO.	31
Tabela 9	Valores de metais no sedimento medidos em estuários do mundo e valores medidos no estuário do rio Doce antes e depois do acidente.	33
Tabela 10	Índices de Geoacumulação em metais classificados de acordo com a intensidade da poluição.	35
Tabela 11	Fatores de Enriquecimento antes e depois da chegada dos rejeitos.	36
Apêndice 1	Metais Dissolvidos (0.45 µm)	
Apêndice 2	Metais pseudo total (µg/g)	39
Apêndice 3	Metais fracamente ligados (µg/g)	39
Apêndice 4	Tabela de correlação pseudo total antes do acidente.	40
Apêndice 5	Tabela de correlação pseudo total depois do acidente.	41

Apêndice 6	Tabela de correlação fracamente ligado antes do acidente.	42
Apêndice 7	Tabela de correlação fracamente ligado depois do acidente.	43
Apêndice 8	Tabela de fatores de enriquecimento antes.	44
Apêndice 9	Tabela de fatores de enriquecimento depois.	45

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Bacia hidrográfica do rio Doce.	12
Figura 2 Estações de coleta no estuário do rio Doce e no ponto em que cruza a cidade de Linhares (n=8).	13
Figura 3 Distribuição granulométrica dos sedimentos do estuário do rio Doce na coleta anterior a chegada dos rejeitos no estuário e na coleta realizada após 1 mês da chegada dos rejeitos.	18
Figura 4 Distribuição percentual das frações $>0,7\mu\text{m}$ e $<0,7\mu\text{m}$ e $>0,45\mu\text{m}$ do MPS das amostras coletadas após a contaminação da Samarco no rio Doce em Linhares e em seu estuário	20
Figura 5 Distribuição espacial e temporal das concentrações de metais dissolvidos ($<0,45\mu\text{m}$) nas amostras de água do rio Doce coletadas em novembro e dezembro de 2015, antes e depois da chegada dos rejeitos da Samarco no estuário (n=7 em cada coleta).	
Figura 6 Concentrações de metais nos sedimentos do estuário do rio Doce antes e um mês após a chegada dos rejeitos da Samarco no estuário. Número amostral =10 (5 antes e 5 após a chegada dos rejeitos no estuário).	22
Figura 7 Análise dos Componentes Principais (PCA) realizada com os metais no sedimento, os parâmetros físico-químicos e a granulometria do sedimento (n=10).	24

SUMÁRIO

1	Introdução Geral.....	1
1.1	Estuários.....	1
1.2	Mineração	3
1.3	Acidentes.....	5
2	Artigo.....	8
1	Introdução.....	11
2	Materiais e Métodos	12
2.1	Área de Estudo.....	12
2.2	Amostragem	12
2.3	Procedimentos Analíticos	14
2.4	Índice de Geoacumulação.....	16
2.5	Fator de Enriquecimento.....	16
2.6	Análise Estatística	16
3	Resultados	17
4	Discussão	27
5	Conclusões	38
6	Considerações Finais	40
7	Material Suplementar	41
7.1	Apêndice 1.....	41
7.2	Apêndice 2.....	41
7.3	Apêndice 3.....	42
7.4	Apêndice 4.....	43
7.5	Apêndice 5.....	44
7.6	Apêndice 6.....	45
7.7	Apêndice 7.....	46
7.8	Apêndice 8.....	47
7.9	Apêndice 9.....	48
8	Referências Bibliográficas	49

LISTA DE ABREVIações

ANOVA – Análise de Variância

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

FE – Fator de Enriquecimento

ES – Espírito Santos

FFB - Formações Ferríferas Bandadas

ICP – Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente

ISO – International Organization for Standardization

MG – Minas Gerais

MPS – Material Particulado em Suspensão

PCA – Análise dos Componentes Principais

PEL – Probable Effect Level

PIB – Produto Interno Bruto

SAMARCO – Samarco Mineração S.A.

TEL – Threshold Effect Level

1 INTRODUÇÃO GERAL

2 1.1 ESTUÁRIOS

3 A definição mais básica acerca de um estuário é a de uma área de encontro entre o
4 rio e o oceano onde ocorre a mistura de águas doces continentais com a salgada marinha.
5 Entretanto, existem uma variedade de definições para os estuários, sendo a mais utilizada
6 a feita por Pritchard (1967), que define estuário como: “Um corpo d’água semifechado o
7 qual tem uma livre conexão com o mar aberto e dentro do qual a água do mar é diluída de
8 forma mensurável pela água fluvial proveniente da drenagem continental.” Devido às
9 limitações contidas na definição de Pritchard, Fairbridge (1980) definiu estuário como “um
10 local onde há uma entrada do mar, que atinge um vale fluvial até o limite superior do
11 aumento das marés, sendo dividido geralmente em três setores (a) um estuário marinho ou
12 inferior, em conexão livre com o mar aberto; (b) um estuário médio sujeito a forte mistura
13 de sal e água doce; e (c) um estuário superior ou fluvial, caracterizado por apresentar
14 sempre a água doce, mas sujeito a flutuações na profundidade devido ao represamento
15 das águas fluviais em razão das marés. Os limites entre esses setores são variáveis e estão
16 sujeitos a mudanças constantes devido a variações nas descargas do rio e das marés.”
17 (Elliott et al., 2002; Potter et al., 2010, Pritchard, 1967 apud Elliott et al., 2002, Fairbridge,
18 1980, apud Elliott et al., 2002).

19 Os estuários sofrem influência da ação da vazão dos rios e das ações antrópicas feitas
20 ao longo do curso desses rios, além de serem afetados pelas marés, são locais complexos
21 e de transição, que estão sujeitos as ações humanas. Em condições normais os estuários
22 apresentam uma produtividade maior que a dos rios, devido à alta ciclagem de nutrientes
23 a qual impulsiona a produção primária (Wolanski and McLusky, 2011). O transporte de
24 substâncias orgânicas e inorgânicas, é feito pelos rios os quais carregam as partículas
25 provenientes da drenagem continental e da lixiviação ocasionada pelas chuvas para os
26 estuários (Elliott et al., 2002).

27 A combinação dos gradientes de salinidade, das correntes de maré, do fluxo de água
28 fluvial e da geomorfologia local origina os diferentes padrões de circulação estuarina os
29 quais afetam o transporte das partículas, nutrientes e oxigênio e os ciclos biogeoquímicos.
30 A circulação estuarina determina também o tempo de residência das águas nos estuários
31 e controla o caminho e o destino do material particulado em suspensão. A densidade das
32 águas nos estuários é determinada pelas misturas das águas fluvial e marinha e a
33 salinidade e temperatura são fatores determinantes. Entretanto a salinidade é o elemento

34 principal da densidade nos estuários. Os gradientes de temperatura são importantes para
35 a dinâmica física da estratificação e mistura nos estuários (Jordan, 2012).

36 Devido a diferença de composição entre as águas fluviais e marinhas, com a água
37 marinha contendo mais íons dissolvidos, a concentração e a especiação final dos
38 elementos dissolvidos depende do tipo de mistura que ocorre no estuário. Os rios são os
39 principais carreadores das partículas em suspensão e das substâncias de origem antrópica,
40 provenientes das atividades variadas realizadas na bacia de drenagem, tais como:
41 atividades industriais, mineração, urbanização e agricultura (Berner and Berner, 1996).
42 Essas partículas são compostas por uma mistura das partículas orgânicas e inorgânicas
43 que compõem o material particulado em suspensão (MPS) apresentam tamanho variado,
44 dependente das condições hidroquímicas e hidrodinâmicas do reservatório (Degens and
45 Kempe, 1991). Dessa forma o MPS é um importante suporte geoquímico e carreador de,
46 dos rios para os oceanos, passando pelos estuários.

47 Existem vários mecanismos que controlam a mobilização dos metais na água, como
48 por exemplo: adsorção, dessorção, reações redox, formação de complexos e distúrbios
49 físicos, e todos eles influenciam a forma química em que os metais se encontram (Du Laing
50 et al., 2009). O principal mecanismo que atua no transporte desses íons na água é a
51 adsorção, que faz com que os metais se liguem às partículas em suspensão. Os metais
52 migram do continente para os rios e oceanos naturalmente através dos ciclos
53 biogeoquímicos e as atividades antrópicas alteram esses ciclos, aumentando a entrada de
54 metais traço, que conseqüentemente alteram a qualidade da água e ocasionam a
55 contaminação química (Kennish, 2002; Lawson et al., 2001; Tayab, 1991). Essas atividades
56 também alteram os padrões de sedimentação e ressuspensão, dessa forma os processos
57 naturais (ex.:chuva) ou as mudanças ambientais ocasionadas pelas atividades
58 antropogênicas (ex.: mudanças no pH, oxigênio dissolvido), podem mobilizar os metais
59 presentes nos sedimentos, liberando-os na coluna d'água (Du Laing et al., 2009).

60
61 Nos ecossistemas aquáticos os sedimentos funcionam como fontes e como
62 reservatórios de metais, devido a seus componentes (argilo-minerais, óxido-hidróxidos, e
63 matéria orgânica), serem capazes de interagir com os metais presentes no sistema,
64 removendo-os da coluna d'água ou adicionando-os a ela (Du Laing et al., 2009). O
65 sedimento pode ser dividido em três camadas de acordo com Salomons (1978): Camada
66 óxica, interface - óxica/anóxica e camada anóxica. A camada óxica está presente no
67 sedimento superficial, porém pode se aprofundar no sedimento. As partículas existentes

68 nessa camada, estão sujeitas a degradação a qual ocasiona a remobilização dos poluentes.
69 Os processos de oxidação bioquímica podem acarretar em diferenças de concentrações de
70 alguns elementos entre a água intersticial e água superficial, provocando um fluxo de
71 elementos provenientes da camada óxica do sedimento. Essa camada é rica em matéria
72 orgânica e em populações bacterianas (Salomons et al., 1987).

73 A camada anóxica apresenta como processos principais a sulfato redução e
74 metanogênese, sendo que a interface óxica-anóxica também apresenta processos redox.
75 Em condições anóxicas os elementos podem sofrer especiação mudando assim sua forma
76 química, e conseqüentemente suas concentrações se tornam diferentes das concentrações
77 das águas superficiais, resultando em liberação desses elementos no sistema sedimentar
78 causada por difusão. Essas duas camadas são as principais responsáveis pelo fluxo de
79 elementos para a camada óxica e conseqüentemente para a coluna d'água (Salomons et
80 al., 1987).

81 A poluição química é proveniente do aumento de substâncias que já ocorrem
82 naturalmente nos ecossistemas, ou não, incluindo os metais. Alguns metais são essenciais
83 para os processos biológicos, e outros são não-essenciais, cada organismo suporta uma
84 concentração máxima de metais, contudo em concentrações acima desse máximo esses
85 metais se tornam tóxicos, podendo ser em concentrações muito altas ou ínfimas,
86 dependendo do metal e do organismo. O aumento nas concentrações desses metais ocorre
87 por meio das atividades como a agricultura, que através dos pesticidas transporta os metais
88 para os ecossistemas. Além disso o despejo de efluentes diretamente nos ecossistemas
89 aquáticos acarreta em aumento da concentração de nutrientes e metais. Outra atividade
90 com aporte poluidor é a mineração, que gera a degradação da área onde a mina é instalada,
91 resíduos que ficam armazenados em barragens e desmatamento (Kennish, 2002; Tayab,
92 1991).

93 **1.2 MINERAÇÃO**

94 A mineração é definida por processos com objetivo de extrair minerais com valor
95 econômico para benefício da humanidade. O mineral é a substância no estado sólido,
96 formada através de processos físico-químicos naturais, com composição química e
97 estrutura cristalina definidas de origem inorgânica (Ovalle and Aragon, 2009). O minério é
98 formado por uma combinação de minerais os quais podem ser economicamente
99 significantes ou não. A produção mineral é uma atividade que possui importância

100 econômica para o Brasil desde o Brasil Colônia com a extração do ouro, seguida na história
101 pela extração do ferro e do aço (Castro et al., 2015).

102 O Brasil é um país rico em jazidas minerais, fazendo com que essa atividade seja
103 um dos pilares da economia brasileira, sua produção mineral é uma das maiores do mundo.
104 A área de maior importância para a mineração é o Estado de Minas Gerais no qual inclui o
105 quadrilátero ferrífero. O minério mais exportado pelo Brasil é o minério de ferro, sendo
106 responsável por 74% das exportações minerais do país. O Brasil exporta 400 milhões de
107 toneladas de minério de ferro e ocupa o 2º lugar em exportações desse minério no mundo,
108 tendo a Austrália como maior exportador desde 2009 (IBRAM, 2015, 2012).

109 O minério de ferro pode ser oriundo geologicamente de vários tipos de depósitos. No
110 quadrilátero ferrífero o minério é encontrado nas formações ferríferas bandadas (FFB) ou
111 itabirito, que são depósitos sedimentares acamados, formados por solos finamente
112 laminados, provenientes em sua maioria por minerais de sílica e ferro, originados por
113 precipitação química. Os depósitos tipo FFB constituem as maiores reservas de ferro do
114 mundo (Carvalho et al., 2014).

115 No quadrilátero ferrífero existem dois tipos de minério de ferro, o minério itabirítico e
116 o hematítico, eles diferem na textura e no conteúdo mineral. O itabirítico apresenta teores
117 de ferro entre 20% e 55% de ferro total, e é formado por uma alternância entre as bandas
118 de óxido de ferro e as bandas de sílica. O minério hematítico é mais homogêneo, formado
119 majoritariamente de hematita, apresentando, teores de ferro total acima de 64% (Carvalho
120 et al., 2014).

121 Existem dois tipos de minas de exploração, a mina à céu aberto e a subterrânea.
122 Mundialmente o tipo mais usado é a de mina à céu aberto. A forma de exploração do minério
123 depende de como é a jazida. O método mais usado em minas a céu aberto é o de
124 “bancada”, no qual o minério é “desmontado” com o auxílio de dinamites ou pelo uso de
125 máquinas (ex.: escavadeira elétrica) (Castro et al., 2015). Após a retirada o minério é
126 transportado para os pátios para que sejam aplicadas as fases de beneficiamento (Lamoso,
127 2001). Os processos de beneficiamento têm o intuito de aumentar a qualidade do minério
128 para a exportação, são fases químicas e físicas, que têm o objetivo de separar o minério
129 puro dos outros elementos, que constituem o mineral, para que se aumente o valor
130 econômico (Lottermoser, 2010).

131 Apesar dos pontos positivos da mineração, o potencial poluidor dela é um dos
132 maiores, já que a extração de minerais existentes em rochas por meio de processos
133 industriais, leva a formação de resíduos, poeira, além da degradação física dos locais de

134 extração. Os resíduos provenientes da mineração são compostos por uma mistura de
135 rochas esmagadas e de fluidos dos processos de beneficiamento, e são armazenados em
136 barragens, as quais já causaram muitos acidentes pelo mundo (Kossoff et al., 2014;
137 Rodrigues et al., 2014; Roeser and Roeser, 2010).

138 **1.3 ACIDENTES**

139 Os acidentes envolvendo liberação de rejeitos geralmente se devem a falhas na
140 barragem. Essas falhas têm ocorrido a taxas um tanto altas e esses acidentes resultam em
141 danos massivos, impactos econômicos e muitas vezes em perdas de vida (Davies, 2003).
142 Os acidentes ocorrem em barragens ativas, inativas abandonadas e até nas barragens
143 inativas com manutenção. Barragens de retenção de água sofrem mais falhas que outros
144 tipos de barragens (Davies, 2003; Rico et al., 2008). Muitos acidentes não são divulgados
145 por medo de publicidade ruim para a atividade, isso ocorre muito na China e na Rússia.
146 Essa falta de informação pela não divulgação ou pela divulgação com pouca informação
147 prejudica desenvolvimento de uma boa regulação nesses locais (Azam and Li, 2010; Davis
148 et al., 2013; Kossoff et al., 2014).

149 Geralmente a preocupação acerca das barragens aumenta com o acontecimento dos
150 acidentes. No mundo essa preocupação cresceu após alguns acidentes, como por
151 exemplo, em Merrisespruit na África do Sul (1994), em Omai na Guiana (1994), os de
152 Aznalcóllar na Espanha (1998), da Baía de Mare, o da Baía Borsa na Romênia (2000) e na
153 mina de Aitik na Suécia (2000) (Tabela 1). Os acidentes mostram a importância da
154 prevenção para evitar que eles ocorram, pela avaliação dos riscos em potencial de uma
155 barragem romper, diminuindo dessa forma, os impactos ambientais e os custos futuros com
156 ações mitigatórias (Rico et al., 2008). Com o aumento da demanda de minerais após a
157 segunda guerra mundial houve também um aumento nas taxas de acidentes pelo mundo
158 nas últimas décadas. Contudo as agências regulatórias têm sido mais presentes
159 fiscalizando para evitar a ocorrência de acidentes (Davies, 2003).

160

161

162 **Tabela 1.** Acidentes com liberação de rejeitos no Brasil e no mundo de 1986 até os dias atuais

	Nome da Barragem	Ano da Falha	Tipo	Volume Liberado
164	Fernandinho (Brasil) ^{ab}	1986	Ferro	1.0x10 ⁵ m ³
165	Montcoal No.7 (USA) ^c	1987	Carvão	8.7x10 ⁴ m ³
166	Jinduicheng (China) ^c	1988	Molibideneo	7.0x10 ⁵ m ³
167	Sullivan mine (Canadá) ^c	1991	Chumbo e Zinco	7.5x10 ⁴ m ³
168	IMC-Agrico (USA) ^c	1994	Fosfato	6.8x10 ⁶ m ³
169	Merriespruit (África do Sul) ^d	1994	Ouro	6.9x10 ⁴ m ³
170	Omai (Guiana) ^e	1995	Ouro	2.9 x10 ⁶ m ³
171	Marcopper (Filipinas) ^f	1996	Cobre	1.6x10 ⁶ m ³
172	El Porco (Bolívia) ^g	1996	Zinco, Chumbo e Prata	4.0x10 ⁵ m ³
173	Los Frailes (Espanha) ^h	1998	Zinco	5x10 ⁶ m ³
174	Baía de Mare (Romênia) ⁱ	2000	Ouro	1x10 ⁵ m ³
175	Baía Borsa (Romênia) ⁱ	2000	Ouro	1x10 ⁵ m ³
176	Aitik (Suíça) ^c	2000	Cobre	2.5x10 ⁶ m ³
177	Sebastião das Águas Claras (Brasil) ^j	2001	Ferro	6.0x10 ⁵ m ³
178	Cerro Negro (Chile) ^{cb}	2003	Cobre	5.0x10 ⁶ m ³
179	Cataguases (Brasil) ^j	2007	Bauxita	2.0x10 ⁶ m ³
180	Mianyang City (China) ^c	2011	Manganês	7.0x10 ⁵ m ³
181	Obed Mountain Coal Mine (Canadá) ^k	2013	Carvão	9.6x10 ⁶ m ³
182	Buenavista del Cobre mine (México) ^l	2014	Cobre	4.0x10 ⁴ m ³
183	Fundão (Brasil) ^m	2015	Ferro	3.6x10 ⁶ m ³

181 **Legenda:** a) Sabbo et al., 2017; b) Soares, 2010; c) Diehl, 2015; d) Davies et al., 2000; e) Vick, 1996; f) David, 2002; g) Hudson-
 182 Edwards et al., 2003; h) van Geen and Chase, 1998; i) Lucas, 2001; j) Pereira et al., 2016; k) Cooke et al., 2016; l) Diaz-Caravantes
 183 et al., 2016; m) Escobar, 2015.

184 No Brasil em 5 de novembro de 2015 a barragem de Fundão em Mariana, MG, se
185 rompeu e liberou aproximadamente 35 milhões de m³ de rejeitos os quais causaram
186 impactos imediatos as cidades próximas, chegando ao rio Doce e por fim ao mar, em
187 Regência, ES (Escobar, 2015; Gomes et al., 2017; Hatje et al., 2017; Paes et al., 2015;
188 Segura et al., 2016). Os impactos deste desastre ainda estão sendo quantificados e este
189 trabalho contribui com esse esforço da comunidade científica. Desta forma este trabalho
190 tem como objetivo avaliar a distribuição de metais no estuário do rio Doce antes e depois
191 da chegada dos rejeitos da Samarco no ambiente estuarino.

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

2 ARTIGO

218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268

METAIS NO ESTUÁRIO DO RIO DOCE: EFEITOS DOS REJEITOS DA SAMARCO NA
COLUNA D'AGUA E SEDIMENTOS

METALS IN DOCE RIVER ESTUARY: EFFECTS OF THE SAMARCO SLURRY IN
WATER COLLUM AND SEDIMENTS

Luísa M S Viana ¹, Marcos S M B Salomão¹, Carlos E V de Carvalho¹

1 - Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes– RJ,

luisa.msv@gmail

RESUMO

Em novembro de 2015 a barragem de Fundão em Mariana, MG, Brasil, se rompeu liberando 35 milhões de m³ de rejeito de minério de ferro, que atingiu o rio Doce. O objetivo deste trabalho foi determinar os impactos do acidente nas concentrações de metais no estuário do rio Doce e inferir sobre os mecanismos de distribuição dos metais dissolvidos nas águas e nos sedimentos estuarinos. Duas campanhas de coleta foram realizadas no estuário do rio Doce (21 de novembro de 2015 e 22 de dezembro de 2015). Em ambas as campanhas também foram coletadas amostras no rio Doce na cidade de Linhares, a montante do estuário. Ao todo foram coletadas 17 amostras, de água e 10 amostras de sedimento. Observou-se com a chegada da pluma de rejeitos um aumento significativo na concentração de alguns metais dissolvidos na água (Fe, Al, Ba e Zn) tornando as impróprias para o consumo humano após tratamento e para a irrigação. Da mesma forma houve aumentos significativos nas concentrações de metais nos sedimentos (Fe, Cr, Cd e Cu), além de uma diminuição na fração granulométrica areia e um incremento nas frações silte e argila. Foi constatado com a análise da PCA, que a chegada do rejeito promoveu mudanças químicas e físicas nos sedimentos do estuário do rio Doce, e que as concentrações Fe e Cd no sedimento estavam diretamente relacionadas ao rejeito. Depois da chegada dos rejeitos no estuário as concentrações elevadas de Cd apontam para um risco provável a biota. Conclui-se que o aumento do MPS refletiu nas concentrações de O₂ dissolvido, indicando uma diminuição da produtividade primária, que pode acarretar em uma queda no estoque de matéria orgânica a médio prazo. O aumento nas concentrações de alguns metais dissolvidos no rio Doce e no estuário tornaram essas águas impróprias para o consumo humano e para a irrigação de plantações. Os resultados indicam uma forte retenção dos rejeitos nos sedimentos estuarinos, devido ao aumento da contaminação por Cd nos sedimentos e pela mudança na granulometria das áreas estudadas, levando a uma grande necessidade de ações de monitoramento e controle ambiental.

Palavras Chave: Rio Doce, Colapso da Barragem de Fundão, Partição Geoquímica

308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338

ABSTRACT

In November 2015 the Fundão dam located in Mariana, MG collapsed releasing 35 million m³ of iron ore waste, that reached the Doce river. The aim of this study was determining the impacts of the accident in the metals concentrations in the Doce river estuary and to infer on the mechanisms of the metal distribution in the estuary sediments and water. Two campaigns was conducted in the estuary (21 November 2015 and 22 December 2015), in total, 17 samples of water and 10 samples of sediment were collected. It was observed a significant increase in the concentrations of some dissolved metals in the water (Fe, Al, Ba e Zn) with the arrival of the waste, making improper the human consumption after treatment and irrigation. There was also significant increase in the metals concentrations of the sediments (Fe, Cr, Cd e Cu), in addition to a decrease in the granulometry fraction of sand and an increase in the fractions silt and clay. Was verified with the PCA, that the arrival of the waste promoted chemical and physical changes in the sediment of the Doce river estuary, and that the concentrations of Fe and Cd in the sediment was directly related with the waste. After the arrival of the waste in the estuary the increased concentrations of Cd point to a probable risk to the biota. It is concluded that the increase of the MPS reflected in the concentrations of dissolved O₂, indicating a decrease of the primary productivity, which can lead to a decrease in the stock of organic matter in the medium term. The increase in the concentrations of some dissolved metals in the river Doce and in the estuary made these waters unfit for human consumption and for irrigation of plantations. The results indicate a strong retention of the rejects in the estuarine sediments, due to the increase of the Cd contamination in the sediments and the change in the granulometry of the studied areas, leading to a great need for environmental monitoring and control actions.

Keywords: Doce River, Fundão Dam collapse, geochemical partition

1 INTRODUÇÃO

339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370

O Brasil é o segundo maior exportador de minério de ferro do mundo (IBRAM 2012; Rodrigues et al. 2014). Após os anos 2000 houve uma crescente demanda por minerais, devido ao elevado índice de crescimento mundial, impulsionando dessa forma, o valor da produção mineral brasileira (IBRAM, 2012). O setor mineral apresenta uma alta importância social e econômica para o país, respondendo por 4,2 % do PIB e 20% das exportações brasileiras (MME, 2011).

A mineração de ferro em si afeta as áreas em que a mina é construída, sendo o risco da contaminação por metais, associado aos rejeitos armazenados em barragens. Esses rejeitos são provenientes dos processos de beneficiamento, que constituem os tratamentos, pelos quais as substâncias minerais são submetidas, como a padronização do tamanho dos fragmentos, a remoção de minerais sem valor econômico e o aumento da qualidade e pureza do produto final (Salomons 1995). Apesar dos metais serem fonte de preocupação devido aos riscos ao meio ambiente e a saúde pública, possuem um papel importante tanto no desenvolvimento da sociedade, quanto em funções vitais para a vida.

Os acidentes envolvendo liberação de rejeitos geralmente se devem a falhas na barragem. Essas falhas têm ocorrido a taxas um tanto altas e esses acidentes resultam em danos massivos, impactos econômicos e muitas vezes em perdas de vida (Davies, 2003). Os acidentes ocorrem em barragens ativas, inativas abandonadas e até nas barragens inativas com manutenção. Barragens de retenção de água sofrem mais falhas que outros tipos de barragens (Davies 2003). Muitos acidentes não são divulgados e essa falta de informação prejudica o desenvolvimento de uma boa regulação (Azam and Li, 2010; Kossoff et al., 2014).

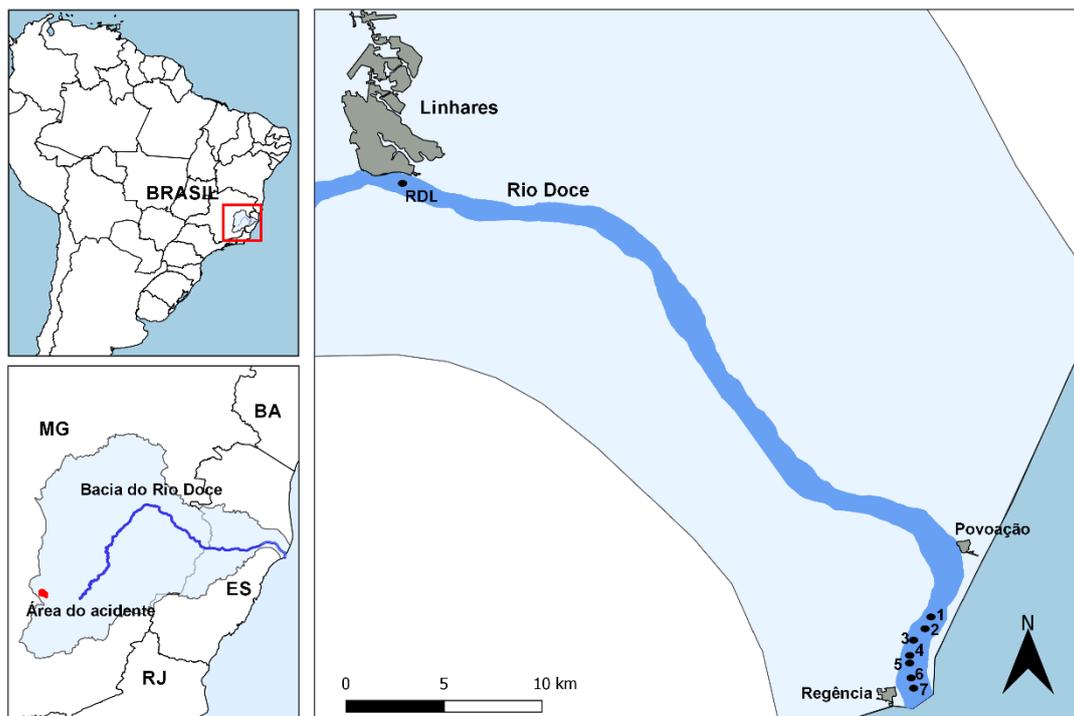
Esse trabalho tem como objetivo avaliar os impactos causados pelo rompimento da barragem de Fundão em Mariana, MG, em novembro de 2015, que liberou 3,5 x 10⁶ m³ de rejeito, no rio Doce e alcançou o mar, para discriminar a distribuição dos metais dissolvidos na coluna d'água e no sedimento antes e depois da chegada dos rejeitos da SAMARCO mineradora, podendo inferir possíveis contaminações e dessa forma contribuir com os esforços da comunidade científica para entender as consequências desse acidente.

390 campanha de campo ocorreu 1 mês após a chegada dos rejeitos no estuário, no dia 22 de
391 dezembro de 2015. Em ambas as campanhas também foram coletadas amostras no rio
392 Doce na cidade de Linhares, a montante do estuário. Durante a primeira campanha foram
393 coletadas duas amostras na cidade de Linhares, que já estava sob efeito da carga de
394 rejeitos (nos dias 21 e 22 de novembro), chamada de coleta 2 apenas para facilitar o
395 entendimento, nessa segunda campanha foi coletada apenas uma amostra na cidade de
396 Linhares (22 de dezembro).

397 A amostragem foi planejada da seguinte forma: No estuário foram selecionadas 7
398 estações de coleta ao longo do gradiente de condutividade (Figura 2). As medidas de
399 temperatura, condutividade elétrica (Thermo Scientific Orion 3 Star), pH (Thermo Scientific
400 Orion Star A221) e oxigênio dissolvido (EcoSense DO200A) foram realizadas in situ. As
401 amostras da coluna d'água foram acondicionadas em recipientes de polietileno de 1L, em
402 gelo para posterior análise no laboratório.

403 Dez amostras de sedimento foram coletadas (0-10cm), nos mesmos pontos de coleta
404 das amostras de água, com exceção dos pontos 4 e 7, com auxílio de uma pá plástica no
405 estuário do rio Doce, cinco amostras em novembro de 2015, antes da chegada do rejeito,
406 e cinco amostras em dezembro de 2015 (pontos 1, 2,3 5 e 6), após a chegada do rejeito. O
407 sedimento coletado era de uma área com baixa energia hidráulica, característico de
408 ambientes de sedimentação.

409



411 **Figura 2.** Estações de coleta no estuário do rio Doce e no ponto em que cruza a cidade de
 412 Linhares (n=8).

413 2.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

414 No laboratório, a filtragem das amostras foi feita sequencialmente com filtros de
 415 porosidade diferentes (0,7 μm e 0,45 μm). Primeiro filtrou-se 500mL da amostra no filtro de
 416 0,7 μm , o restante da amostra foi passado pelo filtro de 0,45 μm retirando-se alíquotas de
 417 40mL para a análise de metais dissolvidos em ambas. Essas alíquotas separadas foram
 418 acidificadas com HNO_3 suprapur para atingir o $\text{pH}=1$ e resfriadas para posterior análise no
 419 equipamento ICP-OES (Varian-Liberty Series II). Os metais determinados foram Al, Fe, Ba,
 420 Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn (Tabela 2).

421

422

423

424

425

426

427

428

429

430

431

432

433

434 **Tabela 2.** Limites de detecção dos metais no ICP-OES na fração dissolvida da coluna
435 d'água.

Metais	Limite de Detecção (ug/L)
Al	0,016
Ba	0,046
Mn	0,011
Pb	0,009
Ti	0,012
Fe	0,097
Zn	0,016

436

437 Os filtros utilizados foram pesados e secos antes e depois do uso, e o cálculo do
438 material particulado em suspensão (MPS) foi feito por gravimetria.

439

$$\text{MPS} = \frac{(\text{peso do filtro com amostra em mg}) - (\text{peso do filtro em mg})}{\text{volume filtrado em L}}$$

440

441 As amostras de sedimento foram homogeneizadas e separadas para análise
442 granulométrica, que foi realizada com auxílio do analisador de partículas por difração a laser
443 (Shimadzu SALD-3101). Para determinação dos metais as amostras de sedimento foram
444 separadas por peneiramento na fração <63µm, depois elas foram secas em estufa (60°C),
445 destorroadas e digeridas, 0,5g de sedimento mais 10 mL de água régia (HCl:HNO₃ – 3:1
446 (v/v)) em um forno microondas (modelo Mars Xpress, CEM). O tempo de digestão totalizou
447 80 min nas seguintes condições: tempo de rampa 10min, digestão 40min a 180 °C e
448 resfriamento 30min, sendo analisadas no ICP-OES (Varian-Liberty Series II), seguindo a
449 norma USEPA 3051a de 2007.

450

451 No sedimento foram realizadas análises dos metais fracamente ligados, onde 5g de
452 cada amostra de sedimento foram colocadas em tubos de polietileno onde foram
453 adicionados 50 mL de HCl 0,5N. Os tubos foram mantidos por 12 horas em agitação e em
454 seguida foram centrifugados. Os sobrenadantes foram analisados no equipamento ICP-
OES (Varian-Liberty Series II).

455 **2.4 ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO**

456 Para avaliar o grau de poluição por metais dos sedimentos do estuário foi calculado
457 um índice de geoacumulação (Igeo) para cada ponto de amostragem antes e depois do
458 acidente. O índice de geoacumulação foi primeiro proposto por Müller (1979) e adaptado
459 por Singh et al., (2003). Seguindo a fórmula abaixo:

$$460 \quad I_{geo} = \log_2 \left(\frac{M}{1,5 \times BK} \right)$$

463 M= Concentração do Metal.

464 BK= Background do Metal de acordo com Turekian and Wedepohl (1961).

465 1,5 = fator usado para compensar possíveis variações dos dados de “background” devido
466 a efeitos litogênicos (Forstner et al., 1993).

467 **2.5 FATOR DE ENRIQUECIMENTO**

468 Os fatores de enriquecimento foram calculados a partir da fórmula a seguir
469 $EF = [X_i]/[X_0]/[Al_i]/[Al_0]$. Onde X_i é a concentração do metal no sedimento; X_0 é a
470 concentração do metal no background, de acordo com Turekian and Wedepohl (1961); Al_i
471 é a concentração de alumínio medida no sedimento e Al_0 é a concentração de Al no
472 background, de acordo com Turekian and Wedepohl (1961).

473 **2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA**

474 As análises estatísticas foram feitas com o auxílio do programa R (versão 1.1.383).
475 Foi utilizada uma ANOVA seguida de um teste de Tukey para comparar os conjuntos de
476 amostras coletados antes e após a chegada dos rejeitos da Samarco e no estuário do rio
477 Doce. Para avaliar a relação entre a distribuição das concentrações dos metais no
478 sedimento, os parâmetros físico-químicos e a granulometria foi realizada uma Análise dos
479 Componentes Principais (PCA). Os dados foram ajustados utilizando-se uma função de
480 verossimilhança máxima quando necessário para atender as premissas básicas da ANOVA
481 (normadilidade, homoscedasticidade e linearidade).

482
483
484
485
486
487
488
489
490
491

3 RESULTADOS

492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545

Quando observados os parâmetros físico-químicos das duas coletas realizadas no estuário e no rio Doce (Tabela 3), podemos observar que o ponto 1, o mais distante da foz não apresenta influência da mistura da água continental com a marinha, tendo em vista que este apresenta valores de condutividade, oxigênio dissolvido e pH próximos ao encontrados na cidade de Linhares (localizada a montante). A partir do ponto 2 nota-se o gradiente físico-químico derivado da mistura das águas, com os maiores valores de condutividade, salinidade e pH nos pontos 4, 5, 6 e 7, principalmente na coleta 1, antes da chegada dos rejeitos (Tabela 3).

Na coleta 3 realizada um mês após o rompimento da barragem de fundão, observamos uma diminuição nos valores de condutividade, salinidade e oxigênio dissolvido do estuário (RD 1 a RD 7) (Tabela 3), evidenciando uma menor influência marinha no estuário do rio Doce.

546 **Tabela 3.** Parâmetros físico-químicos de ambas as campanhas.

	Pontos	pH	Condutividade Elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	Salini- dade	Oxigênio (%)	Oxigênio (mg/L)	T ($^{\circ}\text{C}$)
CAMPO 1	RD #1	7,2	105	0	87	6,5	30,2
	RD #2	7,7	122	0	93	7	30
	RD #3	7,9	543	0,3	100	7,5	30,3
	RD #4	7,9	3770	2	97	7,5	28,7
	RD #5	8	5720	3,1	98	7,7	28,1
	RD #6	7,5	4860	2,6	93	7,2	28,6
	RD #7	8,2	6020	3,3	97	7,6	27,9
	Média	7,8	3020	1,6	95	7,3	29,1
	DP	0,34	2685,43	1,48	4,36	0,42	1,03
	CV	0,04	0,89	0,92	0,05	0,06	0,04
CAMPO 2	RD Linhares 1	7,3	120	0	86	6,7	28,5
	RD Linhares 2	7	109	0	85	6,5	28,6
	Média	7,1	114	0	85,5	6,6	28,5
	DP	0,21	7,78	0,00	0,71	0,14	0,07
	CV	0,03	0,07	#DIV/0!	0,01	0,02	0,00
CAMPO 3	RD #1	7,3	70	0,04	92	7	30,6
	RD #2	7,4	78	0,04	90	6,7	31,4
	RD #3	7,5	80	0,04	94	6,8	31,9
	RD #4	7,4	103	0,05	91	6,7	31,8
	RD #5	7,5	109	0,05	90	6,7	30,9
	RD #6	7,4	140	0,06	90	6,4	32,9
	RD #7	7,5	130	0,06	92	6,7	31,9
	Média	7,4	101	0,05	92	6,7	31,6
	DP	0,08	26,96	0,01	1,50	0,18	0,76
	CV	0,01	0,27	0,18	0,02	0,03	0,02
RD Linhares 1	6,8	74	0	90	6,9	29,4	

547

548

549

550

551

552

553

Apesar dos pontos de amostragem serem em áreas preferenciais de sedimentação, na primeira campanha os pontos RD1 e RD2 evidenciavam um ambiente com maior hidrodinamismo, com os sedimentos apresentando uma preponderância da fração areia. Após a chegada dos rejeitos da Samarco, na segunda campanha, a fração areia foi minoritária nos cinco pontos de amostragem dos sedimentos, indicando a influência do rejeito, mostrando uma maior porcentagem da fração silte e argila (Figura 3).

554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600

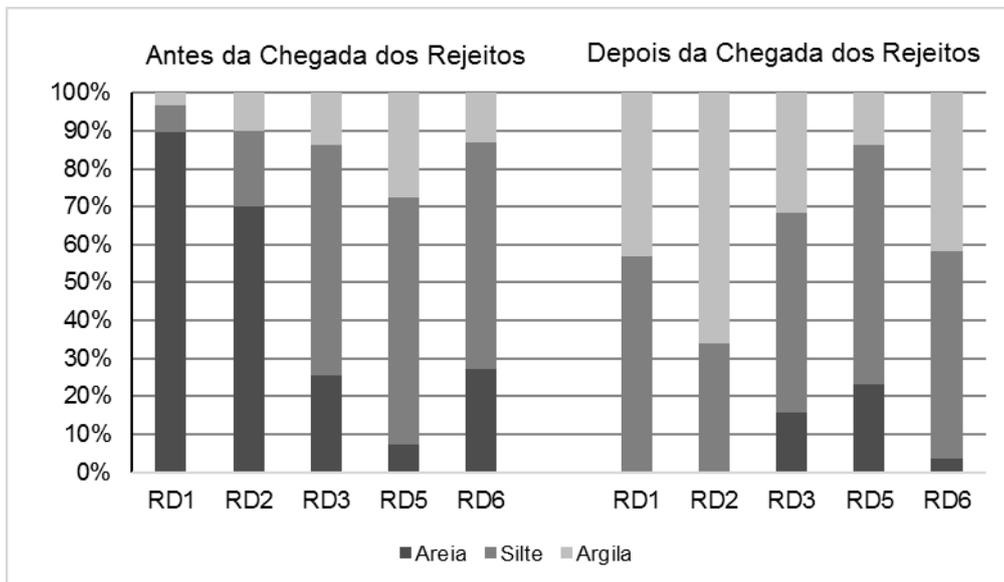


Figura3. Distribuição granulométrica dos sedimentos do estuário do rio Doce na coleta anterior a chegada dos rejeitos no estuário e na coleta realizada após 1 mês da chegada dos rejeitos.

As concentrações de MPS no estuário do rio Doce sofreram um aumento significativo após a chegada dos rejeitos da Samarco no estuário do rio Doce (Tabela 4), tanto o MPS $>0,7\mu\text{m}$ ($p=<0,01$) quanto a fração $<0,7\mu\text{m}$ e $>0,45\mu\text{m}$ ($p= 0,02$). Em relação a distribuição relativa entre as frações, não houve diferença significativa entre as coletas, com a fração com partículas de diâmetro entre $<0,7\mu\text{m}$ e $>0,45\mu\text{m}$ correspondendo em média a 14% antes da chegada da contaminação da Samarco e 12% após a chegada (Tabela 4).

Tabela 4. Material particulado em suspensão (MPS) das duas campanhas.

	Pontos	>0,7 μ m (mg/L)	<0,7 μ m e >0,45 μ m (mg/L)	>0,7 μ m (%)	<0,7 μ m e >0,45 μ m (%)
CAMPO 1	RD #1	4	0,6	87	13
	RD #2	32,6	0,8	98	2
	RD #3	15	2,3	87	13
	RD #4	12,6	2,6	83	17
	RD #5	16,4	3,1	84	16
	RD #6	23,4	3,2	88	12
	RD #7	49,8	11,7	81	19
	Média	21,9	3,47	86	14
	DP	14,04	3,49	5,12	5,12
CV	0,64	1,01	0,06	0,37	
CAMPO 2	RD Linhares 1	430	147	75	25
	RD Linhares 2	1005	195	84	16
CAMPO 3	RD #1	114	46	81	19
	RD #2	125	8	94	6
	RD #3	116	10	92	8
	RD #4	145	12	92	8
	RD #5	124	17	88	12
	RD #6	96	10	91	9
	RD #7	101	8	93	7
	Média	117	16	88	12
	DP	16,35	13,64	4,45	4,45
CV	0,14	0,85	0,05	0,37	
	Linhares	117	22	84	16

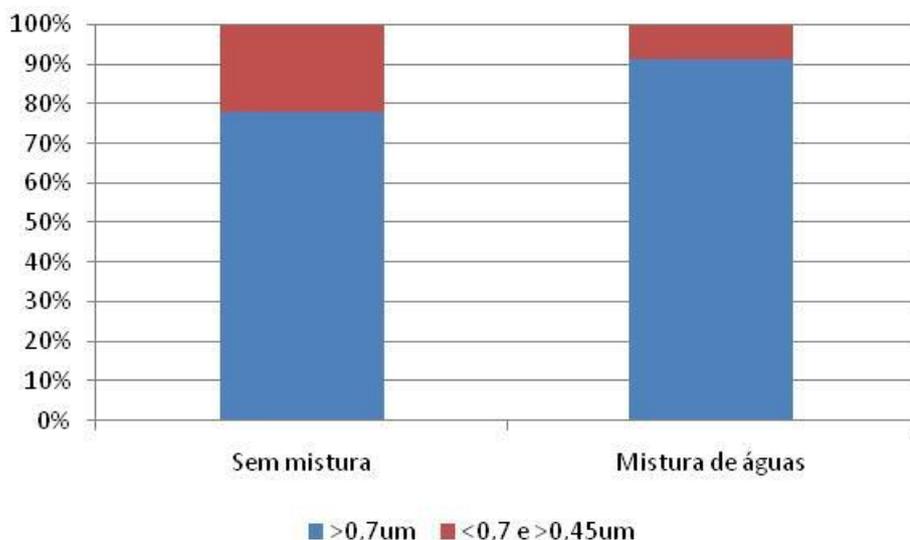
602

603 Na coleta 1 observamos na cidade de Linhares um aumento de 133% nas partículas
604 acima de 0,7 μ m e um aumento de 33% nas partículas com tamanhos entre 0,45 μ m e 0,7 μ m
605 no MPS no intervalo de um dia (da amostra Linhares 1 para a amostra Linhares 2). Um mês
606 após a chegada do rejeito (coleta 2), observa-se uma diminuição no MPS nas águas do rio
607 Doce na estação de Linhares em ambos os tamanhos, evidenciando uma provável
608 diminuição no aporte dos rejeitos pela deposição das partículas nos sedimentos nos
609 reservatórios e no leito do rio a montante da area de estudo.

610

611 A figura 4 compara a distribuição percentual das frações do MPS das amostras do
612 rio Doce contaminadas pelos rejeitos da Samarco que não apresentam sinais de mistura
613 com águas marinhas (n=4; as 3 amostras da estação Linhares e a amostra RD 1 coletada

614 na campanha 2) e as amostras contaminadas da zona de mistura das águas continentais e
615 marinhas (n=6; RD2, RD3, RD4, RD5, RD6 e RD7 coletadas na campanha 2).



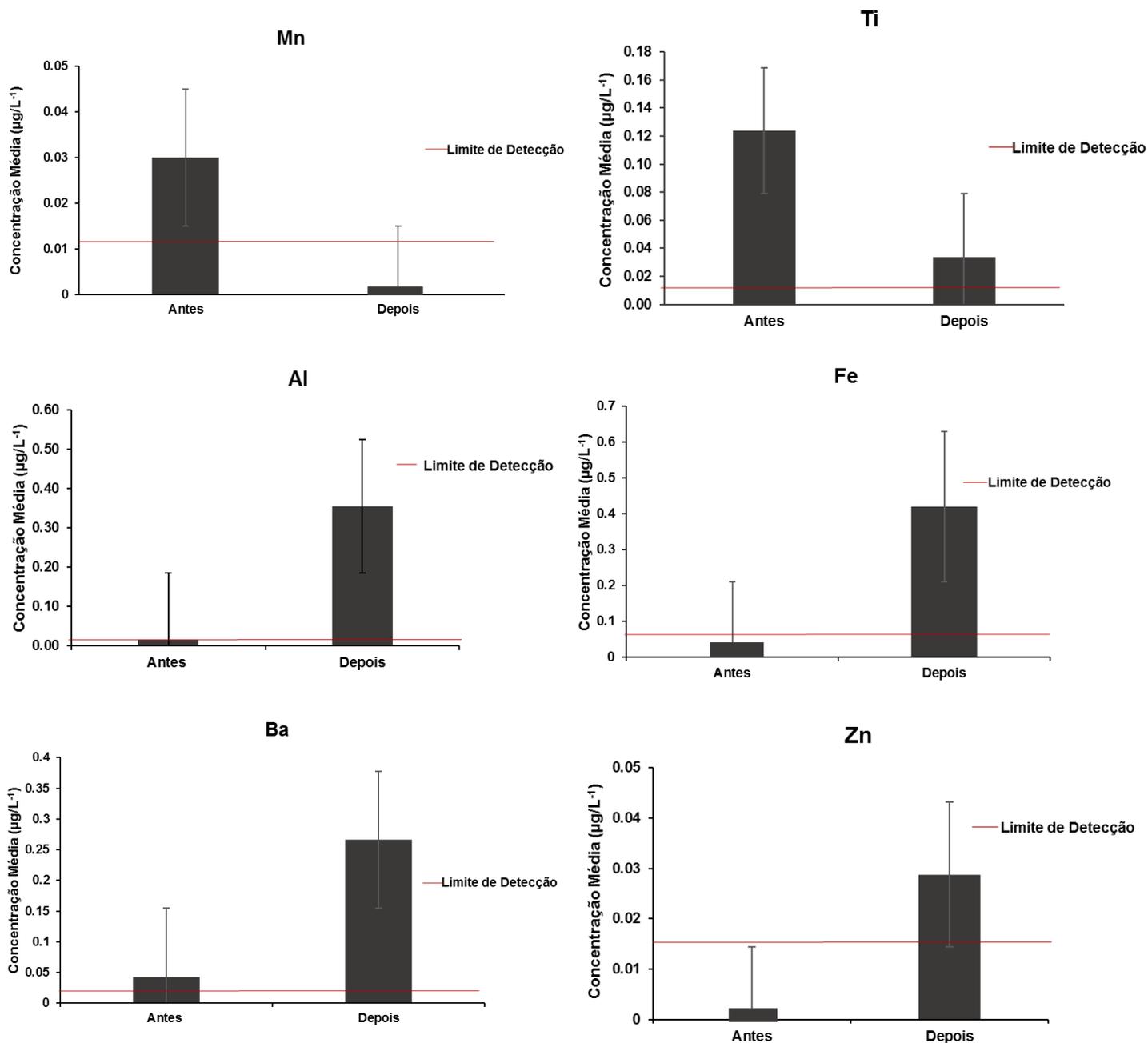
633 **Figura 4.** Distribuição percentual das frações >0,7µm e <0,7µm e >0,45µm do MPS das
634 amostras coletadas após a contaminação da Samarco no rio Doce em Linhares e em seu
635 estuário.

638 A chegada de águas contaminadas com o rejeito da Samarco na região de misturas
639 de águas continentais e marinhas resultou em um decréscimo na contribuição das
640 partículas de menor diâmetro (<0,7µm e >0,45µm) para o total de MPS transportado (Figura
641 4).

642 Antes da chegada da carga de rejeitos no estuário do rio Doce foram detectados os
643 seguintes metais dissolvidos nas águas estuarinas: Ba, Ti e Mn. Depois da chegada da
644 carga de rejeitos, as concentrações de Ba dissolvido aumentaram significativamente
645 (p<0,01). Fe, Al e Zn apresentaram concentrações detectáveis e, portanto, superiores a
646 condição anterior a chegada dos rejeitos (Fe: p= 0,0169; Al: p=0,002; Zn: p<0,01). Ti
647 apresentou uma diminuição nas concentrações dissolvidas (p<0,01), assim como Mn, que
648 não foi mais detectado (Figura 5).

650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660

661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701



702 **Figura 5.** Distribuição espacial e temporal das concentrações de metais dissolvidos
703 (<0,45µm) nas amostras de água do rio Doce coletadas em novembro e dezembro de 2015,
704 antes e depois da chegada dos rejeitos da Samarco no estuário (n=7 em cada coleta).

705
706
707

Os resultados indicam que houve um aumento na concentração de alguns metais,
708 tais como, ferro, cádmio, cromo e cobre (com diferença estatística nas concentrações de
709 ferro e cádmio ($p < 0,01$)). Outros metais como alumínio, zinco, chumbo e níquel tiveram
710 decréscimos em suas concentrações nos sedimentos do estuário do rio Doce (com
711 diferenças estatísticas para alumínio ($p = 0,019$), chumbo ($p = 0,06$) e zinco ($p = 0,035$)). Os
712 metais manganês e bário não apresentaram mudanças significativas em suas
713 concentrações nos sedimentos do estuário do rio Doce (Figura 5).

714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761

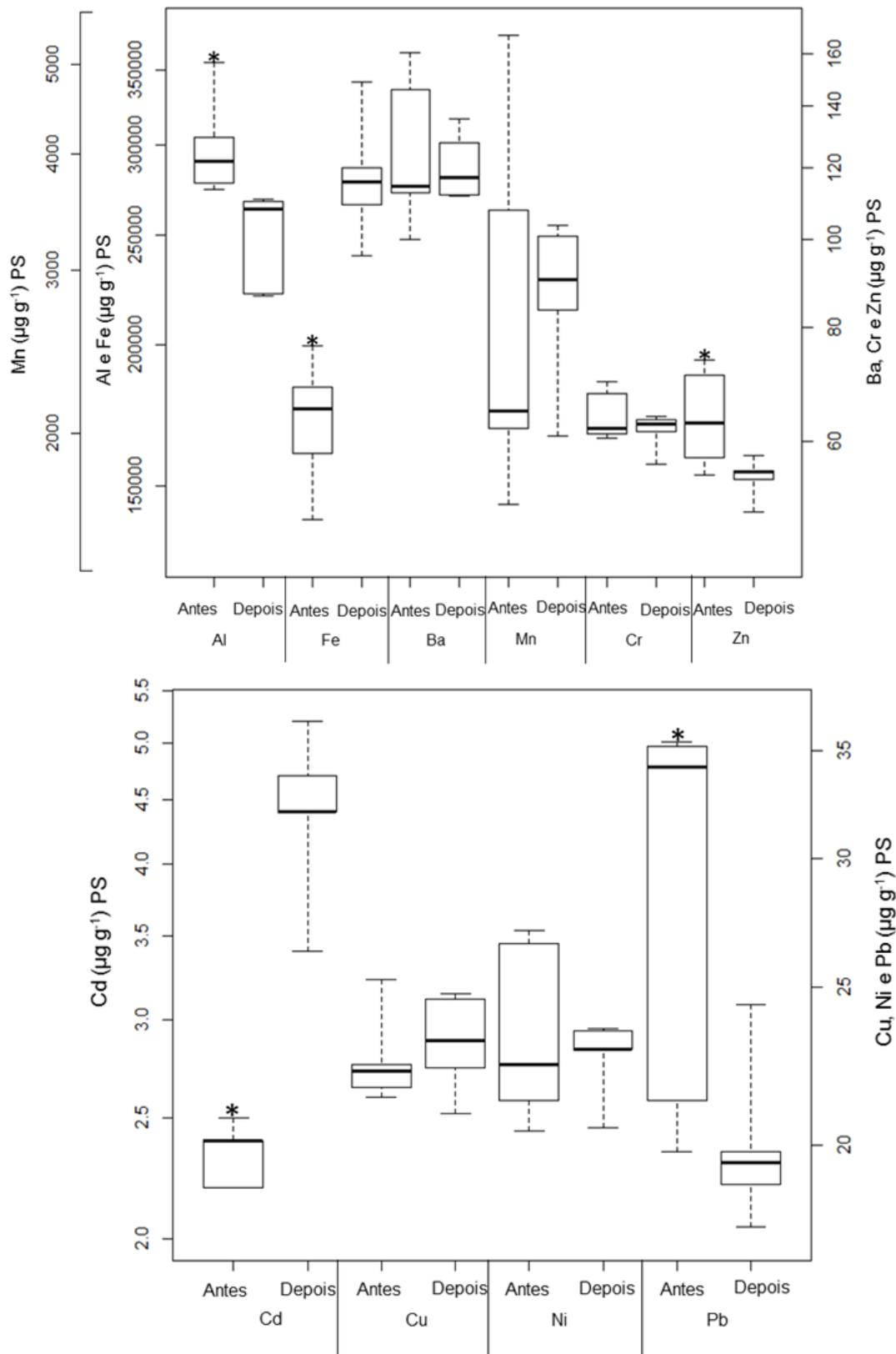


Figura 6. Concentrações de metais nos sedimentos do estuário do rio Doce antes e um mês após a chegada dos rejeitos da Samarco no estuário. Número amostral =10 (5 antes e 5 após a chegada dos rejeitos no estuário). *diferença estatística.

762 Os metais que apresentaram uma maior contribuição relativa fracamente ligada as
 763 partículas do sedimento foram (em ordem decrescente): Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Fe>Cr>Al.
 764 Somente o Pb apresentou mais que 60% do total encontrado nos sedimentos associado a
 765 fração fracamente ligada as partículas em ambas as coletas, estando a maioria dos metais
 766 com baixo percentual associado fracamente as partículas do sedimento (Tabela 6).

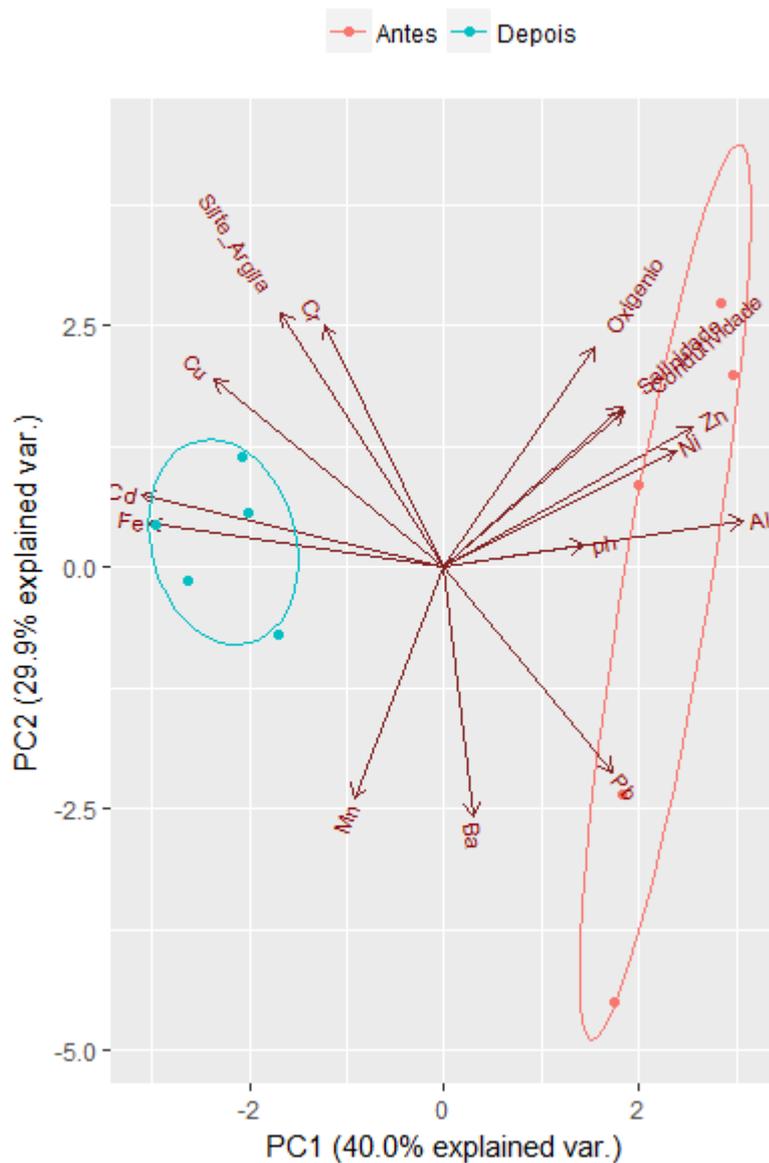
767

768 **Tabela 6.** Percentual de metais associados a fração fracamente ligada nos sedimentos do
 769 estuário do rio Doce antes e um mês após a chegada dos rejeitos da Samarco no estuário.
 770 Número amostral =10 (5 antes e 5 após a chegada dos rejeitos no estuário).

	Al (%)	Cr (%)	Fe (%)	Cd (%)	Ni (%)	Zn (%)	Cu (%)	Pb (%)
Campo 1	1,6	4,9	9,1	13,6	13,8	21,0	25,5	96,2
	1,2	3,7	7,9	10,5	11,5	15,1	22,2	70,7
	1,2	3,3	7,0	9,5	12,0	17,8	20,2	76,5
	1,6	6,0	13,1	14,4	8,4	16,7	20,8	60,1
	1,6	5,1	10,6	11,0	10,6	17,4	22,9	73,6
Média	1,4	4,6	9,6	11,8	11,2	17,6	22,3	75,4
DP	0,2	1,1	2,4	2,1	2,0	2,2	2,1	13,1
CV	16,2	24,0	25,3	17,8	17,7	12,3	9,3	17,4
Campo 3	2,0	6,7	5,2	5,2	12,4	19,5	26,7	78,2
	2,1	5,6	4,1	3,9	13,2	16,7	25,4	58,1
	2,1	5,2	4,7	4,4	13,5	16,6	26,4	63,4
	2,3	8,7	9,7	8,7	11,2	19,7	29,9	66,3
	2,4	7,5	6,5	5,8	12,5	18,6	32,7	66,3
Média	1,5	4,9	8,9	10,4	11,0	17,4	22,5	66,4
DP	0,2	1,4	2,2	1,9	0,9	1,5	3,0	7,4
CV	11,4	28,9	25,0	18,0	8,0	8,6	13,4	11,1

771

772 A análise de componentes principais (PCA) foi realizada para agrupar os parâmetros
 773 medidos (metais no sedimento, granulometria e parâmetros físico-químicos), com o intuito
 774 de identificar a relação entre essas variáveis no conjunto total das amostras (Figura 6).



775

776 **Figura 7.** Análise dos Componentes Principais (PCA) realizada com os metais no
 777 sedimento, os parâmetros físico-químicos e a granulometria do sedimento (n=10).

778

779 O componente principal 1 explica 40% da variação dos dados e representa o efeito
 780 da variação temporal e a incorporação dos rejeitos da SAMARCO ao estuário do rio Doce.
 781 Existe uma nítida separação das variáveis em dois grupos, os valores mais negativos no
 782 eixo 1 agrupam metais como Fe, Cd, Cu e Cr e a distribuição de partículas finas (silte e
 783 argila), que tiveram suas concentrações aumentadas no sedimento com a incorporação dos
 784 rejeitos da SAMARCO. Nos valores positivos do eixo 1 agrupam-se os metais Al, Zn e Pb,
 785 que tiveram diminuições em suas concentrações no sedimento após o acidente. Neste
 786 agrupamento encontram-se as variáveis pH, condutividade e salinidade, que apresentam
 787 valores mais elevados em novembro de 2015, devido ao alargamento artificial (feito com

788 retroescavadeiras) da barra em sua foz. O componente principal 2 separa as variáveis em
789 dois grupos. Valores positivos agrupam os parâmetros físico-químicos da coluna d'água,
790 concentração de silte e argila e metais como, Cr, Cu, Ni e Zn, enquanto os valores negativos
791 da componente principal 2 agrupam Pb, Ba e Mn, destacando que a físico-química da
792 coluna d'água parece exercer um papel importante na distribuição dos metais nos
793 sedimentos estuarinos do rio Doce.

794

795

796

797

798

799

800

801

802

803

804

805

806

807

808

809

810

811

812

813

814

815

816

817

818

819

820

821

822

823

824

825

826

827

828

829

830

831

832

833

834

835

836

837

838

839

840

841

842

843

844

845

4 DISCUSSÃO

846

847

848 Ao se comparar os valores dos parâmetros físico-químicos das três coletas, nota-se
849 uma menor influência marinha na segunda (Tabela 3). Variações nas misturas de massas
850 d'água continentais e oceânicas nos estuários são esperadas devido a variações nas
851 descargas do rio e das marés (Elliott et al., 2002; Potter et al., 2010). Já as menores
852 concentrações de oxigênio dissolvido e maiores temperaturas observadas em dezembro,
853 em relação a novembro, podem ser reflexos do aumento do MPS na segunda coleta, devido
854 a presença dos rejeitos da SAMARCO. Com a passagem da pluma de rejeitos e o aumento
855 no MPS, ocorreu um aumento na turbidez desfavorecendo a ocorrência da fotossíntese,
856 diminuindo dessa forma as concentrações de oxigênio dissolvido. O aumento da
857 temperatura após a passagem da pluma de rejeitos provavelmente interferiu no
858 metabolismo aquático, diminuindo a produção primária e consequentemente as
859 concentrações de oxigênio dissolvido (Blumberg and Di Toro, 1990; Wolanski and McLusky,
860 2011). No entanto, apesar da diminuição nas concentrações de oxigênio, observou-se que
861 apesar da passagem da pluma as águas permaneceram bem oxigenadas (Tabela 3). Os
862 parâmetros físico-químicos se encontravam dentro do permitido pela resolução 357/2005
863 do CONAMA da classe 2 para águas doces em ambas as coletas (Tabela 2) (CONAMA,
864 2005).

865 Os dados de MPS indicam que parte importante do material particulado em suspensão
866 com partículas com diâmetro variando entre 0,45 e 0,70 μ m, associado a carga de rejeitos
867 da SAMARCO, ao atingir a zona de misturas de águas do estuário sofreu processos de
868 floculação e coagulação, que ocorrem naturalmente devido a fatores como por exemplo,
869 turbulência, diferenças de sedimentação e maior força iônica aumentando a fração de
870 partículas >0,70 μ m no MPS (Tabela 3 e Figura 4) e provavelmente aumentando a adsorção
871 de íons metálicos ao MPS e também os processos deposicionais (Eisma et al., 1991; Fox,
872 1983; Kranck, 1981). Na segunda campanha fica evidente que uma importante carga de
873 partículas foi levada para o estuário com a passagem do rejeito, e os processos
874 deposicionais a montante também ficam evidentes, em razão da diminuição observada nos
875 valores de MPS no ponto de Linhares, que decresceram 88% após um mês.

876 Os aumentos nas concentrações de Fe, Al, Ba e Zn dissolvidos nas águas estuarinas
877 em dezembro de 2015 (Tabela 5), estão provavelmente associados a contaminação pela
878 carga de rejeitos da Samarco, já que as amostras contaminadas coletadas na cidade de
879 Linhares na primeira coleta já apresentavam teores detectáveis destes metais dissolvidos

880 (Tabela 5). Além disso Hatje et al., (2017) detectaram os maiores fluxos de Fe, Ba e Al
881 dissolvidos na foz do rio Doce 75 dias após o acidente, corroborando as informações deste
882 estudo. Os processos de floculação, adsorção e coagulação nas águas estuarinas
883 provavelmente estão relacionados a não detecção dos metais Mn e Pb dissolvidos na
884 coluna d'água nas amostras coletadas em dezembro (Eisma, 1986; Sholkovitz, 1976). As
885 concentrações de Fe, Al e Zn dissolvidos nas amostras de Linhares na coleta 1 e nas
886 amostras do estuário da coleta 2, excetuando o Zn, estão maiores do que o permitido pela
887 regulamentação 357/2005 do CONAMA da classe 2 para águas doces destinadas ao
888 consumo humano com tratamento convencional e irrigação de plantações, tornando-a
889 imprópria para esses usos (CONAMA, 2005).

890 Anteriormente, utilizando-se as mesmas amostras da coleta 1, Viana, (2016) simulou
891 uma mistura entre as águas do estuário do rio Doce não afetadas pela chegada dos rejeitos
892 da SAMARCO com as águas já afetadas do rio Doce e observou que os valores de MPS
893 aumentariam na fração $>0,7\mu\text{m}$ por uma provável floculação das partículas. Os dados
894 apresentados na Figura 4 corroboram a conclusão do experimento já que ao comparar as
895 amostras contaminadas das estações de Linhares e RD 1 com as amostras das estações
896 do estuário em que há a mistura das águas continentais e marinhas (estações RD 2, RD 3,
897 RD 4, RD 5, RD 6 e RD 7) pode-se notar um maior percentual da fração $>0,7\mu\text{m}$ nas
898 amostras com sinais de mistura de águas (78% e 92%, respectivamente). De acordo com
899 o experimento de Viana (2016) Fe, Ba e Zn foram encontrados na fração dissolvida da
900 coluna d'água após a mistura experimental das águas contaminadas com o rejeito e as
901 águas estuarinas. O Ba e o Fe dissolvidos apresentaram uma diminuição nas
902 concentrações medidas, sendo dessa forma removidos da fração dissolvida, já as
903 concentrações de Zn evidenciavam um aumento nas concentrações, conseqüentemente
904 sendo adicionado a fração dissolvida da coluna d'água do estuário do rio Doce. No presente
905 estudo foi observado um aumento nas concentrações dos três metais, confirmando o
906 observado no experimento de simulação apenas para o Zn (Viana, 2016). As diferenças
907 entre os dados experimentais e o observado na segunda campanha podem refletir a pouca
908 intrusão marinha na foz do rio Doce (Tabela 2).

909 Após a passagem dos rejeitos ocorreu uma mudança nas frações granulométricas do
910 sedimento, com as partículas com diâmetro $<63\mu\text{m}$ (silte + argila) sendo majoritárias em
911 todas as estações de coleta (Figura 3). De acordo com estudos anteriores acerca da
912 composição granulométrica dos rejeitos de barragens de minério de ferro, a fração que
913 compõe majoritariamente os rejeitos é a fração silte e argila (Andrade, 2014; Caetano et al.,

914 2016). As características granulométricas do rejeito são resultantes dos processos de
915 beneficiamento do minério, como a moagem para a diminuição das partículas e os de
916 separação física e magnética (Andrade, 2014). Essa mudança na granulometria dos
917 sedimentos superficiais por si já é um impacto significativo no ambiente, podendo afetar a
918 assembléia bentônica alterando a riqueza de espécies (Harkantra et al., 1982; Jayaraj et
919 al., 2007).

920 Os elementos Fe, Cr, Cd e Cu apresentaram um aumento em suas concentrações no
921 sedimento após a contaminação do estuário pelos rejeitos da SAMARCO. Os metais Fe e
922 Cd estão diretamente ligados ao rejeito como visto na PCA, que evidencia uma mudança
923 na qualidade do sedimento que após a chegada dos rejeitos apresentou um enriquecimento
924 de partículas de silte e argila e de metais como Fe, Cd, Cu e Cr e um empobrecimento de
925 partículas de areia e de metais como o Al, Zn, Ni e Pb (Figura 5). O Fe é o produto direto
926 da mineração e o Cd é provavelmente utilizado nos processos de beneficiamento do minério
927 (Silva et al., 2001; Wolff, 2009). O estudo feito por Wolff, (2009) mostrou que os rejeitos
928 contidos nas barragens apresentam uma variação de teor de ferro total de 44,3% a 64,0%.
929 O aumento observado para esses elementos no sedimento do estuário está provavelmente
930 relacionado com processos de floculação e coagulação das partículas, os quais são
931 beneficiados pela turbulência, que promove a agitação e interação das partículas
932 (Sholkovitz, 1976), pela alta concentração de material particulado em suspensão, que
933 favorece a agregação das partículas (Thill et al., 2001) e além disso, o transporte e a
934 deposição dos elementos são afetados pela floculação, devido à grande concentração de
935 matérias minerais em águas costeiras (Kranck, 1973).

936 Após a chegada do rejeito no estuário, metais como, Al, Zn, Ni e Pb apresentaram
937 um decréscimo em suas concentrações no sedimento, devido a uma provável baixa das
938 concentrações desses metais no rejeito, relatadas em estudos anteriores (Wolff,
939 2009). Wolff, 2009 caracterizou quimicamente o rejeito de várias minas do Brasil, dentre
940 delas a Mina Alegria, que faz parte do complexo de Germano, no qual era situado a
941 barragem de Fundão. A tabela 7 mostra a concentração de três metais encontrados no
942 rejeito.

943

944 **Tabela 7.** Concentrações de metais para as minas Alegria de acordo com Wolff, (2009).

Minas Alegria	Fe (%)	Al (%)	Mn (%)
AL-RH	51,8	2,4	0,2
AL-RI	48,6	1,2	0,4

945

946

947

948

949

950

951

952

953

954

955

956

957

Os valores de TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level) foram desenvolvidos pela agência ambiental canadense e serão utilizados como uma referência de valores para apontar níveis de contaminação perigosos a biota aquática (NOAA, 2008), em conjunto com os valores de referencia observados estatisticamente por Choueri et al. (2009), para rios brasileiros. TEL, representa níveis em que há possibilidade de efeito nocivo a biota e PEL denota risco provável de efeito nocivo a biota (Tabela 8). Choueri et al. (2009) mostrou que os valores da resolução do CONAMA os valores do NOAA, são muito permissivos em relação a concentração de metais permitidas nos ecossistemas aquáticos, e dessa forma ambientes ditos como não contaminados, por estarem abaixo dos limites das duas agências (brasileira e canadense), estão na verdade contaminados, podendo trazer riscos tanto a biota quanto as populações humanas, que fazem uso desses locais (Choueri et al., 2009).

958

959

960

961

962

963

964

Dos metais encontrados no sedimento do estuário do rio Doce, Cd, Cu, Ni e Ba estavam acima do TEL (Tabela 8) mesmo antes da chegada dos rejeitos da SAMARCO, o que indica uma degradação do ambiente estuarino em razão de múltiplos impactos anteriores ao rompimento da barragem de rejeitos. De acordo com os valores de Choueri et al. (2009), o metal Zn apresentou valores que representam uma possibilidade de efeito nocivo a biota, e os metais Cu, Cr e Ni, apresentaram valores acima dos observados no estudo citado, como sendo os valores onde o risco de efeito a biota são prováveis.

965

966

967

968

969

970

De fato, a bacia do rio Doce recebe rejeitos urbanos de mais de 2 milhões de pessoas em 200 cidades, apresenta um histórico de mineração desde o século XVII e também um elevado desenvolvimento agro-industrial (Hatje, 2017). A contaminação do estuário do rio Doce com o rejeito da SAMARCO promoveu acréscimos com relevância ecológica já que as concentrações de cadmio dos sedimentos dos pontos RD 2 #2, RD 2 #3, RD 2 #5 e RD 2 #6 estavam acima do PEL (Tabela 8).

971

972

973

974

975

976

977

978

979

980

981

982

983

984

985

Tabela 8. Valores de metais no sedimento do estuário do rio Doce e valores de TEL e PEL.

	Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Campo 1	1,7	2,7	20,2	64,6	24,9	62,9	194,5
	1,9	2	22,8	70	26,5	68,3	177,7
	2,3	0,4	24,7	80,6	32,3	79	153,1
	2,1	3,7	24,9	75,5	27,6	74	158,7
	2,1	1,4	21,8	68,9	25,1	65,9	137,6
Média	2	2	22,9	71,9	27,3	70	164,3
DP	0,2	1,3	2	6,2	3	6,5	22,1
CV	10,1	61,3	8,7	8,7	11	9,2	13,5
Campo 2	4	1	24,2	72,5	24,5	58,5	170,3
	4,9	0,5	27,7	78,1	23,9	63,5	166
	4,6	1,4	26,8	77,4	22,7	62	170,8
	3,4	0,6	26,7	77,4	23,8	61,2	141
	4,2	0,7	27,8	76,9	25,6	61,9	141,9
Média	4,2	0,9	26,6	76,5	24,1	61,4	158
DP	0,6	0,3	1,4	2,2	1,1	1,8	15,2
CV	13,5	39,8	5,4	2,9	4,4	3	9,6
TEL	0,68	30,24	18,7	52,3	15,9	124	130,1
PEL	4,21	112	108	160	42,8	271	-
Choueri et al. (2009) TEL	-	10,3	6,6	27,8	3,9	26,95	-
Choueri et al. (2009) PEL	-	22,1	-	65,8	21,2	110,4	-

987

988

989

990

991

992

993

994

995

996

997

998

999

A tabela 9 mostra os valores de metais no sedimento encontrados após a catástrofe de Fundão e os valores medidos por Wolff (2009) nos rejeitos da mina de Alegria. Observa-se que os valores de Fe e Mn encontrados no presente estudo estão dentro dos valores medidos por Wolff (2009) nos rejeitos de minério de Fe. As concentrações de metais medidas no nosso estudo diferem das medidas por Hatje et., al 2017, provavelmente devido a diferença nas frações do sedimento selecionadas (integral X <63 μm) além da época de coleta, dado que Hatje et al (2017) coletaram 75 dias após o acidente, e com isso parte dos metais podem ter sido carregados para o oceano através da circulação estuarina (Hatje et al., 2017; Wolanski and McLusky, 2011; Wolff, 2009). As diferenças observadas entre as concentrações medidas por Gomes et., al, (2017) e o nosso estudo estão provavelmente relacionadas as diferenças na granulometria do sedimento, dado que o sedimento coletado por Gomes et., al, (2017) era majoritariamente composto por grãos de areia, enquanto que

1000 o sedimento analisado no presente estudo era composto por grãos de silte e argila (Gomes
1001 et al., 2017).

1002
1003

1004 **Tabela 9.** Concentrações de metais no sedimento da Mina Alegria e do estuário do rio Doce,
1005 após o acidente da SAMARCO.

	Fe ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
AL-RH ^a	518000	24000	2000	-	-	-	-	-	-	-
AL-RI ^a	486000	12000	4000	-	-	-	-	-	-	-
Estuário ^b	95185	15056	418	34,1	7,16	43,3	8,5	12,1	8,37	43,2
Estuário ^c	15201	1231	274	26.1	0	7.46	2.2	3.05	4.05	2.09
Estuário ^d	248453	164560	951	158	4,2	76,5	27	24	27	61

1006 **Legenda:** a) Wolff et al, (2009); b) Hatje et., al, (2017); c) Gomes, et., al, (2017); d) Esse
1007 estudo.

1008

1009 Outro fator que deve ser levado em consideração é a mudança na granulometria do
1010 sedimento do estuário no qual ocorreu após a passagem da pluma. Essa mudança altera a
1011 concentração dos elementos, dado que a fração silte e argila é conhecida por promover
1012 uma maior adsorção dos metais nas partículas, devido ao fato de que essa fração apresenta
1013 uma maior área superficial com mais sítios de ligação, aumentando dessa forma o
1014 transporte dos metais (Wolanski and McLusky, 2011).

1015 Comparando-se os valores desse estudo com os feitos por Gomes et., al, (2017),
1016 podemos observar um aumento nas concentrações de Fe, Al e Ba, esse aumento está
1017 provavelmente relacionado a passagem dos rejeitos da SAMARCO, dado que os valores
1018 dos outros estuários são menores que os medidos no estuário do rio Doce. Os valores de
1019 Cr, Fe, Mn medidos no estuário do rio Doce após a chegada dos rejeitos são superiores
1020 aos medidos nos estuários do Reino Unido, no estuário do rio Yangtze, no estuário do
1021 Parnaíba e no estuário do rio São Francisco (Bryan and Langston, 1992; Chen et al., 2001;
1022 de Paula Filho et al., 2015; Mi Kim, Sung Bianca; Salaroli, 2016). Além disso, as
1023 concentrações de alguns metais (Cd, Fe, Mn, Al e Ba) apresentam um aumento evidente
1024 após sofrer influência do rejeito. Apesar da alta biodisponibilidade de Pb (Tabela 6), a
1025 chegada dos rejeitos de minério de ferro não alterou a mobilidade potencial de nenhum
1026 metal medido no sedimento do estuário antes da chegada da contaminação da Samarco
1027 ao estuário do rio Doce. Apesar disso, o Pb apresentou uma alta biodisponibilidade, que

1028 pode ocasionar efeitos nocivos para os organismos presentes no sedimento e até aumentar
1029 a mobilidade desses elementos para as outras frações da coluna d'água e com isso afetar
1030 o restante da biota aquática.

1031 **Tabela 10.** Valores de metais no sedimento medidos em estuários do mundo e valores medidos no estuário do rio Doce antes e
 1032 depois do acidente.

1033
 1034

Localização	Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Digestão
Estuários do Mundo											
Hamble (Reino Unido) ^a	0,34	37	31	28132	241	19	56	105	-	-	
Severn (Reino Unido) ^a	0,63	55	38	28348	686	33	89	259	-	-	HNO ₃ <100 μm
Tamar (Reino Unido) ^a	0,96	47	150	35124	485	58	341	2821	-	-	
Tinto (Espanha) ^c	7	-	72	-	-	-	5	252	-	-	HNO ₃ +HCl
Yangtze (China) ^d	-	42	30	41770	-	27	14	59	51450	-	HNO ₃ +HClO ₄ <150 μm
Estuários do Brasil											
Estuário do São Francisco (Brasil) ^j	-	18	9	18894	259	7	11	48	13877	-	HNO ₃ +H ₂ O ₂ HCl+HNO ₃ +H ₂ O+HClO ₄ <0.50mm
Estuário de São Vicente (Brasil) ^e	-	18	-	13300	-	-	10	19	20100	-	
Estuário do São Francisco (Brasil) ^f	-	35	6	12200	101	7	8	12	-	-	HCl+HNO ₃ +HF
Paraíba do Sul (Brasil) ^b	-	90	63	95000	895	-	-	192	-	-	HF+HNO ₃ <63 μm
Estuário do Rio Macaé (Brasil) ^l	-	66	44	48000	445	24	45	130	52000	138	HNO ₃ +HF+HCl <63 μm
Parnaíba (Brasil) ^h	-	18	7	14000	633	-	6	13	-	-	HCl+HNO ₃ <63 μm
Estuários com Acidente											
Guadíamar (Espanha) ⁱ	3	-	143	-	-	45	400	890	-	-	HF+HClO ₄ +HNO ₃ <2mm
Estuário do Rio Doce (Brasil) Antes do Acidente ^k	-	4	1	9866	242	2	5	2	852	12	HNO ₃
Estuário do Rio Doce (Brasil) Após do Acidente ^k	-	10	3	18474	297	4	4	2	1576	33	
Estuário do Rio Doce (Brasil) Antes do Acidente	2	72	23	151709	865	27	35	70	230725	164	HCl+HNO ₃ <63 μm
Estuário do Rio Doce (Brasil) Após do Acidente	4	76	27	248453	951	24	27	61	164560	158	

1035 **Legenda:** a) Bryan and Langston, (1992); b) Molisani et al., (1999) c) Vicente-Martorell et al., (2009); d) Chen et al., (2001); e)
 1036 Hortellani et al., (2008); f) Sabadini-Santos et al., (2009); g) Bastami et al., (2012); h) de Paula Filho et al., (2015); l) Hudson-Edwards,
 1037 (2003); j) Mi Kim, Sung Bianca; Salaroli, (2016); k) Gomes et al., (2017); l) Molisani et al., (2015).

1038

1039 Os índices de geoacumulação (Igeo) para os sedimentos do estuário antes e depois
1040 do acidente, contém 7 níveis (0 a 6) os quais retratam os graus de enriquecimento acima
1041 dos níveis de base, indo de praticamente não poluído a muito fortemente poluído (Singh et
1042 al., 2003). Os graus de enriquecimento do Igeo são classificados em: <0 praticamente não
1043 poluído; >0-1 pouco poluído; >1-2 pouco a moderadamente poluído; >2-3 moderado a
1044 fortemente poluído; >3-4 fortemente poluído; >4-5 forte a muito fortemente poluído e >5
1045 muito fortemente poluído. Observamos que apesar dos valores medidos para os metais
1046 (Cd, Cu, Ni e Ba) estarem acima dos níveis do TEL a maioria deles se encontra na categoria
1047 praticamente não poluído, excetuando-se o Cd, que se encontra na categoria moderado a
1048 fortemente poluído e também acima dos valores do PEL. De acordo com o Igeo as
1049 concentrações de Fe, Al e Pb merecem atenção por estarem nas categorias
1050 moderadamente poluído (Fe) e pouco a moderadamente poluído (Al e Pb), dado que esses
1051 elementos ao serem incorporados na biota podem causar efeitos adversos (Jose e Ray,
1052 2018). O Pb, por exemplo, tende a se acumular nos organismos, e sendo tóxico em baixas
1053 concentrações, devido ao fato desse metal ter a capacidade de produzir radicais livres
1054 altamente reativos e dessa forma causando danos oxidativos (Jan et al., 2015). De acordo
1055 com Colomina e Peris-Sampedro (2015) o excesso de Al no organismo pode levar a
1056 manifestações tóxicas em mamíferos e se relaciona com a doença de Alzheimer, dado que
1057 o cérebro é o tecido mais vulnerável a altas concentrações de Al, que causa estresse
1058 oxidativo (Colomina and Peris-Sampedro, 2015). O Cd é conhecido por causar danos nos
1059 pulmões, e danos na fisiologia dos intestinos (Tinkov et al., 2018) (Tabela 11).

1060
1061
1062
1063
1064
1065
1066
1067
1068
1069
1070
1071
1072
1073
1074
1075
1076
1077
1078
1079
1080
1081
1082

1083 **Tabela 11.** Índices de Geoacumulação e metais classificados de acordo com a intensidade
 1084 da poluição.

Intensidade da Poluição	Acumulação no Sedimento	Classe do Igeo	Metais Campo 1	Metais Campo 3
Muito fortemente poluído	>5	6		
Forte a muito fortemente poluído	>4-5	5		
Fortemente poluído	>3-4	4		Cd
Moderado a fortemente poluído	>2-3	3	Cd	
Moderadamente poluído	>1-2	2	Fe	Fe
Pouco a moderadamente poluído	>0-1	1	Al, Pb	Al
Praticamente não poluído	<0	0	Ba, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn	Ba, Mn, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn

1085 *Fonte: (Singh et al., 2003)

1086

1087 Os fatores de enriquecimento (EF) calculados para antes do acidente e para depois
 1088 do acidente (Tabela 13). São classificados em: EF <1 sem enriquecimento; ≤1 EF <3
 1089 enriquecimento reduzido; ≤3 EF <5 enriquecimento moderado; ≤ EF <50 enriquecimento
 1090 alto. As diferenças na granulometria foram compensadas a partir da normalização das
 1091 concentrações de metais pela concentração de Al. Os valores de background utilizados
 1092 foram retirados de Turekian e Wedepohl, (1961), e foram usados para o cálculo do fator de
 1093 enriquecimento (Apêndice 8 e 9).

1094

1095 **Tabela 12.** Fatores de Enriquecimento antes e depois da chegada dos rejeitos.

1096

	Ponto	Fe	Ba	Mn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Fator de Enriquecimento (EF) Campo 1	1	1,23	0,13	0,53	2,31	0,29	0,18	0,15	0,89	0,26
	2	1,05	0,10	0,55	2,08	0,25	0,17	0,13	0,58	0,24
	3	1,08	0,09	0,19	2,45	0,29	0,18	0,15	0,65	0,27
	5	1,05	0,09	0,25	2,20	0,26	0,17	0,13	0,40	0,25
	6	1,20	0,09	0,28	2,68	0,29	0,19	0,14	0,54	0,27
	Média		1,12	0,10	0,36	2,35	0,28	0,18	0,14	0,61
Fator de Enriquecimento (EF) Campo 3	1	2,52	0,14	0,56	6,30	0,38	0,25	0,17	0,75	0,29
	2	3,14	0,15	0,63	8,45	0,45	0,32	0,18	0,69	0,34
	3	3,14	0,16	0,79	8,35	0,47	0,33	0,18	0,78	0,36
	5	1,97	0,11	0,34	5,37	0,40	0,28	0,16	0,63	0,30
	6	2,18	0,11	0,44	6,18	0,37	0,27	0,17	0,51	0,29
	Média		2,59	0,13	0,55	6,93	0,42	0,29	0,17	0,67

1097

1098 Todos os metais apresentaram um aumento no fator de enriquecimento após a
1099 chegada dos rejeitos da SAMARCO mineradora. O metal Cd antes do acidente apresentava
1100 um enriquecimento reduzido, contudo após a chegada dos rejeitos, o Cd mudou de
1101 classificação para um enriquecimento alto. Os outros metais (Ba, Mn, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn)
1102 foram classificados como sem enriquecimento. De acordo com Hatje et al., (2017) esses
1103 valores apresentados pelos EF's são explicados não somente pelo acidente, mas também
1104 pelas atividades de mineração presentes no rio Doce (Hatje et al., 2017). Os dados
1105 apresentados neste estudo, por contemplarem amostras de sedimentos coletadas no
1106 estuário antes da chegada dos rejeitos da Samarco evidenciam o efeito do acidente na
1107 contaminação dos sedimentos estuarinos. Em outras palavras, apesar do estuário
1108 apresentar-se impactado pelas atividades antrópicas desenvolvidas na bacia do rio Doce,
1109 os dados deste trabalho apontam uma contaminação que pode ser diretamente associada
1110 aos rejeitos da Samarco.

1111
1112
1113
1114
1115
1116
1117
1118
1119
1120
1121
1122
1123
1124
1125
1126
1127
1128
1129
1130
1131
1132
1133
1134
1135
1136
1137
1138
1139
1140
1141
1142
1143
1144
1145
1146
1147
1148
1149
1150

5 CONCLUSÕES

1151

1152

1153 A contaminação das águas estuarinas resultou em uma leve diminuição dos teores de
1154 oxigênio dissolvido, sendo esta diminuição de menor impacto ao ecossistema que
1155 continuou com águas bem oxigenadas.

1156 A concentração de MPS no estuário sofreu um aumento superior a 500% um mês após
1157 a chegada da carga de contaminação, aumento em função da contaminação da
1158 SAMARCO. Como as diferenças no dia da chegada foram superiores a 9000%, muito do
1159 material contaminado se depositou nos sedimentos do estuário.

1160 As concentrações de Fe, Al, Ba e Zn dissolvidos na coluna d'água sofreram expressivos
1161 aumentos após a chegada da carga de contaminação da SAMARCO, impossibilitando seu
1162 uso para a irrigação e abastecimento humano, de acordo com os limites preconizados pelo
1163 CONAMA, um mês após a liberação dos rejeitos.

1164 A concentração dos metais no sedimento foi afetada pela chegada dos rejeitos no
1165 estuário, com metais apresentando aumento de concentração (Fe, Cr, Cd e Cu) e outros
1166 exibindo decréscimo nas concentrações (Al, Zn e Ni).

1167 A granulometria do sedimento do estuário sofreu alterações, diminuindo a participação
1168 da fração areia e aumentando substancialmente as frações finas (silte e argila) compondo
1169 a maioria dos sedimentos.

1170 Observamos que as concentrações dos metais (Cd, Cu, Ni e Ba) no sedimento
1171 apresentavam valores acima do TEL antes do acidente. Após o acidente os elementos que
1172 apresentaram um aumento nas concentrações permaneceram acima dos valores do TEL,
1173 com apenas o Cd exibindo valores acima do PEL.

1174 Conclui-se com esse trabalho, que as amostras de águas fluviais coletadas no rio
1175 Doce, em Linhares, ES, e no estuário não estavam aptas para o consumo humano após
1176 tratamento convencional, nem para a irrigação de plantações, já que nessas águas os
1177 níveis de metais encontrados estavam acima do preconizado pelo CONAMA na resolução
1178 357/2011 para águas doces da classe 2.

1179 O índice de geoacumulação mostrou que apesar dos metais encontrados no
1180 sedimento apresentarem concentrações acima dos níveis TEL, à exceção das
1181 concentrações de cádmio as quais estão acima dos níveis PEL, se encontram na categoria
1182 moderado a fortemente poluído. Além disso, conclui-se que as concentrações de Fe, Al e
1183 Pb devem ser monitoradas, dado que esses metais foram categorizados como

1184 moderadamente poluído (Fe) e pouco a moderadamente poluído (Pb), além da elevada
1185 mobilidade do Pb encontrada, o que evidencia a sua biodisponibilidade para a biota.

1186

1187

1188

1189

1190

1191

1192

1193

1194

1195

1196

1197

1198

1199

1200

1201

1202

1203

1204

1205

1206

1207

1208

1209

1210

1211

1212

1213

1214

1215

1216

1217

1218

1219

1220

1221

1222

1223

1224

1225

1226

1227

1228

1229

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

1230
1231
1232
1233
1234
1235
1236
1237
1238
1239
1240
1241
1242
1243
1244
1245
1246
1247
1248
1249
1250
1251
1252
1253
1254
1255
1256
1257
1258
1259
1260
1261
1262
1263

Este trabalho quantificou as concentrações de metais dissolvidos na coluna d'água e as concentrações de metais no sedimento antes e um mês após a chegada da contaminação da Samarco no estuário do rio Doce.

Na coluna d'água as concentrações de MPS aumentaram em todas as estações analisadas, com reflexos nas concentrações de oxigênio dissolvido, indicando diminuição na produtividade primária o que poderá acarretar a médio prazo em uma queda nos estoques de matéria orgânica de origem autóctone com possíveis efeitos na disponibilidade de recursos em toda a cadeia trófica aquática. As concentrações de Al, Fe, Ba e Zn dissolvidos tiveram aumentos significativos no rio Doce na cidade de Linhares e no estuário em razão da contaminação pelos rejeitos da Samarco. Com isso a região do rio que não sofre a mistura das águas continentais com as marinhas teve suas águas impróprias para a captação para tratamento para o consumo humano e também para a irrigação.

Os resultados obtidos no presente estudo também indicam uma forte retenção dos rejeitos nos sedimentos estuarinos, com prováveis efeitos nocivos a biota aquática devido ao aumento na contaminação do Cd nos sedimentos e pela mudança na granulometria nas áreas estudadas, composta predominantemente por partículas finas de silte e argila em todos os pontos amostrados após a chegada dos rejeitos da Samarco.

O estudo das consequências da liberação do rejeito da SAMARCO mineradora para o ecossistema aquático confirma os achados de outros pesquisadores (dos Reis et al., 2017; Gomes et al., 2017; Guerra et al., 2017; Hatje et al., 2017; Paes et al., 2015) de que houve contaminação química nas águas e sedimentos do rio Doce diretamente relacionados ao rejeito, afetando negativamente o estuário de maneira significativa.

A retenção demonstrada dos rejeitos nos sedimentos estuarinos tornam esse compartimento uma fonte crônica de metais para a coluna d'água, para a biota aquática e para o ambiente marinho subsequente.

Ações de monitoramento deverão ser intensificadas para se entender os processos de mobilização dos metais e possíveis mecanismos de contaminação da biota.

1264

7 MATERIAL SUPLEMENTAR**7.1 APÊNDICE 1**

1265

Metais Dissolvidos (0.45 µm)

1266

coleta/metal (ug/L)	RD1		RD2		RD3		RD4		RD5		RD6		RD7		RDL	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Al	<0,016	0,21	<0,016	0,28	<0,016	0,32	<0,016	0,27	<0,016	0,15	<0,016	0,82	<0,016	0,31	0,02	0,48
Ba	0,06	0,12	0,05	0,25	0,05	0,25	0,03	0,3	<0,011	0,3	<0,011	0,31	<0,011	0,31	0,15	0,29
Mn	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	0,02	<0,011	0,03	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011
Fe	<0,097	0,27	<0,097	0,31	<0,097	0,36	<0,097	0,38	<0,097	0,14	<0,097	1,32	<0,097	0,37	<0,097	0,17
Ti	0,13	0,047	0,12	0,0314	0,13	0,0296	0,12	0,0307	0,12	0,028	0,12	0,0469	0,12	0,0282	0,13	0,0292
Zn	<0,016	0,02	<0,016	0,03	<0,016	0,03	<0,016	0,03	<0,016	0,03	<0,016	0,03	<0,016	0,04	<0,016	0,02

1267

7.2 APÊNDICE 2

Metais Pseudo Total (µg/g)

	Al	Fe	Ba	Mn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	200637	145031	194	1121	2	65	20	25	45	63
	244495	151711	178	1424	2	70	23	26	36	68
Antes	247245	157399	153	499	2	81	25	32	40	79
	253302	157161	159	660	2	75	25	28	25	74
	207943	147243	138	621	2	69	22	25	28	66
	169191	251805	170	1013	4	73	24	25	32	59
	155271	287515	166	1041	5	78	28	24	27	63
Depois	145764	269892	171	1230	5	77	27	23	28	62
	169938	197652	141	618	3	77	27	24	27	61
	182634	235399	142	852	4	77	28	26	23	62

1268

1269

1270

1271

1272

1273

1274

1275

1276

1277

1278

1279

1280

1281

1282

Metais Fracamente Ligados ($\mu\text{g/g}$)

	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	3182,0	331,9	0,2	3,2	5,1	13263,8	3155,7	3,4	43,0	13,2
	2851,3	213,3	0,2	2,6	5,1	12018,0	3393,0	3,0	25,2	10,3
Antes	2855,6	52,0	0,2	2,7	5,0	10981,5	926,5	3,9	30,8	14,0
	4034,7	26,4	0,3	4,6	5,2	20616,4	1378,2	2,3	15,3	12,4
	3229,3	110,4	0,2	3,5	5,0	15648,0	1414,7	2,7	20,5	11,5
	3363,9	263,0	0,2	4,8	6,5	13078,7	2454,8	3,1	24,7	11,4
	3333,0	215,6	0,2	4,3	7,0	11681,1	2082,2	3,1	15,6	10,6
Depois	3013,6	241,4	0,2	4,0	7,1	12744,3	2778,3	3,1	18,0	10,3
	3894,2	171,7	0,3	6,7	8,0	19107,4	1304,9	2,7	17,8	12,1
	4393,8	178,1	0,2	5,8	9,1	15355,6	1935,6	3,2	15,5	11,5

1284

1285

1286 **7.4 APÊNDICE 4**

1287

Tabela de Correlação Pseudo Total Antes do Acidente

1288

	Al	Fe	Ba	Mn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Silte.Argila	Salinidade	ph	Condutividade	Oxigênio
Al	*****	0.944	-0.197	-0.134	0.564	0.800	0.926	0.680	-0.308	0.826	0.526	0.105	0.926	0.095	0.814
Fe	0.016	*****	-0.354	-0.433	0.742	0.938	0.987	0.825	-0.296	0.954	0.692	0.204	0.956	0.190	0.942
Ba	0.751	0.558	*****	0.778	-0.841	-0.515	-0.483	-0.308	0.678	-0.438	-0.849	-0.670	-0.512	-0.663	-0.63
Mn	0.830	0.466	0.121	*****	-0.805	-0.629	-0.498	-0.512	0.364	-0.581	-0.828	-0.579	-0.451	-0.566	-0.671
Cd	0.322	0.151	0.074	0.101	*****	0.890	0.802	0.768	-0.410	0.846	0.867	0.389	0.767	0.375	0.922
Cr	0.104	0.018	0.375	0.256	0.043	*****	0.934	0.937	-0.191	0.996	0.732	0.155	0.869	0.138	0.976
Cu	0.024	0.002	0.410	0.393	0.102	0.020	*****	0.777	-0.431	0.937	0.785	0.331	0.986	0.317	0.967
Ni	0.206	0.086	0.614	0.378	0.129	0.019	0.122	*****	0.159	0.945	0.476	-0.173	0.667	-0.191	0.84
Pb	0.614	0.628	0.208	0.547	0.493	0.758	0.469	0.798	*****	-0.147	-0.744	-0.917	-0.557	-0.919	-0.399
Zn	0.085	0.012	0.460	0.304	0.071	<0.001	0.019	0.015	0.814	*****	0.690	0.110	0.868	0.093	0.963
Silte.Argila	0.363	0.195	0.069	0.083	0.057	0.160	0.116	0.418	0.150	0.197	*****	0.776	0.808	0.766	0.849
Salinidade	0.866	0.742	0.216	0.306	0.517	0.804	0.586	0.781	0.028	0.860	0.123	*****	0.428	1.000	0.349
ph	0.024	0.011	0.378	0.446	0.130	0.056	0.002	0.219	0.329	0.057	0.098	0.472	*****	0.417	1
Condutividade	0.879	0.760	0.222	0.320	0.534	0.825	0.603	0.759	0.027	0.882	0.131	<0.001	0.485	*****	0.333
Oxigênio	0.094	0.017	0.255	0.215	0.026	0.004	0.007	0.075	0.506	0.009	0.069	0.565	0.020	0.584	*****

1289

1290

1291

1292

1293

1294

1295 **7.5 APÊNDICE 5**

1296

Tabela de Correlação Pseudo Total Depois do Acidente

1297

	Al	Fe	Ba	Mn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Silte.Argila	Salinidade	ph	Condutividade	Oxigênio
Al	*****	-0.64	-0.735	-0.715	-0.568	-0.294	-0.042	0.916	-0.407	-0.345	-0.098	0.748	-0.377	0.734	-0.677
Fe	0.245	*****	0.811	0.883	0.951	0.055	0.095	-0.279	0.237	0.351	0.312	-0.641	-0.284	-0.592	0.429
Ba	0.157	0.095	*****	0.881	0.61	-0.342	-0.438	-0.521	0.742	-0.142	-0.265	-0.925	-0.324	-0.906	0.708
Mn	0.175	0.047	0.048	*****	0.806	-0.093	-0.107	-0.443	0.39	0.116	0.065	-0.656	-0.151	-0.617	0.794
Cd	0.318	0.013	0.275	0.1	*****	0.303	0.384	-0.201	-0.069	0.582	0.578	-0.398	-0.117	-0.341	0.323
Cr	0.631	0.93	0.574	0.882	0.62	*****	0.929	-0.293	-0.709	0.938	0.855	0.326	0.773	0.347	-0.201
Cu	0.947	0.88	0.46	0.864	0.523	0.023	*****	0.045	-0.884	0.937	0.969	0.516	0.551	0.55	-0.341
Ni	0.029	0.649	0.368	0.454	0.745	0.633	0.942	*****	-0.428	-0.204	0.085	0.628	-0.589	0.638	-0.641
Pb	0.497	0.701	0.151	0.516	0.913	0.18	0.046	0.472	*****	-0.669	-0.816	-0.848	-0.391	-0.872	0.523
Zn	0.57	0.563	0.819	0.853	0.303	0.018	0.019	0.742	0.217	*****	0.95	0.187	0.534	0.225	-0.196
Silte.Argila	0.875	0.609	0.666	0.917	0.307	0.065	0.007	0.892	0.092	0.013	*****	0.386	0.374	0.432	-0.299
Salinidade	0.146	0.243	0.024	0.229	0.507	0.592	0.373	0.257	0.069	0.763	0.521	*****	0.251	0.998	-0.546
ph	0.531	0.644	0.594	0.809	0.851	0.125	0.336	0.296	0.515	0.354	0.536	0.683	*****	0.24	0.154
Condutividade	0.158	0.293	0.034	0.267	0.575	0.567	0.337	0.247	0.054	0.716	0.468	<0.001	0.698	*****	-0.539
Oxigênio	0.209	0.471	0.181	0.109	0.596	0.746	0.575	0.244	0.366	0.752	0.625	0.341	0.805	0.348	*****

1298

1299

1300

1301

1302

1303

1304 **7.6 APÊNDICE 6**

1305

Tabela de Correlação Fracamente Ligado Antes do Acidente

1306

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Silte_Argila	Salinidade	ph	Condutividade	Oxigênio
Al	*****	0.931	0.991	0.73	0.977	-0.311	-0.769	-0.531	0.057	0.522	0.808	0.363	0.808	0.204
Ba	0.514	-0.534	-0.424	0.026	-0.43	0.883	0.269	0.77	-0.152	-0.979	-0.647	-0.888	-0.635	-0.931
Cd	0.022	*****	0.89	0.802	0.891	-0.333	-0.686	-0.613	0.046	0.597	0.698	0.631	0.694	0.445
Cr	0.001	0.043	*****	0.639	0.985	-0.378	-0.781	-0.559	0.056	0.567	0.868	0.335	0.868	0.202
Cu	0.161	0.103	0.246	*****	0.662	0.287	-0.599	-0.254	-0.17	0.014	0.275	0.263	0.278	-0.028
Fe	0.004	0.042	0.002	0.224	*****	-0.321	-0.873	-0.66	-0.11	0.568	0.894	0.37	0.895	0.194
Mn	0.611	0.584	0.531	0.639	0.598	*****	0.032	0.476	-0.482	-0.907	-0.593	-0.607	-0.579	-0.794
Ni	0.129	0.201	0.119	0.286	0.053	0.959	*****	0.758	0.578	-0.38	-0.807	-0.258	-0.816	0.007
Pb	0.357	0.272	0.328	0.68	0.225	0.417	0.137	*****	0.463	-0.787	-0.800	-0.733	-0.799	-0.574
Zn	0.928	0.941	0.928	0.785	0.86	0.411	0.308	0.432	*****	0.165	-0.13	0.026	-0.144	0.289
Silte_Argila	0.367	0.288	0.318	0.982	0.317	0.034	0.528	0.115	0.791	*****	0.776	0.808	0.766	0.849
Salinidade	0.098	0.19	0.056	0.654	0.041	0.292	0.099	0.104	0.835	0.123	*****	0.428	1.000	0.349
Ph	0.548	0.254	0.582	0.669	0.539	0.278	0.675	0.159	0.967	0.098	0.472	*****	0.417	1
Condutividade	0.098	0.194	0.057	0.65	0.04	0.306	0.092	0.105	0.817	0.131	<0.001	0.485	*****	0.333
Oxigênio	0.741	0.453	0.745	0.964	0.754	0.108	0.991	0.312	0.637	0.069	0.565	0.02	0.584	*****

1307

1308

1309

1310

1311

1312

1313 **7.7 APÊNDICE 7**

1314 Tabela de Correlação Fracamente Ligado Depois do Acidente

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	Silte_Argila	Salinidade	ph	Condutividade	Oxigênio
Al	*****	0.302	0.804	0.904	0.644	-0.692	-0.09	-0.365	0.723	-0.021	0.942	-0.327	0.937	-0.731
Ba	0.102	-0.598	-0.788	-0.86	-0.745	0.857	0.433	0.713	-0.564	0.406	-0.855	0.589	-0.847	0.725
Cd	0.621	*****	0.791	0.251	0.891	-0.808	-0.975	-0.077	0.708	-0.79	0.313	-0.998	0.262	-0.416
Cr	0.101	0.111	*****	0.667	0.954	-0.894	-0.648	-0.131	0.944	-0.465	0.747	-0.814	0.707	-0.682
Cu	0.035	0.684	0.219	*****	0.596	-0.559	-0.035	-0.627	0.468	-0.213	0.99	-0.251	0.995	-0.509
Fe	0.24	0.042	0.012	0.289	*****	-0.825	-0.776	-0.127	0.86	-0.707	0.667	-0.902	0.621	-0.478
Mn	0.196	0.098	0.041	0.327	0.085	*****	0.701	0.355	-0.798	0.381	-0.609	0.817	-0.579	0.861
Ni	0.885	0.005	0.237	0.955	0.123	0.187	*****	-0.025	-0.594	0.787	-0.096	0.97	-0.043	0.3
Pb	0.546	0.902	0.834	0.258	0.839	0.558	0.968	*****	0.173	0.161	-0.527	0.035	-0.558	0.364
Zn	0.168	0.18	0.016	0.427	0.062	0.106	0.291	0.781	*****	-0.294	0.579	-0.749	0.534	-0.651
Silte_Argila	0.974	0.112	0.43	0.73	0.181	0.527	0.115	0.796	0.631	*****	-0.226	0.762	-0.185	-0.137
Salinidade	0.016	0.608	0.147	0.001	0.219	0.276	0.878	0.362	0.306	0.715	*****	-0.321	0.998	-0.546
Ph	0.591	<0.001	0.094	0.684	0.037	0.091	0.006	0.956	0.146	0.134	0.598	*****	-0.268	0.437
Condutividade	0.019	0.67	0.182	<0.001	0.264	0.306	0.945	0.328	0.354	0.765	<0.001	0.663	*****	-0.539
Oxigênio	0.161	0.486	0.205	0.381	0.415	0.061	0.624	0.547	0.235	0.826	0.341	0.462	0.348	*****

1315

1316

1317

1318

1319

1320

1321

1322 **7.8 APÊNDICE 8**

1323

Tabela de Fatores de Enriquecimento

Fatores de Enriquecimento Antes										
	Al	Fe	Ba	Mn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Background	80000	47200	580	850	0,3	90	45	68	20	95
1	200637	145031	194	1121	2	65	20	25	45	63
2	244495	151711	178	1424	2	70	23	26	36	68
3	247245	157399	153	499	2	81	25	32	40	79
5	253302	157161	159	660	2	75	25	28	25	74
6	207943	147243	138	621	2	69	22	25	28	66
	1,00	1,23	0,13	0,53	2,31	0,29	0,18	0,15	0,89	0,26
	1,00	1,05	0,10	0,55	2,08	0,25	0,17	0,13	0,58	0,24
EF	1,00	1,08	0,09	0,19	2,45	0,29	0,18	0,15	0,65	0,27
	1,00	1,05	0,09	0,25	2,20	0,26	0,17	0,13	0,40	0,25
	1,00	1,20	0,09	0,28	2,68	0,29	0,19	0,14	0,54	0,27

1324

1325

1326

1327

1328

1329

1330

1331

1332 **7.9 APÊNDICE 9**

1333

Tabela de Fatores de Enriquecimento

Fatores de Enriquecimento Depois										
	Al	Fe	Ba	Mn	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Background	80000	47200	580	850	0,3	90	45	68	20	95
1	169191	251805	170	1013	4	73	24	25	32	59
2	155271	287515	166	1041	5	78	28	24	27	63
3	145764	269892	171	1230	5	77	27	23	28	62
5	169938	197652	141	618	3	77	27	24	27	61
6	182634	235399	142	852	4	77	28	26	23	62
	1,00	3,14	0,15	0,56	6,30	0,38	0,25	0,17	0,75	0,29
	1,00	3,14	0,15	0,63	8,45	0,45	0,32	0,18	0,69	0,34
EF	1,00	3,14	0,16	0,79	8,35	0,47	0,33	0,18	0,78	0,36
	1,00	1,97	0,11	0,34	5,37	0,40	0,28	0,16	0,63	0,30
	1,00	2,18	0,11	0,44	6,18	0,37	0,27	0,17	0,51	0,29

1334

1335
1336
1337

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1338 Andrade, L.C.R., 2014. Caracterização de rejeitos de mineração de ferro, in natura e
1339 segregados, para aplicação como material de construção civil. Tese Doutorado 53,
1340 96. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- 1341 Azam, S., Li, Q., 2010. Tailings dam failures: A review of the last one hundred years.
1342 *Geotech. News* 28, 50–53.
- 1343 Bastami, K.D., Bagheri, H., Haghparast, S., Soltani, F., Hamzehpoor, A., Bastami, M.D.,
1344 2012. Geochemical and geo-statistical assessment of selected heavy metals in the
1345 surface sediments of the Gorgan Bay, Iran. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 2877–2884.
1346 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.08.015>
- 1347 Berner, K.E., Berner, A.R., 1996. *Global environment: water, air, and geochemical cycles*,
1348 2^a. ed.
- 1349 Blumberg, F.A., Di Toro, M.D., 1990. Direct and indirect effects of predation on a fish
1350 community: a whole-lake experiment. *Trans. Am. Fish. Soc.* 119, 825–835.
1351 [https://doi.org/10.1577/1548-8659\(1990\)119](https://doi.org/10.1577/1548-8659(1990)119)
- 1352 Bryan, G.W., Langston, W.J., 1992a. Bioavailability, accumulation and effects of heavy-
1353 metals in sediments with special reference to United-Kingdom Estuaries - a review.
1354 *Environ. Pollut.* 76, 89–131. [https://doi.org/Doi 10.1016/0269-7491\(92\)90099-V](https://doi.org/Doi%2010.1016/0269-7491(92)90099-V)
- 1355 Bryan, G.W., Langston, W.J., 1992b. Bioavailability, accumulation and effects of heavy
1356 metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: areview.
1357 *Environ. Pollut.* 76, 89–131.
- 1358 Caetano, L., Andrade, R. De, Antonio, E., Marques, G., Federal, U., Preto, D.O., 2016.
1359 Perspectivas para o reaproveitamento de rejeitos da mineração de ferro como
1360 materiais de construção. *Geografias* 12, 32–44.
- 1361 Carvalho, S.L.P., Silva, M.M., Rocio, A.R.M., Moszkowicz, J., 2014. Minério de Ferro.
1362 *BNDES Setorial* 39, 197–234.
- 1363 Castro, de T.A.P., Júnior, A.N.H., Lima, M.H., 2015. Entendendo a mineração no
1364 Quadrilátero Ferrífero, 1st ed. *Ecológico - Comunicação em Meio Ambiente*, Belo
1365 Horizonte.
- 1366 Chen, Z., Kostachuk, R., Yang, M., 2001. Heavy metals on tidal flats in the Yangtze
1367 Estuary, China. *Environ. Geol.* 40, 742–749. [https://doi.org/10.1007/s00254-004-](https://doi.org/10.1007/s00254-004-0968-5)
1368 0968-5

1369 Choueri, R.B., Cesar, A., Abessa, D.M.S., Torres, R.J., Morais, R.D., Riba, I., Pereira,
1370 C.D.S., Nascimento, M.R.L., Mozeto, A.A., DelValls, T.A., 2009. Development of site-
1371 specific sediment quality guidelines for North and South Atlantic littoral zones:
1372 Comparison against national and international sediment quality benchmarks. *J.*
1373 *Hazard. Mater.* 170, 320–331. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.093>

1374 Colomina, M., Peris-Sampedro, F., 2015. Neurotoxicity of metals. *Handb. Clin. Neurol.*
1375 131, 169–189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62627-1.00011-1>

1376 CONAMA, 2005. Resolução nº 357. Brasil.

1377 Cooke, C.A., Schwindt, C., Davies, M., Donahue, W.F., Azim, E., 2016. Initial
1378 environmental impacts of the Obed Mountain coal mine process water spill into the
1379 Athabasca River (Alberta, Canada). *Sci. Total Environ.* 557–558, 502–509.
1380 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.058>

1381 David, C.P., 2002. Heavy metal concentrations in marine sediments impacted by a mine-
1382 tailings spill, Marinduque Island, Philippines. *Environ. Geol.* 42, 955–965.
1383 <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0601-4>

1384 Davies, M., Martin, T., Lighthall, P., 2000. Mine tailings dams : when things go wrong.
1385 *Assoc. State Dam Saf. Off. US Comm. Large Dams* 261–273.

1386 Davies, M.P., 2003. Tailings impoundment failures: Are geotechnical engineers listening?
1387 *Geotech. News* 21, 31–36.

1388 Davis, a. M., Thorburn, P.J., Lewis, S.E., Bainbridge, Z.T., Attard, S.J., Milla, R., Brodie,
1389 J.E., 2013. Environmental impacts of irrigated sugarcane production: Herbicide run-off
1390 dynamics from farms and associated drainage systems. *Agric. Ecosyst. Environ.* 180,
1391 123–135. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.06.019>

1392 de Paula Filho, F.J., Marins, R.V., de Lacerda, L.D., Aguiar, J.E., Peres, T.F., 2015.
1393 Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the
1394 Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 91, 424–428.
1395 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.022>

1396 Degens, T.E., Kempe, S., 1991. Biogeochemistry of major world rivers.

1397 Diaz-Caravantes, E.R., Duarte-Tagles, H., Durazo-Gálvez, M.F., 2016. Health threats in
1398 the Sonora River: exploratory analysis of water quality reported in the official database
1399 of Mexico. *Rev. la Univ. Ind. Santander* 48, 123–126.
1400 <https://doi.org/10.18273/revsal.v48n1-2016010>

1401 Diehl, P., 2018. WISE Uranium Project [WWW Document]. URL [http://www.wise-](http://www.wise-uranium.org/mdaf.html)
1402 [uranium.org/mdaf.html](http://www.wise-uranium.org/mdaf.html) (accessed 1.8.18).

1403 dos Reis, D.A., da Fonseca Santiago, A., Nascimento, L.P., Roeser, H.M.P., 2017.
1404 Influence of environmental and anthropogenic factors at the bottom sediments in a
1405 Doce River tributary in Brazil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 7456–7467.
1406 <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8443-5>

1407 Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F.M.G., 2009. Trace metal
1408 behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Sci. Total*
1409 *Environ.* 407, 3972–3985. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.025>

1410 Eisma, D., 1986. Flocculation and de-flocculation of suspended matter in estuaries.
1411 *Netherlands J. Sea Res.* 20, 183–199.

1412 Eisma, D., Bernard, P., Cadée, G.C., Ittekkot, V., Kalf, J., Laane, R., Martin, J.M., Mook,
1413 W.G., Van Put, a., Schuhmacher, T., 1991. Suspended-matter particle size in some
1414 west-European estuaries; part I: Particle-size distribution. *Netherlands J. Sea Res.* 28,
1415 193–214. [https://doi.org/10.1016/0077-7579\(91\)90017-U](https://doi.org/10.1016/0077-7579(91)90017-U)

1416 Elliott, M., Mclusky, D.S., Sciences, B., Fk, S., 2002. The need for definitions in
1417 understanding estuaries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 55, 815–827.
1418 <https://doi.org/10.1006/ecss.2002.1031>

1419 Escobar, H., 2015. Mud tsunami wreaks ecological havoc in Brazil. *Science* (80-.). 350,
1420 1138–1139. <https://doi.org/10.1126/science.350.6265.1138>

1421 Forstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., 1993. Sediment quality objectives and criteria
1422 development in Germany. *Water Sci. Technol.*

1423 Fox, L.E., 1983. The removal of dissolved humic acid during estuarine mixing. *Estuar.*
1424 *Coast. Shelf Sci.* 16, 431–440.

1425 Geen, van A., Chase, Z., 1998. Recent mine spill adds to contamination of southern
1426 Spain. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union* 79, 449,455.

1427 Gomes, L.E. de O., Correa, L.B., Sá, F., Neto, R.R., Bernardino, A.F., 2017. The impacts
1428 of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. *Mar. Pollut.*
1429 *Bull.* 120, 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.056>

1430 Guerra, M.B.B., Teaney, B.T., Mount, B.J., Asunskis, D.J., Jordan, B.T., Barker, R.J.,
1431 Santos, E.E., Schaefer, C.E.G.R., 2017. Post-catastrophe analysis of the Fundão
1432 Tailings Dam failure in the Doce River System, Southeast Brazil: potentially toxic
1433 elements in affected soils. *Water. Air. Soil Pollut.* 228. [https://doi.org/10.1007/s11270-](https://doi.org/10.1007/s11270-017-3430-5)
1434 [017-3430-5](https://doi.org/10.1007/s11270-017-3430-5)

1435 Harkantra, N., Rodrigues, L., Parulekar, H., 1982. Macrobenthos of the shelf off North
1436 Eastern Bay of Bengal. *Indian J. Mar. Sci.* 11, 115–121.

1437 Hatje, V., Pedreira, R.M.A., de Rezende, C.E., Schettini, C.A.F., de Souza, G.C., Marin,
1438 D.C., Hackspacher, P.C., 2017. The environmental impacts of one of the largest
1439 tailing dam failures worldwide. *Sci. Rep.* 7, 10706. [https://doi.org/10.1038/s41598-](https://doi.org/10.1038/s41598-017-11143-x)
1440 017-11143-x

1441 Hortellani, M.A., Sarkis, J.E.S., Abessa, D.M.S., Sousa, E.C.P.M., 2008. Avaliação da
1442 contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos - São
1443 Vicente. *Quim. Nova* 31, 10–19. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100003>

1444 Hudson-Edwards, K. a., Macklin, M.G., Jamieson, H.E., Brewer, P. a., Coulthard, T.J.,
1445 Howard, A.J., Turner, J.N., 2003. The impact of tailings dam spills and clean-up
1446 operations on sediment and water quality in river systems: The Ríos Agrio-
1447 Guadiamar, Aznalcóllar, Spain. *Appl. Geochemistry* 18, 221–239.
1448 [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00122-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00122-1)

1449 IBRAM, 2015. Informações sobre a economia mineral brasileira.

1450 IBRAM, 2012. Informações e análises da economia mineral brasileira.

1451 Jan, A.T., Azam, M., Siddiqui, K., Ali, A., Choi, I., Haq, Q.M.R., 2015. Heavy metals and
1452 human health: mechanistic insight into toxicity and counter defense system of
1453 antioxidants. *Int. J. Mol. Sci.* 16, 29592–29630. <https://doi.org/10.3390/ijms161226183>

1454 Jayaraj, K.A., Jayalakshmi, K. V., Saraladevi, K., 2007. Influence of environmental
1455 properties on macrobenthos in the northwest Indian shelf. *Environ. Monit. Assess.*
1456 127, 459–475. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9295-5>

1457 Jordan, S.J., 2012. *Estuaries - Classification, ecology and human impacts*. Nova Science
1458 Publishers, Inc., Nova Iorque. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>

1459 Jose, A., Ray, J.G., 2018. Toxic heavy metals in human blood in relation to certain food
1460 and environmental samples in Kerala , South India. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28.

1461 Kennish, M.J., 2002. Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environ.*
1462 *Conserv.* 29, 78–107. <https://doi.org/10.1017/S0376892902000061>

1463 Kossoff, D., Dubbin, W.E., Alfredsson, M., Edwards, S.J., Macklin, M.G., Hudson-
1464 Edwards, K.A., 2014. Mine tailings dams: characteristics, failure, environmental
1465 impacts, and remediation. *Appl. Geochemistry* 51, 229–245.
1466 <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.010>

1467 Kranck, K., 1981. Particulate matter grain-size characteristics and flocculation in a partially
1468 mixed estuary. *Sedimentology* 28, 107–114. [https://doi.org/10.1111/j.1365-](https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1981.tb01667.x)
1469 3091.1981.tb01667.x

1470 Kranck, K., 1973. Flocculation of suspended sediment in the sea. *Nature* 246, 348–350.

1471 Lamoso, P.L., 2001. A exploração de minério de ferro no Brasil e no Mato Grosso do Sul.
1472 Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo.

1473 Lawson, N.M., Mason, R.P., Laporte, J.M., 2001. The fate and transport of mercury,
1474 methylmercury, and other trace metals in Chesapeake Bay tributaries. *Water Res.* 35,
1475 501–515. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00267-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00267-0)

1476 Lottermoser, B., 2010. Mine wastes. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-12419-8>

1477 Lucas, C., 2001. The Baía Mare and Baía Borsa accidents: cases of severe transboundary
1478 water pollution. *Environ. Policy Law* 31, 106–111.

1479 Mi Kim, Sung Bianca; Salaroli, A.B.F.P.A. de L.S.J.R.M.M.M. de; F.R.C.L., 2016. Spatial
1480 distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from
1481 Baixada Santista, Southeastern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 103, 333–338.
1482 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.041>

1483 MME, M.D., 2011. Plano nacional de mineração 2030 geologia, mineração e
1484 transformação mineral 158.

1485 Molisani, M.M., Noronha, F.R.C., Schultz, M.S., De Rezende, C.E., De Almeida, M.G.,
1486 Silveira, C.S., 2015. Mismatch between sediment metal distribution and pollution
1487 source gradient: A case study of a small-size drainage basin (Southeastern Brazil).
1488 *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 94, 770–776. [https://doi.org/10.1007/s00128-015-](https://doi.org/10.1007/s00128-015-1524-6)
1489 [1524-6](https://doi.org/10.1007/s00128-015-1524-6)

1490 Molisani, M.M., Salomao, M.S.M.B., Ovalle, A.R.C., Rezende, C.E., Lacerda, L.D.,
1491 Carvalho, C.E. V, 1999. Heavy metals in sediments of the lower Paraíba do Sul River
1492 and Estuary, R.J., Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 63, 682–690.
1493 <https://doi.org/10.1007/s001289901034>

1494 NOAA, 2008. NOAA screening quick reference tables. *NOAA Hazmat Rep.* 34.
1495 <https://doi.org/10.1002/Ptr.3330>

1496 Ovalle, C.R.A., Aragon, T.G., 2009. *Dinâmica da Terra*. Fundação CECIERJ, Rio de
1497 Janeiro.

1498 Pacheco, A.A., 2015. Avaliação da contaminação em solos e sedimentos da bacia
1499 hidrográfica do rio Doce por metais pesados e sua relação com o fundo geoquímico
1500 natural 184.

1501 Paes, C., Aragão, L., Jaworski, R., Almeida, K., Monteiro, J., Otavio, H., Rosa, F.,
1502 Banquieri, R., 2015. Rompimento de barragem da Samarco, em Mariana, completa
1503 um mês [WWW Document]. 5/12/2015. URL [http://especiais.g1.globo.com/minas-](http://especiais.g1.globo.com/minas-gerais/2015/desastre-ambiental-em-mariana/1-mes-em-numeros/)
1504 [gerais/2015/desastre-ambiental-em-mariana/1-mes-em-numeros/](http://especiais.g1.globo.com/minas-gerais/2015/desastre-ambiental-em-mariana/1-mes-em-numeros/) (accessed

1505 12.30.15).

1506 Potter, I.C., Chuwen, B.M., Hoeksema, S.D., Elliott, M., 2010. The concept of an estuary:
1507 A definition that incorporates systems which can become closed to the ocean and
1508 hypersaline. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 87, 497–500.
1509 <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2010.01.021>

1510 Rico, M., Benito, G., Salgueiro, A.R., Díez-Herrero, A., Pereira, H.G., 2008. Reported
1511 tailings dam failures. A review of the European incidents in the worldwide context. *J.*
1512 *Hazard. Mater.* 152, 846–852. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.050>

1513 Rodrigues, S.L.A., Malafaia, G., Costa, T.A., Jr, A.N.H., 2014. Iron ore mining promotes
1514 iron enrichment in sediments of the Gualaxo do Norte River basin , Minas Gerais
1515 State , Brazil. *Environ. Earth Sci.* 4177–4186. [https://doi.org/10.1007/s12665-013-](https://doi.org/10.1007/s12665-013-2808-y)
1516 [2808-y](https://doi.org/10.1007/s12665-013-2808-y)

1517 Roeser, M.P.H., Roeser, A.P., 2010. O quadrilátero ferrífero - MG , Brasil : aspectos sobre
1518 sua história, seus recursos minerais e problemas. *Relac. Ambient.* 18, 33–37.

1519 Sabadini-Santos, E., Knoppers, B.A., Oliveira, P.E., Leipe, T., Santelli, R.E., 2009.
1520 Regional geochemical baselines for sedimentary metals of the tropical São Francisco
1521 estuary, NE-Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 601–606.
1522 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.01.011>

1523 Sabbo, G.R., Graciano de Assis, M.M., Berterquini, A.T.B., 2017. Barragens de retenção
1524 de rejeitos de mineração. *Rev. Eng. em Ação UniToledo* 2, 3–15.

1525 Salomons, W., 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities:
1526 Processes, predictions, prevention. *J. Geochemical Explor.* 52, 5–23.
1527 [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(94\)00039-E](https://doi.org/10.1016/0375-6742(94)00039-E)

1528 Salomons, W., Rooji, M.N., Kerdijk, H., Bril, J., 1987. Sediments as a source for
1529 contaminants? *Hydrobiologia* 149, 13–30.

1530 Schembri, P. da R.G., Coelho, M.S.E., de Carvalho, L.G., 2016. Análise do potencial de
1531 risco e classificação das barragens de rejeito da mineração no estado de Minas
1532 Gerais 1–15.

1533 Segura, F.R., Nunes, E.A., Paniz, F.P., Paulelli, A.C.C., Rodrigues, G.B., Braga, G.Ú.L.,
1534 dos Reis Pedreira Filho, W., Barbosa, F., Cerchiaro, G., Silva, F.F., Batista, B.L.,
1535 2016. Potential risks of the residue from Samarco’s mine dam burst (Bento Rodrigues,
1536 Brazil). *Environ. Pollut.* 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.005>

1537 Sholkovitz, E.R., 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the
1538 mixing of river water and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 831–845.

1539 Silva, A. da C., Vidal, M., Pereira, M.G., 2001. Impactos ambientais causados pela
1540 mineração e beneficiamento de caulim. *Rem Rev. Esc. Minas* 54, 133–136.

1541 Silva, P.M.A., Viana, P.J., Cavalcante, L.B.A., 2011. Resíduos Sólidos da Atividade de
1542 Mineração.

1543 Singh, M., Müller, G., Singh, I.B., 2003. Geogenic distribution and baseline concentration
1544 of heavy metals in sediments of the Ganges River, India. *J. Geochemical Explor.* 80,
1545 1–17. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(03\)00016-5](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(03)00016-5)

1546 Soares, L., 2010. Barragem de Rejeitos. *Trat. Minérios* 831–896.

1547 Tayab, M.R., 1991. Environmental Impact of Heavy Metal Pollution in Natural Aquatic
1548 Systems. A Thesis Submitt. Degree Dr. Philos. (Environmental Pollut. Sci.

1549 Thill, A., Moustier, S., Garnier, J., Estournel, C., Naudin, J.-J., Bottero, J.-Y., 2001.
1550 Evolution of particle size and concentration in the Rh# one river mixingzone: influence
1551 of salt flocculatio. *Cont. Shelf Res.* 21, 2127–2140.

1552 Tinkov, A.A., Gritsenko, V.A., Skalnaya, M.G., Cherkasov, S. V., Aaseth, J., Skalny, A. V.,
1553 2018. Gut as a target for cadmium toxicity. *Environ. Pollut.* 235, 429–434.
1554 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.114>

1555 Turekian, K.K., Wedepohl, H.K., 1961. Geological Society of America Bulletin Distribution
1556 of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*
1557 72, 175–192. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1961\)72](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72)

1558 Viana, L.M.D.S., 2016. Concentrações de material particulado em suspensão e de metais
1559 dissolvidos na porção fluvial e no estuário do rio Doce antes da chegada dos rejeitos
1560 da SAMARCO mineradora. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

1561 Vicente-Martorell, J.J., Galindo-Riaño, M.D., García-Vargas, M., Granado-Castro, M.D.,
1562 2009. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species
1563 from a polluted estuary. *J. Hazard. Mater.* 162, 823–836.
1564 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.106>

1565 Vick, S.G., 1996. Failure of the Omai tailings dam. *Geotech. News* 15, 34–39.

1566 Wolanski, E., McLusky, D., 2011. *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, *Treatise on*
1567 *Estuarine and Coastal Science*. Elsevier. [https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374711-](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374711-2.00302-8)
1568 [2.00302-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374711-2.00302-8)

1569 Wolff, A.P., 2009. Caracterização De Rejeitos De Minério De Ferro De Minas Da Vale.
1570 Diss. apresentada ao Programa Pós- Grad. do Dep. Eng. Minas da Esc. Minas da
1571 Univ. Fed. Ouro Preto, como parte Integr. dos requisitos para obtenção do título
1572 mestre em Eng. Miner. Área. Universidade Federal de Ouro Preto.

