# Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Geoquímica de ferro e elementos traço em solos de áreas úmidas impactadas pelo rejeito proveniente do acidente de Mariana – MG

# Leandro de Souza Almeida

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências: Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

# Leandro de Souza Almeida Engenheiro Agrônomo

# Geoquímica de ferro e elementos traço em solos de áreas úmidas impactadas pelo rejeito proveniente do acidente de Mariana – MG

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:

Prof. Dr. TIAGO OSÓRIO FERREIRA

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

# Dados Internacionais de Catalogação na Publicação DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP

Almeida, Leandro de Souza

Geoquímica de ferro e elementos traço em solos de áreas úmidas impactadas pelo rejeito proveniente do acidente em Mariana-MG / Leandro de Souza Almeida. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2017.

69 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Extração sequencial 2. Ambientes costeiros 3. Mineração 4. Samarco 5. Estuário I. Título

#### **AGRADECIMENTOS**

À Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, que me forneceu a base necessária ao meu crescimento acadêmico, aos tantos funcionários e colaboradores da Pós Graduação que sempre estiveram solícitos a me auxiliar quando necessário.

Ao Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira, pela orientação, ensinamentos e, principalmente, pela paciência, mostrando que o papel do orientador pode ser muito mais do que meramente profissional, serei sempre grato pela oportunidade.

Ao corpo de funcionários do Departamento de Ciências do Solo, onde pude desenvolver as tarefas necessárias, sempre bem equipado e amparado. Em especial, a Leandro Goya e Chico, que sempre solícitos me acompanharam durante esse período laboratorial, com bom humor e companheirismo.

Aos professores Dr. Antônio Carlos de Azevedo (ESALQ-USP) e ao Prof. Dr. Xose Luis Otero, por contribuírem em aspectos práticos e teóricos durante este estudo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudos durante os meses de Mestrado; pelo incentivo educacional e financeiro.

Aos amigos do Programa de Pós-Graduação pela convivência, aprendizado constante e tantos momentos de companheirismo, em especial a: Márcio Renato Nunes, Francisco Ruiz, Lucas Sartor, Ruan Firmano e Danilo Romero pela amizade sincera, aos meus companheiros de sala: Laís, Daniel, pelos momentos de aprendizado e companheirismo diário, a Gabriel Nuto e Hermano Melo pelo auxilio e cumplicidade na elaboração deste trabalho. Além dos amigos compatriotas no estudo dos solos : Glêvia Isabela, Ranata , Edson, Rafael, Yes e aos tantos companheiros de pós graduação do curso de Ciências do solo que de alguma forma contribuíram para que esse período fosse mais um aprendizado nessa jornada.

Finalmente, à minha família Noemia, Cássio, Celso e Bernardo ao apoio sempre incondicional, conselhos de vida e exemplos diários.

À todos, a minha mais profunda gratidão.

# SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
1. INTRODUÇÃO	7
2. HIPÓTESES	9
3. OBJETIVOS	11
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
4.1. ESTUÁRIOS. 4.2. IMPORTÂNCIA DO SOLO DO AMBIENTE ESTUARINO. 4.3. ELEMENTOS TRAÇO NO SISTEMA ESTUARINO. 4.4. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE METAIS. 4.5. O ACIDENTE. 4.6. LAUDOS DE AMOSTRAS DE SEDIMENTOS PROVENIENTES DO ACIDENTE	20 21 24 27
5. MATERIAIS E MÉTODOS	35
5.1. Localização geográfica da área de estudo 5.2. Amostragem dos Solos 5.3. Análises dos solos	36
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
6.1. Caracterização do Rejeito	43
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
REFERÊNCIAS	53

#### **RESUMO**

# Geoquímica de ferro e elementos traço em solos de áreas úmidas impactadas pelo rejeito proveniente do acidente de Mariana - MG

Embora seja evidente a importância dos estuários, ainda não existem medidas efetivas que previnam as descargas de poluentes diretamente nessas áreas, como metais pesados, que podem estar presentes em grandes quantidades no esgoto urbano e industrial. Além disso, elevada quantidade de metais podem ser liberados em casos isolados, como por exemplo, no rompimento da barragem da Samarco em 2015 em Mariana, liberando grande quantidade de rejeitos de processamento de minérios. Este trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos da chegada do rejeito à Foz do Rio Doce no Estado do Espírito Santo, no comportamento geoquímico dos elementos Fe, Mn, Zn e Cu no ambiente estuarino. Foram coletadas amostras de solo e do rejeito depositado, ao longo do estuário do Rio Doce, nas proximidades do distrito de Regência. Em campo foram medidos os valores de pH e Eh e em laboratório determinado os teores de MO e composição granulométrica além das frações de metais através da extrações sequenciais de metais, que têm seis etapas de fracionamento químico dadas por : F1- associados a metais trocáveis: F2- metais associados a Carbonatos: F3- metais associados à Ferrihidrita; F4- metais associados a Lepidocrocita; F5- metais associados a óxidos de Ferro cristalinos e F6- metais associados à pirita. Além das análises de DRX do rejeito, que evidenciaram predomínio de óxidos de ferro como hematita e goethita. Os resultados mostram grande variação de Eh (~100mV) e pH (~7), predomínio da fração areia no solo, e teores de MO em média entre 2,71 e 6,38%. Os teores de metais como o Fe, Mn, Cu e Zn apresentaram-se consideravelmente elevados em sua porcentagem pseudototal e comparativamente à valores orientadores para o estado do Espírito Santo, valores que chegaram a: 2652,8 µmol g<sup>-1</sup>, 5851,6 nmol g<sup>-1</sup>, 121,7 nmol g-1 e 225,7 respectivamente. A elevada quantidade é devida principalmente, a composição do rejeito fortemente associados às formas de óxidos além do pouco Ferro e metais associados à fração pirítica, o que expõe o risco de biodisponibilidade desses metais pela redução do Ferro.

Palavras-chave: Extração sequencial; Ambientes costeiros; Mineração; Samarco; Estuário

#### **ABSTRACT**

# Geochemistry of iron and trace elements found in soils of Wetlands impacted by the tailings from the Mariana accident - MG

Although the importance of estuaries is evident, there are still many effective measures to prevent the discharge of pollutants directly into these areas, such as heavy metals; which may be present in large quantities in urban and industrial sewage. Additionally, metals can be released in isolated cases, for example, in the colapse of the Samarco's dam in 2015 releasing large amounts of ore processing tailings. Thus, the objective of this work was to evaluate the effects of the arrival of the tailings to Rio Doce river, in the state of Espírito Santo, in the meaning of geochemical behavior of the elements Fe, Mn, Zn and Cu in the estuarine environment. Soil and deposited tailings were sampled and collected along the Rio Doce estuary near the city of Regência (coordinates 19° 24 '20 "S and 40° 4' 5" W), in the northeast of the State of Espírito Santo. The values of pH and Eh were measured on field, and in laboratory were determined the content of MO and granulometric composition, as well the fractions of metals through sequential extractions, which has six different stages of fractioning, which are: F1associated with exchangeable metals; F2- metals associated with Carbonates; F3- metals associated with Ferrihydrite; F4- metals associated with Lepidocrocite; F5- metals associated with crystalline Iron oxides and F6- metals associated with pyrite. In addition to the XRD analysis of the tailings, which showed predominance of iron oxides such as hematite and goethite. The results show a great variation of Eh (~ 100mV) and pH (~7), predominance of sand fraction in the soil, and MO values between 2.71 and 6.38%. The metals, such as Fe, Mn, Cu and Zn, were considerably elevated in their pseudo-total percentage and compared with the orienting values for the state of Espirito Santo, which reached:  $2652.8 \mu mol g^{-1}$ , 5851, 6 nmol g<sup>-1</sup>,  $121.7 \mu mol g^{-1}$  and 225.7 µmol g <sup>-1</sup> respectively. The high amount is mainly due to the composition of the tailings strongly associated with the oxide forms besides the little Iron and metals associated with the pyritic fraction, which exposes the risk of bioavailability of these metals by the reduction of Iron.

Keywords: Sequential extraction; Coastal environments; Mining; Samarco; Estuary

# 1. INTRODUÇÃO

Estuários são zonas costeiras de transição entre o oceano e o continente onde há interseção e mistura entre água doce e salgada. Estes ecossistemas estão entre os mais produtivos e com uma adaptada diversidade biótica, devido não só a sua localização, mas também à grande quantidade de nutrientes que estimulam a produção primária (CHAPMAN; WANG, 2001; BIANCHI, 2007; WOLANSKI; ELLIOTT, 2015).

Estuários englobam ecossistemas como: manguezais, marismas e pradarias que variam em função do clima, nível de salinidade, e influência da maré (COPERTINO et al., 2016; MCLUSKY; ELLIOTT, 2004; RESING et al., 2015).

Contudo esses ecossistemas costeiros são alvo de diversas atividades econômicas (portos, navegação, aquicultura, extração de minérios, etc.) que muitas vezes são atividades conflitantes em relação à preservação e conservação destes ambientes. Além disso, estima-se que mais da metade da população mundial reside em zonas costeiras (ALONGI, 1997; MCGLASHAN, 2002).

O principal impacto da pressão populacional e das atividades humanas sobre os estuários está relacionado à entrada de metais e nutrientes que alteram os ciclos biogeoquímicos (HOWARTH; SHARPLEY; WALKER, 2002; BIANCHI, 2007).

A entrada de metais traço é principalmente resultado do despejo de esgotos domésticos e industriais, atividades agrícolas e a aquicultura (GUILHERME et al., 2005; PÁEZ-OSUNA; GUERRERO-GALVÁN; RUIZ-FERNÁNDEZ, 1999; TROTT; ALONGI, 2000; WANG et al., 2007).

Além disso, outra atividade a qual gera grande entrada de metais traço em ecossistemas estuarinos é a mineração, seja por despejo direto de efluentes não devidamente tratados ou por acidentes (GRIMALT; FERRER; MACPHERSON, 1999; VALLEJO TORO et al., 2016).

O destino e o transporte de metais nos estuários são controlado por diversos fatores como potencial redox, força iônica do elemento, capacidade do solo em adsorver estes elementos, pH, dentre outros (CHAPMAN; WANG, 2001; FERREIRA et al., 2007; LAING et al., 2007; MACHADO et al., 2002).

Elementos traço quando presentes nos solos podem ter como destino a fauna e a cadeia alimentar, gerando risco inclusive para a população local (KENNISH, 2002; BOSCO-SANTOS et al., 2017).

Contudo, o solo hidromórfico de ambientes estuarinos, favorecendo condições anóxicas, além da presença de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por influência das marés e elevado teor de matéria orgânica, atribui aos solos e ao ambiente estuarino como um todo, importância fundamental na dinâmica de metais, o Fe pode ser reduzido e precipitar na forma de sulfeto e reagir com outros metais como Cádmio, Cobre, Zinco e Cromo, removendo estes da coluna de água (LEWIS; LANDING, 1991; BRÜGMANN; BERNARD; VAN GRIEKEN, 1992; OTERO et al., 2000; MACHADO et al., 2002; FERREIRA et al., 2007).

No Brasil, o acidente do rompimento da barragem de Fundão da empresa de mineração, Samarco, liberou na bacia hidrográfica do Rio Doce aproximadamente 60 × 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> de rejeitos da extração de minério de ferro, e atingiu centenas de quilômetros do rio até alcançar o estuário na vila de Regência-ES (MARTA-ALMEIDA et al., 2016).

Diante do recente acidente da empresa de mineração Samarco e da importância da conservação e preservação dos ecossistemas estuarinos, se faz necessário diagnosticar o impacto geoquímico do Fe e dos demais metais pesados no solo, produtos da deposição desse material.

# 2. HIPÓTESES

O rejeito que chegou ao estuário do rio doce é oriundo de atividade de mineração de ferro, portanto, a sua composição deve ser predominantemente de óxidos de ferro com metais traço associados.

A deposição do rejeito na Foz do Rio Doce - ES contêm teores de metais como Mn, Cu e Zn, presentes na composição do rejeito de mineração.

O aporte de elevados teores de metais no estuário favorece a biodisponibilidade destes elementos no ecossistema.

A geoquímica de metais em ambientes estuarinos favorece a precipitação na forma de sulfetos, portanto, esse é um mecanismo de controle da biodisponibilidade.

## 3. OBJETIVOS

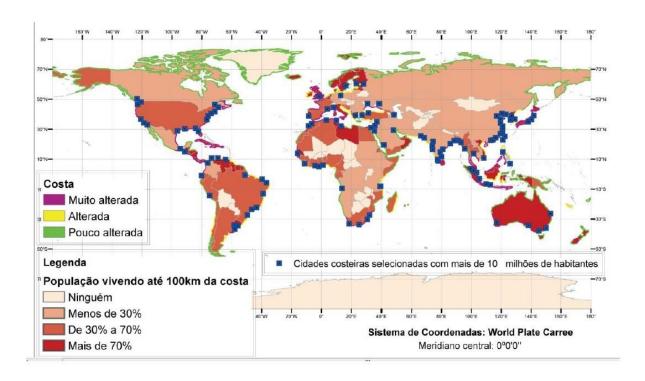
Quantificar os teores de metais no solo e no rejeito depositado no estuário.

Determinar a composição do rejeito e através do fracionamento dos metais (Fe, Mn, Cu e Zn), identificar o comportamento e a biodisponibilidade nos solos do estuário;

# 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 4.1. Estuários

Mundialmente, as áreas costeiras são os ambientes que exibem a maior quantidade populacional nos países que as possuem. De acordo com os dados da administração nacional oceânica e atmosférica dos Estados Unidos, trinta e duas das maiores cidades do planeta estão posicionados nas regiões costeiras. São locais muito disputados pela sua proximidade com fontes de alimentos, extração de petróleo, turismo, áreas de recreação e alvo para construções e edificações.



**Figura 1.** Grau de ocupação humana nas áreas litorâneas. Fonte: Harrison & Pearce (2001).

Estuários são considerados, do ponto de vista geológico, efêmeros, devido principalmente ao fato que são áreas caracterizadas por deposições sedimentares constantes, e sua morfologia reflete às forças que lá atuam, portanto, são passíveis de mudanças.

A grande quantidade de sedimentos recebida constantemente no estuário gera horizontes e camadas superficiais frequentemente modificáveis, enfatizando a efemeridade, do ponto de vista pedológico (ROSSI et al., 2002).

Além da dinamicidade sedimentológica natural dos ambientes estuarinos, as condições de ambientes ricos em matéria orgânica, presença de solos argilosos e condições anóxicas fazem desses ambientes "aprisionadores" de elementos traço, dificultando a remobilização e disponibilidade dos mesmos. Porém, em longo prazo a retenção acumulativa no ambiente pode acarretar danos em diversos compartimentos desse ecossistema (ONOFRE et al. 2007)

Estudos em ambientes estuarinos são datados há mais de um século atrás, por cientistas escandinavos (KJERFVE et al., 2002). Atualmente, muitas grandes cidades do planeta, estão localizadas em proximidades de estuários, evidenciando assim os estuários como uma das áreas mais valiosas do planeta (GEOPHYSICS STUDY COMMITTEE, 1977). Segundo LONGHURST et al., (1995) os estuários são ambientes de intensa produção de matéria viva e organismos, mostrando valores acima até mesmo das florestas tropicais do mundo.

Define-se ambiente estuarino como sendo um sistema aquático semifechado que apresenta contato com o oceano que possibilita uma diluição da água salgada com a água doce proveniente da drenagem continental (CAMERON et al., 1963).

Geralmente, os estuários ocupam as áreas costeiras menos expostas a ação do oceano, com a força das ondas mais amenas. Segundo DYER (1977), os estuários possuem uma ligação livre com o mar que se estende pelo rio acima até onde o limite cuja salinidade da maré perde sua influência e se dilui com água doce do continente.

Os estuários formaram-se ao final da última glaciação, que se iniciou há aproximadamente 10 mil anos atrás, com o degelo e consequente subida nos níveis dos oceanos. Portanto, sua origem se deve a mudanças climáticas ocorridas no percorrer da história, evidenciando sua efemeridade na escala geológica (DYER, 1977).

De acordo com MIRANDA et al., (2002), a partir da metade do século XIX com a consequente expansão populacional nas cidades próximas aos estuários houve um aumento considerável da influência antrópica nesse ambiente. Muitos estudos comprovam que, nos ambientes estuarinos que passaram por um incremento populacional e por consequência aumento das atividades produtivas humanas mostram teores de contaminantes nos sedimentos em teores consideráveis (LEE et al., 2001).

A atividade humana se mostra bem adaptada ao ambiente estuarino, pois, são locais adequados para instalação de portos, devido as suas características intrínsecas, também são considerados férteis por possuírem uma grande quantidade de matéria orgânica dissolvida e particulada a organismos. Adicionalmente, é uma via de acesso importante do mar para o continente e vice versa contando com uma "renovação" de suas águas a cada atividade da maré.

Há uma preocupação constante quanto a influencia antrópica nesses ambientes, é conhecido que aproximadamente 60% das grandes cidades do mundo se desenvolveram ao redor de estuários (MIRANDA et al., 2002) e portanto, fica evidente a contribuição negativa do homem quando há acréscimo de substâncias e/ou energia no sistema, gerando prejuízos à biota; assim como as atividades humanas de pesca, transporte, entre outros. As principais fontes de poluição dos ambientes estuarinos são: extração de madeira para lenha, atividades salineiras, pesca predatória, instalação de tanques de aquicultura além de viveiros, adicionalmente, a urbanização cada vez mais crescente (CINTRÓN et al., 2000). As maiores concentrações de poluentes estão nas áreas costeiras, assim como a maior parte das fontes de poluição, consequentemente, devido ao fato de que a maior parte da população mundial habita essas áreas (BYRNE et al., 2001).

KETCHUM (1983) citou algumas funções vitais que podem ser encontradas em um sistema estuarino, como: constituem o habitat natural de aves, mamíferos e peixes; são escolhidos por muitos organismos como o ambiente de desova, por outros, é escolhida como área de criação natural e também são localidades cujo quais diversas espécies de peixes comercialmente valiosos utilizam como rota migratória.

A costa leste brasileira recebe uma quantidade considerável de sedimentos devido, principalmente, ao clima tropical, que traz umidade e, consequentemente, propicia a formação de longos rios que drenam as áreas montanhosas no território. Embora seja bem difundida a importância dos estuários, comprovada no desenvolvimento de diversos estudos e literaturas pertinentes, o conhecimento preciso dos processos atuais, que moldam as características intrínsecas dos estuários, como a distribuição de seus sedimentos, a manutenção das espécies biológicas e até a destinação dos poluentes ainda são pouco conhecidos; exigindo estudos mais detalhados e minuciosos (PERILLO, 1996).

De acordo com NITTROUER et al. (2007), durante eventos catastróficos, como no desastre do rompimento da barragem de fundão, o abastecimento de sedimento na plataforma pode passar por um aumento e a mudança no tamanho dos grãos também podem acompanhar essa tendência. Em áreas cujo abastecimento de sedimentos é maior do que a dispersão dos mesmos, depósitos terrígenos extensos e deltas submersos podem ser gerados.

Os estuários anteriormente foram divididos em relação ao gradiente de salinidade, essas divisões geraram termos como: zona estuarina fluvial, zona estuarina média e zona estuarina costeira. A primeira citada, é um ambiente mais interno do estuário, ligado fortemente com o aporte de aguas continentais, contendo um pH mais ácido e quantidades minerais mais ricas, porém um nível de salinidade mais baixo, ao redor de 1ppt. Já o ambiente estuarino costeiro se comporta opostamente ao primeiro estuário citado, este, é submetido a uma intensa influencia das águas marinhas (marés, ondas e correntes), trazendo águas com um pH mais elevado e em maioria, elevadas quantidades de grupo Sulfato. Por conceito, o ambiente estuarino médio apresenta uma salinidade intermediária, atingindo valores de 1 a 35 ppt, e é uma região onde ocorre a constante mistura de água doce e a do mar.

Os solos dessas áreas, por pertencerem aos ambientes de baixa energia, apresentam em sua maioria a fração fina (argila e silte), além de um elevado teor de matéria orgânica e sais solúveis relacionados com a

proximidade com a água de oceanos, tal matéria orgânica é proveniente da vegetação característica ali presente e da relativa serrapilheira formada (CINTRÓN & SCHAEFFER-NOVELLI, 1993).

Assim como a coloração característica, outras características físicoquímicas nesses ambientes são correlacionadas com a inundação a que são frequentemente submetidos, de acordo com PONNAMPERUMA (1972), as propriedades alteradas podem ser a queda do potencial redox, aumento nos valores de pH, mudanças no equilíbrio de minerais e na dinâmica de elementos como o ferro e o enxofre.

Os elevados teores de matéria orgânica e a frequente presença de água do mar no sistema por dinâmicas de inundação por maré promovem uma rápida depleção do oxigênio das camadas superficiais do solo pela ação física do preenchimento dos poros com água e ação dos microorganismos decompositores daquele local; ocorre uma diminuição da taxa de difusão do oxigênio em até 10.000 vezes, levando a uma condição anóxica, fator que afetará principalmente a oxidação da própria matéria orgânica, nesse cenário entrarão em ação diferentes tipos de bactérias decompositoras que utilizam outras vias de oxidação que não o oxigênio, a sequência termodinâmica dada por: NO<sub>3</sub>-, Mn<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e CO<sub>2</sub>. (SCHULZ, 2000).

Tais vias de oxirredução de ação bacteriana foram observadas por KRISTENSEN et al., (1994) qual indicou que a redução bacteriana do sulfato (RBS) como sendo a mais importante forma de respiração nesses ambientes que contam com a combinação das condições impostas pelo ambiente anaeróbico, elevados teores de matéria orgânica e enxofre, adicionalmente as fontes de Fe reativo (sedimentos inorgânicos) e o SO<sup>2-</sup>4 no sistema, proveniente da água marinha.

Também é importante destacar a contribuição da redução bacteriana do ferro (RBFe) como forma de respiração em meio anóxico (KRISTENSEN et al., 2000). Tal processo produz efeitos no solo que são descritos por BREEMEN & BUURMAN (2002) e classificados como processo de gleização, que necessita de propriedades específicas para ocorrer, como a presença de matéria orgânica em lenta decomposição e baixos teores de oxigênio, que levarão às reações redutoras como forma momentaneamente predominante.

Esses são fatores propiciados pela saturação por água nesse sistema e, necessariamente, para que ocorra a RBFe, é preciso que estejam presentes organismos específicos capazes de reduzirem Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> solúvel. Os elementos traço não permanecem nessa condição por longos períodos. De acordo com KABATA-PENDIAS (2010), geralmente se apresentam como coloides suspensos, ou fixados por substâncias orgânicas ou minerais ao invés de permanecerem solúveis dispersos na solução e água do solo.

Para que a RBS e RBFe aconteçam, as condições anaeróbicas devem governar as reações no meio, pois em condições anóxicas a redução dos óxidos e oxi-hidróxidos de ferro gera um aumento nas concentrações de Fe<sup>2+</sup> na água intersticial, o qual pode se precipitar na forma de carbonatos, fosfatos e sulfetos ou até mesmo sofrerem uma oxidação e promover o surgimento de ferrihidrita, lepidocrocita e goetita (CANFIELD et al., 1993). Caso o sistema saia da condição saturada, e reações oxidativas comecem a governar os processos, as frações piríticas e sulfetos voláteis lá produzidos serão oxidadas, levando a quedas bruscas de pH, principalmente pela consequente formação de pirita e formação de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> disperso no meio.

A fração pirítica está relacionada com os ciclos biogeoquímicos do enxofre e do ferro numa etapa conhecida como piritização. Conceitualmente se baseia na redução bacteriana do sulfato em sulfeto. O ferro, anteriormente presente na forma oxidada Fe<sup>3+</sup>, agora como ferro solúvel reduzido Fe<sup>2+</sup>, formarão conjuntamente compostos de baixa estabilidade, como: a greigita (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) e a mackinawita (FeS), podendo chegar a produtos mais estáveis como a pirita (FeS<sub>2</sub>) (ALONGI, 1997; FERREIRA, 2006; FERREIRA et. al., 2007).

De acordo com BREEMEN & BUURMAN (1998) a formação de pirita no ambiente estuarino é substanciada pelo suprimento constante de sulfato (água oceânica), matéria orgânica aportada em grande quantidade devido aos cursos de rios e à vegetação local. Por fim, a influencia do fluxo de marés que fornece em sua movimentação oxigênio para piritização dos óxidos de ferro da área, além de remover o bicarbonato formado durante a redução do sulfato, estes são fatores que causam o abaixamento no pH e intensificação na formação da pirita.

Segundo FERREIRA (2002), a redução bacteriana do sulfato (RBS) tem como produto os materiais sulfidricos, que, quando são submetidos a processos que os levam a oxidação, gerarão íons H<sup>+</sup> no processo, promovendo acidificação do meio pela produção inerente de ácido sulfúrico, a exemplo da equação:

$$FeS_2(s) \,+\, 7/2 \,\, O_2(g) \,+\, H_2O \,\rightarrow\, Fe_2{}^+(aq) \,+\, 2 \,\, SO_4{}^2\text{-}(aq) \,+\, 2 \,\, H^+(aq)$$

A biodisponibilidade e toxicidade dos metais são expressas pela relação denominada SEM/AVS. A fração AVS se refere aos sulfetos voláteis em meio ácido. O SEM é o somatório da concentração molar dos metais extraídos durante a destilação do AVS. Um valor que seja igual ou maior do que 1 (um) indica maior concentração de metais em relação aos sulfetos, configurando assim uma situação de toxicidade ambiental nesse local (Di Toro et al., 1992).

Outro fator que enfatiza a necessidade de se estudar mais esses ambientes é a peculiaridade de existirem maiores especificações quanto ao desenvolvimento de espécies no ambiente estuarino do que nos outros, devido principalmente ao fato de que as plantas e macrofauna presentes em um ambiente estuarino tiveram que se adaptar às constantes mudanças de salinidade. Portanto, os organismos naturais do ambiente estuarino são poucos em número, mas muito especializados em sobreviver nesse ambiente ímpar. Resumidamente, os estuários apresentam um numero pequeno de espécies adaptadas, porém com elevada densidade e biomassa. Esses organismos podem ser denominados eurialinos (KAISER, 2005).

Esses ambientes possuem uma alta produtividade devido ao aporte de uma grande quantidade de nutrientes do rio, do mar e até mesmo da vegetação que o margeia. Tais nutrientes, não serão perdidos para os sedimentos, pois, a mistura de águas com a ação das marés não possibilita tal processo. O suprimento de sedimentos é um dos principais fatores que controlam a morfologia da zona litorânea, que é norteado, principalmente, pelo tamanho e formato da bacia hidrográfica além do relevo no interior das bacias.

A área onde a bacia do Rio Doce está localizada, mais precisamente, a foz do Rio Doce, é caracterizada de costa deltaica dominada por ondas do leste do Brasil, e envolve além da bacia do Rio Doce, as bacias hidrográficas do Rio São Francisco, Jequitinhonha e Paraíba do Sul, onde, o elevado relevo e a grande descarga de águas continentais resultaram em altas cargas de sedimentos sendo carreados na desembocadura dos rios, levando consequentemente, ao desenvolvimento de deltas dominados por ondas (DOMINGUEZ, 2009).

### 4.2. Importância do solo do ambiente estuarino

Os sistemas aquáticos possuem diversos compartimentos, e os sedimentos são uma importante parcela no sistema, pois são considerados provedores de habitat a determinadas espécies, fonte de alimento e abrigo. Porém, podem atuar como fontes secundárias de contaminação, principalmente, quando se considera que os sedimentos são grandes retentores de substâncias, entretanto, com o passar do tempo, as substâncias outrora retidas podem ser gradualmente liberadas nos processos de desorção e ressuspensão (ROBERTS, 2012).

Primeiramente, a matéria poluidora que atinge um ambiente estuarino passa por diversos compartimentos estruturais até se depositarem sobre os sedimentos do local. Ambientes costeiros em geral, possuem uma dinâmica sedimentológica ativa, ou seja, há uma grande deposição de sedimentos nessas áreas, provenientes principalmente das descargas fluviais. Tal fator promove uma alteração constante nos horizontes dos solos desses ambientes, tornando-os muito alteráveis ao longo do tempo, do ponto de vista pedológico (ROSSI; MATTOS, 2002).

É de conhecimento que a superfície de sedimentos está, geralmente, bem oxigenada, por razões tanto de contato constante com água oxigenada quanto por atividade bioturbadora, porém, de acordo com LITTLE (2000) a extensão desses sedimentos bem oxigenados não excede poucos centímetros de profundidade e isso influenciará reações biogeoquímicas no ambiente.

Segundo PARSONS et al., (1984), em relação às diversas variáveis atuantes nos sedimentos de um sistema estuarino, o potencial redox (Eh) tem uma considerável função biológica.

Os sedimentos, principalmente os finos, irão funcionar como drenos ou sumidouros para contaminantes. Porém, através de determinados processos, podem tornar-se fontes desses contaminantes (ARAÚJO, 1998). Um desses processos pode ser a atividade de dragagem, que é promovida em estuários em geral pela navegação marítimo-fluvial. Outro processo que deve ser mencionado é a atividade de microorganismos que encontram seu alimento no sedimento. Adicionalmente, tem-se fatores como: tipo de poluente, temperatura da água, salinidade, acidez, potencial redox (LIBES, 1992).

Intensificando o processo de retenção de poluentes no sedimento, temos que, a mistura característica de água salgada do oceano com a água doce, proveniente da drenagem continental, provocam no sistema estuarino alterações químicas diversas, fazendo com que o estuário seja um sistema particularmente sensível a poluição cujo é submetida (LIBES, 1992).

O fato de várias substâncias de origem antrópica se adsorverem preferencialmente às partículas dos sedimentos e à matéria orgânica, faz destes compartimentos reservatório acumulativo de tais substâncias poluentes (WATZIN et al., 1997).

## 4.3. Elementos Traço no sistema estuarino

Os elementos traço têm uma grande importância no ciclo nutricional das plantas e animais, mas também podem ser nocivos para ambos quando encontrados em excesso. Os elementos traço ocorrem em concentrações baixas nos organismos, porém, desempenham importantes funções, tanto nutricionais quanto contaminantes (BRETT et al., 2009).

O comportamento destes dependerá do solo que os contém e do próprio elemento traço em questão. Embora possam ser provenientes do material de origem, a dinâmica de distribuição nos diferentes compartimentos do solo é resultado dos vários processos pedogenéticos

ocasionados por fatores externos nos ambientes (KABATA-PENDIAS A., 2010).

A liberação de elementos poluentes em solos pelo homem é um processo antigo e reflexo das eras de inovações e desenvolvimento da humanidade. Em estudo relativo às liberações antropogênicas históricas de elementos traço no ambiente os autores BOULTRON et. al., (1995) que através da análise de amostras de neve e gelo da Groelândia, pode encontrar evidências de uma grande poluição por chumbo aproximadamente há dois mil anos atrás, pelas civilizações gregas e romanas, principalmente, na mineração e fundição de metais com chumbo e prata, elementos comuns na Galena (PbS) que trás associada consigo por muitas vezes a prata (Hg) (MANN, 1993). Durante as confecções de moedas em cunha de prata, a quantidade de chumbo por produto de prata gerado era de trezentos para um. Posteriormente, estudos diagnosticaram que o envenenamento por chumbo, gerado pela extensa produção de chumbo na época do império romano foi uma das causas para queda daquela civilização (MYATT et. al., 1992).

O termo "elemento traço" tem sido empregado na geoquímica para elementos químicos que ocorrem em um teor menor que 0.1% (1000 mg/kg), referência que também indica a quantidade na qual os elementos são encontrados no meio e inclui elementos de várias propriedades químicas distintas tanto metais quanto metaloides (KABATA-PENDIAS A., 2010). De acordo com DUFFUS (2002) apesar de já ser utilizado por aproximadamente duas décadas, o termo "metais pesados" se refere a diversos aspectos dos elementos traço, como: peso atômico, número atômico, densidade, propriedades químicas, etc. e, portanto, a desuniformidade de critérios reflete a inconsistência do uso dessa terminologia para a literatura científica, além do fato de tal termo não ter sido definido por nenhum órgão de autoridade no assunto, como a IUPAC, por exemplo.

A organização mundial da saúde, aproximadamente 3.7 bilhões de habitantes do planeta sofrem com deficiência de Fe, onde até 2 bilhões sofrem por anemia. 35 % das crianças de 0 a 5 anos de idade sofrem por deficiência de Zinco ou Ferro, 260 milhões sofrem com deficiência de iodo ou

selênio. Os elementos traço são adquiridos através da ingestão de plantas e partes animais que contenham tais elementos, uma pequena parcela obtém tais elementos através da geofagia (OLIVER, 1997).

Entretanto, um quadro mais preocupante é o relacionado ao consumo ou exposição aos elementos traço que são liberados nas atividades humanas como mineração, processos industriais, transportes e agricultura (BRETT, H.R. et. al., 2009), e que podem gerar efeitos prejudiciais em seres humanos. Esses elementos traço se acumulam ao longo do tempo e em elevadas concentrações se tornam tóxicos aos organismos, até mesmo os considerados elementos traço essenciais. De acordo com GACGC, (1994) aproximadamente 22 milhões de hectares de terra estão contaminados por elementos traço.

As concentrações de elementos traço diferem significativamente sobre os grupos de solo e as regiões geográficas existentes no globo (SUMNER, 2000), portanto, condições climáticas juntamente com o material de origem tem um impacto dominante sobre o solo. Observações nos parâmetros que controlam sorção e desorção mostram que valores de pH e Eh, Capacidade de troca catiônica (CTC), granulometria fina das partículas constituintes, matéria orgânica. Óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al e por fim, os microorganismos são fatores que influenciam teores dos elementos traço.

É importante destacar que, os metais irão aportar no sistema estuarino em basicamente duas formas, solúveis ou trocáveis, que podem ser tanto adsorvidos na matéria orgânica suspensa ou dissolvidos, em sua forma solúvel. Conceitualmente, a tendência é que os elementos traço sejam adsorvidos tanto às partículas de argila quanto à matéria orgânica suspensa, também adsorvidos ou co-precipitados com os óxidos de Ferro e Manganês (RYBICKA et al., 1995).

Elementos traço são movimentados no perfil do solo e para o interior de plantas através da água, portanto, a transpiração de plantas é a principal ferramenta das plantas para adquirirem os elementos traço do meio, sendo considerada por CLOTHIER et al., (1997) como as grandes movimentadoras de água e químicos no solo. De acordo com BRETT, H.R. et. al., (2009) elementos traço em solos podem tanto aumentar quanto diminuir o

crescimento de plantas e afetar ou não a qualidade do material vegetal para consumo.

A dinâmica dos elementos traço pode chegar até as plantas porque as reações de dissolução, desorção, nova suspensão provocada por o movimento das marés e a atividade metabólica dos microorganismos podem reintroduzir os elementos antes acumulados de volta no sistema da região onde se encontram (SILVA, 1998).

Estes elementos estão, portanto, presentes no material particulado em suspensão, na água e nos sedimentos. Adicionalmente, quando estão ligados ao material particulado em suspensão, são capazes de transportar tais elementos e substâncias orgânicas através dos diversos compartimentos dos ecossistemas aquáticos (FORSTNER et al., 1983).

KABATA-PENDIAS et al., (1998) testaram aproximadamente mil amostras de solo e de todos os fatores, observaram que há uma grande correlação entre os elementos traço e as partículas finas no solo principalmente. De acordo com LEE et al. (1997), a elevada interação entre o conteúdo de argila e teores de metais, podem ser observados no incremento dos elementos traço através dos perfis do solo, mais precisamente , do horizonte A para o horizonte B, que recebe o incremento de argila imigratória nesse sentido. Outros autores identificaram consideráveis interações entre os metais e a decomposição da matéria orgânica (GAO et al., 1997), e entre os valores de pH e conteúdos de Fe amorfos no parcelamento dos elementos traço no solo (JANSSEN et al., 1996).

# 4.4. Extração Sequencial de Metais

Ambientes alagados são alvos de muitos estudos, como por exemplo, os referentes aos teores de metais presentes nos sistemas de águas, tanto os teores associados com a matéria orgânica suspensa e dispersa no ambiente alagado quanto, nos sedimentos presentes no fundo do canal.

De acordo com TESSIER et al., (1979), o estudo das diversas formas na qual um elemento aparece no ambiente é denominado especiação. Ao

longo do tempo, poucas tentativas de interpretação da especiação de metais foram propostas, principalmente antes da análise da extração sequencial ser desenvolvida. Anteriormente, dados de concentração total eram utilizados como diagnósticos dos efeitos potenciais da contaminação de sedimentos por metais, assumindo-se que todas as formas de metais tem um impacto equivalente sobre o ambiente, e isso é sistematicamente contradito nos resultados obtidos na extração sequencial.

A mobilidade, toxicidade e biodisponibilidade de elementos metálicos estão associadas intrinsecamente à sua especiação (OLIVEIRA, 2007).

Nos ambientes contaminados, danos ambientais, bem como os danos nas comunidades vivas do local são gerados pela reatividade dos elementos traço que ali aportaram ou que estão presentes. Essa reatividade é relativa não só pelos fatores ambientais do local, mas também: temperatura, potencial de acidez, teores de oxigênio dissolvido, salinidade e intensidade de luz incidente. A especiação química se refere às formas químicos presentes, pois, conceitualmente, as formas não são igualmente tóxicas (LIBES, 1992).

É importante salientar que, como há muitas similaridades entre as análises de solos e sedimentos, os processos extrativos podem ser adaptados de um para o outro. Conceitualmente, o fato de os sedimentos atuarem como reservatório de elementos químicos o que os caracteriza como bons indicadores da saúde de um ecossistema (WATZIN, 1977).

Apesar de o processo de extração sequencial proposto tomar um tempo de processamento maior do que os outros, a extração sequencial providenciará uma informação mais detalhada sobre a origem, modo de ocorrência, viabilidade biológica e física, mobilização e o transporte e movimentação desses metais elementos traço. Segundo LORING; RANTALA (1992) a extração sequencial de elementos metálicos é uma ferramenta baseada no tratamento das amostras com diferentes soluções extratoras. O conhecimento relativo à das natureza fases de associação contaminantes, fornecido pela extração sequencial, proverá importantes informações sobre a disponibilidade de elementos traço ali recorrentes.

As frações extraídas deverão indicar a quantidade e posicionamento dos metais traço em diferentes condições. Estudos realizados em sedimentos

ou em seus maiores constituintes (argila, óxidos de Fe e Mn e ácidos húmicos) mostraram que a adsorção de metais traço na chamada fração trocável (F1) é passível de mudanças quando a composição iônica da agua se altera, alterando os processos de sorção-dessorção (TESSIER et al., 1979).

Os elementos traço que apresentam maior mobilidade são facilmente retirados na primeira extração, que utiliza um ácido consideravelmente, mais fraco. A partir disso, o material restante pode continuar o processo e passar por novas extrações, com ácidos mais fortes (Di Toro et al., 1990).

Na fase ligada aos carbonatos (F2), é observado a forte interação de concentrações de metais traço associados a sedimentos carbonáticos, fase dependente das variações de pH do meio (TESSIER et al., 1979).

Fase três (F3) leva em consideração a conhecida interação entre óxidos de Fe e Mn nas partículas do solo. Os óxidos de Fe e Mn estão presentes no solo como nódulos, concreções, unindo partículas como agente cimentante. Esses óxidos são fortes sumidouros de metais traço e são termodinamicamente instáveis em condições anóxicas (TESSIER et al., 1979).

A interação de metais traço com a matéria orgânica é avaliada pelo quarto fracionamento (F4), onde se podem observar as diversas ligações que os metais traço podem efetuar com a matéria orgânica, organismos vivos, detritos, etc (TESSIER et al., 1979).

Após efetuar as citadas extrações fracionadas acima, a amostra residual (F5) do solo estudado deve conter minerais primários e secundários, que podem conter em sua estrutura cristalina, algum metal traço adicionado. Porém, diferentemente dos outros, a liberação desse elemento, uma vez dentro da estrutura cristalográfica, será consideravelmente mais lenta, principalmente, nas condições naturais do ambiente (TESSIER et al., 1979).

## 4.5. Panoramas gerais do acidente da barragem

A área estuarina alvo desse estudo está presente na foz do Rio Doce, próxima ao município de Linhares ES, área que recebeu no dia 5 de Novembro de 2015 uma pluma de rejeitos provenientes do rompimento da barragem de Fundão, da mineradora Samarco Mineração S.A., empresa que surgiu da sociedade entre as empresas Vale do rio Doce e a anglo-australiana BHP Billinton.

O acidente ocorreu no município de Mariana (Minas Gerais), no subdistrito de Bento Rodrigues e despejou cerca de 60 × 106 m³ de rejeito de processamento de minério de ferro e alumínio em uma extensão de aproximadamente 500 km na Bacia do rio Doce, que possuí uma área de drenagem de aproximadamente 86,7 km², as quais 86% estão presentes no leste mineiro e 14% na região nordeste do Espírito Santo (MARTA-ALMEIDA et al., 2016)

Dentre os prejuízos iniciais causados pela invasão absoluta da onda de lama alguns são salientados por um laudo técnico preliminar divulgado pelo IBAMA, em dezembro de 2015, como a morte de trabalhadores da Samarco e de moradores de comunidades afetadas; o desalojamento de populações; devastação de localidades públicas e privadas. Também foi relatada a destruição de Áreas de Preservação Permanente (APP) assim como 1.469 hectares de vegetação nativa; a biodiversidade aquática e terrestre passou por uma brusca diminuição, dado ao aumento repentino da taxa de mortandade. Alguns prejuízos secundários ou colaterais ocorreram, como a interrupção da pesca por tempo indeterminado na região litorânea do Espírito Santo, bem como, a interrupção do turismo naquela região.

A infraestrutura da região também foi comprometida, dado que o abastecimento de água foi interrompido comprometendo até mesmo o funcionamento de hidrelétricas de geração de energia elétrica na região atingida (IBAMA, 2015).

O Município de Mariana dependia de aproximadamente 95% da atividade mineradora como fonte de renda e empregos. No município se destaca o prejuízo do setor industrial, que é representado quase que

exclusivamente pela Samarco, que inicialmente demonstrava um prejuízo de R\$ 215.000.000,00 que somado aos prejuízos gerados na agricultura o montante negativo é de R\$ 223.051.550,50 (EMATER-MG, 2016).

Em outros pontos atingidos, como é o caso do município de Rio Doce, além dos prejuízos ambientais em flora e fauna, a produção de energia elétrica, que representava aproximadamente 80% da fonte de arrecadação foi prejudicada e forçada a parar suas atividades, pois a barragem de Candonga ficou drasticamente tomada pela lama.

A região mais atingida foi à área no distrito de Bento Rodrigues, cerca de 2 km do rompimento da barragem. A onda de rejeitos deixou 85 famílias desabrigadas, com 17 pessoas encontradas mortas e mais 3 desaparecidas. A maioria dos moradores de Bento Rodrigues só conseguiram escapar da onda de rejeitos porque foram avisados pelo aparelho celular por parentes e amigos que eram funcionários da Samarco (Intercom, XXXIX Congresso Brasileiro de Ciências da comunicação, 2016). Em Bento Rodrigues mais de 80% das edificações estão comprometidas. Laudos da defesa civil indicam que a região está imprópria para uma reconstrução, evidenciando a necessidade de encontrar outro local para que as famílias sejam realocadas.

Além da destruição imediata dos locais próximos a barragem, a onda de lama atingiu o Rio do Carmo, que tem como destino desembocar no Rio Doce, que por sua vez, irá percorrer todo território do sudeste mineiro até desembocar no oceano, atingindo a foz do Rio Doce, em Linhares ES (Intercom, XXXIX Congresso Brasileiro de Ciências da Comunicação, 2016). Aproximadamente quinhentos mil moradores regionais tiveram a captação de água comprometida para as diversas atividades na qual esta é essencial.

Apesar da grande gravidade deste acidente, e as afirmações técnicas dizendo que o episódio se configura como o maior acidente da história com barragem de rejeitos e o maior acidente desse tipo no território brasileiro (AZEVEDO, 2016) ainda há questionamentos quanto ao potencial tóxico e poluidor do rejeito trazido ao longo da bacia do rio Doce, e da sua chegada ao oceano.

Adicionalmente, há questionamentos quanto aos danos visíveis e físicos ao meio ambiente, assoreamento do curso de rios, soterramento de vilas e estradas, mortandade de plantas de peixes e animais aquáticos que foram mortos pela diminuição considerável do oxigênio trazido pela pluma de turbidez. Alguns dados demonstram que aproximadamente 80 espécies diversas foram afetadas diretamente (IBAMA, 2015).

O laudo técnico preliminar que foi produzido pelo IBAMA, em dezembro de 2015, além de mencionar as pessoas que foram vítimas desse acidente, mostrou que 1.469 hectares de vegetação, como também as áreas de proteção permanente foram atingidos pela lama.

Cita também o prejuízo na qualidade dos corpos de água e a mortandade de biodiversidade aquática e fauna terrestre, perda e fragmentação de habitats, interrupção da pesca por tempo indeterminado, interrupção do turismo, interrupção no abastecimento de água e até mesmo prejuízos na geração de energia elétrica (IBAMA,2015).

Um relatório produzido em Fevereiro pelo governo de Minas Gerais informou que propriedades como turbidez da água, condutividade elétrica in loco e sólidos totais, suspensos e dissolvidos, vêm diminuindo com o passar do tempo. Entretanto, deve-se considerar a influência do ambiente nessas análises, pois foi observado que os parâmetros mostram padrões de oscilações, indicando períodos de chuvas em determinadas épocas, interferindo assim nos resultados. Com as chuvas, o rejeito da Samarco depositado às margens dos Rios Gualaxo do Norte, Carmo e Doce sofrem com erosão, aumentando assim a quantidade do material no curso de água analisados.

Os metais elementos traço provenientes de áreas de extração que foram trazidos pela onda de rejeitos, quando presentes nos sistemas hídricos, serão de difícil remoção, pois, são elementos que não se degradam, além de se tornarem solúveis ou precipitados como sedimentos de fundo (CÂMARA, 1996).

Outro fator que pode ter contribuído para o acréscimo de elementos traço nas águas é o de que, com a movimentação da onda de rejeitos, e da cinética adquirida, o volume de rejeito revolveu e colocou em suspensão os sedimentos de fundo acumulados durante os anos, que pelo histórico e relatos na literatura, já continham elevados teores de metais pesados, como

por exemplo, o mercúrio no garimpo do ouro (CÂMARA, 1996). Segundo D'AGOSTINO (2015), além de mortes e prejuízos econômicos, o acidente gerado pelo rompimento da barragem de Fundão causou diversos graves impactos ambientais na bacia hidrográfica do Rio Doce, afetando não só o percurso atingido do Rio Doce, mas também diversas áreas no interior de Minas Gerais que circundam a área do acidente e o caminho percorrido pela lama de rejeitos durante sua passagem até a foz do Rio Doce e consequentemente, até o oceano no litoral capixaba.

Acidentes com rompimentos de barragens não são desastres tão raros de acontecerem. Em 2014, uma barragem pertencente à companhia mineradora Imperial Metals Corp presente na província de British Columbia no Canadá despejou 5 milhões de metros cúbicos de rejeito de mineração de cobre e ouro em cursos de água locais, gerando extensos impactos naturais e para a população (BAKER et al., 2014).

Adicionalmente, o desastre de Mariana não foi o único deste tipo a ocorrer em território nacional. Em Setembro de 2014, houve o rompimento da barragem de Herculano – MG que deixou pessoas feridas e outros levados a óbito. Muitos impactos naturais foram observados, como na bacia hidrográfica do Rio das Velhas, região responsável por parcela do abastecimento da região metropolitana de Belo Horizonte em Minas Gerais (CRUZ, 2014).

#### 4.6. Laudos de amostras de sedimentos provenientes do acidente

O Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais renováveis (IBAMA) gerou em Março de 2016, um parecer técnico sobre os resultados da coleta de amostras de água e sedimentos no Rio Doce e na região da foz, próximo ao município de Linhares, local onde a amostragem do presente trabalho também foi feita.

O parecer foi balizado nos valores encontrados na resolução CONAMA 454/2012, que é uma normativa que estabelece diretrizes gerenciais do material a ser dragado em águas sobre jurisdição nacional.

Os dados obtidos e publicados no parecer indicaram valores de cobre e zinco acima dos teores preconizados pelo CONAMA 454/2012, com um incremento conforme à direção montante do curso do Rio Doce. A respeito do ferro, observou-se um incremento ao longo do tempo.

De acordo com o parecer técnico desenvolvido pelo IBAMA, para uma melhor interpretação de resultados é necessário que estudos com granulometria, teores de carbono orgânico e potencial de oxirredução sejam desenvolvidos, bem como as analises de metais como enxofre e sulfetos, enfatizando a necessidade deste estudo, como uma forma de acrescentar avaliações que permitam medidas de recuperação mais acuradas.

O laudo dos sedimentos não contemplou análises de diversos outros elementos e compostos, como enxofre e sulfetos. Também, concluem que vários poluentes importantes não foram analisados, não sendo possível produzir um correto monitoramento das analises necessárias a uma avaliação no âmbito ambiental.

No âmbito legal, o IBAMA deverá exigir da empresa SAMARCO:

- I) Enfatizar a necessidade de a empresa fornecer dados consolidados, com o desenvolvimento de gráficos por estação de amostragem, pelo decorrer do tempo. Tais dados deverão ser balizados com dados na literatura a respeito do mesmo desastre e seus efeitos;
- II) Atender a diferentes diretrizes de analises propostas pelo IBAMA, bem como: composição total dos rejeitos da empresa, dados históricos de parâmetros físico-químicos;
- III) Relatórios frequentes de dados consolidados e confiáveis, indicando principalmente, sua comparação à frente dos dados preconizados na legislação pertinente, com a criação de um banco de dados de coleta das amostras e dos resultados analisado, e a caracterização química do resíduo e de eventuais estruturas sobrenadantes.

De acordo com o relatório gerado pelo IBAMA (2015 e 2016), muitos peixes morreram por asfixia gerada pela alta turbidez da água local. Turbidez essa que também impede a entrada de luz solar, sendo esse, o principal fator para a queda da população bentônica, ou seja, os autótrofos microscópicos.

Segundo a nota técnica 24/2015/CEPTA/DIBIO/ICMBIO, as consequências ambientais sobre os peixes podem ser a fragmentação e destruição de habitats, a contaminação dos corpos de água atingidos pela onda de rejeitos, o consequente assoreamento dos rios, lagoas e nascentes no leito dos rios, destruição da vegetação, impactos sobre estuários e manguezais no Rio Doce, alteração nos ciclos reprodutivos dos animais endêmicos, empobrecimento da cadeia trófica, entre outras.

Faz-se mais necessário estudar e proteger as espécies ainda presentes do que contabilizar as espécies que foram mortas. Há também a preocupação quanto à alimentação de aves da região, pois, o consumo de peixes contaminados pode gerar alterações na reprodução, formação de ovos além do comprometimento de órgãos e estruturas reprodutivas. (IBAMA, 2015 e 2016).

Em suma, o relatório atesta que definitivamente houve impacto sobre as espécies lá presentes. Ainda postula que, para recuperação e reestabelecimento desses ambientes é necessária a recuperação dos ambientes vegetados da mata local adjacente, revitalização de nascentes como forma de aumentar a fluidez do canal dos rios e assim, promover uma gradual limpeza do ambiente.

Outro órgão responsável por produzir um laudo sobre os efeitos da onda de rejeitos foi o grupo independente para avaliação de impacto ambiental GIAIA, que coletou amostras de água após a passagem do rejeito em diversos pontos do percurso que a lama fez. A região da foz do Rio Doce, nas proximidades do distrito de Regência (MG) foi amostrada. O que se pode concluir é que para águas, houve uma melhora da qualidade, entre a primeira amostragem em Dezembro de 2015 para Abril de 2016, na segunda amostragem(CONAMA, 2015)

Na primeira amostragem, os elementos analisados se encontravam em desconformidade com a legislação da CONAMA para corpos de água classe II. Arsênio estava sete vezes acima do permitido, cádmio cerca de cinco vezes superior, manganês com dez vezes, entre outras desconformidades como os teores de níquel (duas vezes acima) e selênio (cerca de doze vezes acima do permitido).

Na segunda expedição, todos os elementos antes em desconformidade mostraram um abaixamento nos seus teores e por consequência, se enquadraram nos teores permitidos. Possivelmente, os corpos d´água contam com uma movimentação constante e um fluxo a jusante do caminho percorrido pela lama. Além disso, a presença de efluentes e canais ao longo do Rio Gualaxo e, principalmente, Rio Doce promovem maior depuração e carregamento das colunas de água antes carregadas de elementos traço.

Apesar da evidente melhora nas condições dos pontos amostrados, o órgão responsável pelo laudo concluiu que, inegavelmente o rompimento irá impactar a área por um período muito mais extenso, e, a tendência é que os sedimentos trazidos (que podem conter elementos traço adsorvidos) se sedimentem tornando a água mais limpa. Porém, os sedimentos ainda mais, fontes desses elementos para o meio e organismos bentônicos.

Dentre os estudos que foram desenvolvidos acerca dos impactos do acidente com o rompimento da barragem de Fundão em Mariana e seus efeitos podemos destacar os trabalhos que estudaram os efeitos do rejeito, tanto para o meio ambiente quanto aos organismos que lá se desenvolvem.

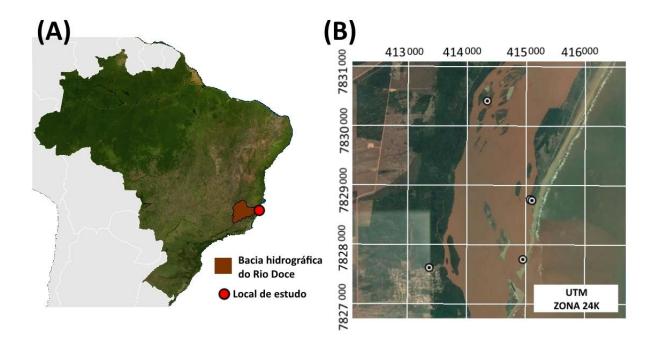
Segundo GOMES et al., (2017), a passagem da onda de rejeitos provocou de forma intensa, impactos a curto prazo sobre as comunidades bentônicas frente aos teores expressivos de elementos traço trazidos pela pluma de rejeito. Evidenciaram teores de até cinco vezes o permitido para determinadas áreas, além do efeito do aumento dos teores de partículas finas que promoveram soterramento das comunidades bentônicas, sendo que, os efeitos deletérios dos elementos traço necessitam de um maior tempo avaliativo para que um diagnóstico mais preciso seja gerado.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Localização geográfica da área de estudo

As amostras de solo foram coletadas no estuário do Rio Doce, nas proximidades do distrito de Regência (coordenadas 19° 24' 20" S e 40° 4' 5" W ), no nordeste do Estado do Espírito Santo(Figura 2). Tais amostras foram tratadas no estudo como amplitude, não sendo consideradas portanto como repetições.

A região é marcada por um clima do tipo tropical úmido (Aw, de acordo com a classificação climática de Köppen), apresentando uma precipitação média anual de 1.277 mm (RAMOS et al., 2010), com duas estações climáticas bem definidas: um inverno seco (Abril a Setembro) e um verão chuvoso (Outubro a Março) (ALVARES et al., 2013). A temperatura média anual é de 23,8 °C, com temperaturas médias mais elevadas durante o mês de Dezembro (25,6°C) e mais baixas durante o mês de Julho (21°C) (RAMOS et al. 2010).



**Figura 2.** Localização da bacia hidrográfica do Rio Doce (A) e dos pontos amostrados neste estudo (B).

### 5.2. Amostragem dos Solos.

As amostras de solo foram coletadas durante o mês de dezembro, aproximadamente um mês após a chegada do rejeito aos estuário (GOMES et al., 2017). Foram escolhidos 5 pontos para coleta das amostras do solo indeformada às margens do Rio Doce a fim de caracterizar os impactos gerados pela deposição dos rejeitos nos solos do estuário (Figura 1).

Para as coletas de solo foram utilizados tubos de policarbonato (0,05 m de diâmetro e 0,5 m de comprimento) inseridos diretamente no solo. Após coletadas, as amostras foram hermeticamente fechadas, armazenadas sob refrigeração (aproximadamente 4°C) na posição vertical até a retirada e fracionamento das amostras. Adicionalmente, uma amostra do resíduo oriundo do vazamento foi cuidadosamente coletada com a finalidade de caracterizar o material que foi sedimentado no estuário, com uma espessura superior a 5cm.

Após coletadas, as amostras foram removidas dos tubos de PVC utilizando um êmbolo e as amostras foram seccionadas nas seguintes profundidades: 0-3, 3-5, 5-10 e 15-30 cm. Com a retirada das amostras, foram medidos os valores de Eh e pH utilizando eletrodos de campo. Os valores de pH foram obtidos com um eletrodo de vidro, calibrado com solução padrão pH 4,0 e 7,0, enquanto que os valores de Eh foram obtidos com eletrodo de platina e o valores da leitura foram corrigidos para os valores de referência de calomelano, adicionando +244 mV. Após a leitura, as amostras foram armazenadas em bolsas plásticas e congeladas até análises posteriores.



**Figura 3.** Procedimento de coleta de amostra (A), retirada dos tubos (B) e leitura dos valores de Eh e pH(C).

#### 5.3. Análises dos solos

Além dos parâmetros físico-químicos (Eh e pH), as amostras de solos foram caracterizadas quanto à granulometria (areia fina, areia grossa e silte+argila), conteúdo de matéria orgânica, bem como a especiação das formas de Fe e metais (Mn, Cu e Zn).

A separação das frações granulométricas foi obtida a partir de peneiramento para areia da suspensão de amostras de solo seco (105 °C) após a dispersão das amostras (agitação durante 16 horas + dispersão química usando 1 mol L-1 NaOH + 0.015 mol L-1 (NaPO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>). O conteúdo de matéria orgânica foi obtido por meio da perda por ignição (loss-on-ignition) a 450° C (GOLDIN, 1987).

O fraccionamento do Fe e demais metais (Mn, Cu, Zn) utiliza uma proporção solo:solução de 2,000g de amostra de solo, enquanto as soluções variaram de 20ml até 30ml em geral. O processo de extração sequencial foi realizado a partir da combinação dos métodos propostos por TESSIER et al., (1979), HUERTA-DIAZ e MORSE (1990) e FORTIN et al., (1993); que permitem a obtenção de seis frações operacionalmente distintas:

F1 – Fe e metais trocáveis (Fe<sub>EX</sub>; Mn<sub>EX</sub>; Cu<sub>EX</sub>; Zn<sub>EX</sub>): a extração com 30 mL da solução MgCl<sub>2</sub>, 1 mol L<sup>-1</sup> a pH 7,0 (ajustado com NaOH 0,1M), 30 minutos de agitação para posterior centrifugação a 6.000 rpm (4 ° C) por 30 minutos;

F2 – Fe e metais associados a Carbonatos (Fe<sub>CA</sub>; Mn<sub>CA</sub>; Cu<sub>CA</sub>; Zn<sub>CA</sub>): 30 mL de solução NaOAc, 1 mol L-1 a pH 5,0 (ajustado com Ác. Acético concentrado), 5 horas de agitação e centrifugação a 6.000 rpm (4°C) durante 30 minutos;

F3 – Fe e metais associados à Ferrihidrita (Fe<sub>FR</sub>; Mn<sub>FR</sub>; Cu<sub>FR</sub>; Zn<sub>FR</sub>): 30 mL de solução de hidroxilamina (0,04 mol  $L^{-1}$ ) + Ác. Acético 25% (v/v), durante 6 horas de agitação a 30°C e centrifugação a 6.000 rpm por 30 minutos;

F4 – Fe e metais associados a Lepidocrocita (Fe<sub>LP</sub>; Mn<sub>LP</sub>; Cu<sub>LP</sub>; Zn<sub>LP</sub>): Extraídos utilizando 30 mL de solução de hidroxilamina (0,04 mol L<sup>-1</sup>) + Ác. Acético 25% (v/v), por um tempo de 6 horas de agitação com a temperatura ajustada a 96°C, passando por uma centrifugação a 6.000 rpm por 30 minutos;

F5 – Fe e metais associados a óxidos de Fe cristalinos (Fe<sub>CR</sub>; Mn<sub>CR</sub>; Cu<sub>CR</sub>; Zn<sub>CR</sub>): extraídos com 20 mL de solução de Citrato de Sódio 0,25 mol L<sup>-1</sup> + Bicarbonato de Sódio 0,11 mol L<sup>-1</sup> e 3 g de ditionito de sódio sob agitação durante 30 min a 75°C, e centrifugação a 6.000 rpm por mais 30 minutos;

Antes de ser iniciada a fase de extração de metais associados à pirita, as amostras foram mantidas sob agitação durante 16 horas com 30 mL de uma solução de HF 10 mol L-1 para que o Fe e metais associados a fração dos silicatos fossem eliminados. Posteriormente, as amostras foram agitadas durante 2 horas com 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado para a remoção dos metais associados à matéria orgânica. Após a extração com ácido sulfúrico, as amostras foram lavadas duas vezes com água deionizada.

F6 – Fe e metais associados à pirita (Fe<sub>PY</sub>; Mn<sub>PY</sub>; Cu<sub>PY</sub>; Zn<sub>PY</sub>): Extração que utiliza HNO<sub>3</sub> concentrado, sob agitação durante 2 horas seguido por centrifugação e posterior lavagem do resíduo com 15 mL de água deionizada, que foi adicionado ao volume inicial de ácido, com leitura efetuada no ICP.

Com os resultados do fracionamento é possível, também, avaliar o grau de piritização do ferro DOP % (Degree of pyritization), que discerne a porcentagem de Fe incorporada à fração pirítica, em relação ao Fe pseudo total (BERNER, 1970).

Neste estudo, o conteúdo de Fe pseudo total foi considerado como o somatório de todas as frações de Fe. Assim, o DOP pode ser calculado da seguinte maneira.

DOP (%) = [Fe pirítico/Pseudo-total]x 100

Analogamente, foi calculado o grau de piritização dos metais traço (MnDTMP; CuDTMP; ZnDTMP), que se refere ao conteúdo destes metais precipitados como sulfetos ou co-precipitados com a pirita.

DTMP (%) = 
$$[Cu_6/Cu_{pseudo-total}] \times 100$$

As análises de difratometria de raios X realizadas na amostra da capa de rejeitos depositada, foram conduzidas utilizando o aparelho Rigaku XRD, usando radiação Cu-Kα, composto por monocromador de cristal de grafite com 0.02 °2θ s<sup>-1</sup> na faixa de 3-60 °2θ em amostras em pó e a identificação dos minerais foi realizada com base na distância interplanar característica de cada mineral.

É importante destacar, que os valores obtidos e analisados no estudo, foram balizados pelos valores orientadores para graus de contaminação em áreas úmidas do estado do Espírito Santo, bem como, dados obtidos em trabalhos em áreas internacionais, para fins comparativos (tabela 1).

Quadro 4. Teores totais de metais pesados para solos do Espírito Santo em comparação com dados compilados da literatura

Elemento	Valor para o Espírito Santo			Valor Internacional <sup>(1)</sup>				
	NS (2)	Média	cv	PR (3)	China	USA	Austrália	WS (4)
		mg kg <sup>-1</sup>	%	7		— mg kg <sup>-1</sup>		
As	44	6,80	94,55	7,25	9,20	5,20	20,00	$NA^{(5)}$
Cd	0	< LD	50000000	0,18	0,07	1,60	1,00	0,40
Co	51	8,64	54,81	23,84	NA	20,00	NA	12,80
Cr	55	41,07	51,69	105,00	53,90	37,00	100,00	50,00
Cu	50	5,57	123,29	141,72	20,00	17,00	100	12,00
Mn	56	131,69	89,60	736,84	482,00	330,00	NA	450,00
Mo	56	1,43	137,57	1,68	1,20	0,59	NA	1,50
Ni	54	6,65	96,47	34,16	23,40	13,00	60,00	25,00
Pb	27	8,79	158,62	23,21	23,60	16,00	150,00	15,00
Zn	52	22,61	87,27	75,26	67,70	48,00	1.400,00	40,00

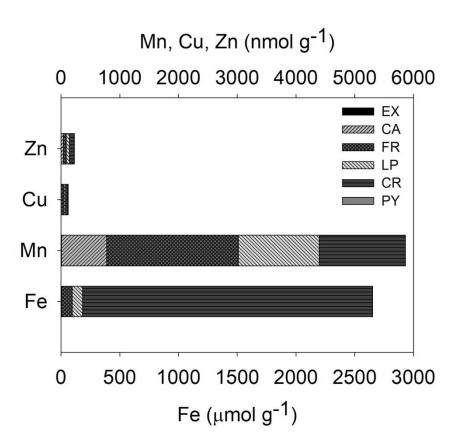
 $<sup>^{(1)}</sup>$  Citados por Chen et al. (1991) e Guilherme et al. (2005).  $^{(2)}$  Corresponde ao número de amostras de solo que apresentaram valores acima de zero, em um total de 56 amostras. Apesar da incerteza, no cálculo da média foram considerados valores positivos abaixo do LQP do método para As (35 amostras < LQP > 0), Pb (13 amostras < LQP > 0), Mo (7 amostras < LQP > 0) e Ni (4 amostras < LQP > 0).  $^{(5)}$  Citados por MINEROPAR (2005) para solos do Estado do Paraná.  $^{(4)}$  Solos do mundo.  $^{(5)}$  Dados não avaliados.

Tabela 1. Valores orientadores para o estado do Espírito Santo e países do mundo.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. Caracterização do Rejeito

O rejeito da mineração que sedimentou no estuário do Rio Doce apresentou elevados conteúdos de Fe (Pseudo total: 2652,8 μmol g<sup>-1</sup>), principalmente associado à fração de óxidos cristalinos, como hematita e goetita FeCR : 2469,0 μmol g<sup>-1</sup>, seguido por óxidos de Fe de baixa cristalinidade FeFR: 90,9 μmol g<sup>-1</sup> e FeLP:88,7 μmol g<sup>-1</sup> ligados a ferrihidrita e lepidocrocita respectivamente. Os conteúdos de Fe associados à pirita FePY, bem como os trocáveis FeEX (exchangeable ou trocável) e associado aos carbonatos (FeCA) pouco contribuíram para o conteúdo total (Figura 4).



**Figura 4.** Fracionamento da capa de rejeito depositada na Foz com teores pseudo-totais de Fe, Mn, Cu e Zn associado ao rejeito proveniente do rompimento da barragem.

Em relação ao Mn, a fração associada à ferrihidrita corresponde à principal fração (Mn<sub>FR</sub>: 2239,0 nmol  $g^{-1}$ ), seguida pela fração Mn<sub>CR</sub> (14680, nmol  $g^{-1}$ ), Mn<sub>LP</sub> (1376,0 nmol  $g^{-1}$ ) e MnCA (768,6 nmol  $g^{-1}$ ). Assim como, o

fracionamento de Fe, as frações Mn<sub>EX</sub> e Mn<sub>PY</sub> (valores: 9,5 e 2,6 nmol g<sup>-1</sup>, respectivamente) pouco contribuíram para os conteúdos pseudo-totais de manganês.

Os fracionamentos do Cu e Zn apresentaram resultados semelhantes, com maiores conteúdos destes metais associados aos óxidos de Fe cristalino (Cu<sub>CR</sub>:38,3 nmol g<sup>-1</sup> e Zn<sub>CR</sub>: 79,8 nmol g<sup>-1</sup>), seguido pelas frações associadas aos óxidos de Fe de baixa cristalinidade (Cu<sub>FR</sub>: 35,6 nmol g<sup>-1</sup>; Cu<sub>LP</sub>: 24,6 nmol g<sup>-1</sup>; Zn<sub>FR</sub>: 50,6 nmol g<sup>-1</sup>; Zn<sub>LP</sub>: 53,2 nmol g<sup>-1</sup>),e aos carbonatos (Cu<sub>CA</sub>: 16,4 nmol g<sup>-1</sup>; Zn<sub>CA</sub>: 39,9 nmol g<sup>-1</sup>).

Dentre os metais avaliados, o cobre foi o que apresentou maior conteúdo associado aos sulfetos ( $Cu_{PY}$ : 6,8 nmol  $g^{-1}$ ;  $Mn_{PY}$  2,6 nmol  $g^{-1}$ ;  $Zn_{PY}$ : 2,2 nmol  $g^{-1}$ ;  $Fe_{PY}$ : 0,0 mg  $g^{-1}$ ). Deste modo, os maiores valores de DTMP (Degree of trace metals pyritization) foram encontrados para o cobre ( $Cu_{DTMP}$ : 5,6%), seguido pelo Zn ( $Zn_{DTMP}$ :1,0%) e Mn ( $Mn_{DTMP}$ : 0,1%), enquanto que o valor de piritização do Fe foi nulo (DOP = 0).

A difração de Raios-X apontou a presença óxidos de Fe cristalinos (hematita, goethita), além de caulinita, quartzo, mica e gibbsita (Figura 5). Além dos minerais identificados neste estudo, outros autores também apontaram a presença de maghemita bem como um predomínio de hematita (αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sobre goethita (αFeOOH) nos rejeitos sedimentados próximos à região onde houve o rompimento da barragem (distritos de Bento Rodrigues e Barra Longa) (SILVA et al. 2016). O elevado conteúdo de Fe no rejeitos está associado à sua origem (itabiritos) e que, ao romper a barragem foi transportado pelo curso do Rio Doce até alcançar o estuário (SILVA et al., 2016)

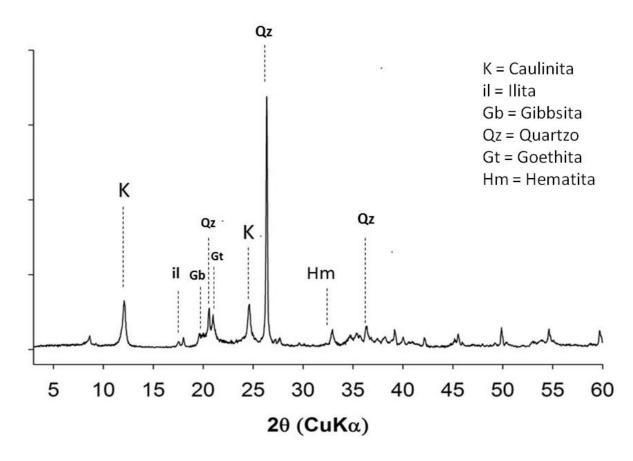
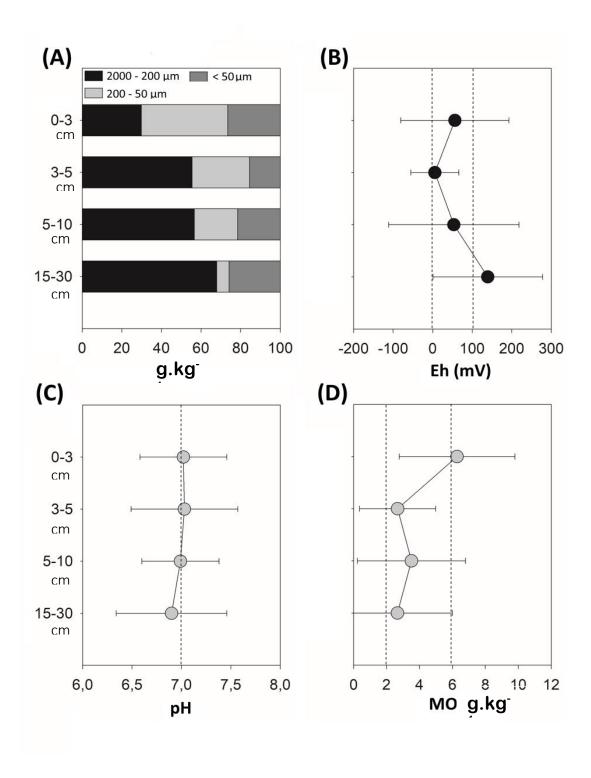


Figura 5. Difratograma de raios-x da capa de rejeitos depositado na Foz do Rio Doce.

#### 6.2. Caracterização geral dos solos impactados

Os solos avaliados apresentaram textura arenosa, marcados pelo predomínio de areia grossa (2000 - 200 µm; média de todas as profundidades: 52,5±16,1%), enquanto o conteúdo de areia fina (200 - 50 µm; média de todas as profundidades: 25,2±15,5%) e partículas finas (silte + argila; média de todas as profundidades: 22,3±5,1%) apresentaram valores semelhantes.

Entretanto, ao avaliar a composição granulométrica da camada superficial dos solos, observa-se que houve um incremento das frações mais finas (areia fina e silte+argila; Figura 6).



**Figura 6.** Dados obtidos nas análises laboratoriais como: composição granulométrica (A), valores de Eh (B) e pH (C) e conteúdo de matéria orgânica (D) dos solos avaliados.

Os valores de Eh apontaram para o predomínio de condições subóxicas e anóxicas (Eh < + 100 mV; OTERO et al., 2009), com pequenas variações na condição redox dentro de cada ponto avaliado. De fato, as médias para cada profundidade variaram entre +6 e +134 mV (Figura 6).

Entretanto, o desvio padrão calculado indicou que a variação entre os pontos amostrados pode ser superior àquelas medidas em um mesmo ponto. Ou seja, há uma grande variação entre os pontos amostrados (Figura 6). Do mesmo modo, os valores de pH medido apresentaram, em média, próximos à neutralidade com uma pequena variação em profundidade (médias variando entre 6,9 e 7,0; (Figura 6), entretanto com um maior desvio entre os pontos.

Os valores de MO no solo também apresentaram ampla variação entre os pontos amostrados, apesar da alta variação dentro do perfil (valores médios entre  $2,67 \pm 2,31$  e  $6,28 \pm 3,51\%$ ).

Estes resultados indicam a complexidade que o impacto pode causar, uma vez que a chegada do resíduo rico em óxidos de Fe em ambientes com condições físico-químicas contrastantes pode desencadear processos biogeoquímicos distintos, que irão requerer medidas de mitigação diferenciadas. Neste caso, a sedimentação do rejeito em áreas com maior frequência de inundação, na presença de matéria orgânica lábil, pode desencadear vias metabólicas anaeróbias (i.e., redução dos óxidos de Fe) que solubilizarão o Fe do rejeito e dos metais que podem estar adsorvidos ou coprecipitados (CANFIELD et al. 1993; STRAUB et al., 2001). Por outro lado, a sedimentação do rejeito em áreas de menor frequência de inundação, ou na ausência de matéria orgânica metabolizável, favoreceria a manutenção dos óxidos de Fe (LOVLEY e PHILLIPS, 1986) e a retenção de metais traço (TESSIER e CAMPBELL, 1987) e fósforo (WANG et al., 2009) diminuindo sua biodisponibilidade.

#### 6.3. Fracionamento do ferro e metais traço.

Os teores de Fe, Mn, Zn e Cu obtidos no fracionamento de metais foram superiores na camada superficial (0-10 cm), chegando a valores de 4725,46 µmol g-1, 23010,06 nmol g-1, 299,05 nmol g-1, 430,63 nmol g-1 respectivamente. O enriquecimento de ferro na camada superficial, principalmente na camada 0-3 está associado a deposição do rejeito e a composição do material rico em óxidos de ferro (SILVA et al., 2016).

Em geral o detalhamento pela extração sequencial de ferro (Figura 7), mostrou que o ferro está expressivamente na forma de óxidos cristalinos e formas menos cristalinas como Lepidocrocita e a Ferrihidrita. Estudos anteriores ao acidente também mostram que a composição mineralógica do rejeito da mineração era composto principalmente por Fe (57,2%), SiO<sub>2</sub> (14,1%), Al (1,3%) e alguns elementos traço (PIRES et al., 2003).

Em relação ao Mn também ficou evidente a forte presença na forma de óxido (MnO), o que condiz com os valores observados no rejeito por outros estudos (PIRES, 2003). Contudo, as condições de Eh e pH conferem de acordo com o diagrama de estabilidade do MnO, um cenário favorável a redução para forma Mn<sup>2+</sup>, tornando-o biodisponível (REDDY; DELAUNE, 2008). Isso também estaria associado à presença de Mn na forma trocável observado no fracionamento (Figura 7).

O cobre foi o único metal que apresentou teor mais relevante na fração pirítica, provavelmente devido a precipitação de sulfeto de cobre que ocorre numa ampla faixa de pH e Eh admitindo condições sub-óxicas e anóxicas (REDDY e DELAUNE, 2008). Por outro lado a maior parte do Cu está associado às frações óxicas. Nesse sentido, acredita-se que a forte correlação entre o Fe e Cu (Figura 7), evidencia que a fonte do cobre associado aos óxidos seja o rejeito depositado.

O Zinco, tanto em superficie quanto em subsuperficie (Figura 7), está predominantemente associado a oxihidróxidos cristalinos, o que suporta a ideia de que a fonte de metais, nesse caso, de Zn, é o rejeito, uma vez que de acordo com BROOKINS (1988), em uma ampla faixa de Eh e pH, a forma de ZnS é predominante e relativamente insolúvel e estável e assim poderia estar associado a fração pirítica. No entanto o estado observado de Eh e pH facilitaria muito mais a presença de Zn²+ dissolvido (REDDY; DELAUNE, 2008).

Ressalta-se também o efeito tóxico a fauna aquática do estuário pelo Cu e Zn na forma de óxidos, principalmente de Zn pela dissociação a partir do ZnO, que facilmente ocorre em ambiente estuarino (HANNA et al., 2013).

O somatório de todas as frações (ΣΕΧ-PY) mostra correlação positiva significativa entre ferro e os demais metais (Figura 7), evidenciando que estes

metais na camada superficial associados ao Fe (Mn: r=0,79; Cu: r=0,93; Zn: r= 0,81), tem como fonte o rejeito, embora seja possível observar teores elevados de Mn na camada subsuperficial com menor teor de ferro.

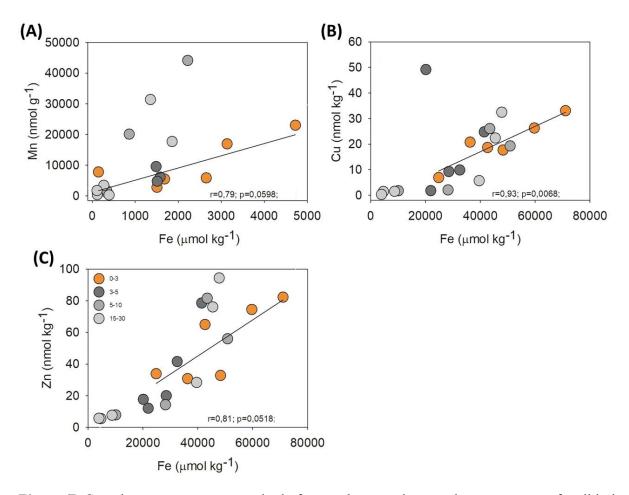


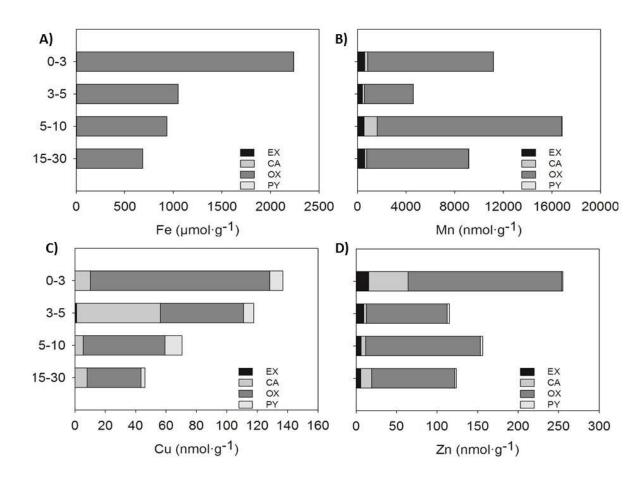
Figura 7. Correlação entre o somatório do ferro e dos metais em relação com a profundidade

É amplamente conhecido o papel de óxidos de ferro na retenção de partículas dissolvidas na coluna de água particularmente de metais pesados, fosfato e arseniato, devido à sua elevada superfície específica (ROZAN et al., 2002; APPELO e POSTMA, 2005).

Aliado a isso estudos mostram que uma das principais fontes de metais em ambientes estuarinos é a partir da atividade de mineração, seja por despejo de efluentes não devidamente tratados ou por acidentes (GRIMALT; FERRER; MACPHERSON, 1999; VALLEJO TORO et al., 2016).

Tendo em vista o predomínio de Fe na forma de óxidos (Figura 8) na camada superficial e a ampla variação da condição redox é evidente o risco de liberação de metais em um ambiente favorável à redução do ferro (CUMMINGS et al., 2000).

Em condições anóxicas a oxidação de compostos orgânicos via redução do Fe<sup>3+</sup> é mais energético do ponto de vista termodinâmico do que via redução de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou CO<sub>2</sub>, por exemplo, além disso, a abundância de óxido de ferro adicionado ao sistema deve favorecer esse mecanismo (CHAPELLE e LOVLEY, 1992), solubilizando os óxidos de Fe e liberando os metais associados.



**Figura 8.** Especiação de ferro e metais na formas trocáveis (EX), carbonáticas (CA), óxidos (OX) e pirítica (PY).

Muitos estudos relatam a formação de sulfetos metálicos principalmente como pirita (FeS<sub>2</sub>) como uma reação abundante em ambientes estuarinos e a capacidade de coprecipitação da pirita com metais pesados (MORSE et al., 1987; FERREIRA et al., 2007; MACHADO et al., 2014; ANDRADE et al., 2012).

No entanto o baixo teor de Fe na fração pirítica assim como demais metais mostram que esse processo não foi atendido e que a ampla variação dos valores de Eh e pH podem levar a condições que favoreçam a redução dos óxidos de ferro (CANFIELD et al., 1993; POSTMA e JAKOBSEN, 1996)

Por outro lado, a grande variação nos valores de Eh observado pelos desvios mostra que condições óxicas podem ser atendidas estabilizando e favorecendo a precipitação óxidos de ferro, principalmente, na forma de lepidocricita e ferridrita (FORTIN; LEPPARD; TESSIER, 1993). É possível observar essa estabilização pelos teores de metais associados às formas de óxidos em subsuperfície (Figura 8). Porém, os valores observados de Eh, pH e MO favorecem um ambiente de redução do ferro (CANFIELD et al. 1993; STRAUB et al., 2001).

Além disso, ressalta-se a atividade de bioturbação em solos estuarinos revolvendo o solo e modificando as condições geoquímicas, levando o material para camadas inferiores onde normalmente condições redutoras são mais abundantes (FERREIRA et al., 2007). Assim o elevado teor de Fe e demais metais na camada superficial pode ser transportado para um ambiente mais redutor, onde os óxidos podem ser reduzidos. Contudo esse processo é dinâmico e o que pode ser observado é que em profundidade os valores de Eh tornam-se mais elevados (camada 15-30cm) e com menor teor de MO, nesse caso pode vir a ser um ambiente favorável à precipitação de óxidos de ferro (FERREIRA et al., 2007).

Apesar do risco de liberação e consequentemente biodisponibilidade de metais pesados, a MO pode atuar na retenção desses metais em solos estuarinos (MOUNIER et al., 2001). Contudo, a MO é doadora de elétrons no processo de redução do ferro a partir da oxidação de compostos orgânicos, (POSTMA e JAKOBSEN, 1996; CANFIELD et al., 1993; CHAPELLE; LOVLEY, 1992) ou seja, devido a abundância Fe e condições favoráveis a redução.

# 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização do rejeito demonstra que a principal forma de ocorrência do ferro e dos metais associados está na forma de óxidos, sendo esta a principal fonte desses metais encontrados no solo, principalmente na camada superficial.

Os baixos valores de Fe na fração pirítica em profundidade mostram a ausência deste mineral nos solos do estuário, o que contribui para que não ocorra a co-precipitação de sulfetos metálicos; refutando, portanto, a hipótese inicial de que, embora frequentemente observado nos ambientes estuarinos, não houve intensa participação/precipitação da fração pirítica nesse ambiente e sim, uma predominância das frações de oxihidróxidos de Fe e Mn.

As análises dos desvios calculados mostram que condições óxicas podem prevalecer, favorecendo a precipitação óxidos de ferro, principalmente na forma de lepidocricita e ferridrita. Porém os parâmetros físico-químicos como Eh e pH variam bastante na área, de modo que a predição sobre a redução do ferro e biodisponibilidade de metais tornam-se difíceis no estuário estudado.

# REFERÊNCIAS

- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, J. L. M; SPAVOREK, G.
- Koppen's climate classification map for Brazil. **Metereologische Zeitschrift,** Stuttgard, vol. 22, No 6, p. 711-728. 2013.
- ALONGI, D.M. Coastal ecosystems processes. CRC Press, Boca Raton, 1997.
- APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. Geochemistry, groundwater and pollution, 1993. Rotterdam: Balkema, v. 536. 2005
- ARAÚJO, M.; VALÉRIO, P.; JOUANNEAU, J. Heavy metal assessment in sediments of the Ave river basin by energie-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **X-ray spectrometry**, Portugal, 27: 305-312. 1998.
- AZEVEDO, A.L. Acidente em Mariana é o maior da História com barragens de rejeitos. Disponível em: http://oglobo.globo.com/brasil/acidente-em-mariana-o-maior-da-historia-com-barragens-de-rejeitos-18067899.Acesso em: 26 jan. 2016. **O Globo**, Rio de Janeiro, 17 nov. 2016.
- BAKER, P.; SWEENEY, M. S.; MCELROY, J. Residents calling it na environmental disaster: tailings pond breach at Mount Polley Mine near Likely, BC. Globo News, Canada, 04 ago. 2014. Disponível em: <a href="http://globalnews.ca/news/1490361/tailingspond-breach-at-mountpolley-mine-near-likelybc/">http://globalnews.ca/news/1490361/tailingspond-breach-at-mountpolley-mine-near-likelybc/</a> Acessado em: 02. Fev. 2016.
- BAAS BECKING, L.G.M.; KAPLAN, I.R.; MOORE, D. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potential. **The**Journal of Geology, vol.68, p.243 284, 1960.

- BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation. **American Journal of Science**. Vol. 268, p.1-23, Yale University, New Haven, 1970.
- BIANCHI, T.S. **Biogeochemistry of estuaries**. Oxford University press. p 687-702. 2007.
- BOSCO-SANTOS, A. et al. Fractionation of rare earth and other trace elements in crabs, Ucides cordatus, from a subtropical mangrove affected by fertilizer industry. **Journal of Environmental Sciences**, v. 54, p. 69-76. 2017.
- BREEMEN, N. V.; BUURMAN, P. **Soil Formation.** Dordrecht: Kluwer. 376 p. 1998.
- BREEMEN, N. V.; BUURMAN, P. **Soil Formation. 2 ed.** Dordrecht: Kluwer. 162 p. 2002.
- BRETT, H. R. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. **Science of the total Environment.** v.408: 183-191, Lincoln University, Lincoln 2009.
- BROOKINS, D. G. Eh-pH diagrams for geochemistry. **Geochemistry, Analytic. 2**. Hydrogen-ion concentration. 1. Title.QE516.3.B76 1987 551.9 87-36931.Albuquerque, Feb. 1988.
- BRÜGMANN, L.; BERNARD, P. C.; VAN GRIEKEN, R. Geochemistry of suspended matter from the Baltic Sea 2. Results of bulk trace metal analysis by AAS. **Marine Chemistry**, v. 38, n. 3-4, p. 303-323, 1992.
- BYRNE, P.; O'HALLORAN, J. The role of bivalve molluscs as tools in estuarine sediment toxicity testing: a review. **Hydrobiologia**, vol. 465: p. 209-217. Cork, Ireland. Dec.2001.

- CAETANO, M. J. M. Biogeoquímica do Manganês, Ferro, Cobre e Cádmio em sedimentos da Ria Formosa. 1998. 175 p. Tese (Doutorado em Ciências do Mar). Universidade do Algarve, Faro, Portugal, 1998.
- CANFIELD, D. E.; THAMDRUP, B.; HANSEN, J.W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction and sulfate reduction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London. V.57, 0,3867-3883. 1993.
- CAMERON, W.; PRITCHARD, D. Estuaries. Em: Hill, M. (org), **The Sea**. V.2. Wiley, New York, 1963.
- CASTRO, G. **Liquefaction of sands.** Cambridge: Harvard University, 1969. Thesis (Doctor of Philosophy), p.231. Harvard University, Cambridge, Massachussetts, 1969.
- CHAPELLE, F. H.; LOVLEY, D. R. Competitive Exclusion of Sulfate Reduction by Fe(III)-Reducing Bacteria: A Mechanism for Producing Discrete Zones of High-Iron Ground Water. **Ground Water**, v. 30, n. 1, p. 29–36, jan. 1992.
- CHAPMAN, D. Water Quality Assessments A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring. p.651, 2a. ed.,London. 1996.
- CHAPMAN, P.; M.; WANG, F.. Assessing sediment contamination in estuaries. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, p. 3-22. 2001.
- CINTRÓN, G.; SHAEFFER-NOVELLI, Y. Introduccion a la ecologia del manglar. Montevideo: Oficina Regional de Ciencia y Tecnologia de la Unesco para América Latina y el Caribe. p.109 Montevideo.1983.

- CLOTHIER, B. E.; GREEN, S. R. Roots: The big movers or water and chemical in soil. **Soil Science**, v.162, p. 534–543. USA. 1997.
- COHEN, M. C. L.; FRANÇA, M. C.; ROSSETI, D. F.; PESSENDA, L. C. R.; GIANNINI, P. C. F.; LORENTE, F. L.; BUSU-JR., A. A.; CASTRO, D.; MACARIO, K. Landscape evolution during the late Quaternary at the Doce Estuary, Espírito Santo State, Southeastern Brazil. **Palaeogeography palaeoclimatology palaeoecology**, v.415,p.48-58. Brazil. Dec. 2014.
- COVELO, E.F.; VEGA, F.A.; ANDRADE, M.L. Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a Fibric Histosol and its organo-mineral fraction. **Journal of Hazardous Materials**, v.159. p. 342–347. Vigo, ES. 2008.
- CUMMINGS, D. E. et al. Evidence for microbial Fe(III) reduction in anoxic, mining-impacted lake sediments (Lake Coeur d'Alene, Idaho). **Applied** and environmental microbiology, v. 66, n. 1, p. 154–62, jan. 2000.
- CRUZ, L. Deslizamento de terra em mina deixa vítimas e mobiliza bombeiros em Itabirito. Estado de Minas, Belo Horizonte, 10 set. 2014. Disponível em:
- http://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2014/09/10/interna\_gerais,567 542/deslizamento-de- erra-emmina- deixa-vitimas-emobiliza-bombeiros-emitabirito.shtml>. Acessado em: 10/11/2015.
- D'AGOSTINO R. Rompimento de barragem em Mariana: perguntas e respostas. Portal de notícias G1. Disponível em: http://g1.globo.com/ciencia-e-saude/noticia/2015/11/rompimento-de-barragensem-mariana-perguntas-erespostas. html. Acessado em: 10/03/2016.

- DI TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; CARLSON A.R.; ANKLEY, G.T. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. **Environmental Science Technology**, v.26, p. 96-101. New York. 1992.
- DOMINGUEZ, J. M. L. Notas de aula de Processos Sedimentares e Problemas Ambientais na Zona Costeira. Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, 2009.
- DUFFUS, J. H. "Heavy metals" A meaningless term? .**Pure Appl. Chemistry**, v.74, p.793-807. Scotland, UK. 2002.
- DYER, A. R. et al. Alcohol consumption, cardiovascular risk factors, and mortality in two Chicago epidemiologic studies. **Circulation**, v. 56, n. 6, p. 1067-1074. 1977.
- FEITOZA, L. R.; STOCKING, M.; RESENDE, M. Natural resources information systems for rural development: approaches for Espírito Santo Sate, Brazil., Vitória. 2001.
- FERNANDES, A. J.; PERIA, L. C. S. Características do ambiente. In:YARA-SCHAEFFER-NOVELLI (Ed.) Manguezal: Ecossistema entre a terra e o mar. São Paulo: **Caribbean ecological research**, pp.13-15. 1995.
- FERNANDES, M. S. **Nutrição mineral de plantas**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.432. Viçosa, MG. 2006.
- FERREIRA, T.O. Solos de mangue do rio Crumahú (Guarujá-SP): pedologia e contaminação por esgoto doméstico. 2002. 113f. Dissertação (Mestrado em ciências dos solos) Escola Superior de Agricultura —Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

- FERREIRA, T.O. Processos pedogenéticos e biogeoquímica de Fe e S em solos de manguezais. 2006. 141f. Tese (Doutorado em ciências dos solos)
  Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.
- FERREIRA, T. O.; OTERO, X. L.; VIDAL TORRADO, P.; MACIAS, F. Redox processes in mangrove soils under *Rhizophora mangle* in relation to different environmental condition. **Soil Science Society of America Journal**. v. 71, 2007.
- FORSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment.** 2nd edition ed. Heidelberg, Springer-Verlag, 486 p. 1983.
- FORTIN, D.; LEPPARD, G. G.; TESSIER, A. Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, n. 18, p. 4391-4404. 1993.
- GACGC.; World in Transition: The Threat to Soils. In: Annual Report. **German Advisory Council on Global Change**, Bonn. 1994.
- GRAHAM, R. D. Absorption of copper by plant roots, in: LONERAGAN, J. F.; ROBSON, A. D.; GRAHAM, R. D. **Copper in Soils and Plants**, p. 141-163. Academic Press, New York. 1981.
- GAO, S.; WALKER, W. J.; DAHLGREN, R. A.; BOLD, J. Simultaneous adsorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. **Water Air Soil Pollut,** v. 93,p. 331, CA. Dec. 1997.
- GIAIA Grupo Independente para Avaliação do Impacto Ambiental. 2016. Análise de
- Organismos Bentônicos Rio Doce e Afluentes. 5p., Disponível em: http://giaia.eco.br/wpcontent/uploads/2016/03/Relatorio\_bentos\_1Exp ed.pdf. Acesso: 02/01/2016

- GOLDIN, A. Reassessing the use of loss-on-ignition for estimating organic matter content in noncalcareous soils. **Commun. Soil Science Plant. Anal.**, v.18. p. 1111-1116, Massachussets. 1987.
- GOMES, L.E.; CORREA, L.B.; SA, F.; NETO, R.R.; BERNARDINO, A.F. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin.** Vitoria. 2017.
- GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em ciências do solo**, v. 4, p. 345-390. 2005.
- GRIMALT, J. O.; FERRER, M.; MACPHERSON, E. The mine tailing accident in Aznalcollar. **Science of the Total Environment**, v. 242, n. 1, p. 3-11, 1999
- HANNA, S. K. et al. Accumulation and toxicity of metal oxide nanoparticles in a soft-sediment estuarine amphipod. **Aquatic Toxicology**, v. 142–143, p. 441–446, out. 2013.
- HOWARTH, R.. W.; SHARPLEY, A.; WALKER, D. Sources of nutrient pollution to coastal waters in the United States: Implications for achieving coastal water quality goals. **Estuaries**, v. 25, n. 4, p. 656-676. 2002.
- HUERTA-DÍAZ, M.A.; MORSE, J.W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica Cosmochimica**. Acta, v.56, p. 2681 2702, 1992.
- HYPOLITO, R. Criptomelana Síntese e Estabilidade. Tese (Livre Docência)
   Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 160p,
  1980.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO IBRAM. Informações e análises da economia mineral brasileira. 7ª Edição. 2012. Disponível em: <a href="http://www.ibram.org.br">http://www.ibram.org.br</a> >Acessado em: 19/02/2017.

- INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Laudo técnico preliminar: impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais, nov. 2015. Disponível em:
- <a href="http://www.ibama.gov.br/phocadownload/noticias\_ambientais/laudo\_tecn-ico\_preliminar.pdf">http://www.ibama.gov.br/phocadownload/noticias\_ambientais/laudo\_tecn-ico\_preliminar.pdf</a>. Acesso em: 25 jan. 2016.
- JANSSEN, R. P.; PRETORIUS, P. J.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; VAN DEN HOOP, M. A. G. T. Determination on filed-based partition coefficients for heavy metals in Dutch soils and relationship of these coefficients with soil characteristics, Report No. 719101023, **National Institute of Public Health and the Environment**, v.35, Bilthoven, The Netherlands. 1996.
- KABATA-PENDIAS, A.; KRAKOWIAK, A. Soils parameters as a base for the calculation of background heavy metal status, Int. Conf. **Heavy Metals in the Environment**, WILKENS, R. D.; FORSTNER, U.; KNOCHEL, A. ed. 1, p. 398, 1995.
- KABATA-PENDIAS, A.; KRAKOWIAK, A. Useful phytoindicator (dandelion) for trace metal pollution, *Proc. 5th Int. Conf. Transport, Fate and Effects of Silver in the Environment.*, ANDREN, A.W.; BOBER, T.W. eds., Argentum, Madison, WI, 145, 1998.
- KABATA-PENDIAS, A., **Trace elements in soils and plants**/ Alina Kabata-Pendias. 4<sup>th</sup> ed., 2010.
- KAISER, M. J.; ATTRILL M. J.; JENNINGS, S.; THOMAS D. N.; BARNES, D.K. A. Marine Ecology: processes systems and impacts. Oxford University Press, 2ed. p.557. 2005.
- KENNISH, M. J. Environmental threats and environmental future of estuaries. **Environmental conservation**, v. 29, n. 01, p. 78-107. 2002.

- KETCHUM, B. H. **Estuaries and Enclosed Seas.** Elsevier, Amsterdam, p 500. 1983.
- KJERFVE, B. et al. Chapter Twenty Morphodynamics of muddy environments along the Atlantic coasts of North and South America. **Proceedings in Marine Science**, v. 4, p. 479-532. 2002.
- KRISTENSEN E.; KING G.M.; BANTA G.T.; HOLMER M.; JENSEN M.H.; HANSEN K.; BUSSARAWIT, N. Acetate turnover, sulfate reduction and carbon metabolism in sediments of the Ao Nam Bor mangrove, Phuket, Thailand. **Marine Ecology Progress Series,** Amelinghausen, v. 109, p. 245-255, 1994.
- KRISTENSEN E.; ANDERSEN F.O.; HOLMBOE N.; HOLMER M.; THONGTHAM N. Carbon and nitrogen mineralization in sediments of the Bangrog mangrove area, Phuket, Thailand. **Aquatic Microbial Ecology**, Oldendorf Luhe, v. 22, p. 199-213. 2000.
- LACERDA, L.D. Projeto INCT-TMCOCEAN, 2009. Disponível em: http://www.inct-tmcocean.com.br/zonacosteira.html. Acessado em: 12 de Julho, do ano: 2016.
- LAING, G. D et al. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. **Science of the total environment**, v. 407, n. 13, p. 3972-3985. 2009.
- LEE, B. D.; CARTER, B. J.; BASTA, N. T.; WEAVER, B. Factors influencing heavy metal distribution in six Oklahoma benchmark soils, **Soil science society american journal**., v.61, p.218. 1997.
- LEE, S.V.; CUNDY, A.B. Heavy metal contamination and mixing processes in sediments from the Humber Estuary, **Eastern England Estuarine**Coastal Shelf Science. v.53, p.619-636. 2001.

- LEWIS, B. L.; LANDING, W.M.F. The biogeochemistry of manganese and iron in the Black Sea. **Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers**, v. 38, p. S773-S803. 1991.
- LINDSAY, W. L. Zinc in soils and plant nutrition, **Advances in Agronomy**. v.24, p.147, 1972.
- LITTLE, C. The biology of soft shores and estuaries. **Biology of habitats**. Oxford University Press.. 2000.
- LIBES, S. M. Introduction to marine biogeochemistry. 2 Ed. Conway, 1992.
- LONGHURST, A.; SATHYENDRANATH, S.; PLATT, T.; CAVERHILL, C. An estimate of global primary production in the ocean from satellite radiometer data. **Journal of Plankton Research.** v.17, p.1245–1271. Nova Scotia, Canada. 1995.
- LORING, D. H.; RANTALA, R. T. T. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth Science Reviews**, v. 32, p. 235-283. Dartmouth, Canada. 1992.
- LOVLEY, D. R.; PHILLIPS, E. J. P. Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. **Applied and environmental microbiology**, v. 51, n. 4, p. 683-689. 1986.
- MACHADO, I. C. et al. Estudo da ocorrência dos metais pesados Pb, Cd, Hg, Cu e Zn na ostra de mangue Crassostrea brasiliana do estuário de Cananéia-SP, Brasil. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, p. 13-18. 2002.
- MANN, S. **Nature** v. 365, p.499 (1993); S. Mann et al., Science v.261, p.1286; S. Mann et al., **Material research society bulletin.** v.17, p. 32 (1992).

- MARTA-ALMEIDA, M. R.; MENDES, F. N.; AMORIM, M. CIRANO & DIAS J. M. Fundão Dam collapse:Oceanic dispersion f River Doce after the greatest Brazilian environmental accident. **Marine Pollution Bulletin**.In Press. 2016.
- MELLO, F. A. F.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C.; ARZOLLA, S.; SILVEIRA, R.I.; COBRA NETO, A.; KIEHL, J.C. **Fertilidade do solo**, 2. Ed. 400 p. Piracicaba. 1984.
- MCGLASHAN, D. J. Coastal management and economic development in developed nations: The Forth Estuary Forum. **Coastal Management**, v. 30, n. 3, p. 221-236, 2002.
- MCKEE, K. L. Soil physicochemical patterns and mangrove species distribution-recíprocal effects? **The Journal of Ecology**, v. 81, p. 477-487. Oxford. 1993.
- MCKEE, K. L.; MENDELSSOHN, I. A.; HESTER, M. W. Reexamination of pore water sulfur concentrations and redox potentials near the aerial roots of Rhizophora mangle ans Avicennia germinans. **American Journal of Botany**, v. 75, p. 1352-1259. Columbus. 1988.
- MCLUSKY, D. S.; ELLIOTT, M. The estuarine ecosystem: ecology, threats and management. Oxford University Press on Demand, 2004.
- McKENZIE, R.M. Manganese oxides and hydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America. p.439-465. 1989.
- MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. **Princípios de oceanografia física de estuários.** Editora da Universidade de São Paulo, pp. 1-45. 2002.

- MOUNIER, S. et al. Copper and Mercury Complexing Capacity of Organic Matter From a Mangrove Mud Flat Environment, Sepetiba Bay, Brazil. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 67, p. 519–525, 2001.
- NITTROUER C.A.; AUSTIN JR. J.A.; FIELD M.E.; KRAVITZ J.H.; SYVITSKI J.P.M.; WIBERG P.L. Continental margin sedimentation: from sediment transport to sequence stratigraphy. Special Publication 37, **International Association of Sedimentologists,** Blackwell Scientific Publications. 2007.
- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 1999.
- NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature** n.1669, p.14–139. 1988.
- OLIVEIRA, M.R. Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais. Tese (Doutorado em Geociênciais). Universidade Federal de Minas Gerais. p.172. 2007.
- OLIVER, M. A.. Soil and human health: a review. **European Journal Soil Science**. v.48, p. 573–592. 1997.
- ONOFRE, C. R. E.; CELINO, J.J.; NANO, R.M.W.; QUEIROZ, A.F.S. Biodisponibilidade de metais traço nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 7, n. 2, p. 65-82. Bahia. 2007.

- OTERO, M. et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects. **Desalination**, v. 239, n. 1-3, p. 46-57. 2009.
- OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O.; HUERTA-DÍAZ, M. A.; PARTITI, C.S.M.; SOUZA, V.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia SP, Brazil). Geoderma. v.148, p.318–335. 2009.
- PÁEZ-OSUNA, F.; GUERRERO-GALVÁN, S. R..; RUIZ-FERNÁNDEZ, A. C. Discharge of nutrients from shrimp farming to coastal waters of the Gulf of California. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 7, p. 585-592. 1999.
- PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**., v.30, p.1-50, New Zealand, 1978.
- PARSONS, T. R.; TAKAHASHI, M.; HARGRAVE, B. **Biological oceanographic processes**. 3. aed. Butterworth-Heinemann. 1984.
- PEREIRA, E. L.; Estudo do Potencial de Liquefação de Rejeitos de Minério de Ferro sob Carregamento Estático. (Dissertação para obtenção de mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Ouro Preto, MG. 2005.
- PERILLO, G.M.E. Geomorphology and sedimentology of estuaries. In: PERILLO G.M.E. (Editor), **Geomorphology and sedimentology of Estuaries.** Elsevier, p. 1-15. Amsterdam. 1996.
- PIRES, J. M. M.; LENA, J. C.; MACHADO, C. C.; PEREIRA, R. S. Polluting potential of Samarco Mineração S.A. solid waste: a Germano dam case study. **Revista Árvore**, v.27, n.3, p.393-397, 2003.

- PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soil. **Advances in Agronomy.** v. 24, p. 29-96, New York 1972.
- POSTMA, Dieke; JAKOBSEN, Rasmus. Redox zonation: equilibrium constraints on the Fe (III)/SO4-reduction interface. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 17, p. 3169-3175. 1996.
- PRITCHARD, D. W. The estuarine environment: estuaries and estuarine sedimentation. **American Geological Institute.** Washington, 1971.
- REDDY, K. R.; DELAUNE, R. D. Biogeochemistry of wetlands: science and applications. 2008.
- RESING, J. A.; SEDWICK, P. N.; GERMAN, C. R..; JENKINS, W. J.; MOFFET, J. W.; SOHST, B. M., & TAGLIABUE, A. Basin-scale transport of hydrothermal dissolved metals across the South Pacific Ocean. **Nature**, V. 523, p. 200-203.(2015).
- REZENDE, C.E.; VITORIA, A.P. Metais pesados em sedimentos dos Rios Imbé (RJ) e alto, médio e baixo Paraíba do Sul (RJ/SP). 2006. Disponível em:
- <a href="http://www.institutomilenioestuarios.com.br/pdfs/Paticipacao\_Eventos/4\_">http://www.institutomilenioestuarios.com.br/pdfs/Paticipacao\_Eventos/4\_</a>
  Congresso\_Geoquimica/06\_Ribeiro\_et\_al.pdf>. Acesso em: 27 set. 2013.
- RIBEIRO, T.S.; ALMEIDA, M.G.; OLIVEIRA, K.C.; SOUZA, C.M.M.; AZEVEDO, R.A.; REZENDE, C.; VITÓRIA, A.P. Metais pesados em sedimentos dos rios Imbé (MG) e alto médio e baixo Paraíba do Sul (RJ/SP). XI Congresso Brasileiro de Geoquímica, **Sociedade Brasileira de Geoquímica**, 4p Atibaia. (2007).
- ROBERTS, D. A. Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments. **Environmental International**, v. 40. p. 230-243, 2012.

- ROZAN, T. F. et al.. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: Implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms. **Limnology and Oceanography**, v. 47, n. 5, p. 1346-1354. 2002.
- ROSSI, M.; MATTOS, I. F. A. Solos de mangue do estado de São Paulo: caracterização química e física. Revista do Departamento de Geografia, v. 15, p. 101-113, 2002.
- RYBICKA, E.H.; CALMANO, W.; BREEGER, A. Heavy metals sorptin/desorption on competing clay minerals: an experimental study. **Applied Clay Science**, v. 9, p. 369-381. 1995.
- SILVA, C.A.R.; LACERDA, L.D.; OVALLE, A.R.; REZENDE, C.E. The dynamics of heavy metals through litter fall and decomposition in a red mangrove forest. **Mangroves and Salt Marshes**, v.2, p.149-157. 1998.
- SILVA, L. S.; SOUSA, R. O.; POCOJESKI, E. Dinâmica da matéria orgânica em ambientes alagados. In: **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. cap. 27, p. 525-543, Porto Alegre, Metrópole. 2008.
- SILVA, Alexandre Christofaro et al. Características químicas, mineralógicas e físicas do material acumulado em terraços fluviais, originado do fluxo de lama proveniente do rompimento de barragem de rejeitos de mineração de ferro em Bento Rodrigues, Minas Gerais, Brasil. **Revista Espinhaço | UFVJM**, p. 44-53, 2017.
- SCHULZ, H.D. Redox Measurements in Marine Sediments. In: **Redox:** Fundamentals Processes and Applications. p.235-246 Berlin. 2000.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezal: Ecossistema entre a terra e o mar. **Caribbean Ecological Research**, 64p. São Paulo. 1995.

- SHI, Z.; Di TORO, D. M.; ALLEN, H. A.; PONIZOVSKY, A. A. Modeling kinetics of Cu and Zn released from soils. **Environmental Science Technology Journal.** v.39, p.4562–4568. 2005.
- SOARES, H.; BOAVENTURA, R.; MACHADO, A.; ESTEVES DA SILVA, J. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin: multivariate analysis of data. *Environmental Pollution*, v.105, (3): p.311-323. Portugal. 1999.
- SOUSA, R. Estrutura das comunidades de macroinvertebrados bentónicos presentes no estuário do rio Lima. Tese (Mestrado em Ciências do Mar). Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar, Universidade do Porto. 2003.
- SUMNER M.E. Handbook of Soil Science. Boca Raton, FL.2000.
- STRAUB, K. L.; BENZ, M.; SCHINK, B.. Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH. **FEMS microbiology ecology**, v. 34, n. 3, p. 181-186, 2001.
- TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S. Retention and distribution of heavy metals in mangroves soils receiving wastewater. **Environmental Pollution**, v.94, p.283-291, 1996.
- TORO, P. P. V. et al. Impact of terrestrial mining and intensive agriculture in pollution of estuarine surface sediments: Spatial distribution of trace metals in the Gulf of Urabá, Colombia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 111, p. 311-320. 2016.
- TROTT, L. A.; ALONGI, D. M. The impact of shrimp pond effluent on water quality and phytoplankton biomass in a tropical mangrove estuary.

  Marine Pollution Bulletin, v. 40, n. 11, p. 947-951. 2000.

- VALE, C. **Poluição do meio marinho.** Edição bilingue. Expo 98, Lisboa. 1997.
- WANG, C.; WANG, X. Spatial distribution of dissolved Pb, Hg, Cd, Cu and as in the Bohai sea. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 9, p. 1061-1066. 2007.
- WANG P, He. M.; LIN, C.; MEN, B.; LIU, R.; QUAN, X.; YANG, Z. Phosphorus distribution in the estuarine sediments of the Daliao river, China. **Estuarine Coastal and Shelf Science**. v.84, p.246–252. 2009.
- WATZIN, M.; ROSCIGNO, P. The Effects of Zinc Contamination on the Recruitment and Early Survival of Benthic Invertebrates in an Estuary.

  Marine Pollution Bulletin, v. 34, p.443-455. 1997.
- WOLANSKI, E.; ELLIOTT, M. Estuarine Ecohydrology: An Introduction. Elsevier, 2015.