



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA AMBIENTAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS HUMANAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA AMBIENTAL

RAYME LOUREIRO DOS SANTOS

**REGISTRO SEDIMENTAR HOLOCÊNICO NA FRENTE DELTAICA
DO RIO DOCE (ES): UMA VISÃO SEDIMENTOLÓGICA,
GEOQUÍMICA E MINERALÓGICA**

ARACRUZ

2022

RAYME LOUREIRO DOS SANTOS

**REGISTRO SEDIMENTAR HOLOCÊNICO NA FRENTE DELTAICA
DO RIO DOCE (ES): UMA VISÃO SEDIMENTOLÓGICA,
GEOQUÍMICA E MINERALÓGICA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Oceanografia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alex Cardoso Bastos

Co-Orientadora: Profa. Dra. Valéria da Silva

Quaresma

ARACRUZ

2022

TESE DE DOUTORADO

REGISTRO SEDIMENTAR HOLOCÊNICO NA FRENTE DELTAICA DO RIO DOCE
(ES): UMA VISÃO SEDIMENTOLÓGICA, GEOQUÍMICA E MINERALÓGICA

por

Rayme Loureiro dos Santos

Prof. Dr. Alex Cardoso Bastos

Profa. Dra. Valéria da Silva Quaresma

Prof. Dr. Fabian Sá

Dra. Caroline Fiório Grilo

Prof. Dr. Caio Vinícius Gabrig Turbay Rangel

Prof. Dr. José Antônio Baptista Neto

AGRADECIMENTOS

A Deus, essa força maior que move todas as coisas em diversas escalas e que, de alguma forma, me conduziu até aqui me possibilitando adquirir tantos ensinamentos no campo das ciências da Terra, um conhecimento tão incrível. Aos meus pais, Francisco e Deuza, e avó Maria Luísa, pelo apoio e incentivo. As minhas irmãs e sobrinhos queridos por todo o carinho de sempre. A FAPES, pela bolsa de estudos concedida. Aos meus orientadores, pela oportunidade de fazer parte do PPGOAm-UFES, ensinamentos e por terem contribuído fundamentalmente na minha formação como pesquisadora. Ao Prof. Dr. Ivan Robert Enriquez Gusman, pelo aprendizado de métodos de estatística multivariada. Ao geógrafo Rogério Sant'Anna de Souza e colegas do PPGOAm, Paulo Cetto, Pedro Menandro e Fernanda Vieira, pelo auxílio na produção dos mapas. A equipe do LABOGEO-UFES, pelo coleguismo e discussões enriquecedoras. A equipe do Laboratório de Sedimentologia-UFES, em especial Anita Ruschi e Lívia Garcez, por todas as instruções, e do LABGAM-UFES, em especial Caroline de Cássia Matos Hermógenes e Mariana Gripp, por toda a ajuda. A equipe do PRESLAB-UFES, pela aplicação da técnica de difração de Raios X. As amigas que conheci em Vitória, Izélia Marlene Mognhol Sá, Margareth Helena Walburga Keglevich e Gabriella Almeida, pela troca de conhecimentos, companhia e momentos de pura diversão. Agradeço também aos demais amigos e familiares que torcem por mim.

“Saber não é suficiente; devemos aplicar.
Estar disposto não é suficiente; devemos fazer.”

Leonardo da Vinci

RESUMO

O delta do Rio Doce é um sistema que se destaca em termos de carga sedimentar, a bacia hidrográfica adjacente é responsável pela maior descarga de sedimentos da costa leste brasileira. Na frente deltaica, objeto deste estudo, o regime fluvial e as forçantes marinhas exercem grande influência sob a distribuição dos materiais terrígenos. O principal objetivo desta tese foi investigar o registro da variabilidade espaço-temporal de processos sedimentares holocênicos a partir da aplicação de *proxies* granulométricos e geoquímicos. Também se preocupou em avaliar o grau de poluição associado aos depósitos sedimentares formados sob influência do lançamento dos rejeitos de minério de Fe, em novembro/2015. O trabalho baseou-se em 5 testemunhos de sondagem (com profundidade inferior a 1 metro) posicionados ao sul (RPS1-13,5; R3-15), em frente (R1-20) e ao norte (RPN1-13,5; RPN2-21) da foz do Rio Doce.

A análise granulométrica mostrou, através do método de granulometria x desvio padrão, que o testemunho localizado mais ao sul apresentou valores de desvio padrão mais baixos em comparação com os outros testemunhos, sendo RPS1-13,5 dominado por população fina (\leq silte médio). Essa característica reflete a deposição de lama terrígena ao sul da foz do Rio Doce. Considerando este padrão como um referencial, incrementos de população fina e grossa foram interpretados (juntamente com outros parâmetros) como maior influência do sistema fluvial (eventos de inundação) ou da dinâmica marinha (eventos de ondas de tempestade), respectivamente. O aumento de população grossa nos testemunhos posicionados ao norte também indicou que essa direção tem sido o principal destino de areias terrígenas, sobretudo quando ventos de sul predominam na plataforma.

Na abordagem geoquímica, o método análise fatorial múltipla (AFM)+*clustering*, envolvendo variáveis químicas e granulométricas, mostrou que alguns elementos químicos indicaram os mesmos processos sedimentares diagnosticados pela análise granulométrica. A AFM mostrou que argila, silte, Al e Pb representam a dimensão 1 (Dim 1), portanto, Al e Pb representam processos deposicionais assim como as frações lamosas. A análise de *clustering*, realizada a partir da projeção das amostras no plano formado pelas dimensões globais, possibilitou a

identificação de grupos que podem ser correlacionados a diferentes processos sedimentares.

O grupo 1, que representa as concentrações de Ba e o conteúdo de areia, incluiu amostras principalmente arenosas, com percentuais mais elevados de areia média, grossa e muito grossa. Estas mesmas amostras (situadas desde a porção sul até o norte da plataforma) foram interpretadas na análise granulométrica como registro de eventos de tempestade induzidos por ventos do quadrante sul. Logo, o Ba também é indicativo de ocorrência destes episódios. O grupo 2, que representa Fe e Cr, é constituído principalmente por amostras silto-arenosas pertencentes aos testemunhos posicionados em frente e ao norte da desembocadura. Assim, considera-se que tais elementos são indicadores do transporte de sedimentos em direção ao norte. O grupo 3, representado pelas variáveis silte, argila, elementos terras raras, Al e Pb, incluiu principalmente amostras posicionadas ao sul e em frente à desembocadura, refletindo novamente processos de deposição da lama terrígena.

O principal sinal geoquímico associado ao evento de inundação, identificado pela análise granulométrica, foi a existência de anomalia mais positiva de Eu/Eu^* , sugerindo a ocorrência de maior lixiviação continental.

O índice fator de enriquecimento (FE) indicou maior enriquecimento de Fe, Cr e Cu ao norte e de Mn e Zn ao sul e ao norte da foz. Análise mineralógica também indicou maior ocorrência de minerais ferrosos nestas duas porções da plataforma interna. A deposição de sedimentos nestas áreas é principalmente influenciada pelo volume de material trazido do rio e pelas condições meteoceanográficas vigentes. O FE indicou poluição moderada para Cr, Fe, Cu e Mn e poluição moderada a extrema para o Zn.

Palavras-chave: processos sedimentares, *proxies* granulométricos e geoquímicos, plataforma continental adjacente ao Rio Doce, rejeitos de minério de ferro.

ABSTRACT

The Doce River Delta is a system highlighted due its sediment load, the adjacent watershed is responsible for the largest sediment discharge on the Brazilian east coast. In the delta front, object of this study, the fluvial regime and marine dynamics exert great influence on the distribution of terrigenous materials. The main purpose of this thesis was to investigate the record of the temporal-spatial variability of Holocene sedimentary processes from the application of grain size and geochemical proxies. It was also concerned to evaluate the degree of pollution associated with sedimentary deposits formed under the influence of the release of iron ore tailings, in November 2015. The work was based on 5 cores (with depth of up to 1 m) positioned south (RPS1-13.5; R3-15), in front (R1-20) and north (RPN1-13.5; RPN2-21) of the Doce river mouth.

The grain size analysis showed, through the grain size x standard deviation method, that the core located further south presented lower standard deviation values if compared to the other cores, so RPS1-13,5 is dominated by fine population (\leq medium silt). This characteristic reflects the deposition of terrigenous mud south of the mouth. Considering this pattern as a reference, fine and coarse population increments were interpreted (combined with other parameters) as greater influence of the river system (flood events) or marine dynamics (storm waves events), respectively. The increase of coarse population in the cores situated north also indicated that this direction has been the main fate of terrigenous sands, especially when southerly winds predominate on the shelf.

In the geochemical approach, the multiple factor analysis (MFA)+clustering method, involving chemical and grain size variables, showed that some chemical elements indicated the same sedimentary processes diagnosed by grain size analysis. The MFA showed that clay, silt, Al and Pb represent Dimension 1 (Dim 1), so, Al and Pb represent depositional processes as well as the muddy fractions. The clustering analysis, performed from the projection of the samples on the plane formed by the global dimensions, allowed the identification of groups which can be correlated with different sedimentary processes.

The Group 1, which represents Ba concentrations and sand content, included mainly sandy samples, with higher percentages of medium, coarse and very coarse

sand. These same samples (situated from the southern to northern portion of the shelf) were interpreted in the grain size analysis as record of storm events induced by southerly winds. Thus, Ba is also indicative of the occurrence of these episodes. Group 2, representing Fe and Cr, is mainly composed of sandy silt samples belonging to the cores positioned in front and north of the mouth. Thus, these elements are considered to be indicators of northward sediment transport. Group 3, represented by the variables silt, clay, rare earth elements, Al and Pb, included mainly samples positioned south and in front of the mouth, again reflecting deposition processes of the terrigenous mud.

The main signal associated with flood event, which was diagnosed by grain size analysis, was the existence of more positive Eu/Eu^* anomaly, suggesting the occurrence of higher continental leaching.

The enrichment factor (EF) index indicated higher enrichment of Fe, Cr and Cu to the north and of Mn and Zn to the south and north of the mouth. Mineralogical analysis also indicated higher occurrence of ferrous minerals in these two portions of the inner shelf. Sediment deposition in these areas is mainly influenced by the volume of material brought from the river and prevailing meteoceanographic conditions. The EF indicated moderate pollution for Cr, Fe, Cu and Mn and moderate to extreme pollution for Zn.

Keywords: sedimentary processes, grain size and geochemical proxies, Doce River adjacent continental shelf, iron ore tailings.

LISTA DE FIGURA

| | |
|---|----|
| Fig. 2.1: Localização dos pontos de amostragem. | 26 |
| Fig. 3.1. Study area location: (a) Geographic context of the Doce River watershed; (b) Doce River watershed with main tributaries showing the location of the Fundão tailings dam; (c) Core location and sand/mud content map (Quaresma et al., 2015). Sedimentation rates (SR) and calcium carbonate contents used herein were obtained from cores collected by Cagnin et al. (2017). | 37 |
| Fig. 3.2. Study area with multibeam bathymetry (RRDM, 2019b). Sedimentation rates (SR) and calcium carbonate contents used herein were obtained from cores collected by Cagnin et al. (2017). | 38 |
| Fig. 3.3. Along-core data including sand/silt/clay contents (light gray, dark grey and black, respectively), detailed grain size (red: medium sand to very coarse sand, green: very fine sand to fine sand, purple: silt, blue: clay) and statistical parameters (median, skewness, kurtosis and sorting) for RPS1-13.5. | 41 |
| Fig. 3.4. Core images showing the sedimentary structures and contact surfaces: i) yellow arrow indicates plane parallel laminations; ii) traced-yellow line indicates a erosive surface; iii) green arrow indicates a wavy lamination; iv) pink arrow indicates cross stratification; v) traced-blue line indicates an abrupt contact. | 42 |
| Fig. 3.5. Along-core data including sand/silt/clay contents (light gray, dark grey and black, respectively), detailed grain size (yellow: gravel, red: medium sand to very coarse sand, green: very fine sand to fine sand, purple: silt, blue: clay) and statistical parameters (median, skewness, kurtosis and sorting) for R3-15. | 43 |
| Fig. 3.6. Along-core data including sand/silt/clay contents (light gray, dark grey and black, respectively), detailed grain size (yellow: gravel, red: medium sand to very coarse sand, green: very fine sand to fine sand, purple: silt, blue: clay) and statistical parameters (median, skewness, kurtosis and sorting) for R1-20. | 45 |
| Fig. 3.7. Along-core data including sand/silt/clay contents (light gray, dark grey and black, respectively), detailed grain size (yellow: gravel, red: medium sand to very coarse sand, green: very fine sand to fine sand, purple: silt, blue: clay) and statistical parameters (median, skewness, kurtosis and sorting) for RPN1-13.5. | 46 |
| Fig. 3.8. Along-core data including sand/silt/clay contents (light gray, dark grey and black, respectively), detailed grain size (yellow: gravel, red: medium sand to very | |

| | |
|--|----|
| coarse sand, green: very fine sand to fine sand, purple: silt, blue: clay) and statistical parameters (median, skewness, kurtosis and sorting) for RPN2-21..... | 48 |
| Fig. 3.9. Decomposition of the grain-size distributions based on grain size x standard deviation method (a) and vertical profiles of fine and coarse populations for RPS1-13.5, R3-15, R1-20, RPN1-13.5 and RPN2-21 (b)..... | 49 |
| Fig. 3.10. Sedimentation model and sedimentary patterns for the study area..... | 57 |
| Fig. 4.1: Assinatura vertical de Al, Cr, Fe, Ba e Pb para RPS1-13.5. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila..... | 72 |
| Fig. 4.2: Somatório das concentrações de ETRL, ETRP, razão La/YbPAAS e anomalias de Ce/Ce* e Eu/Eu* para RPS1-13.5. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila..... | 73 |
| Fig. 4.3: Assinatura vertical de Al, Cr, Fe, Ba e Pb para R3-15. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila..... | 75 |
| Fig. 4.4: Somatório das concentrações de ETRL, ETRP, razão La/YbPAAS e anomalias de Ce/Ce* e Eu/Eu* para R3-15. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila. | 76 |
| Fig. 4.5: Assinatura vertical de Al, Cr, Fe, Ba e Pb para R1-20. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila..... | 77 |
| Fig. 4.6: Somatório das concentrações de ETRL, ETRP, razão La/YbPAAS e anomalias de Ce/Ce* e Eu/Eu* para R1-20. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila. | 78 |
| Fig. 4.7: Assinatura vertical de Al, Cr, Fe, Ba e Pb para RPN1-13.5. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila..... | 80 |
| Fig. 4.8: Somatório das concentrações de ETRL, ETRP, razão La/YbPAAS e anomalias de Ce/Ce* e Eu/Eu* para RPN1-13.5. Em granulometria simplificada, | |

| | |
|--|-----|
| cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila..... | 81 |
| Fig. 4.9: Assinatura vertical de Al, Cr, Fe, Ba e Pb para RPN2-21. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila..... | 82 |
| Fig. 4.10: Somatório das concentrações de ETRL, ETRP, razão La/YbPAAS e anomalias de Ce/Ce* e Eu/Eu* para RPN2-21. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila. | 84 |
| Fig. 4.11: Variância explicada para cada fator (dimensão) calculado na AFM. | 85 |
| Fig. 4.12: Projeção dos fatores parciais no plano global. | 87 |
| Fig. 4.13: Projeção das amostras (a) e variáveis (b) no plano global..... | 89 |
| Fig. 4.14: <i>Clustering</i> hierárquico em 3D. | 90 |
| Fig. 4.15: <i>Clustering</i> hierárquico em 2D. | 91 |
| Fig. 4.16: Amostras incluídas em cada grupo definido pela análise de clustering e processos sedimentares associados..... | 93 |
| | |
| Fig. 5.1: Difração de raios X para RPS1-13,5 conforme intervalos indicados. | 114 |
| Fig. 5.2: Difração de raios X para R3-15 conforme intervalos indicados..... | 115 |
| Fig. 5.3: Difração de raios X para R1-20 conforme intervalos indicados..... | 116 |
| Fig. 5.4: Difração de raios X para RPN1-13,5 conforme intervalos indicados. | 117 |
| Fig. 5.5: Difração de raios X para RPN2-21 conforme intervalos indicados..... | 118 |
| Fig. 5.6: Concentrações máximas de Fe (entre 9 e 0 cm) por testemunho..... | 119 |
| Fig. 5.7: Concentrações máximas de Cr (entre 9 e 0 cm) por testemunho. | 120 |
| Fig. 5.8: Concentrações máximas de Zn (entre 9 e 0 cm) por testemunho..... | 120 |
| Fig. 5.9: Concentrações máximas de Ni (entre 9 e 0 cm) por testemunho..... | 121 |
| Fig. 5.10: Concentrações máximas de Cu (entre 9 e 0 cm) por testemunho. | 121 |
| Fig. 5.11: Concentrações máximas de Mn (entre 9 e 0 cm) por testemunho. | 122 |
| Fig. 5.12: Gráfico de superfície 3D indicando localização de camadas com maior FE relacionado ao Cr. | 128 |
| Fig. 5.13: Gráfico de superfície 3D indicando localização de camadas com maior FE relacionado ao Fe. | 129 |
| Fig. 5.14: Gráfico de superfície 3D indicando localização de camadas com maior FE relacionado ao Cu..... | 129 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 5.15: Gráfico de superfície 3D indicando localização de camadas com maior FE relacionado ao Mn. | 130 |
| Fig. 5.16: Gráfico de superfície 3D indicando localização de camadas com maior FE relacionado ao Zn. | 131 |

LISTA DE TABELA

| | |
|--|-----|
| Tabela 2.1: Dados dos testemunhos de sondagem | 26 |
| Tabela 2.2: Quadro resumo de separação das alíquotas..... | 27 |
| Tab. 4.1: Valores de PAAS (ppm) utilizados para normalização dos ETR (McLennan, 1989). | 67 |
| Tab. 4.2: Correlação entre fatores parciais e variáveis granulométricas. | 86 |
| Tab. 4.3: Correlação entre fatores parciais e variáveis químicas. | 86 |
| Tab. 4.4: Correlação entre os fatores parciais..... | 86 |
| Tab. 4.5: Correlação entre fatores globais e parciais | 88 |
| Tab. 4.6: Correlação entre fatores globais e todas as variáveis..... | 88 |
| Tab 4.7: Valores médios das variáveis representativas de cada grupo obtido via análise de <i>clustering</i> | 91 |
| Tab. 5.1: Grau de poluição baseado no fator de enriquecimento (Sutherland, 2000). | 109 |
| Tab. 5.2: Concentrações químicas dos elementos investigados em RPS1-13,5. . | 110 |
| Tab. 5.3: Concentrações químicas dos elementos investigados em R3-15. | 110 |
| Tab. 5.4: Concentrações químicas dos elementos investigados em R1-20. | 111 |
| Tab. 5.5: Concentrações químicas dos elementos investigados em RPN1-13,5. . | 111 |
| Tab. 5.6: Concentrações químicas dos elementos investigados em RPN2-21. | 111 |
| Tab. 5.7: Fator de enriquecimento calculado para os elementos investigados em RPS1-13,5..... | 112 |
| Tab. 5.8: Fator de enriquecimento calculado para os elementos investigados em R3-15. | 112 |
| Tab. 5.9: Fator de enriquecimento calculado para os elementos investigados em R1-20. | 112 |
| Tab. 5.10: Fator de enriquecimento calculado para os elementos investigados em RPN1-13,5..... | 113 |
| Tab. 5.11: Fator de enriquecimento calculado para os elementos investigados em RPN2-21..... | 113 |
| Tab. 5.12: Concentrações de Fe, Mn, Cr, Zn, Ni e Cu em mg/Kg em sedimentos de regiões costeiras do mundo. | 124 |

LISTA DE ABREVIações

AF: análise fatorial

AFM: análise fatorial múltipla

AM-AMG: areia média a areia muito grossa

AMF-AF: areia muito fina a areia fina

ASAS: Alta subtropical do Atlântico Sul

BHRD: Bacia hidrográfica do Rio Doce

EFVM: Estrada de ferro Vitória-Minas

ETR: Elementos terras raras

ETRL: Elementos terras raras leves

ETRP: Elementos terras raras pesados

FE: Fator de Enriquecimento

GS: *Grain size*

HCPC: *Hierarchical Clustering on Principal Components*

ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

Igeo: Índice de Geoacumulação

PAAS: *Post-Archean Australian Shale*

QF: Quadrilátero Ferrífero

SACZ: *South Atlantic Convergence Zone*

SASA: *South Atlantic Subtropical Anticyclone*

SD: *Standard deviation*

SF: Sistemas Frontais

SSC: *Suspended sediment concentration*

TEL: *Threshold Effects Level*

TS: *Transient Systems*

ZCAS: Zona de Convergência do Atlântico Sul

Sumário

| | |
|---|------------|
| CAPÍTULO 1: APRESENTAÇÃO DA TESE | 19 |
| 1. INTRODUÇÃO | 19 |
| 2. CARACTERIZAÇÃO DA BACIA DO RIO DOCE | 20 |
| 3. ÁREA DE ESTUDO | 23 |
| 4. OBJETIVOS | 24 |
| 5. ORGANIZAÇÃO DA TESE | 24 |
| CAPÍTULO 2: METODOLOGIA | 25 |
| 1. AMOSTRAGEM..... | 25 |
| 2. SEPARAÇÃO DE ALÍQUOTAS E PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS | 26 |
| CAPÍTULO 3 - SEDIMENTOLOGICAL SIGNATURES OF RIVER-SHELF PROCESSES IN A WAVE-DOMINATED DELTA FRONT | 29 |
| 1. INTRODUCTION | 29 |
| 2. MATERIALS AND METHODS | 32 |
| 2.1 <i>Study area</i> | 32 |
| 2.2 <i>Core sampling and sample processing</i> | 35 |
| 2.3 <i>Statistical parameters and core analysis</i> | 38 |
| 3. RESULTS | 40 |
| 3.1 <i>Core description</i> | 40 |
| 3.2 <i>Grain size x standard deviation</i> | 48 |
| 4. DISCUSSION | 50 |
| 4.1 <i>Recording episodic sedimentary events X riverine plume sedimentation</i> | 50 |
| 4.2 <i>Facies variability in a wave-dominated delta front</i> | 55 |
| 5. CONCLUSION..... | 58 |
| CAPÍTULO 4: ASSINATURA GEOQUÍMICA DE PROCESSOS SEDIMENTARES EM UMA FRENTE DELTAICA DOMINADA POR ONDAS | 60 |
| 1. INTRODUÇÃO | 60 |
| 1.1 <i>Metais</i> | 62 |
| 1.2 <i>Série dos Lantanídeos</i> | 65 |
| 2. METODOLOGIA ESPECÍFICA | 66 |
| 2.1 <i>Assinaturas geoquímicas</i> | 66 |
| 2.2 <i>Análise fatorial múltipla (AFM)</i> | 68 |
| 3. RESULTADOS | 70 |
| 3.1 <i>Assinaturas geoquímicas</i> | 71 |
| 3.2 <i>Análise fatorial múltipla (AFM)</i> | 84 |
| 4. DISCUSSÃO | 93 |
| 5. CONCLUSÃO..... | 100 |
| CAPÍTULO 5: ESTUDO GEOQUÍMICO E MINERALÓGICO DE DEPÓSITOS DELTAICOS FORMADOS SOB INFLUÊNCIA DO LANÇAMENTO DOS REJEITOS DA BARRAGEM DE FUNDÃO | 102 |
| 1. INTRODUÇÃO | 102 |
| 1.1 <i>Potencial toxicológico dos elementos investigados</i> | 105 |
| 2. METODOLOGIA ESPECÍFICA | 108 |
| 2.1 <i>Análises geoquímicas</i> | 108 |
| 2.2 <i>Análises mineralógicas</i> | 109 |
| 3. RESULTADOS | 109 |
| 3.1 <i>Concentrações químicas</i> | 110 |
| 3.2 <i>Fator de enriquecimento (FE)</i> | 112 |
| 3.3 <i>Difração de raios X</i> | 113 |
| 4. DISCUSSÃO | 118 |

| | |
|--|------------|
| 5. CONCLUSÃO..... | 134 |
| CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO FINAL..... | 136 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 139 |
| ANEXO I: GRÁFICOS DE ASSINATURA GEOQUÍMICA (METAIS)..... | 154 |
| ANEXO II: FOTOGRAFIAS DOS TESTEMUNHOS..... | 169 |
| ANEXO III: CONCENTRAÇÕES QUÍMICAS DOS ELEMENTOS CR, MN, FE, NI, CU E ZN..... | 174 |

CAPÍTULO 1: APRESENTAÇÃO DA TESE

1. INTRODUÇÃO

Rios correspondem às principais rotas de sedimentos para os oceanos. A quantidade e composição dos materiais mobilizados são fortemente influenciadas pelas variações climáticas e natureza das rochas e solos aflorantes (Chester, 2000). Além disso, a interferência antrópica também tem contribuído para mudanças nos padrões sedimentológicos de rios/oceanos através de processos de urbanização que envolvem principalmente o lançamento de esgoto doméstico, o desenvolvimento da indústria, da agropecuária, barramentos e desvios de cursos d'água e a abertura de complexos minerários. Fluxos provenientes de resíduos urbanos, de atividades industriais e agrícolas são transportados até o ambiente marinho provocando o aumento da quantidade de matéria orgânica (carbono) e nutrientes (nitrogênio e fósforo) neste ambiente (Bouwman et al., 2013). Estes componentes podem alterar as características geoquímicas dos depósitos sedimentares já que tendem a se acumular nos sedimentos sobretudo junto aqueles mais argilosos por mecanismos de adsorção (Pettijohn, 1975). De forma similar, os sedimentos marinhos também podem ser enriquecidos em metais pesados por influência do exercício de atividades minerárias no continente (Zourarah et al., 2007; Cagnin et al., 2017).

Ultimamente tem sido muito comum a utilização de *proxies* em estudos de identificação de processos naturais e antrópicos a partir do registro sedimentológico. Análises granulométricas (Gyllencreutz et al., 2010; Yi et al., 2012; Hu et al., 2014; Zhao et al., 2016) e mineralógicas (Hamann et al., 2008; Liu et al., 2010; Huang et al., 2011; Zhao et al., 2016) têm sido utilizadas como indicadores de diversos tipos de variabilidades climáticas, tais como mudanças no padrão de ventos, variação relativa do nível do mar, períodos de inundação, registro de tempestades, contribuição fluvial/eólica, regime de monções, etc. *Proxies* geoquímicos também podem auxiliar neste tipo de estudo além de indicar possíveis áreas fontes e contaminações químicas. Proporções de elementos como Al, Fe, Ti e terras raras podem indicar maior lixiviação de áreas fontes, sobretudo em períodos chuvosos quando a ação intempérica é mais significativa (Morelli et

al., 2012). Teores de Pb, Zn, Cd, Cr, Cu e Ni podem indicar práticas de mineração/fundição (Callender, 2003) enquanto Co, Cu, Fe, Mn e Zn podem estar relacionados a contaminação via fertilizantes (Vidovic et al., 2016).

A região de estudo, a frente deltaica da foz do Rio Doce, é uma área de grande acúmulo de materiais oriundos do rio, principalmente próximo à desembocadura, e de dispersão devido ao intenso regime de ondas que distribui parte do suprimento fluvial ao longo da costa (Albino e Suguio, 2010; Quaresma et al., 2015; Oliveira et al., 2021). Neste sistema, a acumulação de material representa um rico registro de processos naturais e antrópicos. Portanto, evidências de variabilidades climáticas sazonais, do uso/ocupação da bacia hidrográfica, bem como da dinâmica marinha, podem estar no registro geológico dos depósitos da plataforma interna adjacente à foz do Rio Doce. Considerando a bacia drenada pelo Rio Doce, é ainda possível que haja registros de interferências causados pela chegada dos rejeitos provenientes da barragem de Fundão, que alcançaram o mar no dia 22 de novembro de 2015, dado o volume acentuado (34 milhões de m³) desses materiais despejados no rio (ANA, 2016). Neste sentido, insere-se a temática deste trabalho que pretende investigar o registro de processos sedimentares holocênicos (formado principalmente a partir dos últimos séculos) na plataforma interna adjacente à foz do Rio Doce, do ponto de vista sedimentológico, utilizando-se como base *proxies* granulométricos e geoquímicos.

2. CARACTERIZAÇÃO DA BACIA DO RIO DOCE

A bacia do Rio Doce é um sistema hidrográfico de grande importância por ser responsável pela maior descarga de sedimentos da costa leste brasileira (Souza & Knoppers, 2003). O Rio Doce forma-se a partir da confluência dos rios Piranga e do Carmo em Minas Gerais e flui por 888 Km desde a nascente do Rio Xopotó (pertencente a sub-bacia do Rio Piranga) até a desembocadura no município de Linhares, no estado do Espírito Santo. Sua bacia hidrográfica abrange 225 municípios (200 mineiros e 25 capixabas), perfazendo uma área de drenagem com cerca de 84 mil Km². A população residente está em torno de 3,6 milhões de habitantes, a qual tende a se concentrar junto ao talvegue dos cursos d'água. Dentre as principais atividades econômicas destacam-se a geração de energia

elétrica, a pecuária, a agricultura, a silvicultura (indústrias de celulose) e a mineração (ANA, 2016).

A bacia do Rio Doce apresenta clima tropical úmido (Nimer, 1989) com regime pluviométrico caracterizado por dois períodos distintos, um chuvoso, de outubro a março, e outro seco, de abril a setembro. Na estação chuvosa a precipitação total varia entre 800 a 1300 mm e no período seco entre 150 a 250 mm. A precipitação média anual alcança 1600 mm no alto curso, 1200 a 1000 mm no médio curso e 1300 mm no baixo curso (PIRH, 2010). Essa variabilidade deve-se às diferentes características geomorfológicas existentes na bacia e aos principais sistemas meteorológicos atuantes como a Alta Subtropical do Atlântico Sul (ASAS), a Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS) e sistemas frontais (SF) (Cavalcanti et al., 2009).

Do ponto de vista geológico, a bacia do Rio Doce está inserida em quase sua totalidade no sistema orogênico brasileiro denominado Orógeno Araçuaí (pertencente ao sistema orogênico Mantiqueira) e, no extremo leste, sobre a bacia sedimentar fanerozóica de margem continental do Espírito Santo. De acordo com Alkmim et al. (2007), este orógeno pode ser dividido em dois setores, um que margeia o Cráton São Francisco, a oeste, e outro que engloba o núcleo cristalino, a leste. No primeiro, predominam-se rochas metassedimentares de baixo a médio grau metamórfico, e no segundo rochas metamórficas de alto grau e suítes graníticas (Alkmim, 2018).

No alto curso da bacia concentram-se as unidades litológicas mais antigas do Orógeno Araçuaí que incluem rochas do embasamento (mais velhas que 1,8 bilhões de anos) e do Supergrupo Espinhaço, de idade paleo a mesoproterozóica (Alkmim, 2018). No médio curso, concentram-se as unidades mais jovens do orógeno correspondentes às suítes graníticas associadas aos estágios pré e sin colisional (do Neoproterozóico) e pós colisional (do Paleozóico), bem como rochas vulcano-sedimentares (Grupo Rio Doce) e metassedimentares (Complexo Nova Venécia), ambas do Neoproterozóico. No baixo curso afloram rochas do Grupo Barreiras e coberturas terciárias e quaternárias (PIRH, 2010).

Por apresentar rochas mais antigas e, portanto, mais intemperizadas, no alto curso concentram os principais focos de produção de sedimentos na bacia que se destinam aos leitos fluviais (ANA, 2016).

Os principais recursos minerais explorados na bacia são o Fe, a bauxita, gemas, rochas ornamentais, metais como Cu, Ni e cromita e caulim, no alto curso, e rochas ornamentais no baixo curso (PIRH, 2008). No âmbito nacional, a extração de minério de ferro representa 31,4% das concessões de lavra e a de rochas ornamentais 25,1%, destacando-se a exploração de granitos e gnaisses (ANA, 2016).

A geomorfologia da bacia do Rio Doce é um reflexo das características geológicas da região, portanto, no domínio orogênico estão as principais serras que bordejam a bacia como a Serra do Espinhaço, a oeste, parte do Quadrilátero Ferrífero a sudoeste e a Serra da Mantiqueira, ao sul. No alto e médio curso ocorrem planaltos e serras/maciços, respectivamente, bem como depressões associadas ao vale do rio. No baixo curso ocorrem planícies e tabuleiros costeiros (Coelho, 2006a).

Os principais tipos de solo da bacia do Rio Doce são os latossolos vermelho-amarélos e argissolos vermelhos que juntos somam um percentual de área de 77,2%. Ambos ocorrem no alto e médio curso e são resultantes da degradação de gnaisses, charnoquitos e xistos. O primeiro é mais profundo e ocorre principalmente nos planaltos dissecados, o segundo apresenta profundidade variável e se desenvolve onde o relevo é montanhoso. No baixo curso, os principais solos são os argissolos amarelos derivados de sedimentos do Grupo Barreiras que ocorrem nos tabuleiros costeiros (PIRH, 2010).

A bacia do Rio Doce está quase totalmente inserida no bioma da Mata Atlântica (98%) e em menor parte no bioma do Cerrado (2%), no extremo oeste. Entretanto, de acordo com o mapeamento de uso e cobertura do solo concluído em 2013, estima-se que a vegetação nativa recubra apenas cerca de 27% do território estando o restante destinado às práticas de pastagens (59%), agricultura (5%) e reflorestamento (4%) (ANA, 2016).

Como consequência do processo de industrialização da bacia, iniciado no final da década de 30, a retirada da cobertura vegetal foi intensificada para a instalação das indústrias e criação de infraestrutura necessária. Desta forma, a abertura de

estradas/ferrovias, a implementação de silviculturas (plantio de eucalipto) para alimentação do polo industrial, a ocupação urbana e o uso da terra para atividades agropastoris foram as principais intervenções exercidas no ambiente superficial. Essas alterações que vêm sendo realizadas tornam os solos mais susceptíveis à erosão gerando assim volumes acentuados de sedimentos que são direcionados à rede hidrográfica. Vale ressaltar que 58% da área da bacia se encontra na categoria de susceptibilidade forte e 30% de susceptibilidade média (ANA, 2016).

3. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está inserida no compartimento da frente deltaica do Rio Doce compreendendo desde a foz até cotas batimétricas de 20 m. Ao longo da costa, estende-se cerca de 25 Km em direção ao norte e 10 Km em direção ao sul a partir da desembocadura.

O delta submerso como um todo, se estende por cerca de 80 Km ao longo da costa e por 15 Km no sentido transversal, alcançando cotas batimétricas em torno de 30 m. A declividade diagnosticada para todo o delta submerso foi de $0,145^\circ$ e a espessura máxima, detectada nas proximidades da foz (até -20 m), foi de 10 m (Silva, 2017).

Estudos envolvendo o mapeamento de superfície da área de estudo, realizados por Quaresma et al. (2015) e Vieira et al. (2019), mostraram que parte considerável deste local é coberta por depósitos de lama terrígena. Quaresma et al. (2015) observaram um conteúdo de lama maior que 75% ao sul da desembocadura e entre 50 e 75% em frente a desembocadura e ao norte. Estas particularidades foram justificadas pelo regime que se estabelece em cada setor. Ao sul dominam processos deposicionais devido à forte influência fluvial, já a porção centro-norte funciona como uma área de *bypassing* que transporta sedimentos em direção ao norte, sobretudo quando ventos sopram de SSE. Aspectos meteoceanográficos da área de estudo são detalhados no Capítulo 3.

4. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é investigar o registro da variabilidade espaço-temporal de processos sedimentares holocênicos, e de suas principais forçantes na região da frente deltaica do Rio Doce. As metas a serem alcançadas são:

- 1) Determinar o registro de padrões indicadores de eventos episódicos associados ao regime fluvial, às interferências oceanográficas e às possíveis influências antrópicas;
- 2) Determinar a variabilidade temporal das assinaturas geoquímicas nos testemunhos coletados e interpretá-las à luz dos processos sedimentares e suas fontes;
- 3) Avaliar o grau de poluição associado à deposição dos rejeitos de minério de Fe, aportados na plataforma continental em novembro/2015, sobre os sedimentos da frente deltaica do Rio Doce.

5. ORGANIZAÇÃO DA TESE

Capítulo 1 - Introdução da temática do trabalho, proposição de objetivos e contextualização da área de estudo.

Capítulo 2 - Descrição detalhada da aquisição dos dados e do processamento das amostras.

Capítulo 3 – Resultados I: Sedimentological signatures of river-shelf processes in a wave-dominated delta front (artigo publicado na revista *Journal of South American Earth Sciences*; <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.103761>).

Capítulo 4 – Resultados II: Assinatura geoquímica de processos sedimentares em uma frente deltaica dominada por ondas.

Capítulo 5 – Resultados III: Estudo geoquímico e mineralógico de depósitos deltaicos formados sob influência do lançamento dos rejeitos da barragem de Fundão (Mariana-MG).

Capítulo 6 – Conclusão: Análise integrada dos resultados obtidos.

CAPÍTULO 2: METODOLOGIA

A metodologia pode ser dividida em duas etapas sendo a primeira relativa à etapa de amostragem e a segunda referente à separação das alíquotas e processamento das amostras.

1. AMOSTRAGEM

Cinco testemunhos de sondagem foram coletados na frente deltaica do Rio Doce (Fig. 1) em novembro de 2016, via testemunhador por gravidade (*gravity corer*), usando tubos de PVC de 50 mm de diâmetro, tendo cerca de 50 a 80 cm de recuperação. Os testemunhos foram coletados pelo projeto de Estudo de Impacto Ambiental na Foz do Rio Doce (FAPES/CAPES/ANA/CNPq) sendo a localização dos mesmos baseada em dados pré-existentes, que indicaram o depocentro lamoso (Quaresma et al., 2015) e o monitoramento pós-desastre (nestes pontos existem evidência de deposição de rejeitos de minério de ferro). A definição dos pontos também foi estratégica visando entender os depósitos ao norte e ao sul da desembocadura, anteriormente identificados como distintos por Franco (2013) e Silva (2017). A tabela 2.1 mostra a cota batimétrica, a recuperação e coordenadas de cada testemunho.

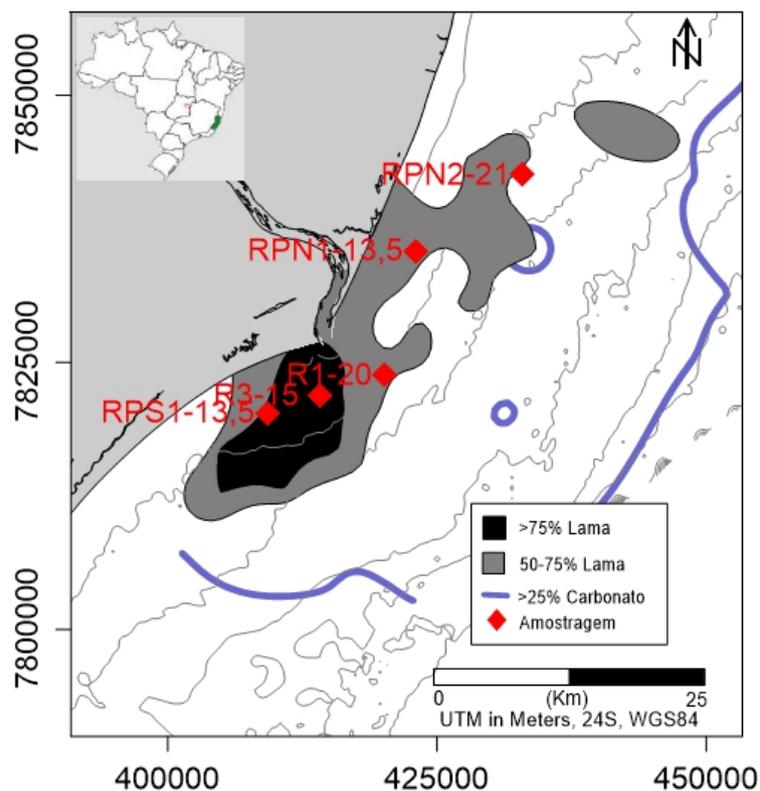


Fig. 2.1: Localização dos pontos de amostragem.

Tabela 2.1: Dados dos testemunhos de sondagem

| Testemunhos | Cota batimétrica (m) | Recuperação (cm) | Coordenadas UTM | |
|-------------|----------------------|------------------|-----------------|---------|
| | | | E | N |
| RPS1-13,5 | 13,5 | 58 | 409210 | 7820272 |
| R3-15 | 15,0 | 70 | 414105 | 7821875 |
| R1-20 | 20,0 | 52 | 420090 | 7823783 |
| RPN1-13,5 | 13,5 | 66 | 422979 | 7835435 |
| RPN2-21 | 21,0 | 82 | 432893 | 7842543 |

Imediatamente após a coleta dos testemunhos, estes foram abertos, fotografados e fatiados a cada 1 cm, do topo até 20 cm, e a cada 2 cm a partir desta profundidade até a base. Após este procedimento, as amostras foram congeladas a - 20°C.

2. SEPARAÇÃO DE ALÍQUOTAS E PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

Primeiramente as amostras foram liofilizadas por cerca de 48 horas e posteriormente subdivididas de forma que algumas alíquotas foram destinadas às

análises granulométricas e outras às análises químicas (Tabela 2.2). Para a análise granulométrica, coletou-se uma alíquota de cada intervalo definido pelo fatiamento do testemunho. Para a análise química, separou-se uma alíquota referente às camadas 0-1 cm, 2-3 cm, 4-5 cm, 6-7 cm e 8-9 cm. Amostras a cada 2 cm foram homogeneizadas, entre 10 e 18 cm, e amostras a cada 4 cm foram homogeneizadas entre 20 cm e a base do testemunho, sendo estas também reservadas para o estudo geoquímico. Cada amostra pesou 1 grama.

Tabela 2.2: Quadro resumo de separação das alíquotas

| Testemunhos coletados | Nº de amostras para análise química | Nº de amostras para análise granulométrica |
|-----------------------|-------------------------------------|--|
| RPS1-13,5 | 18 | 39 |
| R3-15 | 21 | 45 |
| R1-20 | 17 | 52 |
| RPN1-13,5 | 20 | 43 |
| RPN2-21 | 24 | 51 |
| Total | 100 | 230 |

As alíquotas destinadas à análise granulométrica foram submetidas à queima de matéria orgânica anteriormente à separação das frações. Para a queima da matéria orgânica, adicionou-se aproximadamente 100 ml de água e cerca de 10 ml de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) a cada amostra, a qual foi mantida em chapa aquecedora a 60°C por 2 horas. Iniciou-se a retirada do reagente após 24 horas da sua inserção. Este processo envolveu três etapas de adição de água e decantação de material. Após a retirada da água e secagem das amostras, em estufa à 40°C, iniciou-se o peneiramento das mesmas.

Os grãos cascalhosos e arenosos foram analisados através do peneiramento via úmida, com utilização de um jogo de peneiras em aço inox de 3" de diâmetro (7,62 cm) e 2" de altura (5 cm). Optou-se por separar estas frações a cada 1 Φ devido ao pequeno volume das amostras. As frações inferiores a 0,063 mm foram analisadas através do equipamento *Malvern* da marca *Altmann*, modelo *Mastersizer 2000*. A separação granulométrica foi realizada no Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Oceanografia (DOC) da UFES.

Após a separação granulométrica, as frações de algumas amostras (intervalos 20-18 cm, 10-9 cm, 4-3 cm e 2-1 cm de cada testemunho) foram novamente reunidas para estudo mineralógico via difração de raios X. Nesta análise, as medidas foram realizadas em um difratômetro *Rigaku*/modelo Ultima IV, equipado com um tubo de Mo ($\lambda=7.108060$ nm) e configurado em geometria Bragg-Bretano ($\theta/2\theta$). O intervalo angular da medida foi de 4.00° a 40.00° , com passo de 0.02. As medidas foram realizadas no Laboratório de Alta Pressão e Supercondutividade (PRESLAB) da UFES.

O processamento das amostras para a análise química foi realizado no Laboratório de Geoquímica Ambiental do Departamento de Oceanografia (LABGAM) da UFES. As amostras foram submetidas a digestão total que se iniciou com a maceração e pesagem de cerca de 0,2500 g de cada amostra em tubos apropriados onde foram adicionados 9 ml de ácido nítrico (concentração 65%) e 4 ml de ácido fluorídrico (concentração 40%). Posteriormente foram mantidas em capela por cerca de 2 horas e submetidas ao método de extração EPA 3052 no micro-ondas por cerca de 15 minutos. Em seguida foram adicionados 25 ml de ácido bórico às amostras (concentração 4%), para neutralização do ácido fluorídrico, sendo as mesmas novamente inseridas no micro-ondas por mais 15 minutos. Finalmente realizou-se a filtragem e o armazenamento em tubos do tipo falcon de 50 ml. Utilizou-se o material de referência 2702 para a leitura dos metais e o 667 para a leitura dos elementos terras raras (ETR), ambos indicados para sedimentos marinhos.

Após as extrações foram realizadas as diluições para a leitura de metais totais e terras raras através do uso das soluções do Padrão Interno *Agilent* 1000 $\mu\text{g/L}$ (ppb) (Bi, Ge, In, Sc, Tb, Y e Li) diluído em HNO_3 (2%) e de HNO_3 (2%). A leitura dos metais (Mg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Pb) e dos ETR (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) foi realizada através de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma mass spectrometry - ICP-MS*), marca *Agilent Technologies*/modelo 7500.

CAPÍTULO 3 - SEDIMENTOLOGICAL SIGNATURES OF RIVER-SHELF PROCESSES IN A WAVE-DOMINATED DELTA FRONT

Artigo disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.103761>

Abstract

A wave-dominated delta depositional model is characterized by the combined action of riverine-induced processes and sediment reworking by waves and currents. The combination of these natural-driven processes will lead to the formation of a delta-associated sedimentary record that can potentially register changes in prevailing oceanographic and hydrological conditions, including episodic or extreme events, and also anthropogenic-induced changes to the watershed and sediment load. The main objective of this study is to recognize the sedimentological signatures associated with distinct riverine-inner shelf processes in a wave-dominated delta setting. The study is based on high resolution grain size investigation, applying a grain size x standard deviation analysis. The results allowed to differentiate a typical riverine sediment deposit from the sedimentological signature of episodic or more responsive events related to higher flooding and storm-induced wave/current processes. The delta-associated inner shelf deposits vary according to their distance and orientation from the river mouth and water depth (south-north). This indicates that inner shelf sedimentary records show the spatial influence of riverine plume dispersion/deposition, and marine processes (waves resuspension, coastal currents and tides). These results can be considered for analogue model studies, but also to a first assessment related to medium to long term sedimentation pattern and riverine particulate contaminant dispersion and deposition.

Key words: wave-dominated delta, Doce River, Holocene deposits, sedimentary processes, inner shelf sedimentation, sedimentary signature

1. INTRODUCTION

Delta systems have been traditionally classified according to the degree of influence of rivers, waves and tides (Galloway, 1975; Coleman & Wright, 1975; Bhattacharya & Walker, 1992; Bhattacharya, 2006). Wave-influenced deltas are known by consisting series of beach ridges forming the delta plain. These features are formed

when fluvial sands are reworked by refracted waves causing shoreline progradation (Reading & Collinson, 1996). Even if an environment is dominated by wave action, sediment distribution on the inner shelf will depend on a set of hydrodynamic forces that can favour the dispersion or deposition of the particles (Ogston & Sternberg, 1999).

In this sense, the variability of riverine plume dynamics (dispersion and sediment deposition on the inner shelf) depends on the interplay of suspended sediment concentrations (SSC) and plume density, shelf/basin morphology, river flow energy and also the variability of oceanographic (waves and tides) and meteorological conditions (winds) (Boldrin et al., 2005; Fan et al., 2004; Walsh & Nittrouer, 1999; Walsh & Nittrouer, 2009). High discharge events coupled with fair weather conditions enhance the potential for mud deposition on the inner shelf (Hill et al., 2007). Terrigenous mud can sink quickly through particle repackaging processes since high suspended sediment concentration can promote the formation of aggregates and the deposition near the river mouth (Geyer et al., 2004). Fine sediments also can remain longer in the water column (when the concentration is lower) and be deposited in the prodelta region or transported offshore (Summerhayes et al., 1978; Díaz & Ercilla, 1993; Bellotti et al., 1994; Chen et al., 2000; Murillo et al., 2009).

Under more energetic conditions, coarser sediments are driven both along-and cross-shore. Wind-induced storm waves can mobilize deeper areas leading to sediment resuspension that can be swept by currents (Snedden & Nummedal, 1991; Sirigan & Anderson, 1994; Einsele et al., 1996; Budillon et al., 2006; Sommerfield et al., 2007 and Zăinescu et al., 2019). All these processes act at the river mouth controlling the patterns of sediment distribution and deposition.

Based on that, distinct types of plumes, mud depocenter formation and marine/river-sediment dispersal system models have been defined by several authors (Bates, 1953; Milliman & Farnsworth, 2011; Nittrouer et al., 2007; Walsh & Nittrouer, 2009; and Hanebuth et al., 2015). Hanebuth et al. (2015) consider that under a high sediment supply, mud deposits can form different types of depocenters, including prodeltas, subaqueous deltas, mud patches and blankets, while local hydrodynamic conditions can form mud belts and/or shallow-water contourites drifts and local morphology can control the formation of mud entrapments and mud wedges. Walsh

& Nittrouer (2009) proposed five different types of fine sediment dispersion systems based on sediment load, significant wave height, tidal range and shelf geometry.

The combination of these natural-driven processes will lead to the formation of a delta-associated depositional record that can potentially register changes in prevailing oceanographic and hydrological conditions, including episodic or extreme events. Nevertheless, anthropogenic processes have been threatening deltas worldwide in the past decades. Delta anthropogenic influences in watershed areas include landscape changes, soil exposure and erosion, dam construction, channel rectification and diversion and others (Syvitski & Kettner, 2011). All these man-induced changes may alter sediment flux, changing river competence in grain size transportation and potentially decrease sediment input to the coast and alter sediment balance (Walling, 2006; Wei et al., 2016; Willis & Griggs, 2003; Yang et al., 2005).

Continental shelves are favourable places for the investigation of seasonal climatic variability and anthropogenic influence since they are the main fates of terrigenous sediments. The characteristics of these sediments (textural, mineralogical and chemical) may reflect the processes that triggered their input to the shelf, being associated with natural or anthropic factors.

Here, we investigate the modern inner shelf deposits associated with one of the main 4 wave-dominated deltas of the southeast-east Brazilian coast, the Doce River delta. The Doce River is one of the major sediment sources to the southeast-east Brazilian continental shelf forming an extensive inner shelf mud deposit (Quaresma et al., 2015; Bastos et al., 2015). Located in the southeast of Brazil, the climate on the Doce River watershed and adjacent shelf is mainly controlled by three meteorological processes which are: South Atlantic Subtropical Anticyclone (SASA), South Atlantic Convergence Zone (SACZ) and Transient Systems (TS) (Cavalcanti et al., 2009). These processes and their variabilities are responsible for precipitation levels in the watershed, prevailing winds, storm fronts (Vasconcelos & Cavalcanti, 2010; Oliveira & Quaresma, 2017) and control seabed sediment mobility (Oliveira et al., 2021). Moreover, the Doce River watershed drains a major Brazilian mining state, Minas Gerais (MG). The Iron Quadrangle (MG) is one of the most important iron-ore provinces worldwide, also associated with gold and other metals/minerals exploration. Secular gold mining in the province triggered erosive processes which

were intensified by the exploitation of iron ore started in 1913 (Roeser & Roeser, 2010). So, mining activities together with other terrain/soil usages, have considerably changed the original landscape and vegetation.

This study investigates the modern sedimentary record of distinct riverine-inner shelf processes in a wave-dominated delta setting. The main objective is to differentiate a typical riverine sediment deposit from the sedimentological signature of episodic or more responsive events related to higher fluvial discharge, wave/current action and from the potential anthropogenic influence on the sedimentary record. Moreover, we also investigate and discuss, through the inner shelf delta deposit, spatial changes in sedimentary processes associated with the river mouth.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Study area

The study area is located along the southeast-east Brazilian coast, at the inner continental shelf adjacent to the Doce River delta, located in Espírito Santo State (ES), Brazil. Dominguez (2006) defined the southeast-east Brazilian coast as characterized by sediment-fed deltas intermingled with a starved coastline. The Doce River delta is a typical wave-dominated delta, marked by an extensive beach-ridge plain developed during the last 5,000 years (Rossetti et al., 2015). It is one of the main four wave-dominated deltas along the southeast-east Brazilian coast (Dominguez, 2006), representing a main sediment input to the coastal zone.

According to Lima et al. (2005), suspended sediment discharge can reach around $148 \text{ t Km}^{-2} \text{ year}^{-1}$, but interannual variability in rain volume can significantly influence annual suspended sediment discharge in the Doce River (Oliveira & Quaresma, 2017). According to Oliveira & Quaresma (2017), about 94% of the suspended load associated with the Doce River corresponds to the wet season.

The Doce River watershed drains an area of approximately 84000 Km^2 (ANA, 2016), which is mostly over Araçuaí Orogen geologic domain (high and medium stream) and over phanerozoic sedimentary basin of the southeastern continental margin (Pedrosa-Soares et al., 2007). The Doce river runs through 888 Km from its source (Xopotó River), eastern portion of MG, to its mouth at Linhares in ES (ANA, 2016) (Figs. 3.1a and 3.1b). In the drainage area, a humid climate prevails (Nimer,

1989), favouring the weathering of the outcropping units and the production of sediments.

Sediment distribution at the river mouth is characterized by terrigenous sands in the shoreface (up to 10 m deep), transitioning to a mud/sandy-mud dominated inner shelf, forming a clinoform from 10 to 25 m deep (Quaresma et al., 2015, Bastos et al., 2015). Seaward, a palimpsestic sand facies marked by shore-oblique linear sand bars occur from 25 to 30 m deep (Figs. 3.1c and 3.2). In compositional terms, shelf sediments show an increase in CaCO₃ content towards offshore. The clinoform deposit presents a mean CaCO₃ content of <18%, while in the mid-outer shelf (depth > 30m), carbonate content shows a gradual increase from 30 to 90% (Vieira et al., 2019).

Sediment dynamics in the submerged portion of the Doce River delta was characterized by Quaresma et al. (2015). Based on grain size, composition and bulk density data of surficial samples, the authors identified that up to about 25 m water depth, terrigenous mud dominate to the south of the mouth while sandy muds dominate in the central-north portion. The mud-dominated sector is interpreted as a depocenter, while de sandy-mud dominated sectors are considered to be a by-pass zone of resuspended sediment during high energy events. Other studies (Franco, 2013; Silva, 2017 and Cagnin et al., 2017) also highlighted that there are differences between the submerged deposits situated to the south and to north of the Doce River Delta being the first more related to river mud deposition.

Descriptions of the wave climate seasonal variability for the study area, based on a time series (Jan/1997-Dec/2007) were presented by Pianca et al. (2010). In the summer, the dominant wave direction was from E (41,3%), with heights between 1-2 m (35.5%) and periods of 6-8 s (32.8%). In the fall, southern waves were dominant (47.3%) with heights between 1-2 m (21.8%) and 2-3 m (20.4%) with periods ranging between 10-12 s (21.1%). In the winter, the dominant wave direction was from E (40.5%) with heights from 1-2 m (21.6%) and 2-3 (16.6%) and periods between 6-8 s (21.5%) and 8-10 s (17.4%). In the spring, waves from E were predominant (34.1%) with heights ranging from 1-2 m (29.2%) and periods of 6-8 s (26.4%).

Albino (1999) determined the limit of wave action depth for transporting sandy sediments on the north-central coast of ES. Considering the most frequent wave

height ($H=1.5$ m), the mobilization of very coarse and coarse sands on the continental shelf is more effective at depths shallower than 14 and 19 m, respectively. Finer sediments can be mobilized as deep as 31 m. Considering wave heights of 2m, very coarse, coarse and medium sands can be mobilized at depths lower than 19, 25 e 38 m, respectively.

A study carried out by RRDM (2019a) presented values of current intensity and direction measured off the Doce river mouth (~20m deep) between November/2018 and September/2019. Mean current speed, during spring-summer reached 0.15 m/s at the surface and 0.13 at the bottom. Mean directions were S-SE at the surface and S at the bottom. During fall-winter, mean current speed reached 0.21 m/s at the surface and 0.18 m/s at the bottom, with mean directions being SE at the surface and S-SE at the bottom.

Wind speed and direction data for the period between Jan/01/1979 and Sep/20/2014 at the Doce River mouth show a mean wind direction from NE and wind speed of around 4 to 5 m/s (Oliveira & Quaresma, 2018).

Meteorological and oceanographic conditions in the study area are mostly influenced by the South Atlantic Subtropical Anticyclone (SASA) and by the passage of Transient Systems (TS) (Pianca et al. 2010; Nogueira et al. 2015, Oliveira & Quaresma, 2018). SASA reflects NE-E winds and waves, being associated with fair weather conditions. TS, on the contrary, are associated with storm events, with wind and waves coming from the S-SE (Pianca et al. 2010; Nogueira et al. 2015; Oliveira & Quaresma, 2018). South Atlantic Convergence Zone (SACZ) variations, in combination with the two other systems, control the rainfall temporal variability in the Doce River watershed, i.e., it directly influences temporal changes in river discharge, and may trigger the main river flooding events (Oliveira and Quaresma, 2018). Under conditions established by SASA, the winds vary between 2 to 6 m/s, while under TS action, the winds vary between 4 to 6 m/s (Oliveira & Quaresma, 2018).

SASA conditions prevails for most part of the year (Cavalcanti et al., 2009), favouring less energetic conditions and consequently major sediment deposition on the inner shelf (Oliveira et al., 2021). During this condition, river sediment plume is directed southward following NE winds and forming a major eddy over the mud depocenter area. Transient systems produce S-SE winds and waves, and are

associated with storm waves (Cavalcanti et al., 2009; Oliveira & Quaresma, 2018; Oliveira et al., 2021), leading to more energetic conditions, but being a less frequent intra annual condition. During the passage of TS, river plume is directed northward, staying close to the coast. Oliveira et al. (2021), studying the sediment mobility under the predominant weather systems in the central-north region of the Espírito Santo Continental Shelf, reported that the passage of TS is responsible for higher potential seabed mobility (Oliveira et al., 2021), including sediment resuspension and transport northward (Quaresma et al., 2015).

Moreover, TS are more frequent during winter months, which are also associated with drier conditions in the Doce River watershed. During summer months, i.e., the rainy season, SASA conditions predominates and TS are less frequent. Thus, the positioning of the delta lobe and the main mud depocenter area is highly influenced by the predominance of NE winds associated with SASA, directing the river plume southward during periods of highest river sediment input (Quaresma et al., 2015; Oliveira et al., 2021). Tidal range in the region varies from 1.2 m to 2.1 m

In November 2015, the Fundão iron-ore tailing dam (Fig. 3.1b) collapsed in Mariana (Iron Quadrangle, MG), releasing approximately 40 million m³ of tailings into the Doce River watershed. The slurry travelled for more than 600 km and reached the Doce River mouth 14 days later, forming a mud high concentration flow in the inner shelf, increasing mud content and sedimentation rates (Quaresma et al., 2020).

2.2 Core sampling and sample processing

Five cores were collected in November 2016 (one year after the iron mining tailings input to the ocean) along the inner shelf adjacent to the Doce River mouth (Figs. 3.1c and 3.2). Core locations were defined based on the work of Quaresma et al. (2015) in order to sample modern sedimentary deposits in sectors that are driven or controlled by different sedimentary processes associated with riverine sediment input and shelf dynamics. Two cores were collected to the south of the river mouth, in the main depocenter area (Quaresma et al., 2015), one core was collected in front of the river mouth, in the foreset area (Bastos et al., 2015), and two cores were collected to the north of the river mouth.

A 1 m long gravity corer (50 mm diameter liner) was used. Core recovery varied from 0.50 to 0.80 m. The cores were opened, photographed and sliced at 1 cm

interval in the first 20cm, and at 2 cm interval down to the core base. A total of 230 samples were sub-sampled. Samples were lyophilized to remove salt, organic matter was removed using heated hydrogen peroxide. Grain size was determined using two methods measuring the particle size: Sand/gravel fractions were separated from mud fraction using wet mechanical sieving, while mud fraction was analysed in a laser granulometer (Malvern Masterzise 2000). In both methods, intervals of 1 phi were adopted.

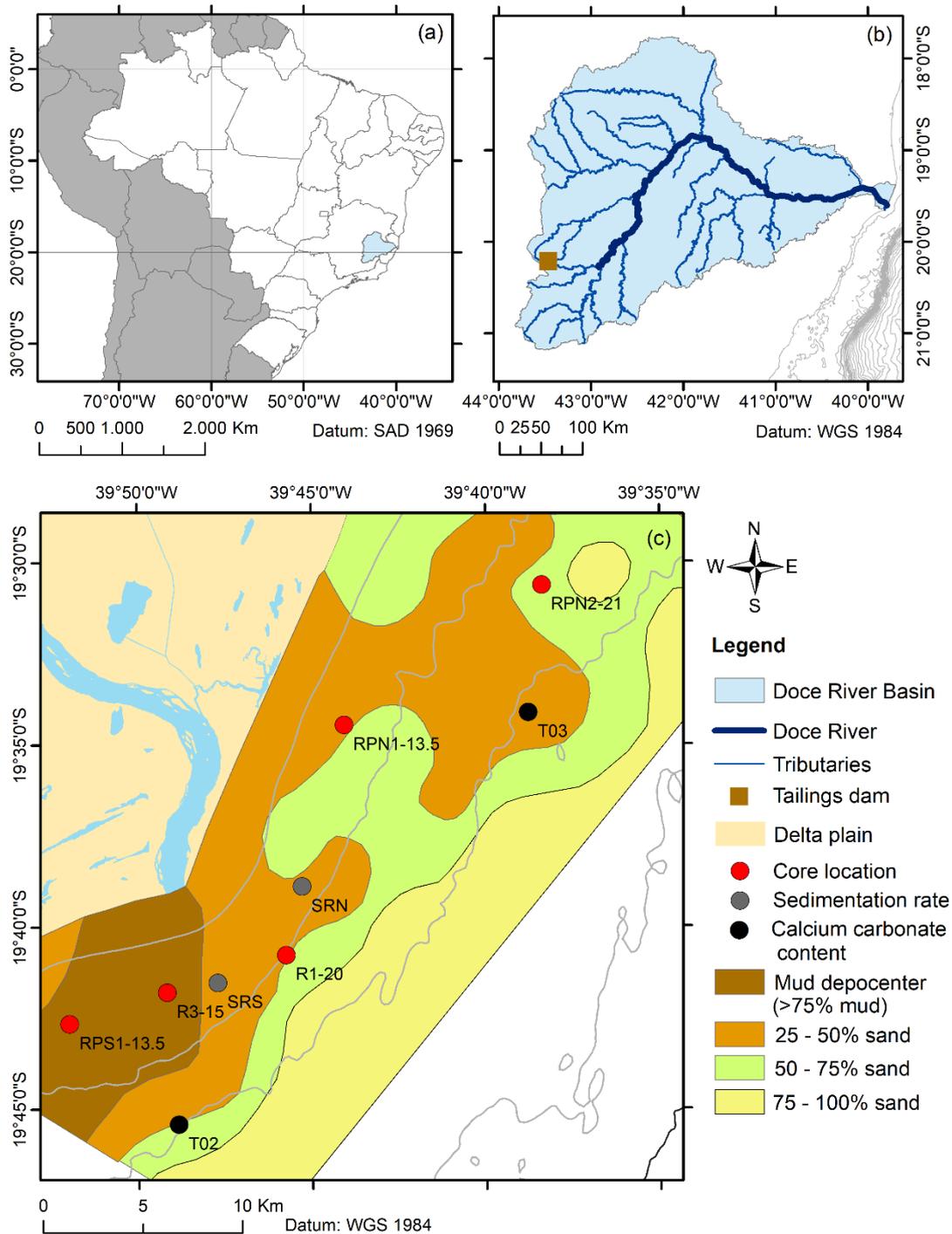


Fig. 3.1. Study area location: (a) Geographic context of the Doce River watershed; (b) Doce River watershed with main tributaries showing the location of the Fundão tailings dam; (c) Core location and sand/mud content map (Quaresma et al., 2015). Sedimentation rates (SR) and calcium carbonate contents used herein were obtained from cores collected by Cagnin et al. (2017).

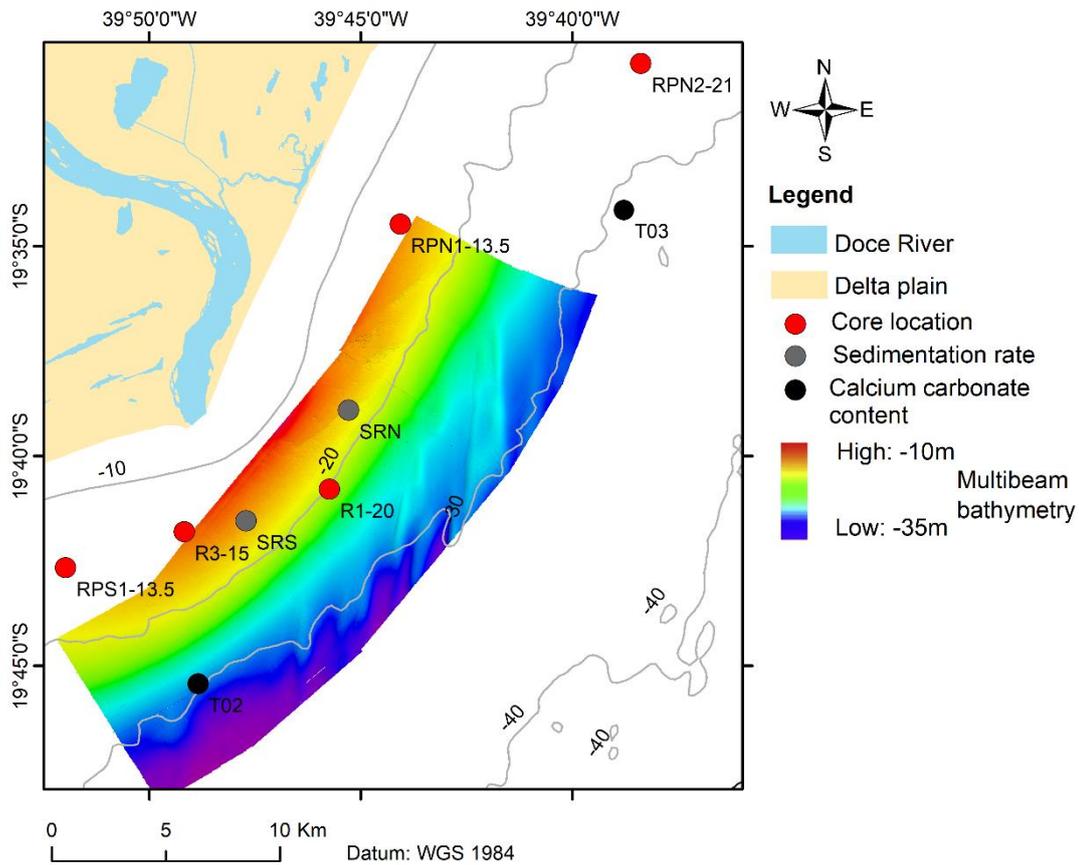


Fig. 3.2. Study area with multibeam bathymetry (RRDM, 2019b). Sedimentation rates (SR) and calcium carbonate contents used herein were obtained from cores collected by Cagnin et al. (2017).

2.3 Statistical parameters and core analysis

Core analyses consisted of grain size distribution and the calculation of statistical parameters. Grain size classes were defined as clay, silt, very fine to fine sand and medium to very coarse sand. Median (D_{50}), skewness (Sk_G), kurtosis (K_G) and sorting (σ_G) were calculated using Gradistat V8, a program that runs within the Microsoft Excel spreadsheet package. Statistical formulae used in the calculation of grain size parameters as well as descriptive indexes are presented in Blott & Pye (2001).

The grain size versus standard deviation method was applied to identify the grain-size intervals with the highest variability along each core (Boulay et al., 2003; Wu et al., 2015; Zhao et al., 2016). In this method, pre-defined grain size intervals represent the X axis and the standard deviation (SD) the Y axis. The grain size intervals adopted were: - 1 ϕ ($> 2000 \mu\text{m}$), 0 ϕ (≤ 2000 and $> 1000 \mu\text{m}$), 1 ϕ (≤ 1000 and $> 500 \mu\text{m}$), 2 ϕ (≤ 500 and $> 250 \mu\text{m}$), 3 ϕ (≤ 250 and $> 125 \mu\text{m}$), 4 ϕ (≤ 125

and $> 62.5 \mu\text{m}$), 5 ϕ (≤ 62.5 and $> 31.25 \mu\text{m}$), 6 ϕ (≤ 31.25 and $> 15.62 \mu\text{m}$), 7 ϕ (≤ 15.62 and $> 7.81 \mu\text{m}$), 8 ϕ (≤ 7.81 and $> 3.90 \mu\text{m}$), 9 ϕ (≤ 3.90 and $> 1.95 \mu\text{m}$), 10 ϕ (≤ 1.95 and $> 0.97 \mu\text{m}$), 11 ϕ (≤ 0.97 and $> 0.48 \mu\text{m}$), 12 ϕ (≤ 0.48 and $> 0.24 \mu\text{m}$). SD was calculated from the percentages found for each grain size.

In general, the grain size versus standard deviation graphs shows a lower peak separating fine and coarse grain size populations, and a higher peak that can be interpreted as the grain size that defines that population. The lower peak is defined by a grain size class, allowing the decomposition of fine and coarse populations that are plotted separately. The grain size population with SD lowest variability is interpreted as the representative sediment grain size range of the study environment, while the population with the highest variability represents the more responsive sediment particle sizes in relation to changes, or more episodic sedimentary processes. Thus, potential episodic events can be interpreted as classes that are not associated with the typical sedimentary process that characterizes the environment.

Cagnin et al. (2017) determined calcium carbonate content in the Doce River adjacent continental shelf through two cores collected to south and north of the river mouth at 30m water depth (Figs. 3.1c and 3.2). In general, the CaCO_3 contents varied mainly between 10 and 30 % in both cores being the highest values associated with the upper 160 cm. Therefore, siliciclastic sediments are predominant in dover river delt clinofom area, as also pointed out by Quaresma et al. (2015).

An age-depth model approximation was carried out using published ^{210}Pb -based sedimentation rates. Cagnin et al. (2017) measured ^{210}Pb activity in two short cores collected in the inner shelf adjacent the river mouth (Figs. 3.1c and 3.2), at a water depth of 18 m. Sedimentation rates were calculated as: 0.43 cm/year (SRS core) and 0.34 cm/year (SRN core). As the study area is very dynamic, sedimentation rates can not be considered uniform. Therefore, here, these results are used as complement for our interpretations.

3. RESULTS

3.1 Core description

RPS1-13.5 - South of the river mouth, at 13.5 m depth

Core RPS1-13.5 shows a homogeneous gray muddy sediment deposit dominated by silt particles. The top 5 cm thick deposit presents an orange colour. A slight increase in very fine to fine sand content (20%) is observed between 12 and 10 cm depths. Along the core, median grain size varied between 10 and 20 μm (fine to medium silt). The grain size distribution was symmetrical to coarse-skewed and mesokurtic. In general, sediments presented a poor sorting but the intervals between 11 and 10 cm and between 3 and 1 cm presented very poor sorting (Fig. 3.3).

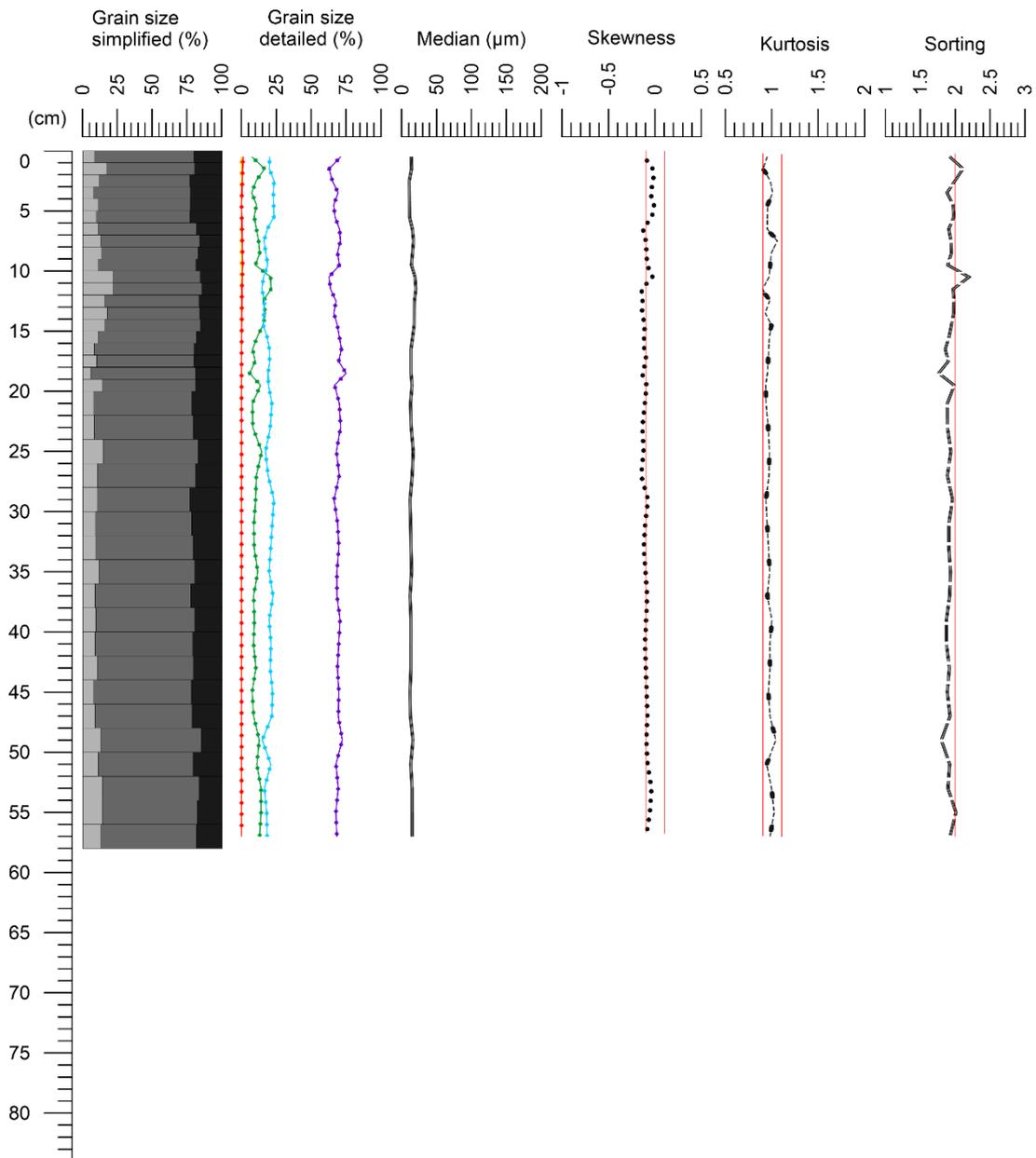


Fig. 3.3. Along-core data including sand/silt/clay contents (light gray, dark grey and black, respectively), detailed grain size (red: medium sand to very coarse sand, green: very fine sand to fine sand, purple: silt, blue: clay) and statistical parameters (median, skewness, kurtosis and sorting) for RPS1-13.5.

R3-15 - South of the river mouth, at 15 m depth

Core R3-15 is dominated by muddy sediments with interbedded sandy layers. The core shows an alternation between gray and brown coloured layers. The top 6 cm thick layer presents an orange colour. A clear increase in sand content (reaching 65-70%) is observed in two depth intervals (55 to 47 cm and 37 to 31 cm). These two layers occur over sharp and erosive contacts, respectively (Fig. 3.4), and also

show an increase in medium to coarse sand. Between 55-47 cm, the bedding surfaces are usually nonparallel, plane to wavy. A major increase in mud content, reaching more than 90%, occurs at the depth interval of 17 to 12 cm. In this layer, clay content reaches up to 30% (Fig. 3.5) and bedding surfaces are plane-parallel (Fig. 3.4). Data shows a shift from very fine to fine sands to clay particles. From the 12 cm depth towards the top, an increase in very fine to fine sand content is again observed.

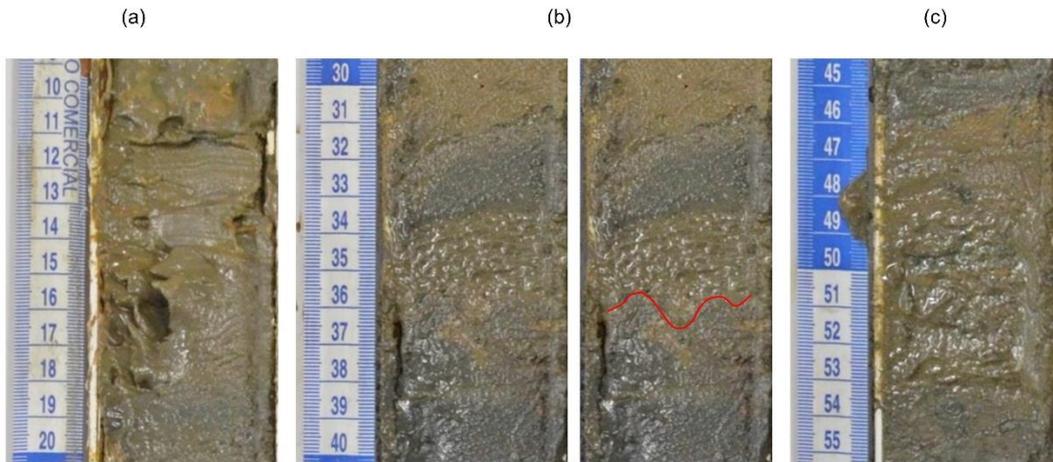


Fig. 3.4. Core images showing the sedimentary structures and contact surfaces: i) yellow arrow indicates plane parallel laminations; ii) traced-yellow line indicates a erosive surface; iii) green arrow indicates a wavy lamination; iv) pink arrow indicates cross stratification; v) traced-blue line indicates an abrupt contact.

In general, the median grain size along the core varies from 5 to 40 μm (very fine silt to coarse silt) reaching up to 130 μm (fine sand) in the sandy layers, and 5 μm (very fine silt) in the clay-rich layer mentioned above. Sandy layers present a grain size distribution strongly coarse-skewed while in finer sediment layers the distribution varies between symmetrical and coarse-skewed. Kurtosis was platikurtic and mesokurtic throughout of almost all the core, but in the interval 55-47 cm, leptokurtic values were observed. Sediments tended to have very poor sorting, but depth intervals 55-47 cm and 17-12 cm presented a poor sediment sorting (Fig. 3.5).

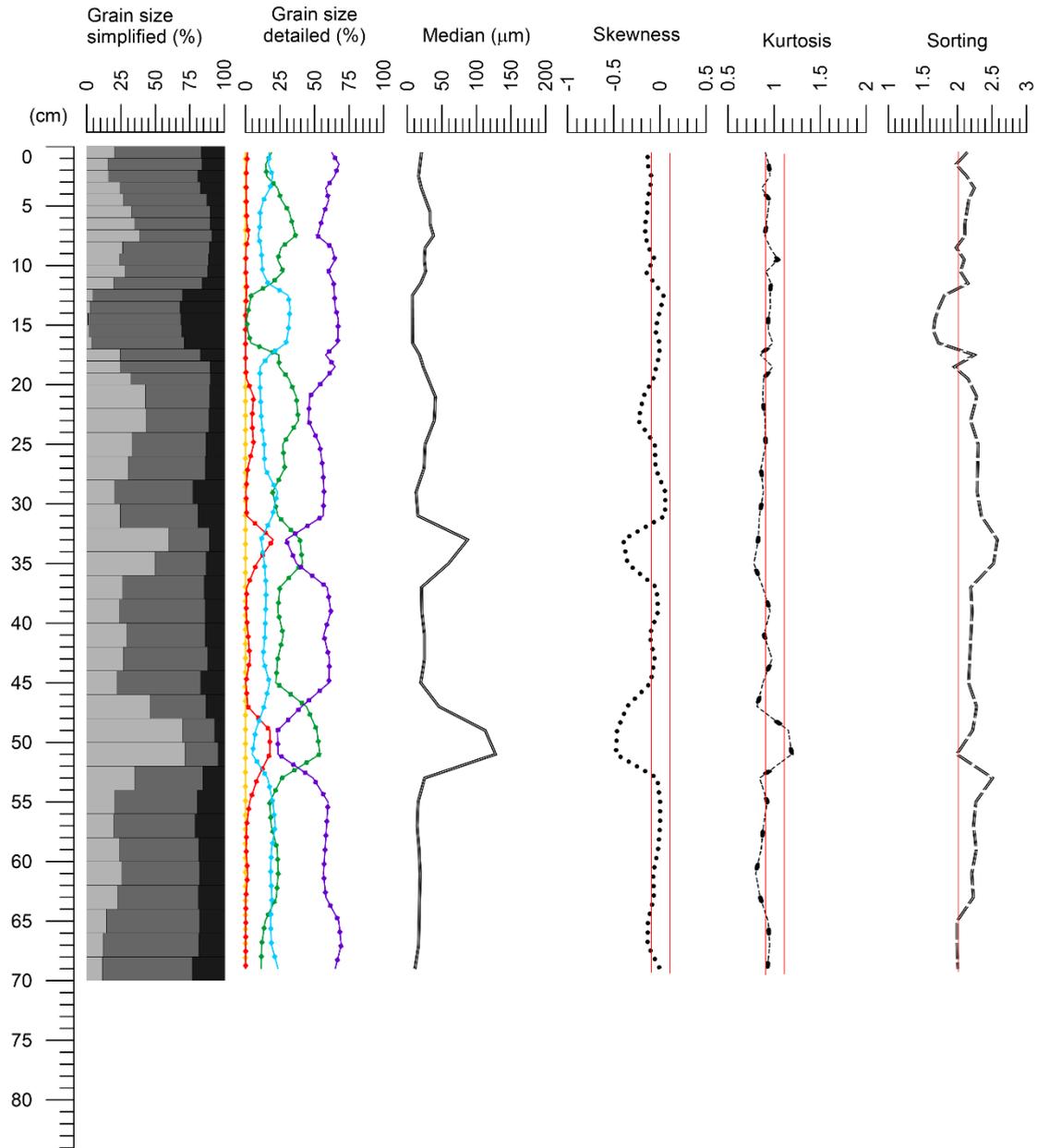


Fig. 3.5. Along-core data including sand/silt/clay contents (light gray, dark grey and black, respectively), detailed grain size (yellow: gravel, red: medium sand to very coarse sand, green: very fine sand to fine sand, purple: silt, blue: clay) and statistical parameters (median, skewness, kurtosis and sorting) for R3-15.

R1-20 - River Mouth, at 20 m depth

Core R1-20 presents a clear change in grain size at the 23 cm depth. The base of the core, from 52 to 50 cm, is muddy dominated. An erosive contact at 50 cm marks the lower limit of a sandy layer at the 23 cm depth. This sandy layer is characterized by very fine sand to fine sand contents reaching 50% and medium sand to very coarse sand reaching 25%. The top 23 cm thick layer presents an increase in mud

content (up to 85-90%), with silt and clay percentage reaching 65 and 25%, respectively (Fig. 3.6). Within this top interval, two layers showing an increase in sand content are observed: at the 12 to 8 cm depth interval (up to 35%, with fine and medium sands increase) and from 4 cm depth to the top (ranging from 25 to 35%, mainly very fine to fine sands). The top 6 cm layer of the core also presents an orange colour, while the rest of the core presents an alternation of gray and brown colours.

In terms of statistical parameters, from the base to 23 cm depth, median grain size varied from 20 to 120 μm and the particle size distribution was mainly coarse-skewed to strongly coarse-skewed. From 23 cm depth to the top, the median grain size varied from 10 to 40 μm and the grain size distribution was symmetrical. In general, kurtosis oscillated between platikurtic and mesokurtic throughout the core, but in 47, 27, 18 and 14 cm it was leptokurtic. At these same depths, the sorting improved or tended to improve, varying from very poor to poor (Fig. 3.6).

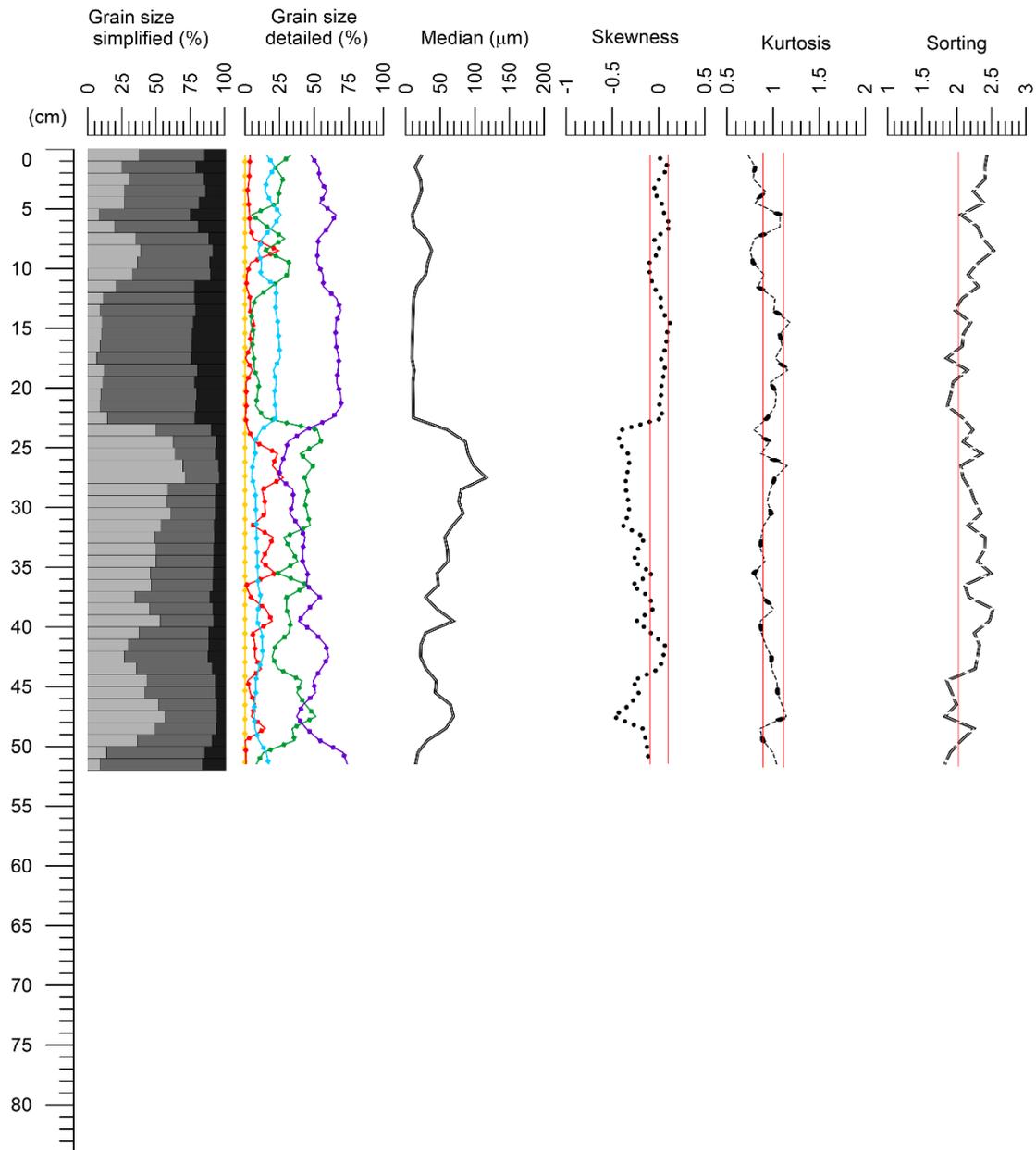


Fig. 3.6. Along-core data including sand/silt/clay contents (light gray, dark grey and black, respectively), detailed grain size (yellow: gravel, red: medium sand to very coarse sand, green: very fine sand to fine sand, purple: silt, blue: clay) and statistical parameters (median, skewness, kurtosis and sorting) for R1-20.

RPN1-13.5 - North from the river mouth, at 13,5 m depth

RPN1-13,5 is predominantly gray with a more brownish colour at the top 7 cm. In general, the percentages of sand, silt and clay along the core were about 40%, 50% and 10%, respectively. The depth interval between 51 and 38 cm is marked by a sand content increase (90%). At this depth interval, medium sand to very coarse sand reached up to 35%. The main grain size variations along the core are related to shifts in silt and very fine to fine sand content.

Median grain size value ranged between 20 and 80 μm along most of the core. In these intervals, the distribution varied between platikurtic and mesokurtic and presented very poor to poor sorting. At the sand-rich layer (51 to 38 cm depth), the median reached up to 170 μm and the distribution became leptokurtic to very leptokurtic with better sorting. Along the core, the distribution tended to be coarse-skewed to strongly coarse-skewed (Fig. 3.7).

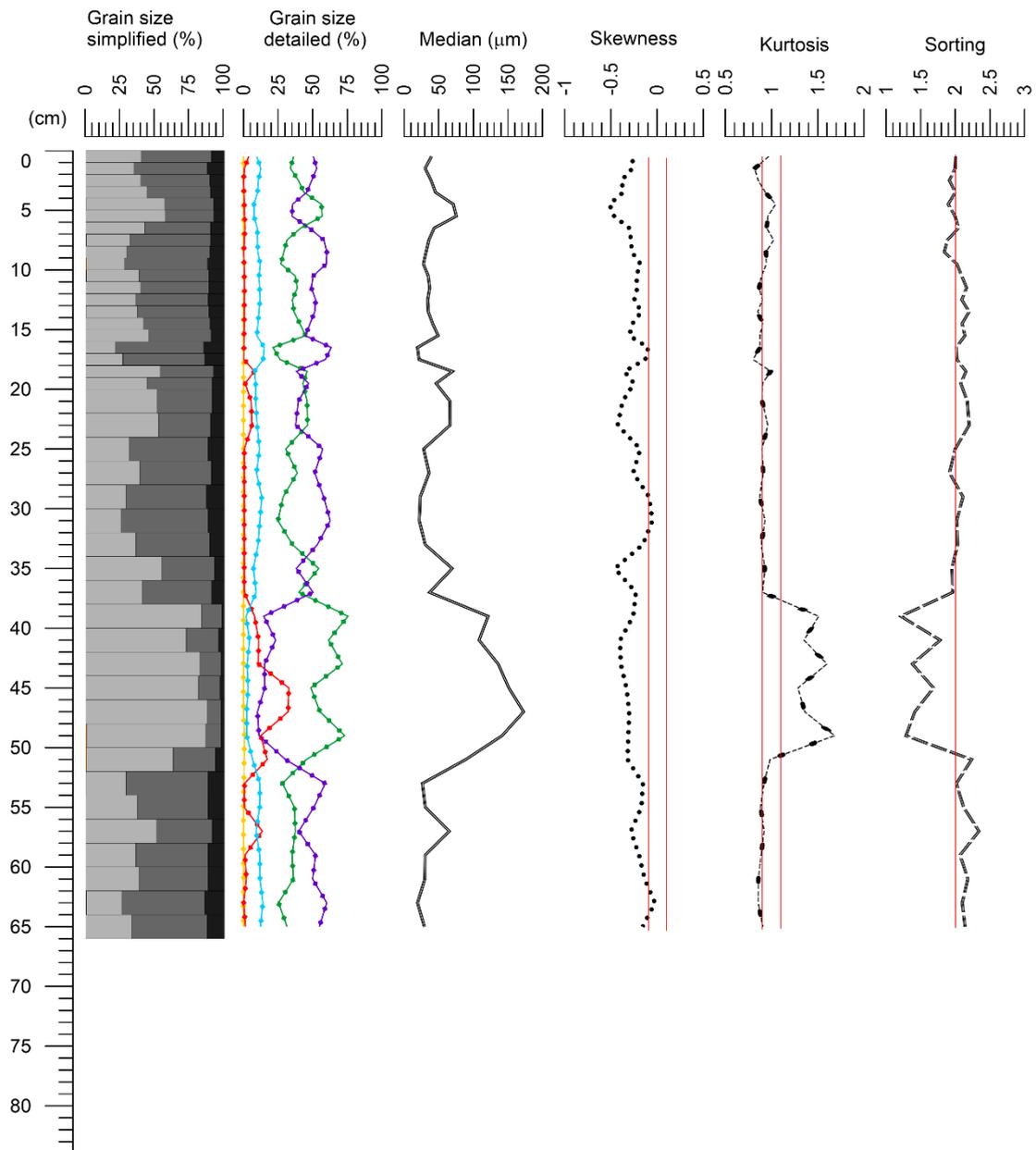


Fig. 3.7. Along-core data including sand/silt/clay contents (light gray, dark grey and black, respectively), detailed grain size (yellow: gravel, red: medium sand to very coarse sand, green: very fine sand to fine sand, purple: silt, blue: clay) and statistical parameters (median, skewness, kurtosis and sorting) for RPN1-13.5.

RPN2-21 - North from the river mouth, at 21 m depth

RPN2-21 presents a homogeneous gray colour characterized by subtle changes in sand and silt contents, with a clear increase in clay content from 11 cm depth towards the top of the core (reaching up to 20%). Sand-dominated intervals are observed from the base (82 cm depth) to 53 cm depth, where the deposit is composed by 55 to 75% of sand particles, being defined by very fine to fine sand content up to 65%, and medium to very coarse sand up to 35%. A sand content increase also occurs between 32 and 20 cm depth interval surpassing 60% of the deposit. This interval shows an increase in both very fine to fine (up to 50% sand content) and medium to coarse sand (almost 25% sand content). The interval from 52 to 31 cm depth is marked by an increase in mud content, reaching around 50%. The top of the core (0 to 20 cm depth) presents shifts in grain size distribution. From 20 cm depth to the top of the core, a clear increase in mud content is observed. This increase is intercalated by a 3 cm thick sand layer at 14 to 11 cm depth interval (60% of very fine to fine sand, and 20% of medium to coarse sand).

From the base up to 53 cm depth, median grain size is 150 μm and the grain size distribution become strongly coarse-skewed. Above 53 cm depth, median grain size decreases to 100 μm and the distribution tends to be coarse-skewed. Along the core, kurtosis tended to be mesokurtic to platikurtic, but between 78 and 65 cm depth and between 12 and 11 cm depth it was leptokurtic. In these intervals, the sorting improved, changing from very poor to poor (Fig. 3.8).

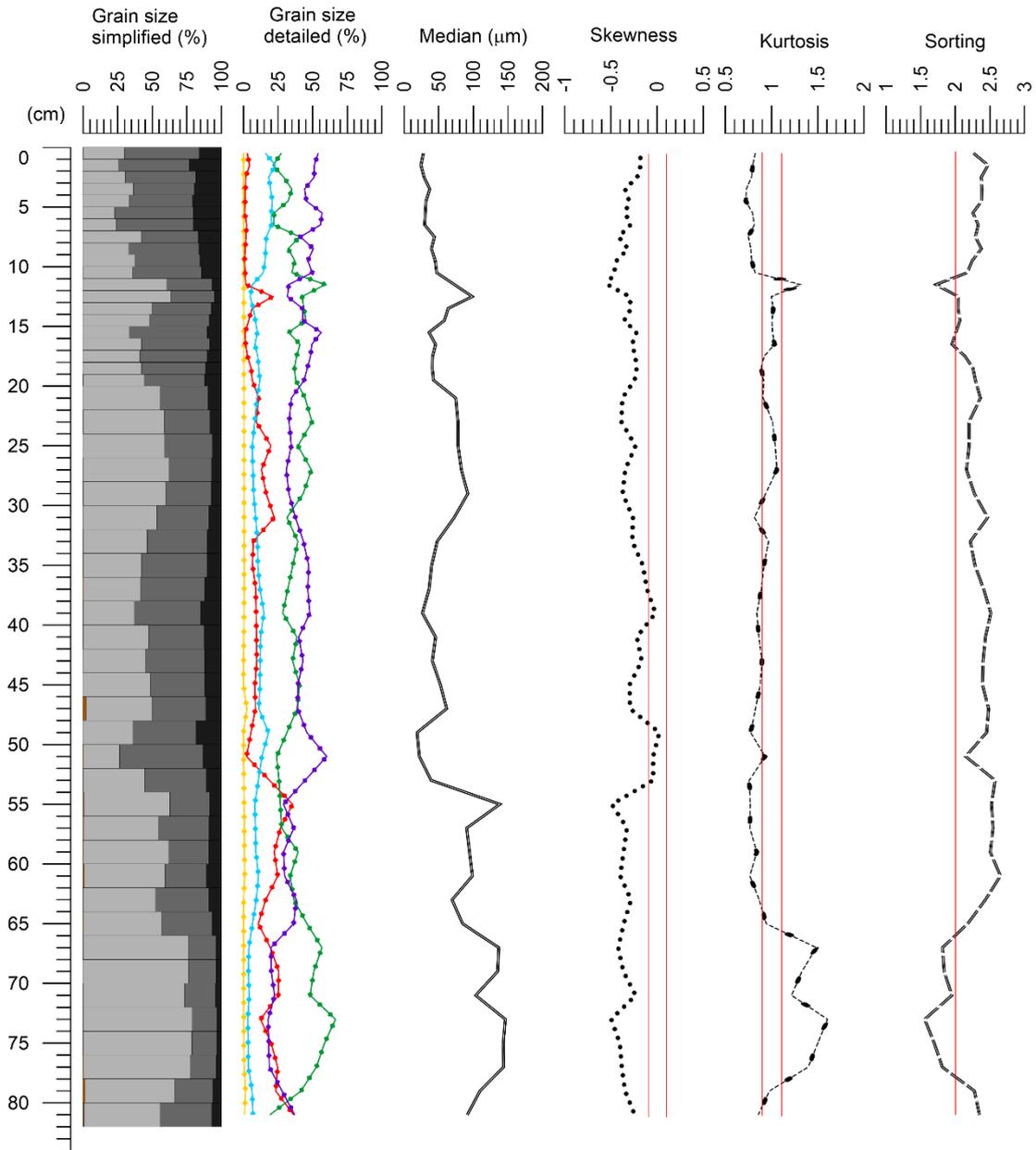


Fig. 3.8. Along-core data including sand/silt/clay contents (light gray, dark grey and black, respectively), detailed grain size (yellow: gravel, red: medium sand to very coarse sand, green: very fine sand to fine sand, purple: silt, blue: clay) and statistical parameters (median, skewness, kurtosis and sorting) for RPN2-21.

3.2 Grain size x standard deviation

The results of grain size x standard deviation for each core are shown in Fig. 3.9.

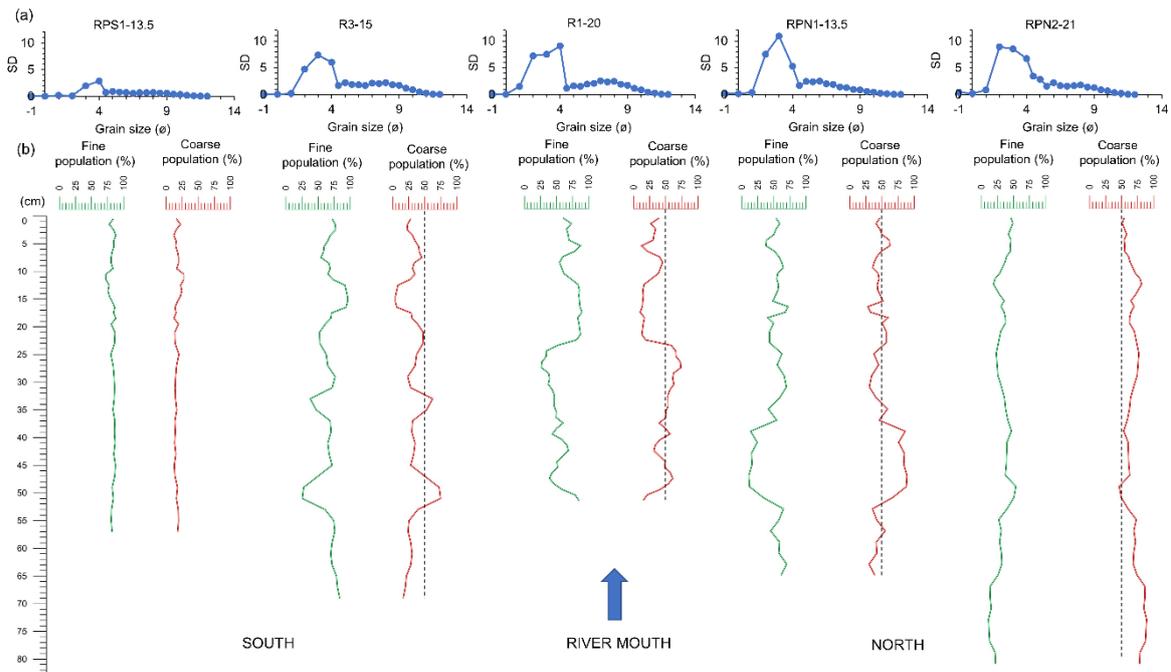


Fig. 3.9. Decomposition of the grain-size distributions based on grain size x standard deviation method (a) and vertical profiles of fine and coarse populations for RPS1-13.5, R3-15, R1-20, RPN1-13.5 and RPN2-21 (b).

The results show that, for all the cores, there is a lower peak separating fine and coarse populations (Fig. 3.9a). This low peak is defined at 5ϕ (≤ 62.5 and > 31.25 μm fractions) in four cores (RPS1-13.5; R3-15; R1-20; RPN1-13.5), and at 7ϕ (≤ 15.62 and > 7.81 μm fractions) in core RPN2-21. Thus, for RPS1-13.5, R3-15, R1-20 and RPN1-13.5 the fine grain size population comprises particles ≤ 31.25 μm and for RPN2-21, fine population comprises particles ≤ 7.81 μm .

The fine populations in all cores have the lowest variability with slightly higher peaks at 8ϕ (≤ 7.81 and > 3.90 μm) in RPS1-13.5, R3-15, R1-20 and RPN2-21, and at 6ϕ (≤ 31.25 and > 15.62 μm) in RPN1-13.5. On the contrary, the coarse populations have the highest variability and a well-defined high peak in all cores. These high peaks are defined by different grain size classes in each core, as following: 4ϕ (≤ 125 and > 62.5 μm) in RPS1-13.5; 3ϕ (≤ 250 and > 125 μm) in R3-15; 4ϕ (≤ 125 and > 62.5 μm) in R1-20; 3ϕ (≤ 250 and > 125 μm) in RPN1-13.5 and 2ϕ (≤ 500 and > 250 μm) in RPN2-21 (Fig. 3.9a).

Figure 9b shows the percentages of fine and coarse populations. A vertical line marked in the graphs show depth intervals where the coarse population is greater than 50%. RPS1-13.5 is the only core that does not show an increase in coarse population over 50%.

4. DISCUSSION

4.1 Recording episodic sedimentary events X riverine plume sedimentation

The discussion focuses on the sedimentary signature of typical riverine mud deposit, river-shelf interaction processes and episodic sedimentation and/or changes in sedimentation pattern during the Late Holocene. From the grain size versus standard deviation analysis (GS x SD), the fine population presented the lowest variability, indicating that this represents the typical riverine mud deposit, while the coarse population represents episodic events or marine processes. The highest values among the fine grain population are associated with very fine silt or medium silt (RPN1-13.5), while the coarse population high peaks in SD are associated with very fine sand (RPS1-13.5, R1-20), fine sand (R3-15, RPN1-13.5) and medium sand (RPN2-21).

Analysing the spatial distribution of the cores, it was observed that core RPS1-13.5 presents a very distinctive record compared with the other four cores. This core is mainly composed of silt and clay, showing low variability in median grain size and coarse population. The sedimentary record is homogeneous, and the coarse population does not reach values higher than 50%. Thus, this deposit represents the main riverine sediment accumulation, defining a typical sedimentary record of the riverine mud depocenter.

The mud depocenter is a typical sediment deposit associated with river mouth/coastal waters mixing processes. The negatively charged clays are more easily attracted to ions of opposite charge. The ion clouds are compressed, allowing the union between the particles (Winterwerp & Van Kesteren, 2004; Hill et al., 2007). Continuous collision favours the growth of aggregates and settling. This process involves clay, silt, very fine sand and organic matter (Mc Anally & Mehta, 2001; Winterwerp & Van Kesteren, 2004), resulting poor sorting sedimentary deposits. This homogeneous and very poor/poor sorting mud facies deposit, reflects a typical flocculation process that occurs in the coastal/inner shelf zone.

The other four cores, to the north, present distinct sedimentary records. All the cores present an increase in sand content and a higher variability in coarse population. The variability in the coarse populations along the cores seems to be

responding more to an increase in medium to coarse sand contents ($> 250 \mu\text{m}$ and $\leq 1000 \mu\text{m}$), rather than to very fine to fine sands ($> 62.5 \mu\text{m}$ and $\leq 250 \mu\text{m}$).

The sedimentary record observed in R3-15 tends to be mud-dominated with a general increase in very fine/fine sand content and intervals showing an increase in coarse population variability. The general increase in very fine/fine sand content can be associated with the position of the core, which is located closer to the river mouth, meaning that very fine to fine sands can reach this area. Major changes in coarse population are associated with the presence of two sand layers on the lower half of the core (between 70 and 30 cm depths), representing two potentially episodic sedimentation events, with coarse population reaching above 50% (Fig. 3.9b). These two layers are distinct from the typical riverine deposit and are interpreted as an increase in wave energy and or even river flux, leading to a higher mobility of shoreface or river mouth sand bars. These sand bars are very mobile due to variations in river flux and coastal dynamics (storms and longshore currents) as described by Albino & Suguio (2010). Oliveira et al. (2021), using numerical modelling, indicate that the Doce River mouth presents a high seabed mobility for sand beds when considering the occurrence of Transient Systems (storms) that produce larger excess of bed shear stress. According to Rodriguez et al. (2000), increasing storm frequency can promote channel mouth bar removal and sediment mobilization away from the mouth. This dynamic was observed by the authors at the Brazos Delta (Texas) after storms events.

Studies involving delta deposits on continental shelves have diagnosed the record of episodic events developed by the combination between storm waves and nearshore currents. Deposits of the Yukon River Delta, located to north of the Bering Sea (Alaska), presented intercalations between centimetric/decimetric layers of sand/silt and terrigenous mud. The sandy layers were interpreted as records of fluxes triggered by storm or by wind-driven currents (Nelson, 1982).

Snedden & Nummedal (1991) also identified centimetric layers of sand with sharp basal contact interbedded with clayey sequences (as observed in this study, Fig. 3.4c) on the Texas continental shelf, which were interpreted as a result of the interaction between wave and currents during storm events. In the Gulf of Salerno (Italy), litho-stratigraphic studies and seismic surveys pointed out the presence of more sandy layers, with abrupt basal contact, interbedded with muddy sequences,

that were also interpreted as storm deposits (Buddilon et al., 2006; Buddilon et al., 2012). Other studies carried out on delta fronts dominated by waves also have related the variability in grain size data as a result of the influence of fluvial/marine processes (Coutellier & Stanley, 1987; Sun et al., 2020; Peng et al., 2020).

R3-15 also presented a layer with a higher clay content (around 30%) between 17 and 12 cm which was interpreted as a river-flood event facies. Flooding events have been characterized by identifying layers with high clay content (20-40% weight), internal lamination and high sedimentation rate values (Sommerfield & Nittrouer, 1999; Drake, 1999; Sommerfield et al., 2002; Bentley & Nittrouer, 2003). This facies also showed better sorting, which corroborates the idea of an episodic event followed by rapid sedimentation, inhibiting the interaction between particles before they are deposited and buried.

There are a number of significant flooding events in the Doce river watershed. In an attempt to compare the interpreted layer with the historical flooding events, we used the existing sedimentation rates (Cagnin et al., 2017; 0.4 cm/year, see Figs. 1c and 2) for the area, to estimate the potential age of this clay layer. Applying this rate and considering that the top of the core represents 2016 AD, the layer with highest clay content could represent the time interval between the years of 1976 and 1986, approximately. Different studies, using an annual average streamflow temporal series for the Doce River watershed (1940-2006 – data provided by the National Water Agency - ANA, and the National Electric System Operator-ONS), have shown a highest streamflow, associated with a historical flood event, between the years 1979 and 1985 (Coelho, 2006b; PIRH, 2010).

Although sedimentation rate values related to a delta system involve a certain degree of uncertainty, due to dynamism of the environment, historical records of the streamflow together with increase in clay contents and the presence of plane parallel laminations may suggest that the clay layer at R3-15 is the record of the major historical flood event of 1979.

The flood episode was not clearly observed in the grain size variability of RPS1-13.5. It is possible that during this event the sedimentation rates have been higher and clay content has not increased significantly in relation to the rest of the core. Oliveira and Quaresma (2018) also point out that the Doce River flood events can be associated with a meteorological scenario favouring winds from the south, which

contribute to a dominant sediment transport to north, along the inner shelf. This coupled process could mask the sedimentary record of flooding events in parts of the shelf. The cores to the north do not display a clear record of this flood event, however, R1-20 and RPN1-13.5 showed a slight increase in clay content around 15 cm depth. Differences in the sedimentary record between the cores can be a direct response to the location of the core, both RPS1-13.5 and R3-15 are located in the main riverine sediment depocenter area.

R1-20 shows a major change in sedimentation pattern. A shift in mean grain size occurs at 23 cm depth. The sandy base of the core changes to a mud deposit at the top. Coarse population analysis shows that the base of the core is marked by a very distinct sedimentation pattern when compared to the typical riverine sediment deposit. Considering the thickness of the coarse population at the base of the core (with percentages greater than 50% in almost all the entire interval), we interpret that the sedimentation pattern was different from the modern inner shelf dynamics, i.e., the coarse population as a whole does not represent specific or episodic events, but a distinct prevailing sedimentation pattern.

The presence of sand facies at the base of the core indicates efficiency of transport of materials across the shelf. According to Wright & Nittrouer (1995), sediments previously deposited on the delta front can be resuspended and remobilized due to the interaction between waves that stir up the bottom and nearshore currents (induced by wind, waves and tides). The core is located in the main delta submerged lobe, close to the sand facies transition and the linear sand bars (Figs. 3.1c and 3.2). Thus, the sandy base of R1-20 can represent riverine sands that were deposited and reworked by coastal/shelf dynamics. The continuous reworking of these sandy sediments can promote the formation of mobile coast-oblique linear sand bars, as described in inner shelves worldwide (Stubblefield & Swift, 1981; Swift & Field, 1981; Hayes & Nairn, 2004; Swift et al., 1978; Parker et al., 1982; Wu et al., 2005). Moreover, higher energy episodes can erode the seabed, resuspend sediments and transport them more quickly seaward, forming scour depressions or rippled scour depression, as described originally by Cacchione et al. (1984). The features observed in the inner shelf adjacent to the Doce river mouth, forming oblique linear sand bars may also resemble scour depressions.

The shift to a mud facies indicates a significant change in sedimentation pattern. The mud facies observed in the half top of R1-20 is similar to the typical riverine sediment deposit observed in RPS1-13.5. A hypothesis for this change in sedimentation pattern is the anthropogenic changes in the river catchment basin. Considering the uncertainties of using sedimentation rates for a relative dating, we estimated the period of time when the shift took place. Cagnin et al. (2017) calculated the sedimentation rate to the north of the river mouth as 0.34 cm/year. Using this rate, the change in grain size occurred around 1946 AD. As mentioned before, the Doce River watershed is over one of the largest mineral provinces worldwide, the Iron Quadrangle. Although mining activities in this area date back to the 17th century, the iron ore mining activity has a major start peak in the 1940s. In addition, mica ore and wood exploitations were important activities in the watershed in this time (Espíndola, 2005). The consolidation of an industrial pole in the Doce River upper-course (Steel Valley) from 1930s accelerated the vegetation suppression for supply of coal to steel companies (Coelho, 2009). Moreover, from this period forward, the watershed also experienced the construction of ten dams for hydroelectric power. Four dams are situated along the main Doce River valley. Thus, changes in landscape, deforestation and other anthropic activities, accelerated during this period of history, promoted the intensification of erosive processes and consequently the siltation of river channels thus compromising the river flow and potentially decrease river sand transport competence.

The hypothesis that the muddy layer at the top of R1-20 is related to river discharge variations caused by anthropogenic interference in the basin can be supported by PIRH (2010) and Oliveira & Quaresma (2017). In both studies, an increase of maximum streamflow was detected, suggesting greater occurrence of floods (and consequent availability of fine particles to the continental shelf) over the past decades. Oliveira & Quaresma (2017) concluded that the occurrence of stronger flood events is more related to increased surface runoff (due to anthropic occupation in the basin) than to temporal changes in rainfall.

Considering the history of occupation in the Doce River basin and the increase in maximum streamflow associated with recent years, we can hypothesize that the clay-silt deposit from 23 cm upward at R1-20 could be the sedimentary record of changes in flow regime caused by anthropic changes in the watershed. However,

this is still a hypothesis that should be further investigated using other proxies in order to prove that this shift in sedimentation represents the major anthropogenic change in the Doce river watershed. In the mud facies, a slightly increase in the coarse population is observed around 8-10 cm depth which could be an indicative of a higher energy event in the inner shelf. In relation to other cores, with an exception from southern-most one (RPS1-13.5), there is a trend showing a decrease in sand content towards the top of all the cores. It may be an indicative of change in the hydrological regime and sediment input to the adjacent shelf.

Cores RPN1-13.5 and RPN2-21, located to the north of the river mouth, show a distinct pattern in sedimentary record, when compared to the other 3 cores. Figure 3.9 shows that both northern cores have more coarse population in comparison with the other cores. This increase suggests that the northern portion is the main fate of terrigenous sands transported along the coast, especially when southerly winds predominate on the shelf. RPN1-13.5 present greater mixture of mud and sand than RPN2-21, since it is closer to the mouth.

At the base of the RPN1-13.5, the coarse population surpasses 85% and the sorting improves suggesting the occurrence of high energy events or the dominance of coastal process. At the top of RPN1-13.5, intervals between 24-18 and 7-4 cm depth also indicate higher energy events. RPN2-21 presents coarse population percentages above 50% all along the core and grain size coarsening at the base suggests the occurrence of higher energy events. In the southern cores, where the deposit is dominated by riverine sediment deposition, clay content ranges from 15 to 20%. In RPN2-21, clay content is consistently below 15% (excepting for the top 10 cm, where an increase in clay content reached 25%), indicating that fine and coarse terrigenous sediments are resuspended from the depocenter area and transported by coastal/shelf processes northwards.

4.2 Facies variability in a wave-dominated delta front

The sedimentary deposits studied herein have not only showed the record of distinct processes acting through time in the inner shelf but also have pointed out spatial variability associated with shelf deposits related to deltaic system. Depositional facies depend on the distance in relation to the river mouth, prevailing meteorological patterns and oceanographic/river dynamics. According to different

models of sedimentary plume dispersion (e.g. Walsh & Nittrouer, 2009), the presence of mud depocenters is laterally in contact with distinct facies due to seasonal variability in prevailing hydrodynamic and meteorological conditions.

Here, we observe that the depositional facies located south from the river mouth (RPS1-13.5, R3-15) are dominated by the deposition of riverine sediments, i.e. mud facies form a major depocenter. Depending on the water depth and distance from the coast, the riverine mud facies can be intercalated with sand enriched facies, denoting higher energy events. The depositional facies located to northern mouth (RPN1-13.5, RPN2-21) are characterized by sandy facies or, at least, show a significant enrichment of sand content, as discussed before. These deposits are derived from the combination of two types of transport, one associated with the resuspension of sediments (fine and coarse) in periods of greater energy and subsequent remobilization to the north, and other associated with dispersion and eventual sedimentation of predominantly fine sediments on the inner shelf. The depositional facies in front of the river mouth (R1-20) presents a major shift in sedimentation regime, where the top half of the core resembles riverine mud facies and the lower half represent mainly sandy banks reworking.

Wave-driven sediment transport are mainly related to TS resuspending and transporting sediments northward. Increases in sand content observed in depositional facies to the north of the river mouth is interpreted as being associated with a medium to long term trend in wave-driven sediment transport northward. Warner et al. (2012) associated textural characteristics of sediments and bedform morphology from the coast of South Carolina with passage of cold fronts, warm fronts and low-pressure storms. Oberle et al. (2014) created a physics-based numerical model with data from the Northwest Iberian shelf to investigate wave-driven seafloor sediment mobility under different climate scenarios. The authors highlighted that storm events are responsible for the highest percentages of mobilized area on the inner shelf and that coarser-grained deposits up to 30 m depth can be related to these events.

Based on the spatial and temporal distribution of sediments in the Doce River adjacent continental shelf and considering the main meteorological phenomena in the study area, a model of sedimentation and sedimentary patterns is proposed here (Fig. 3.10). This model shows three predominant processes: riverine mud

deposition near the mouth (I), transport of sediments in a fluvial/marine influence zone, being the coastal dynamics responsible for the largest transport of sand along/across the shelf (II), and accumulation of reworked riverine sediments in an area more influenced by marine system (III).

A general concept for a wave-dominated delta is the predominant dispersion of riverine sediments by waves reaching the shore, forming a specific coastal geomorphology, a cusped shape. The sedimentation patterns observed in this study confirm this classification which has been adopted for the Doce River delta (Dominguez, 2006).

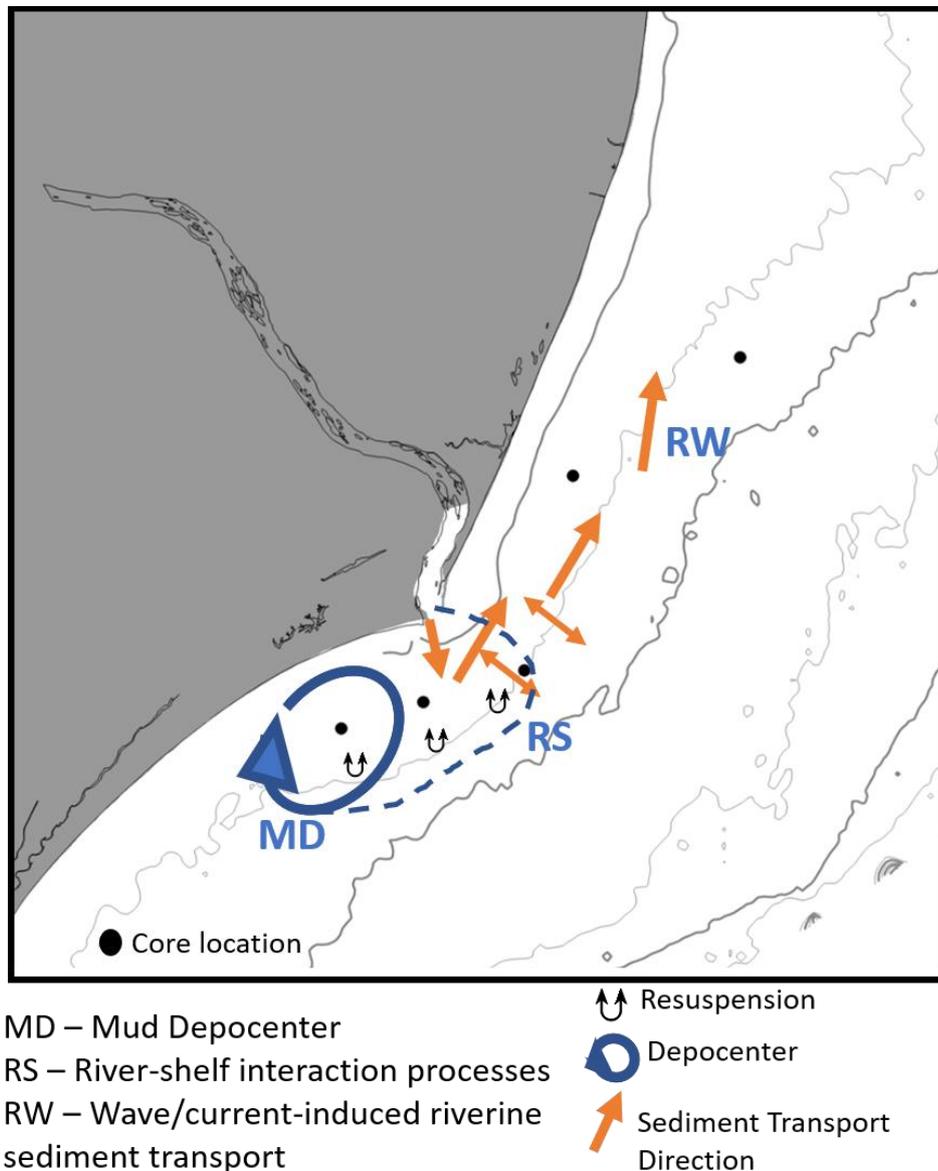


Fig. 3.10. Sedimentation model and sedimentary patterns for the study area. Although the cores used in this study have been collected one year after Fundão dam collapse, occurred in Mariana City (MG), the results of grain size analysis did

not show a clear differentiation from riverine sediments, defining the presence of iron ore tailings in the sedimentary record. Also, it was not the objective of this contribution to define the presence of tailings in the sedimentary records. In order to carry out a proper mapping of the tailings presence, proxies such as trace metal and mineralogical analysis should be carried out. The only potential indication for tailings was the orange colour observed at the very top of some cores. This distinct colour was extensively used in the dam failure event as an indication of the tailings presence. Grilo et al. (2018) and Quaresma et al. (2020) showed that, in terms of grain size, a significant increase in clay content (up to 50%) and a decrease in median grain size in the shelf sediments was observed when the tailings were deposited. These authors have pointed out potential changes in shelf sediment dynamics, especially a decrease in mud settling rates and an increase in the potential for resuspension, indicating a high mobility potential for tailings. The cores that presented orange-coloured sediments on the top are those located closer to the mouth, which have grain size more similar to tailings.

5. CONCLUSION

Inner shelf sedimentary deposits associated with a wave-dominated delta system may vary considerably due to morphological, sediment dynamic, meteorological, oceanographic and anthropogenic drivers. The sedimentary signature of distinct river-shelf sedimentation processes associated with a wave-dominated delta system was determined. Riverine deposits and shelf sedimentary deposits were distinguished using grain size and standard deviation analysis:

- Fine grain population presented the lowest variability with a peak in very fine silt or in medium silt, indicating that this represents the typical riverine mud deposition;
- Higher variability was observed for coarse grain population (with a peak in very fine to medium sand) indicating episodic events and/or marine processes;
- A major and consistent change in grain population was hypothesized to be associated with anthropic influence, due to historical changes in the watershed.

The wave-dominated delta adjacent inner shelf deposits vary according to their distance and orientation from the river mouth and water depth (south-north). indicating a spatial influence of riverine plume dispersion/deposition, and marine

processes (waves resuspension, coastal currents and tides). In the case study herein, we observed a deposition pattern including:

- The riverine mud deposition forms a depocenter southward from the river mouth close to the coast and associated with prevailing wind conditions;
- A river-shelf interaction depositional zone occurs in front of the river mouth and is defined by riverine sediment deposition and episodic (high energy) sedimentation, usually associated with transient systems (storms);
- Northward and more distant from the river mouth, the deposits are consistently coarser in terms of grain size, representing the deposition of riverine sediments that were resuspended and transported northward by coastal/marine processes.

The distinct inner shelf sedimentary deposits associated with a wave-dominated delta system interpreted in this study can be considered in higher resolution analogue model studies. Moreover, this knowledge can be used as a first assessment to medium to long term sediment pattern and riverine particulate contaminant dispersion and deposition.

Acknowledgement

This study was supported by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Espírito Santo (FAPES-Recuperação Bacia do Rio Doce). First author received a PhD scholarship from FAPES. The authors are thankful for the help from several associate researchers during the coring survey. ACB is a Research Fellow of CNPq (PQ1D).

CAPÍTULO 4: ASSINATURA GEOQUÍMICA DE PROCESSOS SEDIMENTARES EM UMA FRENTE DELTAICA DOMINADA POR ONDAS

1. INTRODUÇÃO

A composição química dos sedimentos marinhos é controlada por diversos fatores relacionados ao continente e ao ambiente marinho como propriedades das rochas fontes, intensidade do intemperismo, fracionamento dos elementos individuais entre a fase sólida e a solução, ciclos biogeoquímicos dos elementos nos oceanos, hidrodinâmica marinha e processos pós-deposicionais que podem levar a reciclagem de elementos diagenéticos ou a precipitação (Calvert & Pedersen, 1993; Ge et al., 2020). Fontes antropogênicas também contribuem com a introdução de elementos químicos aos sedimentos fluviais/marinhos através da mineração, atividades industriais, práticas agrícolas e queima de combustíveis fósseis (Lewin & Macklin, 1987; Tilman, 1999; Yu et al., 2001; Wang et al., 2005; Costa et al., 2006; Kaushik et al. 2009; Han et al., 2018).

A hidrodinâmica gerada pela força das ondas, correntes e marés controla o transporte, a ressuspensão e a deposição dos sedimentos (Liu et al., 2019). A relação entre as forças marinhas e o tamanho das partículas determina a distribuição dos sedimentos na plataforma continental (Santos et al., 2022). Durante o transporte, os grãos são selecionados de acordo com o seu tamanho, densidade, forma e composição mineralógica (Kumar et al., 2018). Quando os materiais são finalmente depositados, sua composição dependerá principalmente de reações químicas que ocorrem na interface água/sedimento e de reações diagenéticas (Calvert & Pedersen, 1993).

No ambiente marinho, materiais em suspensão e substâncias dissolvidas são influenciados por processos físicos, químicos e biológicos. Metais podem ser incorporados às fases sólidas e íons metálicos (forma iônica hidratada) da solução aquosa podem se unir à ligantes inorgânicos (cloreto, sulfato, carbonato, fosfato) ou orgânicos (Stumm & Brauner, 1975). Existe, portanto, uma variedade de interações possíveis entre os metais os quais podem estar presentes em diferentes formas químicas (espeiação química) onde cada uma delas apresentará tendências a biodisponibilidade, acumulação, toxicidade, absorção e liberação de

elementos (Sadiq, 1992; Tessier & Turner, 1995). A complexa interação entre processos físicos, químicos e biológicos direciona o destino dos elementos traço ocasionando sua retenção permanente ou temporária na zona costeira ou mobilização em direção às zonas mais profundas (Chester & Jickells, 2012).

Elementos traço acumulados em sedimentos do fundo marinho são basicamente derivados de material particulado (orgânico e inorgânico) precipitado e da própria água do mar (Wang & Chen, 2000; Smrzka et al., 2019). Assim, em uma frente deltaica, os depósitos sedimentares formados ao longo do tempo refletirão características geoquímicas da bacia hidrográfica adjacente, possíveis interferências antrópicas e também principais processos sedimentares que contribuíram para a acumulação/remoção de determinados elementos químicos. Neste sentido, o principal objetivo deste capítulo é investigar, espacialmente e temporalmente, se a assinatura geoquímica das amostras dos cinco testemunhos coletados na frente deltaica submersa do Rio Doce indica os mesmos processos sedimentares já diagnosticados na área de estudo, via análise granulométrica (capítulo anterior).

No capítulo anterior (Santos et al., 2022), observou-se que processos deposicionais dominam ao sul da foz do Rio Doce enquanto o transporte de sedimentos ocorre principalmente em direção ao norte. A formação do depocentro lamoso ao sul é influenciada pelo volume de materiais que alcança a plataforma e pelas condições de bom tempo, caracterizadas por ventos e ondas de NE-E, estabelecidas pelo Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (Pianca et al., 2010; Nogueira et al., 2015; Oliveira e Quaresma, 2018). Os depósitos compostos por silte/areia dispostos ao norte são resultantes de processos de transporte ditados principalmente por forçantes marinhas as quais tendem a ser intensificadas quando sistemas transientes se manifestam. Durante estes períodos, a plataforma se torna mais energética com ventos e ondas vindos de S-SE (Pianca et al., 2010; Nogueira et al., 2015; Oliveira e Quaresma, 2018).

Dados geoquímicos têm sido utilizados em diversos estudos para melhor compreensão de processos sedimentares em sistemas deltaicos e obtenção de estimativas de impacto ambiental (Wang et al., 2001; Lin et al., 2002; Cha et al., 2007; Tranchida et al., 2011; Liu et al., 2012; Siqueira et al., 2018; Mandour et al., 2020). Elementos Terras Raras (ETR) têm sido úteis como traçadores de

proveniência devido ao seu comportamento conservativo durante o intemperismo, erosão e transporte fluvial (Taylor & McLennan, 1985). Como não são facilmente fracionados durante a sedimentação, seus padrões de ocorrência também podem fornecer informações relativas aos processos sedimentares decorrentes (McLennan, 1989).

Estudos sobre o acúmulo de metais nos depósitos sedimentares da plataforma interna adjacente à foz do Rio Doce possuem um enfoque na avaliação de impacto ambiental. Em termos de estudos em testemunhos, Franco (2013) investigou o conteúdo de Cu e Pb e Cagnin (2018) examinou o conteúdo de Cr, Ni, Zn, Pb, As e ETR próximo à foz do Rio Doce. Em ambos trabalhos, constam análises temporais e espaciais (ao sul e ao norte da desembocadura) dos teores dos elementos químicos. Entretanto, o foco destes levantamentos foi a avaliação do impacto ambiental e não os processos sedimentares decorrentes na frente deltaica. O presente estudo segue uma abordagem distinta buscando compreender o comportamento dos elementos químicos investigados perante as principais forças impostas, ou seja, o fluxo fluvial e a ação de ondas/correntes na plataforma continental.

1.1 Metais

Dentre os metais lidos via ICP-MS (Mg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb), foram selecionados para este capítulo apenas aqueles que apresentaram comportamento aparentemente relacionado com as variações granulométricas observadas no Capítulo 3, os quais foram: Al, Cr, Fe, Ba e Pb. Perfis de distribuição de todos os metais investigados podem ser visualizados no Anexo I. Apresenta-se abaixo fontes principais dos elementos selecionados para este capítulo.

Alumínio (Al)

O Al é o metal mais comum na crosta terrestre e o terceiro elemento mais abundante, depois do oxigênio e silício. É encontrado exclusivamente como Al^{3+} em combinação com o oxigênio estando muito presente nos feldspatos, minerais de argila (caolinita, montmorilonita) e como constituinte de minerais de bauxita (gibbsita, boehmita). O intemperismo desenvolvido sob condições tropicais pode levar a remoção da maior parte dos elementos e a formação de hidróxidos como a

bauxita (mistura de óxidos e hidróxidos de Al), que corresponde a principal fonte mineral de Al (Cox, 1995).

Os feldspatos, minerais primários ricos em Al, são dissolvidos a partir do intemperismo das rochas de origem resultando assim na formação de argilas, tais como caulinita e outras fases de minerais secundários de solubilidade baixa, incluindo hidroxí-aluminossilicatos e hidróxidos de Al. Estas fases particuladas, com alumínio estando adsorvido em superfícies minerais e orgânicas, tendem a se depositar se juntando assim às camadas de sedimentos (Exley, 2003).

O Al^{3+} é um dos constituintes mais predominantes das rochas ígneas mas, devido a sua alta reatividade no ambiente marinho, ocorre de maneira reduzida na água do mar tendendo a se concentrar mais nos sedimentos (Millero, 2013).

Cromo (Cr)

O cromo é o décimo elemento mais abundante da terra podendo estar contido em vários óxidos e silicatos, mas o principal mineral de cromo é a cromita (FeCr_2O_4) (Dias e Caxito, 2018). A cromita ocorre comumente em rochas ultrabásicas (peridotitos e serpentinitos) sendo pouco frequente em aluviões (Pereira et al., 2005). Em sua forma mais comum, como Cr^{3+} , o cromo é muito insolúvel em água a pH neutro. Sua concentração dissolvida, em todas as águas naturais, é muito baixa. Cr^{6+} é solúvel em água, sempre existindo em solução como um componente de um complexo aniônico (mais comumente como ion cromato, sob $\text{pH} > 6,5$). Enquanto Cr^{6+} é altamente móvel em sistemas aquáticos, Cr^{3+} é rapidamente imobilizado nos sedimentos (Moore, 1991). Sob condições anóxicas nos sedimentos, o Cr pode formar sulfetos insolúveis (Jaagumagi, 1993).

O cromo também pode ser disponibilizado ao ambiente superficial a partir de práticas de mineração/fundição (Callender, 2003) alcançando assim a rede de drenagem e conseqüentemente a plataforma continental.

Ferro (Fe)

O Fe é o quarto elemento mais abundante nas rochas da crosta terrestre (depois do oxigênio, silício e alumínio) e o segundo metal mais abundante. É amplamente distribuído como óxidos e carbonatos sendo os minerais principais a hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), limonita ($\sim 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e siderita (FeCO_3) (Greenwood & Earnshaw, 1997).

As hematitas podem ocorrer em diversos tipos de rochas, inclusive em granitos como mineral acessório, mas os maiores depósitos estão associados às rochas regionalmente metamorfasadas como as formações ferríferas. A magnetita ocorre comumente na forma disseminada como mineral acessório na maioria das rochas ígneas, mas também pode ocorrer de forma concentrada, como herança de processos de segregação magmática, formando grandes corpos de minério. Também é um constituinte comum das formações ferríferas metamórficas e sedimentares bandadas do pré-Cambriano (Klein & Dutrow, 2012).

A concentração de Fe na água do mar é muito baixa sendo controlada por reações redox, complexação inorgânica e orgânica, adsorção e precipitação (Johnson et al., 1997). O Fe ocorre em dois principais estados na água, Fe (III) e Fe (II). O Fe (III) é insolúvel em águas aeróbicas e geralmente forma precipitados (óxidos hidratados) (Jaagumagi, 1993). O Fe (II) é tipicamente mais solúvel sendo, portanto, mais biodisponível. A interação entre reações bióticas e abióticas dita a especiação, mobilidade e reatividade do ferro no ambiente. Bactérias podem participar de reações redox envolvendo Fe em ambientes aquáticos interferindo na disponibilização de Fe (II) e Fe (III) (Kappler et al., 2021) e conseqüentemente na concentração deste elemento na forma precipitada ou dissolvida.

Bário (Ba)

O Ba é o décimo quarto elemento em ordem de abundância na crosta da Terra (Greenwood & Earnshaw, 1997). Nos oceanos, o Ba é disseminado como um componente menor de minerais silicáticos e óxidos. Destaca-se como mineral principal a barita ($BaSO_4$), um dos sais sulfatados mais insolúveis (Cox, 1995).

O Ba ocorre tipicamente em concentrações um pouco mais altas em granitos em comparação à concentração média da crosta continental superior. Nestas rochas, está presente como um elemento menor (ou traço) em feldspatos potássicos (ortoclásios) e em micas uma vez que pode substituir o K^+ (Johnson et al., 2017). Pode ser transportado a grandes distâncias em rios, na forma solúvel ou particulada e grande parte do bário presente em águas superficiais alcança o oceano (WHO, 2001). Ao alcançar o ambiente marinho, a forma iônica do Ba pode se ligar ao SO_4 e formar sulfato de bário (barita) ou se associar a outras fases como oxi-hidróxidos, carbonatos ou alumino-silicatos (Dymond et al., 1992; Schroeder et al., 1997; WHO, 2001; Liguori et al., 2016).

O Ba também pode ser introduzido à plataforma via interferência antrópica, principalmente através de atividades industriais. A introdução pode ser resultante da manufatura de produtos de bário, queima de combustíveis fósseis e de águas residuais de processos metalúrgicos (Oskarsson & Reeves, 2007). Destaca-se também seu uso na fabricação de fluidos de perfuração de poços profundos, vidros e pigmentos (CPRM, 2016).

Chumbo (Pb)

O chumbo é o mais abundante dos elementos pesados, isso deve-se ao fato que 3 dos 4 isótopos naturais de Pb (206, 207 e 208) surgem via decaimento radioativo natural (Greenwood & Earnshaw, 1997).

O Pb está presente em minerais como a galena (PbS), anglesita (PbSO₄) e cerussita (PbCO₃), sendo o primeiro a principal fonte deste elemento (Ghazi & Millette, 1964). A galena pode ocorrer em veios hidrotermais frequentemente associada a minerais de prata e em veios associada a esfalerita em rochas calcárias (Klein & Dutrow, 2012).

De modo geral, o Pb ocorre nas rochas associado à minerais acessórios. Pode substituir o K, Sr, Ba, Ca e Na na rede cristalina de minerais silicáticos. Feldspatos potássicos e micas, por exemplo, podem acumular Pb em suas estruturas cristalinas (Ghazi & Millette, 1964).

Estudos têm apontado que a fonte predominante de chumbo para o oceano é antropogênica (Schaule & Patterson, 1981; Flegal and Patterson, 1983; Boyle et al., 1986) sendo geralmente causada pela descarga de efluentes industriais e municipais e fontes de poluição difusa (queima de combustíveis fósseis, atividades de mineração e metalurgia) (Han et al., 2018).

1.2 Série dos Lantanídeos

A série dos lantanídeos engloba os elementos lantânio (La) ao lutécio (Lu) da tabela periódica que, juntamente com o Sc e Y, são denominados elementos terras raras (ETR). Os lantanídeos, que são sempre encontrados em associação, apresentam uma química muito semelhante (Cox, 1995). Os ETR apresentam comportamento similar, isso deve-se ao fato da configuração eletrônica da camada mais externa destes elementos ser idêntica. Do La ao Lu, o tamanho do raio iônico diminui gradativamente causando mudanças sutis na especiação aquosa e fracionamento mineral-solução (Smrzka et al., 2019). Todos os ETR são trivalentes

(3⁺), com exceção do Cério (Ce) e do Európio (Eu) que podem ocorrer como Ce⁴⁺ e Eu²⁺ sob condições específicas oxidantes e redutoras, respectivamente (Holser, 1997).

As características mencionadas acima justificam o uso dos ETR como traçadores de proveniência e de processos biogeoquímicos, uma vez que contribuem para um comportamento altamente conservativo durante o intemperismo, erosão e transporte fluvial (Taylor & McLennan, 1985; McLennan, 1989; Chailow et al., 2006). A dificuldade inicial em separá-los experimentalmente ocasionou a denominação dos mesmos como 'raros', mas com exceção do actínio, os ETR não são de fato raros. ETR ocorrem associados a oxi-ânions em fosfatos, silicatos e, em menor extensão, carbonatos (Greenwood & Earnshaw, 1997). Também ocorrem em monazitas (mineral pesado fosfatado composto principalmente por ETR leves), podendo apresentar depósitos de elementos terras raras de importância econômica. Dentre os litotipos fontes destes elementos, estão os pegmatitos, granitos e rochas metamórficas (Tyler, 2004).

Os ETR podem ser divididos em dois grupos de acordo com a massa atômica que apresentam. Aqueles de menor massa, do lantânio (La) ao európio (Eu), são denominados como ETR leves (ETRL) e aqueles de maior massa, do gadolínio (Gd) ao lutécio (Lu), são considerados ETR pesados (ETRP) (Tyler, 2004). ETR são menos solúveis em comparação aos outros elementos traço (Rollinson, 1993), entretanto, quando ETRL são mobilizados a partir das rochas fontes são preferencialmente adsorvidos às partículas suspensas (Byrne & Kim, 1990), enquanto ETRP tendem a ser transportados como complexos inorgânicos e orgânicos em solução (Song et al., 1987).

2. METODOLOGIA ESPECÍFICA

A metodologia aplicada neste capítulo consiste em duas etapas estando a primeira associada às abordagens geoquímicas adotadas e a segunda ao tratamento estatístico empregado (análise fatorial múltipla). Detalhes sobre a aquisição dos dados químicos constam no Capítulo 2.

2.1 Assinaturas geoquímicas

Gráficos de assinatura geoquímica nos testemunhos foram elaborados para Al, Cr, Fe, Ba, Pb, Σ ETRL e Σ ETRP.

A razão La/Yb normalizada, que indica o fracionamento entre ETRL e ETRP (Wang et al., 2021), também foi aplicada neste estudo. As concentrações de La e Yb foram divididas pelas concentrações médias destes elementos encontradas em folhelhos australianos (*Post-Archean Australian Shale - PAAS*). Tais valores podem ser observados na Tab. 4.1.

Anomalias de Ce foram calculadas baseando-se no trabalho de Taylor & McLennan (1985), onde foi sugerido o uso da seguinte equação:

$$Ce/Ce^* = 3 * CeN / (2 * (LaN) + (NdN)) \quad (\text{Eq. 1})$$

Na Eq. 1, o Ce representa a concentração obtida pelo ICP-MS normalizada e o Ce* um valor correspondente à interpolação linear entre o La e Nd, ambos normalizados pelo PAAS.

Anomalias de Eu foram calculadas baseando-se em McLennan (1989), que propôs a seguinte equação:

$$Eu/Eu^* = EuN / (SmN * GdN)^{0,5} \quad (\text{Eq. 2})$$

Na Eq. 2, o Eu refere-se à concentração obtida normalizada e Eu* à concentração após a interpolação da curva de distribuição entre Sm e Gd, ambos normalizados pelo PAAS.

Tab. 4.1: Valores de PAAS (ppm) utilizados para normalização dos ETR (McLennan, 1989).

| La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Yb | Lu |
|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|-------|
| 38,2 | 79,6 | 8,83 | 33,9 | 5,55 | 1,08 | 4,66 | 0,774 | 4,68 | 0,991 | 2,85 | 2,82 | 0,433 |

A utilização de anomalias de Ce baseia-se no fato que sob condições redutoras, o Ce³⁺ se comporta como um terra rara enquanto na forma oxidada (Ce⁴⁺) tende a ser adsorvido à oxi-hidróxidos de Fe e Mn ou em partículas orgânicas deixando a solução restante empobrecida em Ce. Devido a essa característica, anomalias de Ce têm sido utilizadas como indicadores de condições redox em massas de águas naturais (de oceanos antigos) e sedimentos associados. Oceanos modernos mostram um empobrecimento de Ce já que este elemento é retirado da água. Uma vez adsorvido, o Ce tende a se precipitar e a depositar ao fundo deixando os sedimentos enriquecidos neste elemento (Holser, 1997). O cálculo de anomalias de Ce também pode ajudar a inferir possíveis áreas fontes deste elemento.

O cálculo de anomalias de Eu é uma ferramenta muito útil para estimativas de áreas fontes. A crosta superior pós-arqueana resultou de vários processos de

diferenciação crustal que culminou em uma crosta dominada por granitos com notável empobrecimento em Eu, ficando este elemento retido na fase residual (como plagioclásio) (Taylor & McLennan, 2008). O Eu apresenta uma característica peculiar que é a possibilidade de existir no estado divalente (Eu^{2+}) sob condições redutoras encontradas no manto e na crosta inferior da Terra. Isso resulta no aumento do seu raio iônico permitindo assim que o Eu substitua o Sr em feldspatos (McLennan, 1989). A maior concentração de Eu na crosta inferior e menor na superior é refletida por anomalias negativas deste elemento (<1) associadas a grande parte dos granitos e aos sedimentos oriundos do intemperismo destas rochas.

2.2 Análise fatorial múltipla (AFM)

A análise fatorial (AF) é uma metodologia estatística que tem por finalidade encontrar variáveis latentes presentes no banco de dados. Variáveis latentes são aquelas que não são mensuradas diretamente, portanto, são inferidas por modelagem matemática a partir das variáveis diretamente medidas. Fatores são combinações lineares das variáveis altamente correlacionadas, portanto, podem substituir tais variáveis. No processo fatorial via componentes principais, o primeiro fator encontrado explica a maior porcentagem de variabilidade dos dados, o segundo fator explica a segunda maior variabilidade dos dados e assim sucessivamente. Desta forma, substitui-se as variáveis pelos fatores reduzindo a dimensionalidade dos dados e considerando a mínima perda de variabilidade dos mesmos.

A AF apresenta algumas desvantagens pois pode discriminar algumas variáveis ou grupo de variáveis que têm pouca ou menos correlação comparativamente com outras variáveis mais correlacionadas entre si. O método também pode excluir algumas variáveis devido à dimensionalidade dos valores de variabilidade destas, comparativamente aos outros grupos, sendo assim consideradas irrelevantes para a formação dos primeiros componentes. Logo, estes grupos de variáveis, que são verdadeiramente relevantes para a análise dos dados, não participariam na formação dos fatores. Outro ponto negativo da AF é que a metodologia não permite variáveis qualitativas.

A análise fatorial múltipla (AFM) soluciona os problemas relacionados à AF. A AFM forma grupos de variáveis altamente correlacionadas ou da mesma espécie pela sua natureza, ou pelo tipo de variáveis (qualitativa ou quantitativa). Para cada grupo de variáveis é aplicada uma análise de componentes principais onde são encontrados componentes denominados Dimensões parciais (do grupo). Esses componentes são incorporados à base de dados sobre a qual são calculados os fatores ou componentes globais denominados como Dimensões globais (Dim). No processo, as variáveis pertencentes a um mesmo grupo são escaladas pelo maior autovalor da decomposição espectral da sua matriz de variância covariância. Esta operação permite que a variabilidade dos dados, referente à cada grupo de variáveis, esteja dentro de um círculo unitário. A extração de componentes globais a partir das variáveis padronizadas enriquece a formação e a interpretação dos fatores (Dimensões globais) uma vez que estes estarão relacionados com as variáveis e com as dimensões de cada grupo.

A análise fatorial múltipla (AFM) foi realizada através de um algoritmo implementado em linguagem R. Neste, o pacote FactoMineR (Husson et al., 2007) é evocado para a realização da análise propriamente dita e o pacote factoextra é chamado para a visualização e interpretação dos resultados. O FactoMineR é um pacote destinado a análise multivariada exploratória de dados. Neste, a função MFA (*Multiple Factor Analysis*) é responsável por executar análise de componentes principais, quando as variáveis são quantitativas, e análise de correspondência, quando as variáveis são qualitativas (Kassambara, 2017). O primeiro tipo corresponde ao caso deste estudo.

Outra função importante disponível no FactoMineR é a HCPC (*Hierarchical Clustering on Principal Components*) a qual permite combinar métodos de componentes principais, *clustering* hierárquico e *clustering* de partição (Kassambara, 2017). Neste estudo, a AFM foi combinada ao *clustering* hierárquico, onde foi considerado o método de ligação Ward e a medida de distância Euclidiana.

A AFM é uma metodologia adequada quando se trabalha com tipos de variáveis distintas uma vez que as diferenças são mais valorizadas do que em uma análise fatorial ou análise de componentes principais. Os recursos da análise fatorial múltipla também permitem que ambos conjuntos de variáveis sejam analisados

como um todo. A AFM implementada neste estudo contou com dois grupos de variáveis sendo um composto por dados de granulometria e outro por dados de concentrações químicas. Para aplicação da AFM foram consideradas 100 amostras e 11 variáveis que constituem os dois grupos. O grupo de variáveis granulométricas é formado por percentuais de argila, silte, areia muito fina a fina (AMF-AF) e areia média a areia muito grossa (AM-AMG) e o grupo de variáveis químicas envolve os seguintes elementos: Al, Cr, Fe, Ba, Pb, ETRL e ETRP. Os intervalos de amostragem dos dados de granulometria apresentados no capítulo anterior foram compatibilizados aos adotados pela análise química.

Os fatores globais (ou dimensões globais) explicam as principais variabilidades em função dos dados granulométricos e químicos possibilitando assim a associação entre fatores e estimativas de processos sedimentares decorrentes na área de estudo. Ao final, o algoritmo também gera uma análise de *cluster* considerando as amostras projetadas no plano formado pelas dimensões globais 1 e 2. A análise de agrupamento ou *clustering* permite uma classificação das diferentes amostras obtidas, portanto, torna-se possível observar quais amostras estão sendo representadas por cada grupo e quais elementos químicos exercem maior influência em cada grupo.

3. RESULTADOS

Analisando os resultados das concentrações químicas obtidas via ICP-MS para as amostras dos testemunhos RPS1-13.5, R3-15, R1-20, RPN1-13.5 e RPN2-21, foram selecionados apenas os teores dos metais que aparentemente indicaram uma resposta às mudanças dos padrões granulométricos identificados no capítulo anterior, ou seja, Al, Cr, Fe, Ba e Pb (ANEXO I). Quanto aos resultados referentes à série dos lantanídeos, as concentrações para o Túlio (Tm) foram desconsideradas uma vez que o percentual de recuperação deste elemento, em relação ao material de referência adotado, foi muito baixo.

As concentrações dos metais investigados, dos elementos terras raras leves (ETRL) e pesados (ETRP), as razões La/Yb_{PAAS} e anomalias dos elementos Ce e Eu, para cada testemunho, são apresentados como gráficos de assinatura geoquímica. Posteriormente, serão mostrados os resultados da análise fatorial

múltipla (AFM) aplicada aos teores dos metais, ETRL, ETRP e dados de granulometria utilizados no capítulo anterior.

3.1 Assinaturas geoquímicas

RPS1-13.5 – Ao sul da foz, a 13.5 m de profundidade

Em RPS1-13.5, os elementos que apresentaram maiores variações foram Al, Fe e Pb. De modo geral, as concentrações de Al oscilaram em torno de 60000 mg/Kg, mas em 42 cm e em 17 cm os valores foram 52000 e 44000 mg/Kg, respectivamente (Fig. 4.1). Nos últimos 6 cm, em direção ao topo, houve um aumento significativo do Al o qual alcançou até 80000 mg/Kg. As concentrações de Fe tenderam a variar em torno de 40000 mg/Kg, mas em 42 cm o valor baixou para 34000 mg/Kg. A variação mais significativa ocorreu aos 8 cm superiores onde o teor alcançou até 74000 mg/Kg. As concentrações de Pb variaram entre 13 e 21 mg/Kg, picos inferiores ocorreram em 50, 42 e 22 cm, onde as concentrações estiveram próximas de 15 mg/Kg, mas os menores teores ocorreram ao topo chegando a alcançar até 13 mg/Kg. A concentração mais alta, 21 mg/Kg, foi observada em 46 cm.

Os demais elementos investigados não apresentaram variações significativas refletindo a homogeneidade textural de RPS1-13.5 (predominantemente siltoso). O Cr e o Ba mostraram concentrações em torno de 60 e de 140 mg/Kg, respectivamente. No caso do Cr, os teores aumentaram em direção ao topo alcançando até 100 mg/Kg (Fig. 4.1).

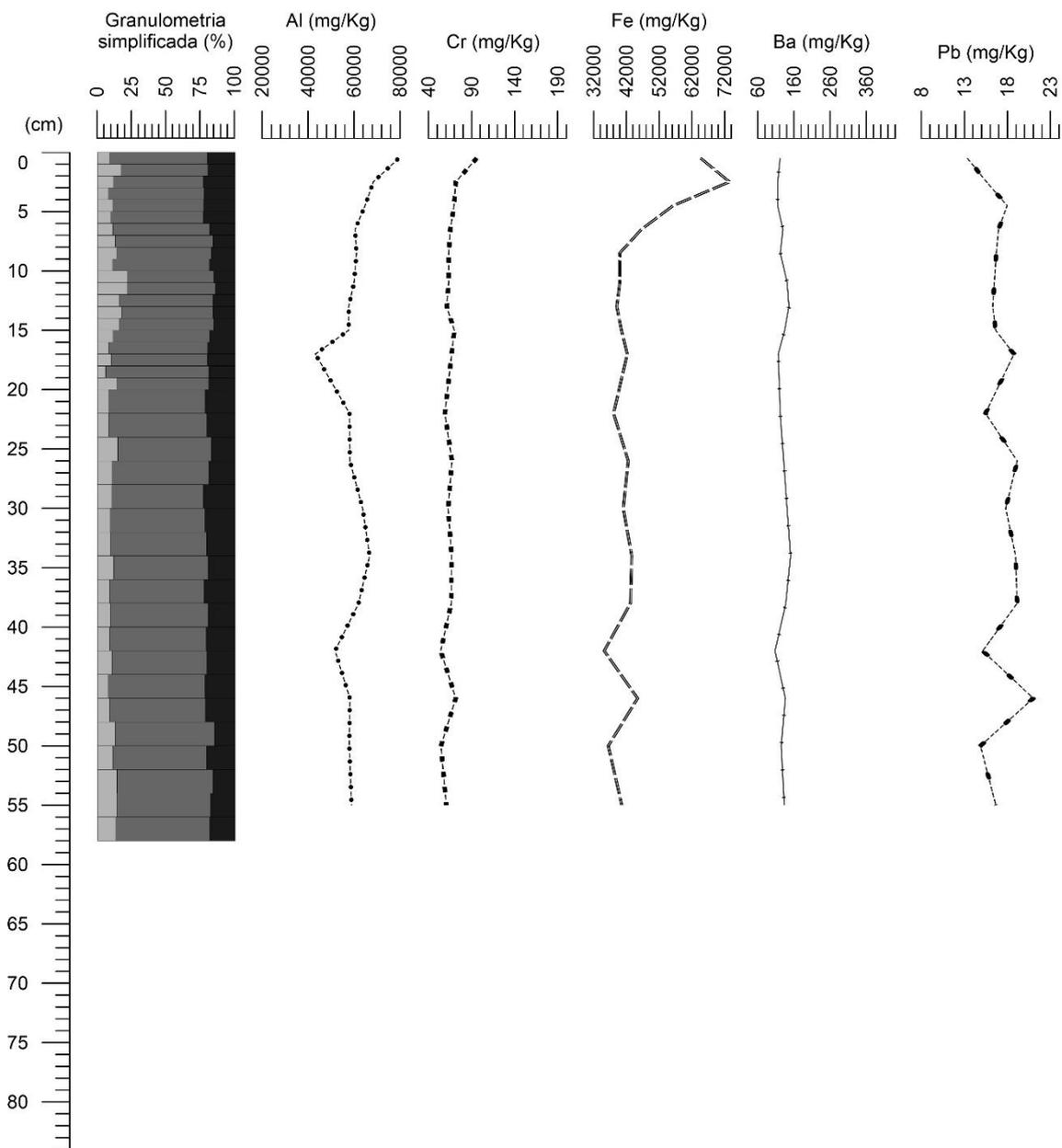


Fig. 4.1: Assinatura vertical de Al, Cr, Fe, Ba e Pb para RPS1-13.5. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila.

De modo geral, as concentrações de ETRL e de ETRP se mantiveram em torno de 20 $\mu\text{g/g}$ e 1,2 $\mu\text{g/g}$, respectivamente, mas em 26 cm ambas aumentaram até 60 $\mu\text{g/g}$ e 4,4 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. A razão $\text{La/Yb}_{\text{PAAS}}$ mostrou que RPS1-13.5 tende a estar mais enriquecido em La (ETRL), apenas em 17 cm os valores de Al e Yb tenderam a se aproximar. A anomalia Ce/Ce^* foi praticamente constante ao longo do testemunho, estando em torno de 1,20. A anomalia Eu/Eu^* variou pouco, entre 1,04 e 1,16 (Fig. 4.2).

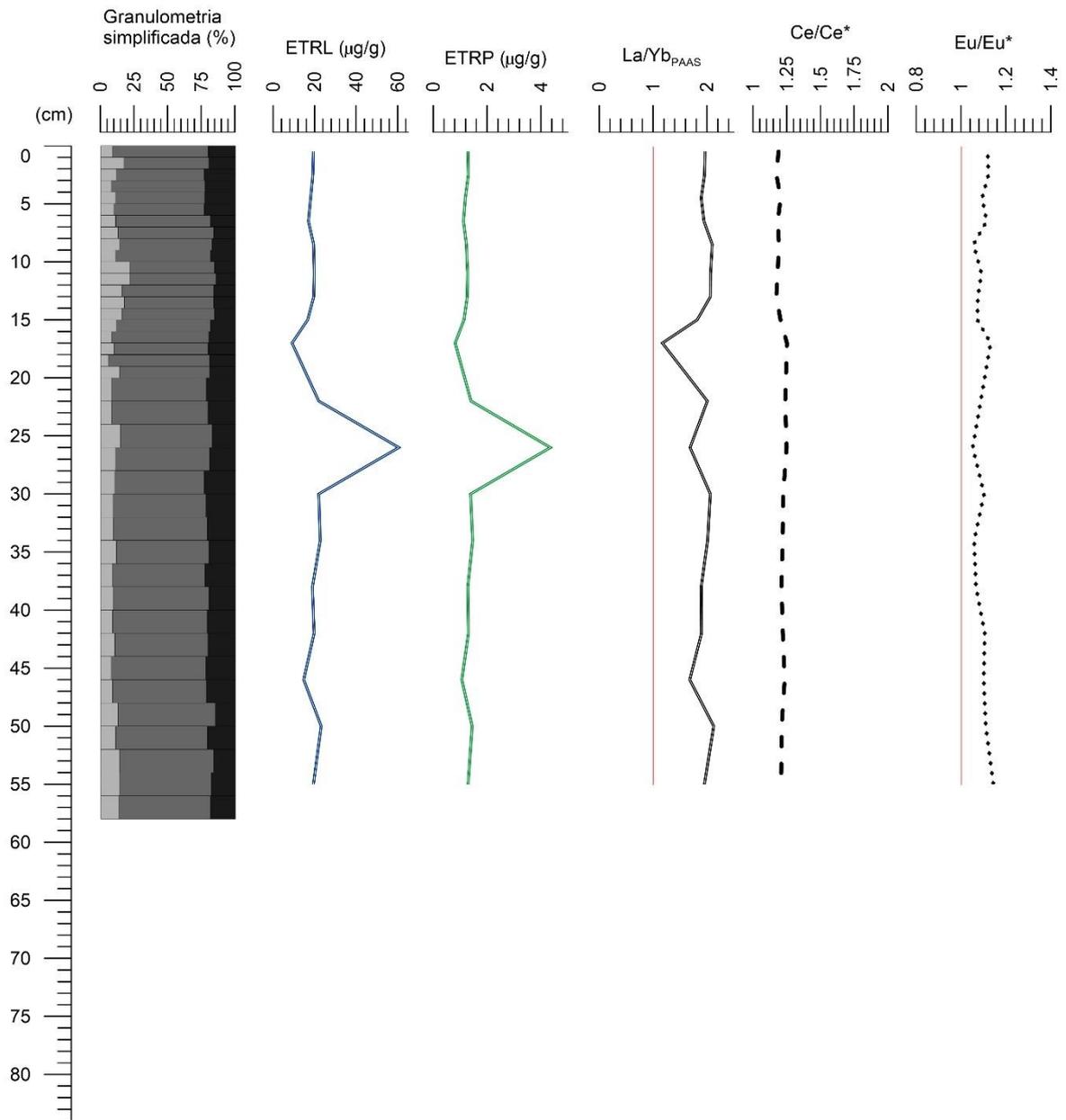


Fig. 4.2: Somatório das concentrações de ETRL, ETRP, razão La/YbPAAS e anomalias de Ce/Ce* e Eu/Eu* para RPS1-13.5. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila.

R3-15 – Ao sul da foz, a 15 m de profundidade

Em R3-15, os elementos que apresentaram maiores variações foram o Al e o Pb. De modo geral, houve uma correspondência entre teores mais elevados de Al e um aumento do conteúdo de argila. Esse padrão foi observado principalmente entre a base do testemunho e 58 cm e entre 17 e 12 cm, onde o teor de Al alcançou até 72000 mg/Kg. Também foi observado um declínio das concentrações do Al associado aos estratos mais arenosos. Nestas camadas, entre 54 e 46 cm e entre

36 e 32 cm, os teores alcançaram até 44000 e 40000 mg/Kg, respectivamente. O Pb apresentou um comportamento similar ao do Al tendendo a apresentar um aumento associado aos estratos mais lamosos. Isso foi observado em 54, 38 e 13 cm onde as concentrações foram de 22, 22 e 20 mg/Kg, respectivamente. As concentrações mais baixas ocorreram entre 54 e 46 cm, 36 e 32 cm e entre 9 e 4 cm as quais foram 16, 14 e 12 mg/Kg, respectivamente.

Os teores de Cr foram praticamente constantes ao longo do testemunho apresentando somente uma leve diminuição associada às camadas mais arenosas. O Fe apresentou um padrão semelhante ao do Cr, suas concentrações estiveram em torno de 42000 mg/Kg e valores um pouco mais baixos estiveram associados aos estratos mais arenosos, entretanto, o conteúdo do Fe aumentou ao topo do testemunho onde alcançou até 50000 mg/Kg. Em geral, o Ba apresentou teores em torno de 160 mg/Kg tendendo a aumentar nas camadas mais arenosas (420 mg/Kg entre 54 e 46 cm) e a diminuir nas camadas mais lamosas (90 mg/Kg entre 17 e 12 cm) (Fig. 4.3).

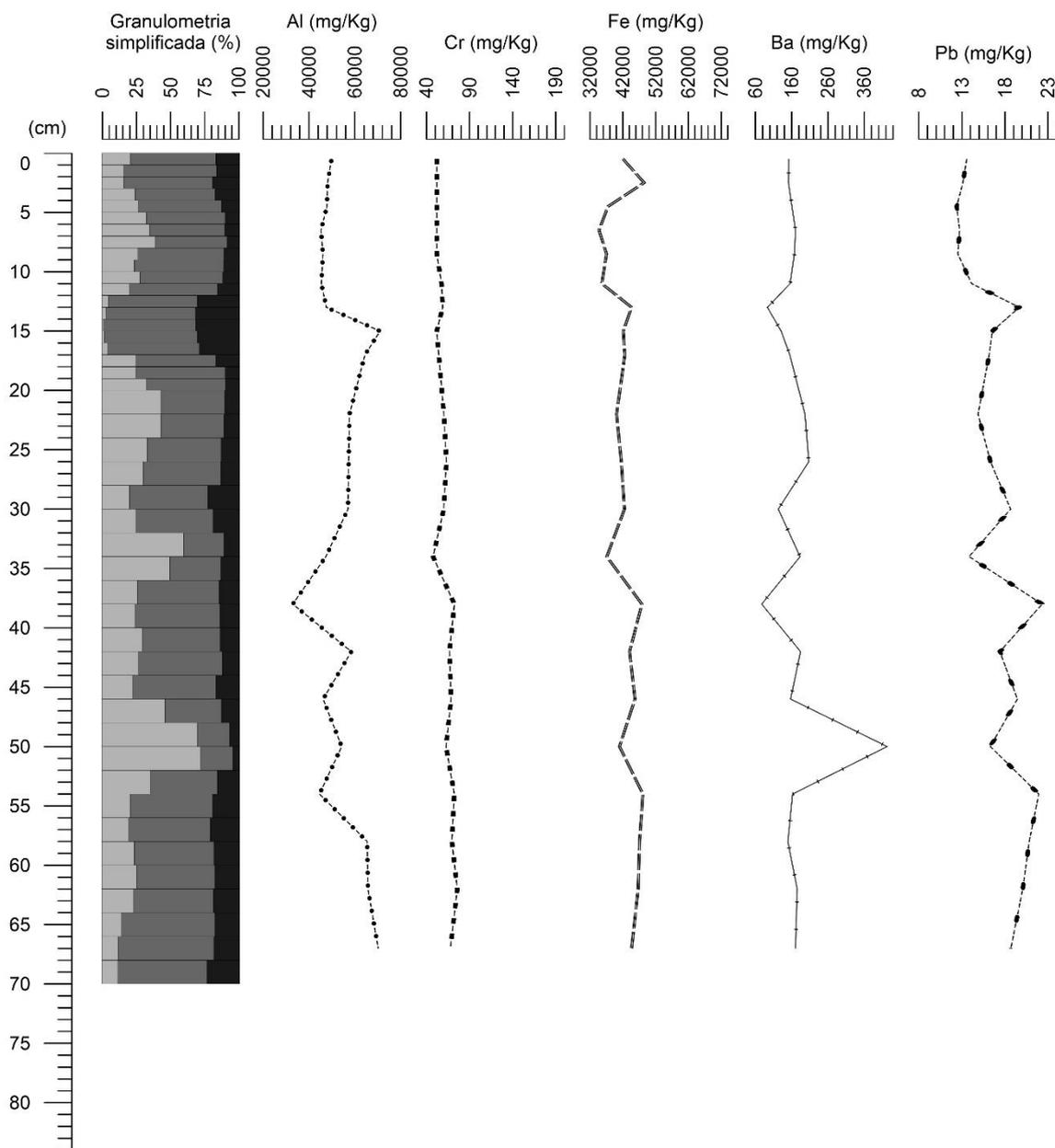


Fig. 4.3: Assinatura vertical de Al, Cr, Fe, Ba e Pb para R3-15. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila.

ETRL e ETRP tenderam a apresentar poucas oscilações ao longo do perfil, estando seus valores por volta de 16 e 1,2 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. Os ETR tenderam a apresentar leve diminuição nos estratos mais arenosos e mais argilosos. Com relação a razão $\text{La/Yb}_{\text{PAAS}}$, R3-15 apresentou maior conteúdo de La do que de Yb ao longo do testemunho, apenas em 54 cm os valores de La e Yb estiveram mais próximos. Em geral, a anomalia Ce/Ce^* esteve em torno de 1,20 ao longo do testemunho tendendo a aumentar nos intervalos mais arenosos (em 54 e em 36 cm). As anomalias de Eu variaram entre 1,08 e 1,28 estando os valores

mais altos associados tanto aos estratos mais arenosos quanto aos mais argilosos (Fig. 4.4).

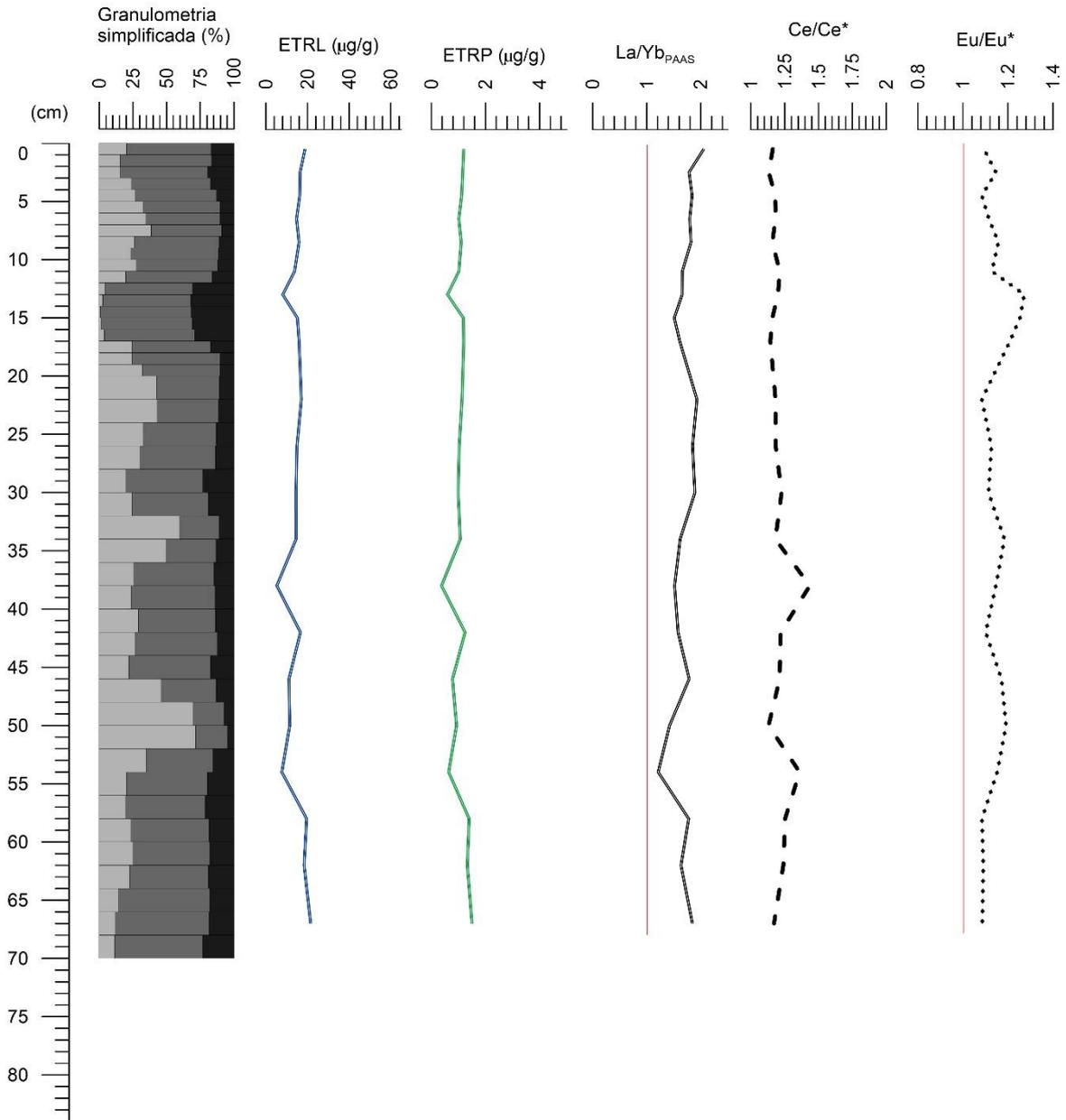


Fig. 4.4: Somatório das concentrações de ETRL, ETRP, razão La/YbPAAS e anomalias de Ce/Ce* e Eu/Eu* para R3-15. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila.

R1-20 - Foz, a 20 m de profundidade

Em R1-20, as concentrações de Al, Cr, Fe e Pb apresentaram um contraste entre a metade inferior e a superior do testemunho. As concentrações de Al e Pb tenderam a diminuir na parte inferior, alcançando 24000 mg/Kg e 12 mg/Kg e a aumentar na parte superior, atingindo 76000 mg/Kg e 22 mg/Kg, respectivamente. O Cr e o Fe apresentaram um padrão inverso ao do Al e Pb. As concentrações de Cr e Fe

tenderam a aumentar na parte inferior alcançando até 200 mg/Kg e 62000 mg/Kg, respectivamente, na base do testemunho (entre 48 e 44 cm) e a diminuir na parte superior tendendo a valores mais constantes, 60 mg/Kg e 44000 mg/Kg, respectivamente.

O Ba tendeu a apresentar concentrações em torno de 180 mg/Kg, mas apresentou dois picos superiores a este valor. Em 34 cm a concentração foi de 360 mg/Kg e em 9 cm de 320 mg/Kg, nestas profundidades a contribuição de areia foi de 50 e 40%, respectivamente (Fig. 4.5).

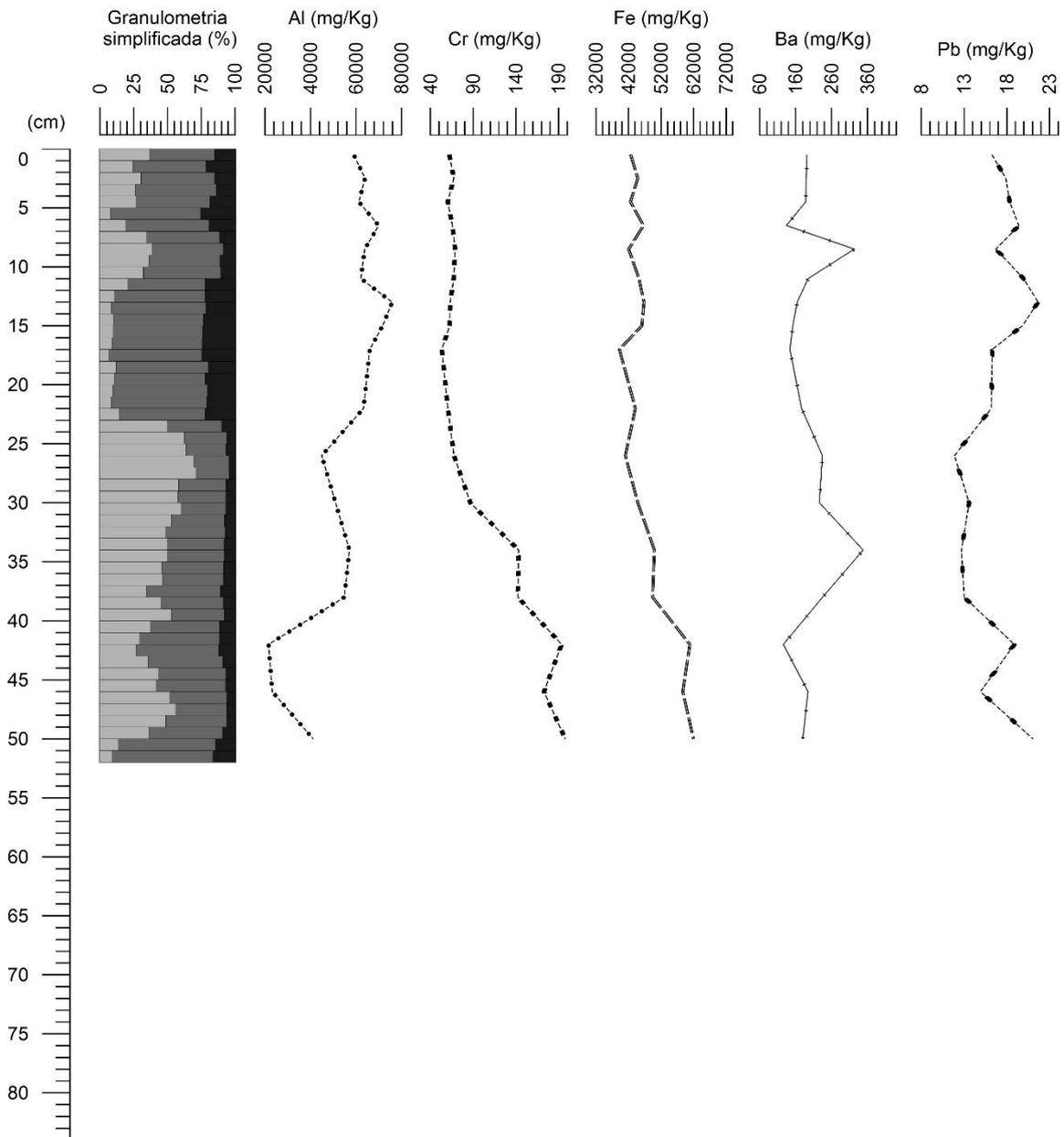


Fig. 4.5: Assinatura vertical de Al, Cr, Fe, Ba e Pb para R1-20. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila.

De modo geral, os valores de ETRL e ETRP foram menores entre a base e 38 cm (onde a contribuição de areia esteve geralmente em torno de 25 a 55%) e aproximadamente constantes na parte superior do testemunho, 16 mg/Kg para os ETRL e 1,2 mg/Kg para os ETRP. A razão La/Yb_{PAAS} indicou enriquecimento de Yb na base e enriquecimento de La no trecho superior. Entre a base e 38 cm a anomalia de Ce/Ce^* foi mais positiva, alcançando até 1,85, acima dessa camada se manteve constante, com valores em torno de 1,15. As anomalias de Eu variaram entre 1,04 e 1,36 estando os valores mais elevados geralmente associados ao aumento do conteúdo de lama (Fig. 4.6).

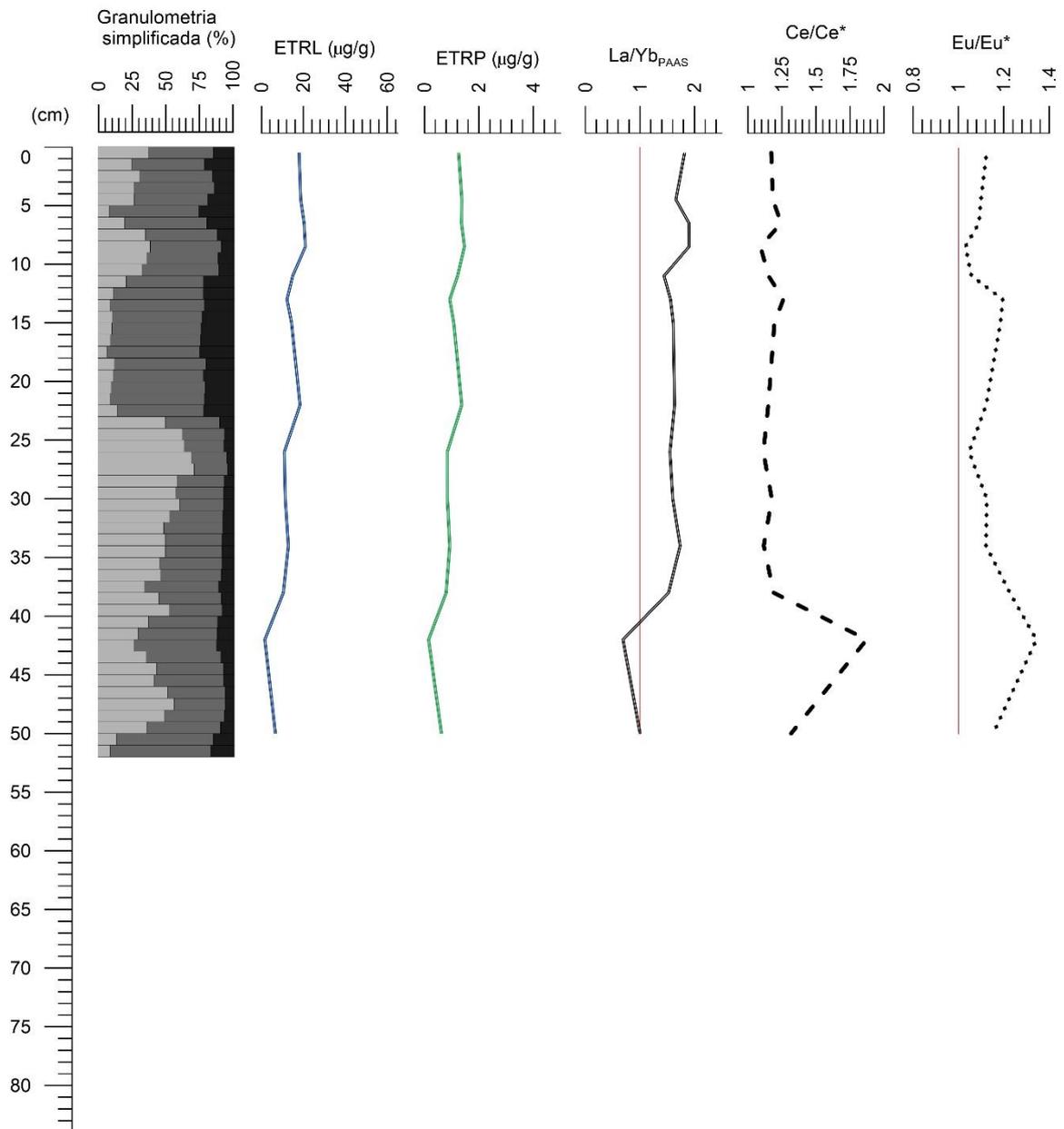


Fig. 4.6: Somatório das concentrações de ETRL, ETRP, razão La/Yb_{PAAS} e anomalias de Ce/Ce^* e Eu/Eu^* para R1-20. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila.

RPN1-13,5 – Ao norte da foz, a 13.5 m de profundidade

Em RPN1-13.5, as concentrações de Al variaram entre 32000 e 60000 mg/Kg estando os menores valores associados às camadas mais arenosas e os maiores às camadas mais lamosas. De modo geral, as concentrações de Cr estiveram em torno de 70 mg/Kg, mas entre 34 e 21 cm os teores chegaram a 110 mg/Kg. As concentrações de Fe oscilaram principalmente entre 36000 e 50000 mg/Kg, mas nos 6 cm superiores as concentrações de Fe alcançaram até 58000 mg/Kg. Os valores de Ba tenderam a oscilar em torno de 180 mg/Kg, mas alcançaram até 360 mg/Kg e 340 mg/Kg em camadas mais arenosas situadas entre 52 e 38 cm e entre 17 e 13 cm, respectivamente. Em grande parte do testemunho, os valores de Pb estiveram em torno de 16 mg/Kg, as principais variações ocorreram entre 52 e 38 cm (9 mg/Kg) e em 4 cm (11 mg/Kg), onde foi detectado um aumento do conteúdo de areia (Fig. 4.7).

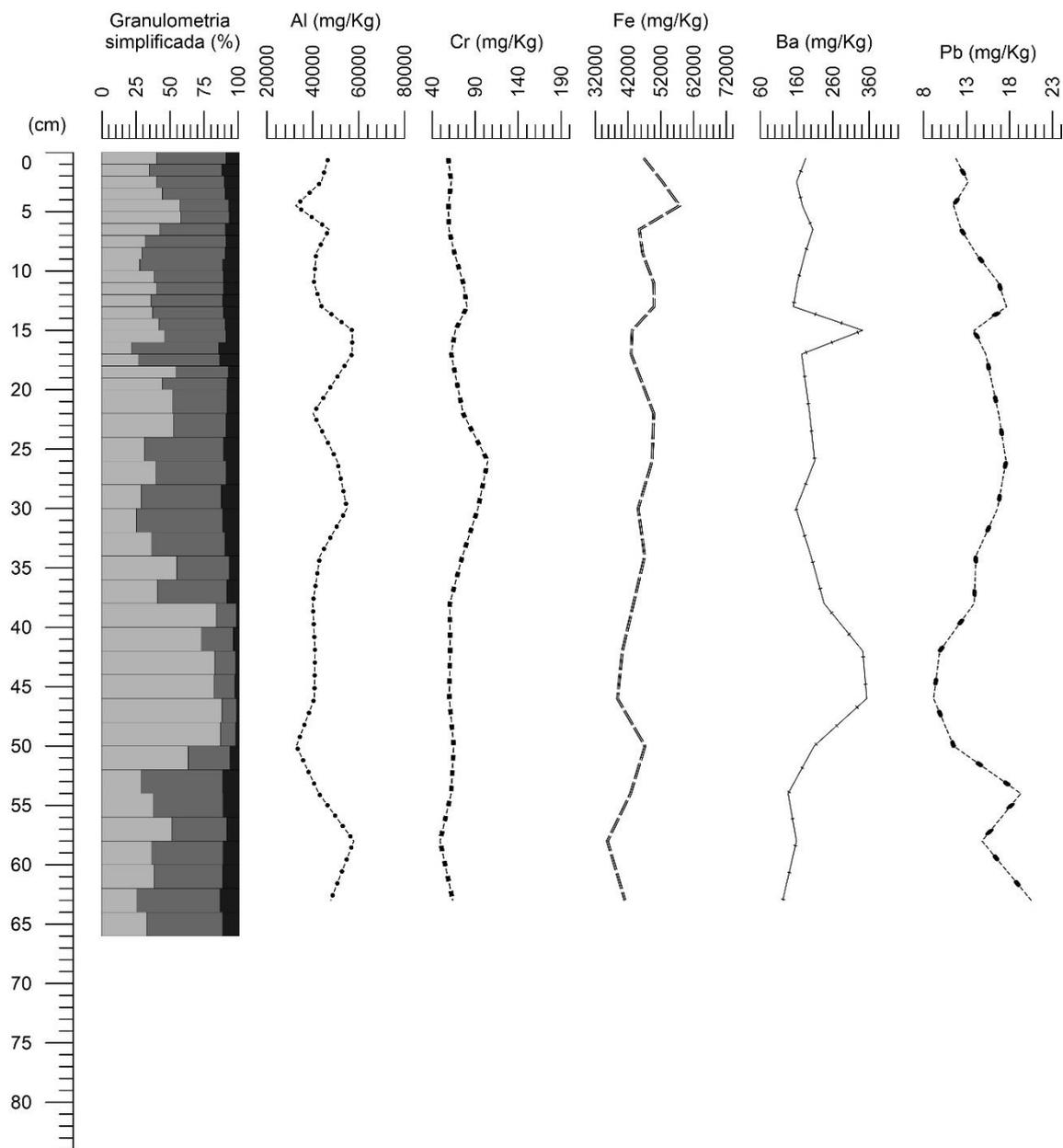


Fig. 4.7: Assinatura vertical de Al, Cr, Fe, Ba e Pb para RPN1-13.5. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila.

Os ETRL variaram entre 4 e 28 $\mu\text{g/g}$ e os ETRP entre 0,8 e 2,4 $\mu\text{g/g}$, em ambos os casos os valores mais baixos estiveram associados às camadas mais arenosas (em 50 e 22 cm). A razão $\text{La/Yb}_{\text{PAAS}}$ oscilou em torno de 1 ao longo do testemunho estando os valores inferiores a este valor geralmente associados às camadas mais arenosas. A anomalia de Ce/Ce^* tendeu a oscilar em torno de 1,20, o valor mais baixo (1,05) foi observado em 46 cm (nível mais arenoso). A anomalia Eu/Eu^* oscilou entre 0,96 e 1,16 ao longo de todo o testemunho. Os valores inferiores a 1

ocorreram em 42 cm e em 30 cm, níveis com maior conteúdo de areia e de lama, respectivamente (Fig. 4.8).

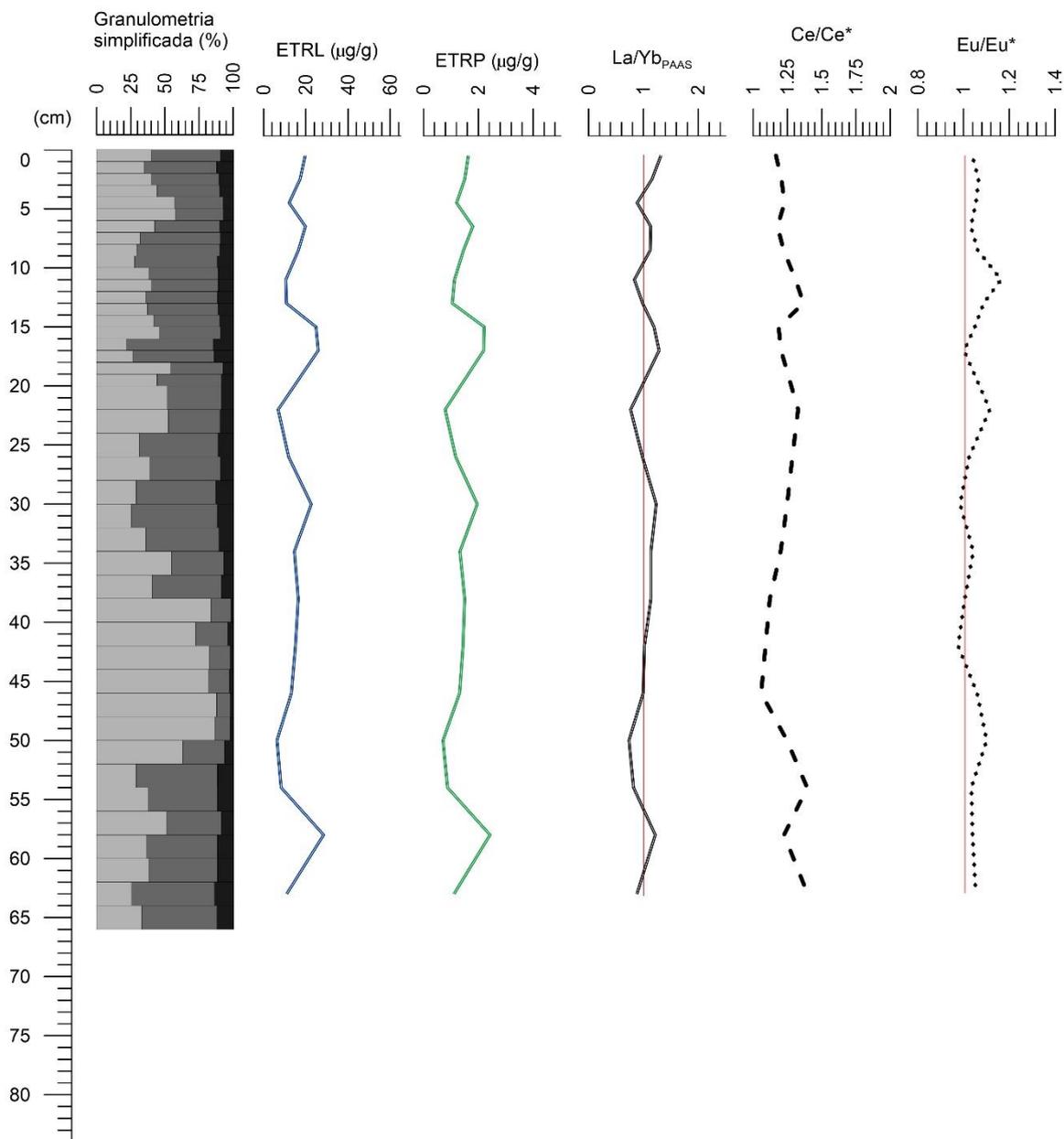


Fig. 4.8: Somatório das concentrações de ETRL, ETRP, razão La/YbPAAS e anomalias de Ce/Ce* e Eu/Eu* para RPN1-13.5. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila.

RPN2-21 – Ao norte da foz, a 21 m de profundidade

Em grande parte de RPN2-21, na base e nos 30 cm superiores, as concentrações de Al estiveram em torno de 28000 mg/Kg. Entre 69 e 30 cm, as concentrações de Al foram mais altas, alcançando até 60000 mg/Kg. Neste trecho, os percentuais de areia e lama estiveram em torno de 50%. Os valores de Cr variaram em torno de

70 mg/Kg entre a base e 62 cm e nos 26 cm superiores. No trecho intermediário, as concentrações alcançaram até 160 mg/Kg. Os valores de Fe variaram em torno de 36000 mg/Kg entre a base do testemunho e 55 cm e em torno de 42000 mg/Kg nos 55 cm superiores. Em geral, os valores de Ba variaram em torno de 160 mg/Kg, o maior pico observado ocorreu em 34 cm, onde a concentração foi de 280 mg/Kg. O conteúdo de Pb variou entre 9 e 18 mg/Kg ao longo do perfil, as maiores concentrações ocorreram onde os percentuais de lama e areia foram de aproximadamente 50% (Fig. 4.9).

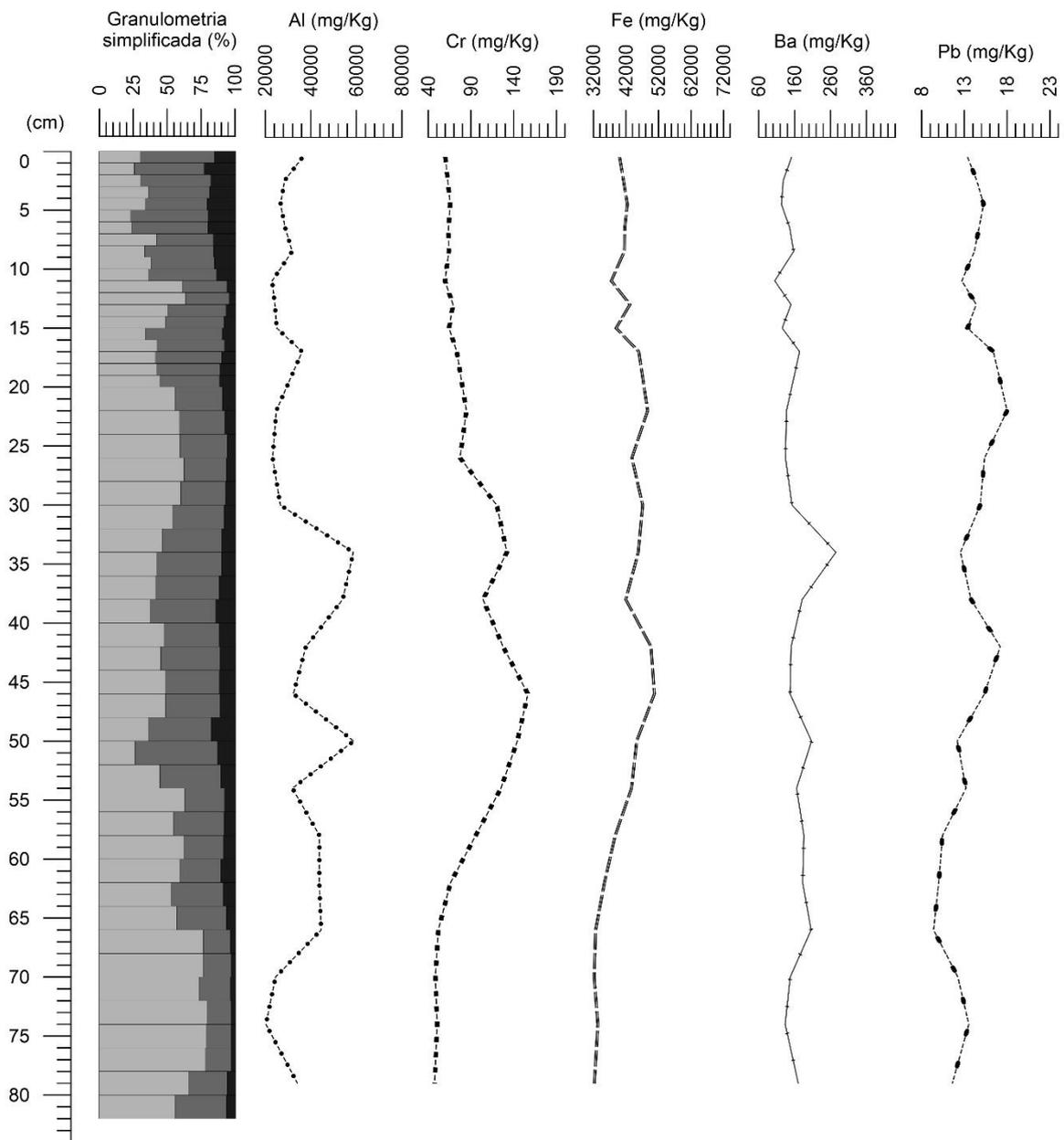


Fig. 4.9: Assinatura vertical de Al, Cr, Fe, Ba e Pb para RPN2-21. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila.

Os valores de ETRL variaram entre 4 e 24 $\mu\text{g/g}$ e os ETRP entre 00,4 e 2 $\mu\text{g/g}$, estando os maiores valores situados entre 70 e 30 cm (onde os conteúdos de areia e lama estiveram próximos a 50%). Valores mais baixos estiveram associados tanto às camadas mais arenosas (base) quanto às camadas mais lamosas (topo). A razão $\text{La/Yb}_{\text{PAAS}}$ apresentou um valor mais elevado entre a base do testemunho e 66 cm (2,4). Acima deste trecho, os valores estiveram em torno de 1, exceto entre 13 e 10 cm, onde a razão foi de 1,8. Os maiores conteúdos de La foram observados em camadas mais arenosas do testemunho. As anomalias de Ce variaram entre 1,20 e 1,70, os maiores valores ocorreram associados às camadas mais arenosas do testemunho (entre 79 e 66 cm e entre 33 e 10 cm). As anomalias de Eu variaram entre 1,04 e 1,24 estando os maiores valores associados às camadas com percentuais de areia e lama em torno de 50% (46 e 22 cm) (Fig. 4.10).

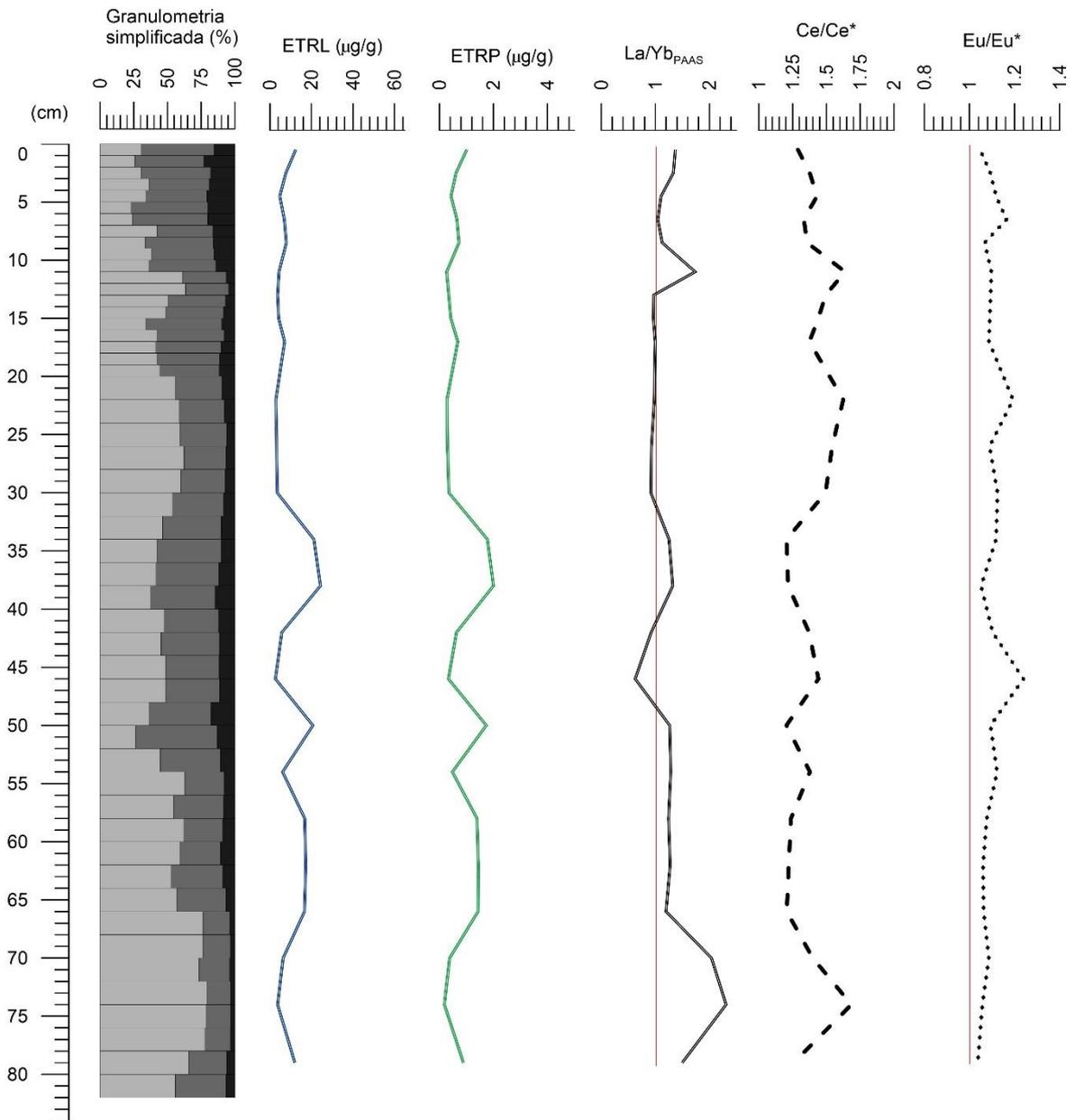


Fig. 4.10: Somatório das concentrações de ETRL, ETRP, razão La/Yb_{PAAS} e anomalias de Ce/Ce* e Eu/Eu* para RPN2-21. Em granulometria simplificada, cinza claro: percentual de areia, cinza escuro: percentual de silte, preto: percentual de argila.

3.2 Análise fatorial múltipla (AFM)

Primeiramente serão apresentados os percentuais de variância explicada associados à cada dimensão global diagnosticada. Posteriormente, serão descritas as dimensões parciais, considerando principalmente as variáveis relacionadas à cada dimensão, e as dimensões globais analisando suas correlações com os fatores parciais e com as variáveis em geral.

Percentual de variância explicada

A análise fatorial múltipla (AFM), aplicada aos dados geoquímicos e granulométricos referentes as amostras de todos os testemunhos, possibilitou a extração de três fatores principais (ou dimensões) que representam a primeira, a segunda e a terceira maior variabilidade dos dados (Dim 1, Dim 2 e Dim 3). Os percentuais de variância explicada para as dimensões 1, 2 e 3 foram de 41,4; 22,7 e 14,3%, respectivamente, totalizando assim 78,4% (Fig. 4.11).

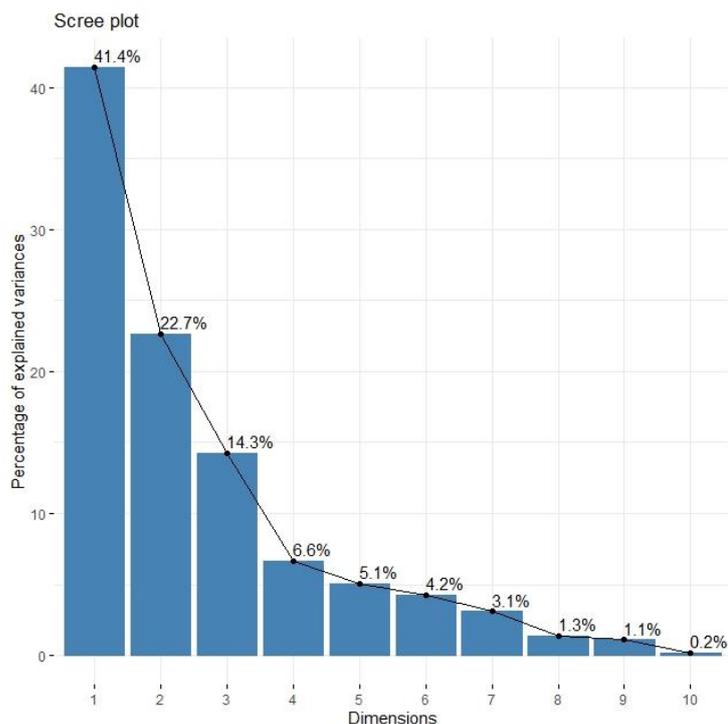


Fig. 4.11: Variância explicada para cada fator (dimensão) calculado na AFM.

Fatores parciais

A análise fatorial associada às variáveis granulométricas mostrou que a Dim 1 Gr é representada principalmente pela contraposição entre as variáveis argila e silte e AMF-AF e AM-AMG, enquanto a Dim 2 Gr é representada pela variável areia média a areia muito grossa (AM-AMG) (Tab. 4.2). A análise fatorial associada aos elementos químicos mostrou que a Dim 1 EQ representa principalmente o Al, ETRL e ETRP, a Dim 2 EQ representa o Fe e o Pb e a Dim 3 EQ o Ba e o Cr (Tab. 4.3). O cálculo das correlações entre os fatores parciais mostrou que existe uma correlação entre as dimensões Dim 1 Gr e Dim 2 EQ (0,6), isso significa que existe uma correlação entre os elementos que tais dimensões representam, ou seja, entre argila, silte e Fe, Pb. Estes resultados podem ser verificados na Tab. 4.4 e na Fig.

4.12 a qual mostra o plano formado pelas duas primeiras dimensões ou fatores globais (plano global) e a projeção dos fatores parciais no plano global. Nesta última, o posicionamento dos vetores Dim 1 Granulometria e Dim 2 Elementos químicos, próximo à Dim 1, indica que este fator global é descrito por tais fatores parciais.

Tab. 4.2: Correlação entre fatores parciais e variáveis granulométricas.

| | Dim 1 Gr | Dim 2 Gr | Dim 3 Gr |
|--------|-------------------|------------------|-------------|
| Argila | 0,9280758 | 0,1923504 | 0,31886206 |
| Silte | 0,9725589 | -0,0327258 | -0,23029904 |
| AMF-AF | -0,9217187 | -0,3707771 | 0,11374035 |
| AM-AMG | -0,7756875 | 0,6296868 | -0,04239831 |

Tab. 4.3: Correlação entre fatores parciais e variáveis químicas.

| | Dim 1 EQ | Dim 2 EQ | Dim 3 EQ |
|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Al | 0,76698140 | 0,41287705 | 0,01881481 |
| Cr | -0,46415460 | 0,48229574 | 0,58714982 |
| Fe | -0,26661773 | 0,76635069 | 0,36622168 |
| Ba | 0,13221204 | -0,32128904 | 0,78735233 |
| Pb | 0,05768392 | 0,75945890 | -0,43864070 |
| ETRL | 0,95483999 | 0,08239211 | 0,08970199 |
| ETRP | 0,92114558 | 0,03420945 | 0,20766846 |

Tab. 4.4: Correlação entre os fatores parciais.

| | Dim 1 Gr | Dim 2 Gr | Dim 3 Gr | Dim 1 EQ | Dim 2 EQ | Dim 3 EQ |
|----------|---------------|----------|----------|----------|---------------|----------|
| Dim 1 Gr | 1,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,4058 | 0,5876 | -0,4562 |
| Dim 2 Gr | 0,0000 | 1,0000 | 0,0000 | 0,0466 | -0,0012 | 0,0250 |
| Dim 3 Gr | 0,0000 | 0,0000 | 1,0000 | -0,1020 | -0,0674 | -0,2065 |
| Dim 1 EQ | 0,4058 | 0,0466 | -0,1020 | 1,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| Dim 2 EQ | 0,5876 | -0,0012 | -0,0674 | 0,0000 | 1,0000 | 0,0000 |
| Dim 3 EQ | -0,4562 | 0,0250 | -0,2065 | 0,0000 | 0,0000 | 1,0000 |

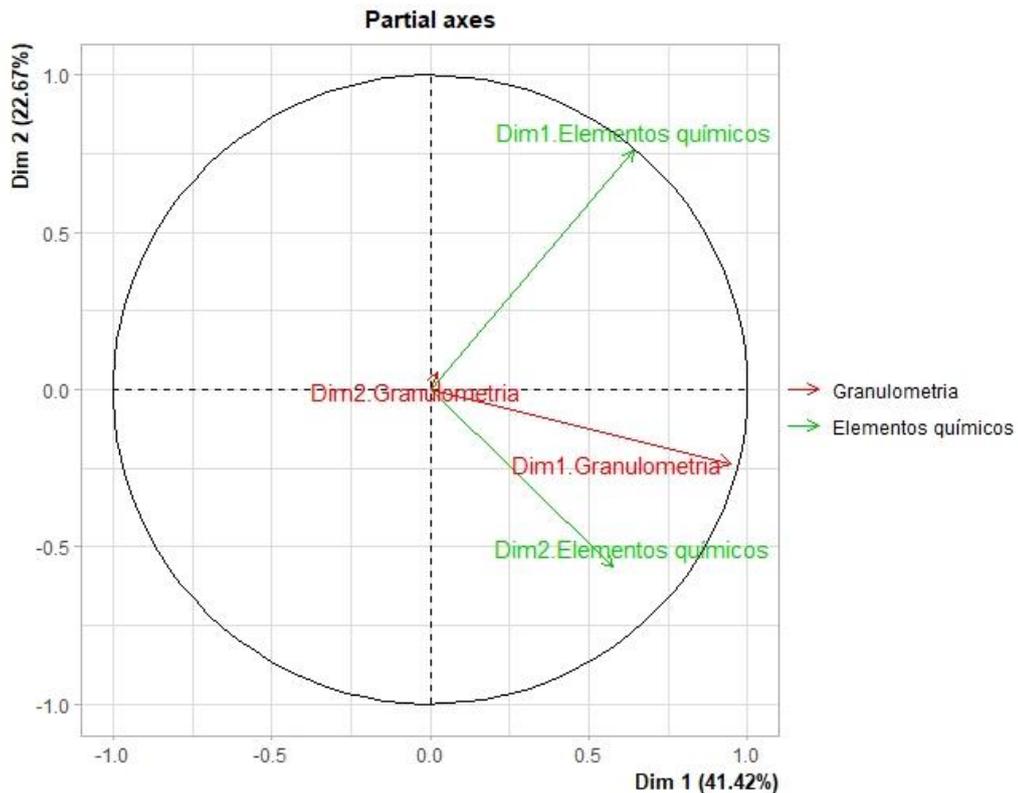


Fig. 4.12: Projeção dos fatores parciais no plano global.

Fatores globais

A correlação entre os fatores globais e parciais mostrou que existe correlação entre a Dim 1 e as dimensões Dim 1 Gr (contraste entre argila, silte e AMF-AF, AM-AMG) e Dim 2 EQ (Fe, Pb); a Dim 2 e a Dim 1 EQ (Al, ETR) e a Dim 3 e a Dim 3 EQ (Ba, Cr) (Tab. 4.5). A correlação entre os fatores globais e todas as variáveis investigadas mostrou que a Dim 1 representa principalmente as variáveis argila, silte, Al e Pb em contraste com AMF-AF, AM-AMG, a Dim 2 o conteúdo de ETRL e ETRP e a Dim 3 as concentrações de Cr e Fe. Esses resultados podem ser visualizados na Tab. 4.6 e na Fig. 4.13. A Fig. 4.13 mostra a projeção de todas as variáveis no plano global, formado pelas duas primeiras dimensões globais, bem como a porcentagem de variabilidade explicada associada a cada uma dessas dimensões. Aqueles vetores correspondentes ao conteúdo de Al, silte, argila e Pb estão mais próximos à Dim 1, assim como AMF-MF e AM-AMG, embora estes últimos estejam em sentido oposto. Já os vetores relacionados aos ETRP e ETRL estão mais próximos à Dim 2. Comparando-se os resultados das tabelas 4.5 e 4.6, nota-se que a Dim 1 é representada pela Dim 2 EQ devido ao conteúdo de Pb, a

Dim 2 incluiu a Dim 1 EQ devido ao conteúdo de ETR e a Dim 3 foi representada pela Dim 3 EQ por influência do conteúdo de Cr.

De acordo com os fatores globais obtidos (Tab. 4.6), foi possível perceber que apenas a Dim 1 foi representada por variáveis granulométricas e químicas, as demais dimensões foram representadas apenas por variáveis químicas.

Tab. 4.5: Correlação entre fatores globais e parciais

| | Dim 1 | Dim 2 | Dim 3 |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Dim 1 Gr | 0,94772112 | -0,23455281 | -0,07639528 |
| Dim 2 Gr | 0,01988014 | 0,05429655 | 0,03362585 |
| Dim 3 Gr | -0,03185253 | -0,10159076 | -0,23510524 |
| Dim 1 EQ | 0,64147724 | 0,75827250 | 0,06559473 |
| Dim 2 EQ | 0,57530787 | -0,56384055 | 0,54147487 |
| Dim 3 EQ | -0,39462815 | 0,29264041 | 0,83427601 |

Tab. 4.6: Correlação entre fatores globais e todas as variáveis

| | Dim 1 | Dim 2 | Dim 3 |
|--------|------------------|------------------|-------------------|
| Argila | 0,8732565 | -0,2394442 | -0,13940213 |
| Silte | 0,9284754 | -0,2060534 | -0,02126268 |
| AMF-AF | -0,8844479 | 0,1849638 | 0,03119819 |
| AM-AMG | -0,7212263 | 0,2206726 | 0,09039650 |
| Al | 0,7700241 | 0,3333030 | 0,27715337 |
| Cr | -0,2354098 | -0,4578044 | 0,72156859 |
| Fe | 0,1232675 | -0,5290751 | 0,69836555 |
| Ba | -0,4433388 | 0,5279969 | 0,49913223 |
| Pb | 0,5999751 | -0,4894683 | 0,06256884 |
| ETRL | 0,6225489 | 0,7048113 | 0,18423226 |
| ETRP | 0,5061356 | 0,7491659 | 0,25754840 |

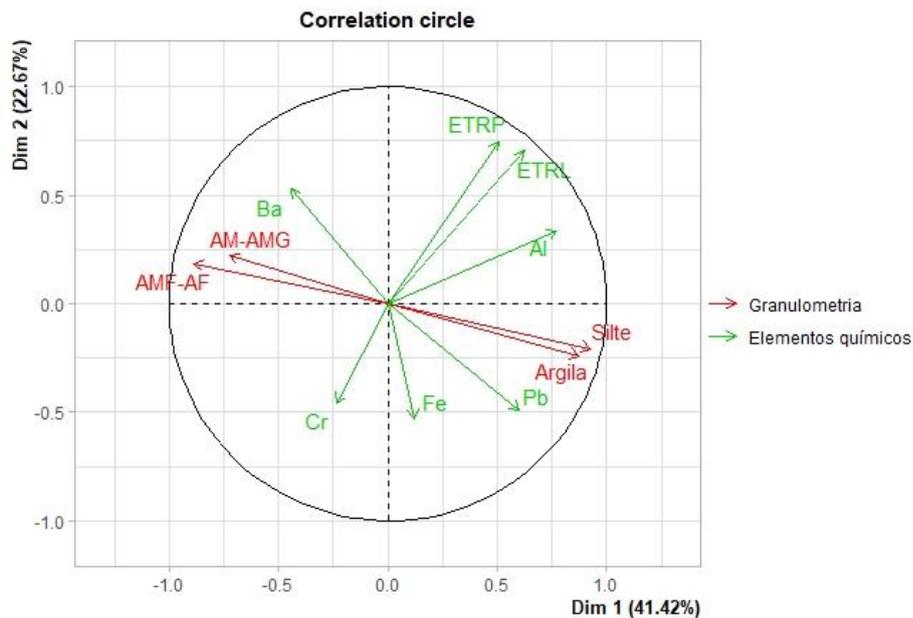
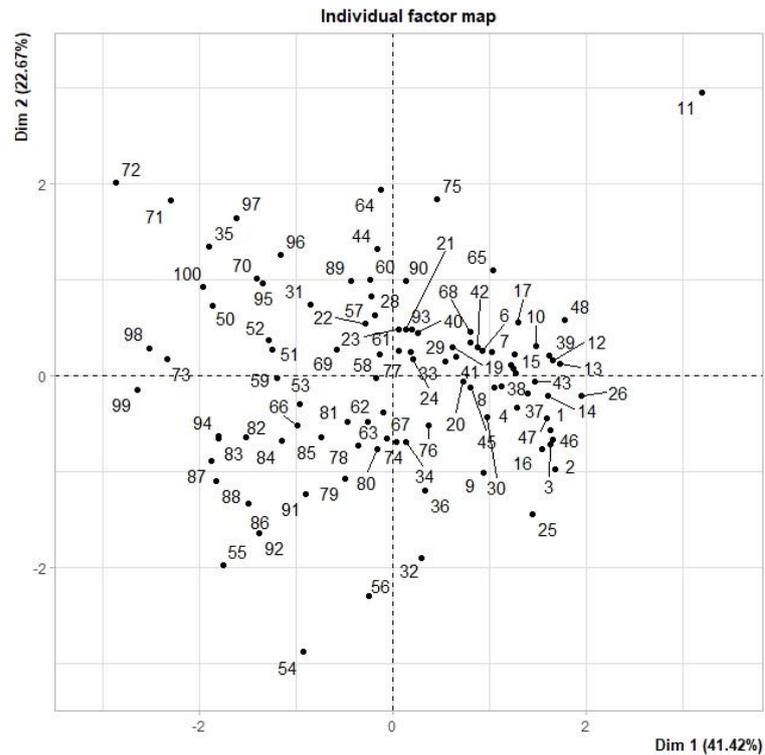


Fig. 4.13: Projeção das amostras (a) e variáveis (b) no plano global.

Análise de agrupamento (*clustering*)

A análise de agrupamento mostrou a formação de três grupos (*clusters*) aqui identificados como Grupo 1 (cor preta), Grupo 2 (cor vermelha) e Grupo 3 (cor verde) (figuras. 4.14 e 4.15). As variáveis mais representativas de cada grupo podem ser observadas na Tab. 4.7, nesta, é possível visualizar o valor médio de

cada variável por grupo (categoria). Assim, a categoria onde uma dada variável apresentou a maior média será a que recebeu a maior influência desta variável.

De acordo com a Tab. 4.7, foi no Grupo 1 que as variáveis Ba, AMF-AF e AM-AMG apresentaram as maiores médias em comparação com os demais grupos, portanto, o Grupo 1 é influenciado principalmente por essas variáveis. Da mesma forma, pode-se dizer que o Grupo 2 é mais influenciado por Cr e Fe e o Grupo 3 pelas variáveis silte, Al, argila, ETRL, ETRP e Pb.

Hierarchical clustering on the factor map

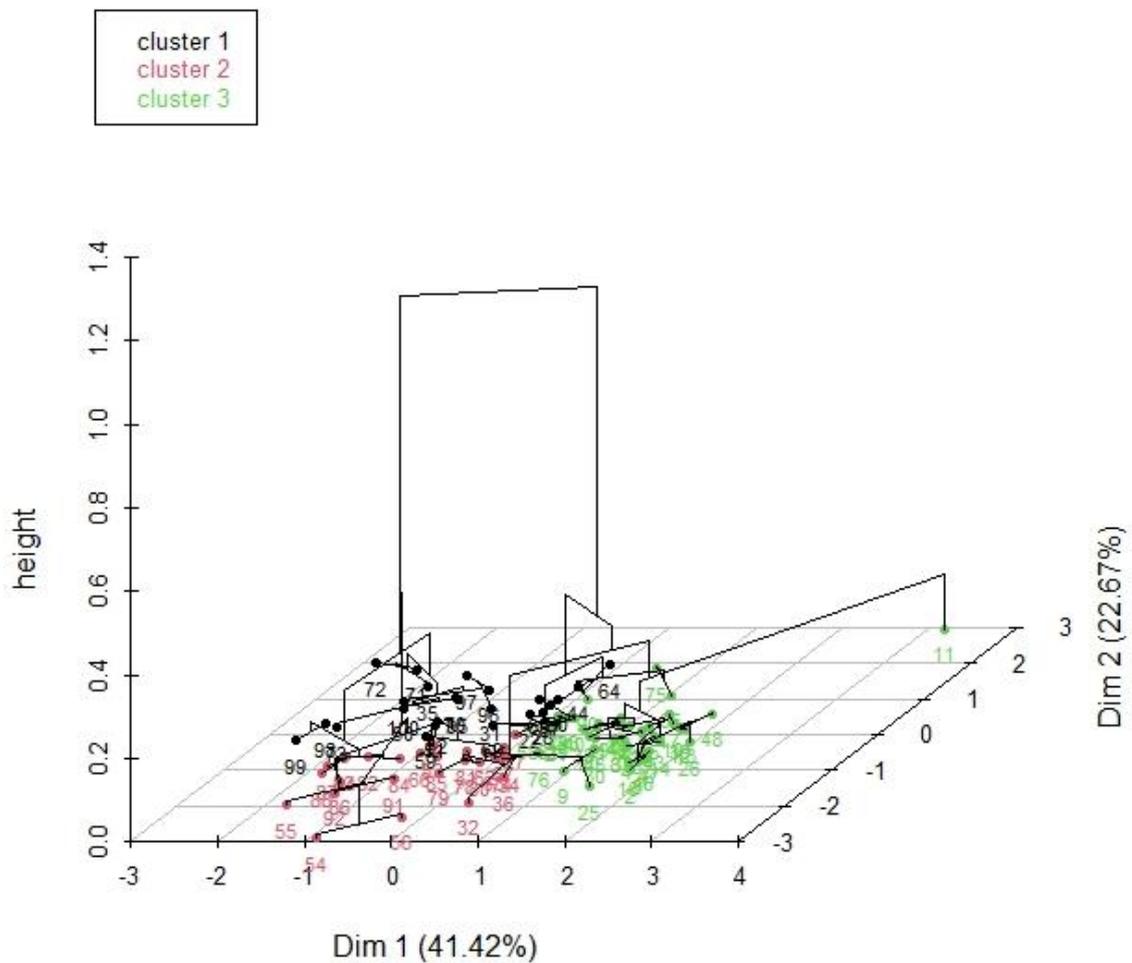


Fig. 4.14: *Clustering* hierárquico em 3D.

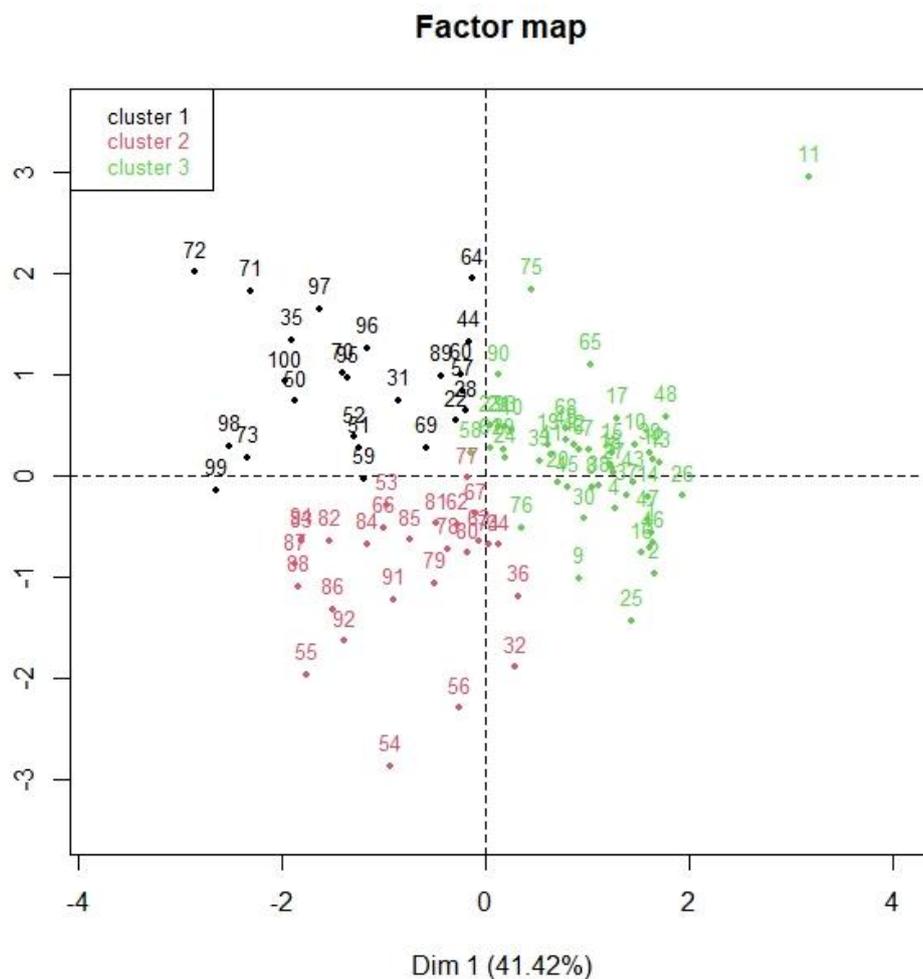


Fig. 4.15: *Clustering* hierárquico em 2D.

Tab 4.7: Valores médios das variáveis representativas de cada grupo obtido via análise de *clustering*

| Grupo 1 | | Grupo 2 | | Grupo 3 | |
|-----------|-------------------|-----------|-----------------|-----------|---------------------|
| Variáveis | Média no grupo | Variáveis | Média no grupo | Variáveis | Média no grupo |
| Ba | 235,547222 | Cr | 96,00819 | Silte | 62,385825 |
| AMF-AF | 44,786508 | Fe | 47045,98 | Al | 59012,840871 |
| AM-AMG | 13,236916 | AMF-AF | 35,02977 | Argila | 18,351907 |
| Fe | 41306,564933 | Argila | 12,0066 | ETRL | 19,002833 |
| Pb | 12,511078 | ETRP | 0,5959966 | ETRP | 1,379393 |
| Argila | 7,520924 | ETRL | 6,497141 | Pb | 16,795173 |
| Silte | 34,298374 | Al | 34069,24 | Cr | 65,880347 |
| | | | | Ba | 150,702313 |
| | | | | AM-AMG | 1,355446 |
| | | | | AMF-AF | 17,882709 |

A análise de agrupamento se mostrou compatível com a AFM. O Grupo 3 incluiu amostras que apresentaram maiores concentrações de silte, Al, argila, ETRL,

ETRP e Pb. As dimensões Dim 1 e Dim 2 também representaram estas amostras. O Grupo 2 englobou amostras com maior conteúdo de Fe e Cr, assim como a Dim 3. Outro resultado interessante foi que o grupo 1 apresentou quantidades significantes de uma variável química, Ba, e de variáveis granulométricas, AMF-AF e AM-AMG.

A Fig. 4.16 mostra as amostras incluídas em cada grupo e o posicionamento das mesmas em relação aos respectivos testemunhos. Assim, foi possível observar que o grupo 1 é composto principalmente por amostras de granulometria mais grossa (areno-siltosas) pertencentes aos testemunhos posicionados em frente e ao norte da desembocadura. O Grupo 2 engloba amostras de granulometria intermediária (silto-arenosa a areno-siltosa) também localizadas em frente a foz e ao norte. A maior parte das amostras do Grupo 3 é composta por frações mais finas (silte argiloso a silte-arenoso) que se posicionam em zonas mais próximas à desembocadura.

Em síntese, a AFM+*clustering* mostrou que as concentrações de Al, Pb têm forte correlação com as de argila, silte, como indicado pela Dim 1, e que existe quantidades significantes de Ba, AMF-AF e AM-AMG no Grupo 1 da análise de agrupamento. A correlação entre Dim 1 Gr (argila, silte) e Dim 2 EQ (Fe, Pb) foi fortemente influenciada pelo conteúdo de Pb. Isso pode ser comprovado pela análise de *clustering* onde foi possível observar que o grupo mais influenciado pelo Fe (Grupo 2) é composto por amostras silto-arenosas ou areno-siltosas e não por frações finas.

| RPS1-13,5 | R3-15 | R1-20 | RPN1-13,5 | RPN2-21 | Legenda |
|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|---|
| A1 (0-1) | A19 (0-1) | A40 (0-1) | A57 (0-1) | A77 (0-1) | Grupo 1 |
| A2 (2-3) | A20 (2-3) | A41 (2-3) | A58 (2-3) | A78 (2-3) | * Assinatura geoquímica: Ba |
| A3 (4-5) | A21 (4-5) | A42 (4-5) | A59 (4-5) | A79 (4-5) | * Granulometria predominante: areia |
| A4 (6-7) | A22 (6-7) | A43 (6-7) | A60 (6-7) | A80 (6-7) | * Processo sedimentar principal: eventos de maior energia na plataforma continental. |
| A5 (8-9) | A23 (8-9) | A44 (8-9) | A61 (8-9) | A81 (8-9) | Grupo 2 |
| A6 (10-12) | A24 (10-12) | A45 (10-12) | A62 (10-12) | A82 (10-12) | * Assinatura geoquímica: Fe, Cr |
| A7 (12-14) | A25 (12-14) | A46 (12-14) | A63 (12-14) | A83 (12-14) | * Granulometria predominante: silte, areia |
| A8 (14-16) | A26 (14-16) | A47 (14-16) | A64 (14-16) | A84 (14-16) | * Processo sedimentar principal: transporte ao longo e através da plataforma continental. |
| A9 (16-18) | A27 (16-18) | A48 (16-18) | A65 (16-18) | A85 (16-18) | Grupo 3 |
| A10 (20-24) | A28 (20-24) | A49 (20-24) | A66 (20-24) | A86 (20-24) | * Assinatura geoquímica: Al, Pb e ETR |
| A11 (24-28) | A29 (24-28) | A50 (24-28) | A67 (24-28) | A87 (24-28) | * Granulometria predominante: argila, silte |
| A12 (28-32) | A30 (28-32) | A51 (28-32) | A68 (28-32) | A88 (28-32) | * Processo sedimentar principal: deposição ao sul da desembocadura. |
| A13 (32-36) | A31 (32-36) | A52 (32-36) | A69 (32-36) | A89 (32-36) | |
| A14 (36-40) | A32 (36-40) | A53 (36-40) | A70 (36-40) | A90 (36-40) | |
| A15 (40-44) | A33 (40-44) | A54 (40-44) | A71 (40-44) | A91 (40-44) | |
| A16 (44-48) | A34 (44-48) | A55 (44-48) | A72 (44-48) | A92 (44-48) | |
| A17 (48-52) | A35 (48-52) | A56 (48-52) | A73 (48-52) | A93 (48-52) | |
| A18 (52-58) | A36 (52-56) | | A74 (52-56) | A94 (52-56) | |
| | A37 (56-60) | | A75 (56-60) | A95 (56-60) | |
| | A38 (60-64) | | A76 (60-66) | A96 (60-64) | |
| | A39 (64-70) | | | A97 (64-68) | |
| | | | | A98 (68-72) | |
| | | | | A99 (72-76) | |
| | | | | A100 (76-82) | |

Imagem Google Earth (21/maio/2022)



Fig. 4.16: Amostras incluídas em cada grupo definido pela análise de clustering e processos sedimentares associados.

4. DISCUSSÃO

Processos sedimentares decorrentes na plataforma interna adjacente à foz do Rio Doce já foram reconhecidos através de estudos sedimentológicos baseados principalmente em dados granulométricos, teor de CaCO_3 (Quaresma et al., 2015; Santos et al., 2022) e valores de densidade dos sedimentos (Quaresma et al., 2015). Próximo à foz, ocorre deposição preferencial de lama fluvial onde já foi possível observar, inclusive, registro de evento de inundação (Santos et al., 2022). A porção norte tem sido o destino de areias terrígenas (controladas pela interação rio-plataforma) mobilizadas principalmente quando ventos de sul predominam. Ao sul e ao norte também foram diagnosticadas fácies mais enriquecidas em areia as quais foram interpretadas como registro de episódios de maior energia promovidos

por ação de ondas. Assim, a combinação de eventos meteorológicos e oceanográficos pode influenciar a dispersão da pluma sedimentar do rio e o transporte dos sedimentos ao longo e através da plataforma.

O foco da discussão é a assinatura geoquímica dos processos sedimentares decorrentes na frente deltaica do Rio Doce. A AFM+*clustering* possibilitou a identificação de elementos químicos indicativos dos principais processos mencionados acima. Al e Pb foram correlacionados aos percentuais mais elevados de argila e silte (Dim 1), além disso, tais variáveis estão muito presentes nas amostras incluídas no Grupo 3, indicando assim uma associação entre estas e processos de deposição da lama do rio. O conteúdo de Cr e Fe foi mais acentuado nos depósitos formados pelo retrabalhamento dos sedimentos em resposta à dinâmica da costa/plataforma (parte inferior de R1-20) e pelo transporte de sedimentos (silto-arenosos a areno-siltosos) em direção ao norte, como observado através do Grupo 2. O Ba foi um elemento indicativo de processos de maior energia da plataforma uma vez que ocorre em quantidades significativas juntamente aos maiores percentuais de AMF-AF e AM-AMG no Grupo 1. Na AFM, a Dim 1 foi descrita por Al e Pb e a Dim 2 por ETRL e ETRP, estes mesmos elementos foram os que mais influenciaram o Grupo 3. O fato do Al estar representando este grupo juntamente com os ETR é coerente devido à grande ocorrência destes elementos no continente.

A associação entre o Al e sedimentos lamosos já era esperada uma vez que este elemento é componente principal de vários minerais aluminossilicáticos que ocorrem no continente. Quando estes se alteram, formam caulinita, hidroxialuminossilicatos e hidróxidos de alumínio que podem ser lixiviados até o ambiente marinho possibilitando assim a adsorção do Al às superfícies de minerais e substâncias orgânicas que serão posteriormente depositados (Exley, 2003).

Em geral, os padrões do Al e do Pb foram similares, ambos apresentaram maiores concentrações em camadas mais lamosas e menores em camadas mais arenosas. Franco (2013), que avaliou as concentrações de Pb em dois testemunhos situados ao sul e ao norte da foz do Rio Doce, mostrou que em ambas porções os maiores valores de Pb ocorreram associados às camadas mais siltosas. O Pb pode substituir o K, Ca e Na, portanto, pode estar presente em vários minerais feldspáticos e micas (Ghazi & Millette, 1964), o que poderia explicar, em parte, a

forte correlação entre o Al e o Pb encontrada neste estudo. Cagnin (2018), estudando sedimentos de testemunhos coletados próximo à desembocadura do Rio Doce, também encontrou correlações (de Spearman) altas entre o Pb e o Al ao sul e ao norte da foz. A autora também observou que a correlação entre o Pb e o conteúdo de lama foi de 0,68 ao sul e de 0,65 ao norte da foz.

A associação entre ETR e maior conteúdo de lama é comum. Diversos estudos têm indicado que sedimentos finos tendem a ser mais enriquecidos em ETR enquanto as areias tendem a ser empobrecidas (Cullers et al., 1987; McLennan, 1989; Zhao et al., 1990; Klaver & Weering, 1993; Yang et al., 2002; Liu et al., 2019; Ge et al., 2020). De acordo com McLennan (1989), o fato dos ETR serem trivalentes contribui para que estes sejam prontamente acomodados na maioria dos minerais de argila. Zhao et al. (1990) estudaram as concentrações dos elementos terras raras em sedimentos de diversos locais da plataforma continental da China. Os autores observaram que os ETR se concentraram principalmente em minerais de argila, não somente como cátions absorvidos por estes minerais, mas principalmente existindo na rede cristalina como isomorfos.

A baixa abundância dos ETR em frações arenosas tem sido atribuída a diluição destes elementos por sílica no processo de formação das rochas fontes (McLennan, 1989; Liu et al., 2016). Com o intemperismo de rochas ígneas ácidas (muito presentes na bacia hidrográfica do Rio Doce), partículas removidas seguem rotas diferenciadas (conforme suas características físico-químicas) favorecendo assim a acumulação de areias e lamas terrígenas em locais diferenciados, o que explica o empobrecimento em ETR em areias.

O Fe é um elemento que apresenta forte potencial para complexação de metais traço (Perin et al., 1997; Jesus et al., 2004 e Sousa et al., 2012). Óxidos de Fe e Mn são considerados importantes suportes geoquímicos por atuarem como receptores de diversos metais. Metais traço contidos na água do mar podem ser transferidos aos sedimentos por adsorção em partículas, particularmente sobre Fe_2O_3 , MnO_2 e TiO_2 (Jesus et al., 2004). A complexação dependerá da disponibilidade e afinidade química dos elementos.

O Cr, mais presente no grupo 2 juntamente com o Fe, ocorre em concentrações mais elevadas nos sedimentos das porções N e NW da bacia hidrográfica do Rio Doce (BHRD) (CPRM, 2016). Na porção NW, no distrito de Alvorada de Minas,

encontra-se um dos principais depósitos de cromita de Minas Gerais os quais ocorrem associados às rochas ultramáficas intrusivas do Grupo Serro (Dias & Caxito, 2018).

Em águas naturais, o Cr existe em dois estados de oxidação, Cr (III) e Cr (VI). Em condições de pH variando entre 7 e 11 (que inclui o pH típico da água do mar, em torno de 8,2), a espécie do Cr (III) dominante é o Cr(OH)_3 . Em ambiente marinho (com $\text{pH} > 7$), a espécie predominante de Cr (VI) tende a ser o cromato (CrO_4^{2-}) (Pettine, 2000). Por ocorrer principalmente como cátion, o Cr (III) na forma dissolvida tem forte tendência à adsorção em superfícies (Cranston & Murray, 1978) sendo caracterizado por apresentar baixa solubilidade. A adsorção de Cr (VI) é limitada na água do mar por este apresentar carga negativa assim como várias outras superfícies de partículas do ambiente. Além disso, a forma cromato compete com o sulfato para promoção da adsorção (Pettine, 2000).

Cagnin (2018), estudando os padrões de assinatura geoquímica de metais pesados contidos em sedimentos localizados próximo à foz do Rio Doce, encontrou correlação positiva entre o Fe e o Cr ao sul e ao norte da desembocadura. Aguiar et al. (2014) aplicaram análise de cluster em dados de concentrações químicas de sedimentos da margem continental do Espírito Santo onde foram identificados dois grupos. Um deles reuniu elementos como Cr, Fe, Pb, V e Zn os quais foram interpretados como sendo oriundos de diversas fontes. Os autores salientaram o potencial de adsorção de hidróxidos de Fe com diversos metais traço e, portanto, o interpretaram como um traçador geoquímico da deposição de diversos metais na plataforma. O outro grupo, composto por Al, Cu, Ni, Mn e Ba, foi interpretado como sendo composto por elementos provenientes do continente.

Melo et al. (2002) estudaram a distribuição de metais nas frações argilosas, siltosas e arenosas do Grupo Barreiras no município de Aracruz-ES, ao sul da área de estudo. Os autores diagnosticaram correlações positivas entre os teores totais de Fe/Cr e frações arenosas (0,98) e entre estes metais e as frações siltosas (0,76). Além disso, maiores teores de Pb foram encontrados nas frações argilosas/siltosas do que nas arenosas. Esses padrões são semelhantes aos encontrados no presente estudo, portanto, é bem provável que o Grupo Barreiras esteja contribuindo consideravelmente com a liberação de vários elementos traço para a plataforma continental do Rio Doce.

O Ba, juntamente com as frações arenosas (AMF-AF e AM-AMG), foram as variáveis que mais influenciaram a formação do Grupo 1. Areias finas aluviais oriundas da bacia do Rio Doce são compostas principalmente por muscovita, caulinita, gibbsita e quartzo (Duarte et al., 2001). A associação entre Ba e areia pode ter alguma relação com a ocorrência deste elemento em muscovitas, já que o Ba pode substituir o K (Johnson et al., 2017) nestes minerais. Muscovita e quartzo apresentam graus de resistência ao intemperismo relativamente próximos, o que também contribui para a ocorrência conjunta destes minerais.

A combinação de alguns picos observados nos gráficos de assinatura geoquímica vertical reflete os processos sedimentares diagnosticados na área de estudo. O episódio de inundação (entre 17 e 12 cm de R3-15), identificado no capítulo anterior (Santos et al., 2022) principalmente pelo maior conteúdo de argila, se destacou aqui por apresentar maior pico de Al (72000 mg/Kg) e anomalia mais positiva de Eu/Eu* (1,28) no testemunho. Camadas associadas a períodos de maior energia na plataforma foram marcadas por pico inferior de Al (entre 20000 e 32000 mg/Kg), tendência a anomalia mais positiva de Ce (>1,35) (exceto RPN1-13.5) e frequente aumento do conteúdo de Yb (não observado em RPN2-21 devido a uma queda significativa do conteúdo dos ETR).

O aumento de Al e a ocorrência de anomalia mais positiva de Eu, associada a um evento de inundação, indicam que a plataforma continental recebe suprimento significativo tanto de rochas graníticas (por influência do Al) quanto de outras enriquecidas em Eu. Já foi comprovada a interferência de rochas do alto curso da BHRD sobre os sedimentos da plataforma adjacente a foz do Rio Doce (Cagnin et al., 2017). Nesta região da bacia hidrográfica afloram os itabiritos, principal fonte do minério de Fe explorado na província do Quadrilátero Ferrífero. Nestas rochas, já foram diagnosticadas anomalias positivas de Eu/Eu* (Souza et al., 2014; Alkmin et al., 2015), portanto, provavelmente os sedimentos da área de estudo estão refletindo esse enriquecimento. Anomalias positivas de Eu também foram encontradas por Cagnin (2018), ao investigar as concentrações dos ETR nos sedimentos submersos do delta do Rio Doce.

Anomalias mais positivas de Ce/Ce* ocorreram principalmente associadas às camadas com maior conteúdo de areia dos testemunhos e principalmente naqueles posicionados em cotas mais profundas. A ocorrência dessas anomalias remete a

existência de fontes adicionais de Ce na BHRD. Minerais de monazita ((Ce, La, Y, Th (PO₄)) já foram explorados no estado do Espírito Santo, inclusive em áreas próximas à área de estudo como Linhares e São Mateus, principalmente nos anos 20 e no final dos anos 40 (Vieira & Menezes, 2015).

A monazita apresenta cerca de 70% de óxidos de terras raras (OTR), predominando Ce, La, Pr e Nd, é considerada um mineral basicamente de cério (Ribeiro & Santos, 2014). Pode ocorrer como mineral acessório de diversas rochas como granitos, pegmatitos e na maioria das rochas metamórficas (Klein & Dutrow, 2012). De acordo com Leonardos (1974), monazitas são encontradas no Grupo Barreiras.

O Grupo Barreiras, que ocorre ao longo de grande parte da costa brasileira, desde a região amazônica até o estado do Rio de Janeiro (Nunes et al., 2011), é constituído por camadas intercaladas de argilitos, siltitos, arenitos com frequente presença de camadas enrijecidas com lateritas (cimentação ferruginosa). Estas são desenvolvidas pelo intemperismo dos estratos arenosos que resultam na segregação de argila e óxidos de ferro na base como níveis endurecidos (Santos Jr. et al., 2015). Processos de laterização também podem promover enriquecimento de ETR. No intemperismo laterítico, diversos minerais secundários são formados dentre estes destacam-se óxidos e hidróxidos metálicos (especialmente manganês) por concentrarem diferentes teores de ETR. Portanto, anomalias positivas de Ce também podem estar associadas a processos de laterização (Formoso, 1989).

A erosão dos tabuleiros costeiros correspondentes ao grupo Barreiras pode estar contribuindo para a liberação de óxidos e hidróxidos metálicos enriquecidos em ETR e monazitas para a plataforma continental. O fato das anomalias de Ce ocorrerem mais associadas aos sedimentos arenosos, pode ser devido à presença de óxidos e hidróxidos de Fe enriquecidos em ETR e de monazitas nas areias. O Fe apresentou valor relativamente alto de média na categoria no grupo 1 (Tab. 4.7), o qual foi principalmente representado pelo Ba e conteúdos de AMF-AF e AM-AMG. De acordo com Cullers et al. (1979), embora o conteúdo de ETR seja relativamente baixo em frações arenosas, tal percentual pode aumentar pela presença de minerais pesados.

Costa Jr. (2018), em um estudo de caracterização e distribuição de minerais pesados ao longo da Plataforma Continental do ES, identificou várias espécies ferrosas principalmente no setor centro-norte das quais incluíram ilmenita, limonita, hematita e magnetita. Esses minerais, juntamente com outros de maior densidade, como as monazitas, podem estar se mobilizando na área de estudo principalmente em momentos de maior energia. Nestes períodos, minerais detríticos podem ser transportados, retrabalhados e concentrados em outros locais do fundo marinho em função da dinâmica imposta por ondas/correntes (Silva, 2000).

Materiais detríticos são enriquecidos em ETRL em relação aos ETRP (Fleet et al. 1984), portanto, o maior enriquecimento de ETRL sobre ETRP em RPS1-13.5, R3-15 e parte superior de R1-20 sugere que a principal zona de influência do rio na plataforma seja a porção ao sul da desembocadura. Essa influência também foi indicada pelo Grupo 3 da análise de *clustering* (representado por argila, silte, Al, Pb, ETRL e ETRP) uma vez que este inclui principalmente amostras de granulometria mais fina pertencentes aos testemunhos mencionados. Logo, Al, Pb e ETR são indicativos de processos de deposição da lama fluvial.

RPN2-21, que se encontra a NE da foz, apresentou camadas (entre 75 e 70 cm e nos 30 cm superiores) onde as concentrações de ETR foram significativamente mais baixas indicando menor influência do sistema fluvial em comparação a porção sul. Amostras compostas principalmente por silte e areia posicionadas na parte inferior de R1-20 e nas partes superiores dos testemunhos situados mais ao norte, RPN1-13.5 e RPN2-21, foram principalmente incluídas no Grupo 2. Este grupo é fortemente influenciado por Cr e Fe e, como o Fe é considerado um elemento terrígeno, pode-se dizer que a ocorrência deste juntamente com o cromo, ao norte da desembocadura, está indicando o transporte de materiais terrígenos para esta direção. O maior conteúdo de Yb em RPN1-13,5 (ao norte), em comparação ao La, também é um indicador de transporte na plataforma. Um conteúdo maior de um elemento terra rara pesado sugere maior manifestação de regime de ondas/correntes do que do sistema fluvial.

O Grupo 1, representado pelo Ba, AMF-AF, AM-AMG, incluiu as amostras mais arenosas de quase todos os testemunhos (exceto RPS1-13.5) e principalmente dos testemunhos posicionados ao N indicando maior atuação de forçantes marinhas nesta direção.

Considerando o rompimento da barragem de rejeitos de minério de ferro (denominada Fundão) ocorrido no alto curso da BHRD em 2015, acredita-se que os principais vestígios deste desastre, do ponto de vista geoquímico, são os valores elevados de Fe (74000 mg/Kg) e Al (80000 mg/Kg) ao topo de RPS1-13,5, sendo estes os maiores dentre todos os testemunhos, e o aumento de Fe observado ao topo de R3-15 (50000 mg/Kg) e de RPN1-13.5 (58000 mg/Kg), sendo estes os maiores valores dos respectivos testemunhos. Tais resultados indicam que a acumulação dos rejeitos ocorreu principalmente próximo à zona costeira e em direção ao norte.

5. CONCLUSÃO

A composição química de depósitos sedimentares formados em plataformas internas adjacentes a sistemas fluviais se altera de acordo com ciclos meteorológicos, variações oceanográficas e interferências antrópicas. Processos sedimentares anteriormente identificados na foz do Rio Doce, via análises granulométricas, foram aqui reconhecidos através de *proxies* geoquímicos. A aplicação da AFM+*Clustering* possibilitou a distinção de grupos de elementos que estão associados aos processos mencionados:

- Al, Pb e ETR, representados pela Dim 1 e destacados pelo Grupo 3, são indicadores da deposição da lama fluvial ao sul da desembocadura do Rio Doce;
- Fe e Cr, representados pelo Grupo 2, são indicadores da dispersão de frações siltosas e arenosas que ocorre via retrabalhamento dos grãos através da plataforma e via transporte de sedimentos em direção ao norte;
- Os conteúdos significativos de Ba e de areia no Grupo 1, juntamente com as anomalias positivas de Ce/Ce*, indicaram o registro de eventos de maior energia na maioria dos testemunhos investigados.

A análise de *clustering*, juntamente com as assinaturas de ETRL, ETRP e razão La/Yb_{PAAS}, auxiliaram na delimitação das áreas de maior influência do rio e de maior atuação das forçantes marinhas. A maior concentração de ETRL em comparação aos ETRP ao sul mostrou que esta é a zona de maior influência do rio, o que está de acordo com estudos já realizados na área e condições oceanográficas predominantes. A diminuição de ETR ao norte indicou que nesta área a dinâmica marinha domina. A maior contribuição de Yb em relação ao La, em

camadas mais arenosas também refletiu o aumento da energia da plataforma, provavelmente influenciado pela manifestação de sistemas transientes. A passagem destes fenômenos pode promover maior ressuspensão e transporte de sedimentos, inclusive de maior granulometria, para zonas mais profundas e para o norte.

As anomalias positivas de Eu/Eu^* e Ce/Ce^* indicaram que a plataforma continental adjacente à foz do Rio Doce recebe influência significativa de diferentes rochas fontes, tanto do alto, médio e do baixo curso da BHRD.

A interferência dos rejeitos de mineração de Fe sobre os depósitos sedimentares da frente deltaica do Rio Doce foi comprovada principalmente pelo elevado conteúdo de Al e Fe no testemunho posicionado mais ao sul e pelo aumento das concentrações de Fe em áreas mais próximas à costa em direção ao norte.

CAPÍTULO 5: ESTUDO GEOQUÍMICO E MINERALÓGICO DE DEPÓSITOS DELTAICOS FORMADOS SOB INFLUÊNCIA DO LANÇAMENTO DOS REJEITOS DA BARRAGEM DE FUNDÃO

1. INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica do Rio Doce (BHRD) situa-se em uma região onde os setores mineral, industrial e agropecuário se destacam no cenário econômico. Cerca de 86% da área de drenagem pertence ao território mineiro, onde o estabelecimento de mineradoras e siderúrgicas faz parte da história do desenvolvimento e ocupação urbana do estado de Minas Gerais. Nos primeiros anos do século XVIII, o ciclo do ouro ocorrido no alto curso da BHRD, impulsionou o povoamento na região. A ocupação ao longo do canal do rio e áreas adjacentes ocorreu mais tarde, em 1901, com o início da construção da Estrada de Ferro Vitória-Minas (EFVM) (Coelho, 2009). Com a inauguração da ferrovia, em 1910, houve um grande fluxo migratório para essa região a qual foi sendo ocupada por povos anteriormente residentes de outras partes da bacia, por pessoas provenientes de outros estados (Espírito Santo, Bahia) e até mesmo por estrangeiros. A EFVM também exerceu um papel importante na expansão do cultivo do café e da extração da madeira (Hora et al., 2012).

Na década de 1910, a extração do minério de ferro já prosperava no alto curso da BHRD (Roeser e Roeser, 2010). A ocorrência desse recurso mineral, aliada ao funcionamento da EFVM, favoreceram à implantação de um polo siderúrgico na região do município de Ipatinga-MG ('Vale do Aço'), durante os anos 30, 40 e 50. Este polo foi crucial para o desenvolvimento econômico da região da BHRD e também para Minas Gerais como um todo (Coelho, 2009).

Com o passar dos anos, a pecuária, a silvicultura e a agricultura foram se intensificando na BHRD, tanto em Minas Gerais (MG) como no Espírito Santo (ES). Culturas de café, cana de açúcar e mandioca vêm sendo praticadas em ambos estados e, no ES, cacau e produtos de hortifrutigranjeiros também são produzidos (Coelho, 2009). No território capixaba, municípios como São Gabriel do Palha, Águia Branca, São Domingos do Norte e Afonso Cláudio se destacam no cenário

nacional pela extração de rochas ornamentais (principalmente granitos) (Gaburo e Janoni, 2020).

Infelizmente, ao mesmo tempo que as atividades mencionadas geram melhorias em termos de estrutura das cidades/estradas e oferta de emprego, afetam também o meio ambiente. Dentre os efeitos mais negativos estão o lançamento de resíduos de mineração, de efluentes industriais e de resquícios de fertilizantes/pesticidas em afluentes promovendo assim alterações químicas e físicas da água. Com relação à composição química da água, existe maior preocupação quanto aos níveis de metais pesados e o potencial destes de bioacumulação/biomagnificação na biota. Quanto aos aspectos físicos, a turbidez e os efeitos mecânicos (ressuspensão de materiais), causados pela introdução de cargas residuais, também podem causar a diminuição da diversidade e riqueza das espécies aquáticas (Lancellotti & Stotz, 2004). Elementos traço em águas naturais podem participar de diversos processos que modificam sua forma físico-química e distribuição em diferentes compartimentos, como materiais em suspensão, sedimentos, águas superficiais e águas intersticiais/subterrâneas. Existem interações entre esses compartimentos, portanto, metais podem migrar de um meio para o outro. O risco à biota dependerá da espécie química presente e da sua biodisponibilidade (Niencheski et al., 2008).

A extração mineral, especificamente, envolve mudanças na paisagem desencadeadas pela remobilização de grandes quantidades de solos e rochas, liberação de poeira mineral para a atmosfera e alta demanda de água e energia. Por esses motivos, tem sido considerada uma das principais atividades antropogênicas causadoras da poluição de elementos maiores e traço em bacias hidrográficas (Hatje et al., 2017). As mineradoras enfrentam ainda o grande desafio com relação a forma de armazenamento dos resíduos gerados. Rejeitos são frequentemente armazenados em represas localizadas atrás de barragens que, em casos de ruptura dessa estrutura, podem causar danos incalculáveis envolvendo saúde humana, perdas econômicas, impactos sociais e ambientais (Kossoff et al., 2014). Além disso, as barragens de rejeito de mineração representam um alto risco ambiental devido a presença de sub-produtos de mineração tais como metais, metalóides e outros elementos traço (Costa et al., 2022).

A região do Quadrilátero Ferrífero (QF), posicionada no alto curso da BHRD, destaca-se pela ocorrência de mineralizações ferríferas e auríferas. O Fe e o Au

foram o primeiro e o segundo metal mais explorado na província mineral em 2020 e os principais metais comercializados no país neste mesmo ano, respondendo por percentuais de 73,9% e 11,7%, respectivamente (ANM, 2021). O Brasil é o principal exportador de minério de ferro no cenário mundial (Alves et al., 2020) e o QF tem forte participação nesta produção. Mais de 30 depósitos de minério de ferro já foram reconhecidos nesta província (Pinto & Silva, 2014).

Atualmente a extração do ferro é mais expressiva no QF, entretanto, considerando todo o histórico da exploração aurífera na província, pode-se dizer que esta é responsável por cerca de 40% (>1000 t) do ouro já produzido no Brasil (> 2300 t; Lobato et al., 2000; Vial et al., 2007). Embora a produção do Au seja menor que a do Fe nos dias de hoje, os efeitos da exploração secular aurífera podem ser percebidos no sistema fluvial (Costa et al., 2006) assim como as consequências da exploração do Fe atualmente explorado no QF (Santos & Costa, 2018).

Como mencionado anteriormente, práticas geralmente adotadas na mineração causam diversos tipos de impactos ambientais. A minimização dos efeitos negativos certamente dependerá da adoção de medidas de precaução por parte dos empreendedores que, se ignoradas, podem ocasionar uma catástrofe. Em novembro de 2015, o colapso da barragem de Fundão (Mariana-MG), pertencente a uma das mineradoras do QF (Companhia Samarco), representou o maior desastre ambiental já ocorrido no Brasil. Aproximadamente 34 milhões de m³ de rejeitos de minério de Fe foram lançados no Rio Doce (ANA, 2016) e parte desses materiais chegaram à foz do Rio Doce na localidade de Regência, no estado do Espírito Santo.

A ruptura da barragem de Fundão causou desequilíbrios ecológicos (Bottino et al., 2017; Gomes et al., 2017), incontáveis danos econômicos e impacto social generalizado para os povos ribeirinhos, fortemente dependentes do Rio Doce para sobrevivência, assim como para todos os municípios ao longo do seu curso afetado. O desastre também causou um forte impacto cultural uma vez que o rio exerce papel fundamental nas tradições de comunidades indígenas que habitam áreas próximas às margens do rio. O desastre provocou a destruição total do distrito de Bento Rodrigues, situado logo a jusante da barragem de Fundão, e a morte de 19 pessoas (Queiroz et al., 2018).

A mineradora Samarco afirma que os rejeitos da barragem de Fundão não são tóxicos, entretanto, estudos têm apontado a presença de alguns metais pesados nestes materiais. Segundo Figueiredo et al. (2020), tais resíduos são compostos principalmente por Fe, Si e Al e por outros elementos como K, Mg, Ca, Ti, Na, Mn, P e Cr. De acordo com Queiroz et al. (2018), esses materiais apresentam conteúdo de Fe>Mn>Cr>Zn>Ni>Cu>Pb>Co e, em termos de composição mineralógica, as principais fases são hematita, goethita, caulinita e quartzo. Orlando et al. (2020), em um estudo mineralógico mais apurado, afirmou ainda que o conjunto de minerais formado por hematita, magnetita, goethita e grenalita, marca a presença dos rejeitos no ambiente afetado. Contudo, existe também uma preocupação com relação a interação entre os rejeitos e os sedimentos anteriormente depositados no Rio Doce considerando o histórico da mineração no alto curso da BHRD, demais fontes antropogênicas de contaminação (uso de pesticidas, efluentes industriais e domésticos) e o grande volume de rejeitos despejados.

Estudos de avaliação de impacto ambiental causado por derramamento de rejeitos têm sido realizados em rios (Graf, 1990; Macklin et al., 2003; Hudson-Edwards et al., 2019), estuários (Palanques et al., 1999; Gomes et al., 2017), fjords (Olsgard & Hasle, 1993; Josefson et al., 2008) e em ambiente marinho (Lancellotti & Stotz, 2004; Nascimento et al., 2022). Nesses trabalhos, os principais efeitos diagnosticados foram alterações da composição química dos sedimentos e o comprometimento da fauna aquática. Similarmente, o principal objetivo deste capítulo é verificar o impacto ambiental nos depósitos sedimentares da frente deltaica do Rio Doce, causado pelo lançamento dos rejeitos da barragem de Fundão, baseando-se em dados geoquímicos e mineralógicos.

1.1 Potencial toxicológico dos elementos investigados

No estudo geoquímico envolvendo os depósitos sedimentares da frente deltaica do Rio Doce, o impacto ambiental foi avaliado de acordo com as concentrações de Fe, Mn, Cr, Zn, Ni e Cu encontradas nos sedimentos. Estes metais foram selecionados, dentre os demais lidos pelo ICP (Capítulo 2), por estarem presentes nos rejeitos (Queiroz et al., 2018) e por serem considerados danosos ao meio ambiente quando em concentrações elevadas. Neste contexto, achou-se conveniente tecer algumas considerações com relação ao potencial toxicológico dos metais investigados.

Ferro (Fe)

O Fe é um dos elementos mais abundantes da crosta da Terra. Na água, existe em dois principais estados de oxidação, como Fe (II) e Fe (III). Em águas aeróbicas, o Fe (III) é insolúvel e usualmente forma precipitados (óxidos hidratados). Sob condições anóxicas, a forma Fe (II) mais altamente solúvel predomina (Jaagumagi, 1993). As altas concentrações de Fe na crosta são refletidas nas plantas (de água doce e marinhas) e nos invertebrados. Fe (III) é moderadamente tóxico para muitas espécies de plantas aquáticas e Fe (II) e Fe (III) são moderadamente tóxicos para a maioria das espécies de invertebrados. Concentrações de Fe total entre 0,3 a > 10 mg/L podem ser letais aos peixes. A exposição aguda do homem ao Fe pode causar vômito, sangramento gastrointestinal, pneumonia, convulsão, coma e icterícia, mas a recuperação do indivíduo também pode ser relativamente rápida (Moore, 1991).

Manganês (Mn)

Em sistemas aquáticos, as principais formas do Mn são Mn (II) e Mn (IV). Na água, o Mn (II) oxida para óxidos de Mn sendo então precipitados (Jaagumagi, 1993). O Mn ocorre em concentrações relativamente altas no ambiente, sendo também abundante em plantas marinhas e de água doce. Entretanto, em invertebrados de água doce/marinhos e em peixes o conteúdo é geralmente baixo, representando pouco risco aos consumidores humanos (Moore, 1991).

Cromo (Cr)

Em sistemas aquáticos, o Cr está presente principalmente como Cr (III) e Cr (VI). O Cr (VI) é relativamente solúvel e não é sorvido significativamente por material particulado. Na água, o Cr (VI) reage fortemente com moléculas oxidáveis, geralmente orgânicas resultando na formação de Cr (III). O Cr (VI) é mais prontamente bioacumulado que o Cr (III) sendo considerado a forma mais tóxica, entretanto, não existe registro de biomagnificação causada por este elemento (Jaagumagi, 1993). O Cr (VI) é geralmente moderadamente tóxico às algas e outras plantas aquáticas. Pode haver toxicidade por Cr em invertebrados e peixes de ambiente marinho e de água doce (Moore, 1991). Embora o Cr seja um elemento traço essencial aos humanos, altas concentrações (principalmente da espécie VI), podem provocar náusea, diarreia, danos no fígado e nos rins,

hemorragia interna, dermatite e problemas respiratórios (US Environmental Protection Agency, 1989).

Zinco (Zn)

O Zn ocorre na forma Zn (II) em sistemas aquáticos tendendo a se associar a óxidos de Fe e Mn e à matéria orgânica sendo esses compostos posteriormente depositados. É essencial a maioria dos organismos aquáticos (Jaagumagi, 1993), mas pode oferecer riscos à biota quando em concentrações elevadas. Dentre os efeitos biológicos adversos, foram detectados a diminuição da diversidade e abundância de invertebrados bênticos, aumento da mortalidade e mudanças comportamentais destas comunidades (CCME, 1999). Concentrações elevadas também podem ocasionar toxicidade aos peixes (Moore, 1991). Apesar de ser bioacumulado em alguns organismos, não existe evidência de biomagnificação (Jaagumagi, 1993).

Níquel (Ni)

Em sistemas aquáticos o Ni ocorre principalmente na forma Ni (II). Na coluna d'água ocorre como sais solúveis os quais podem formar vários complexos com a matéria orgânica. Pode ser depositado através da co-precipitação com óxidos de Fe e Mn e sorção com matéria orgânica. Pode ser bioacumulado por vários organismos afetando mais as algas do que os peixes e também invertebrados. Não apresenta evidências de biomagnificação (Jaagumagi, 1993; CCREM, 1987). Para o homem, o principal efeito agudo da exposição ao níquel são as dermatoses (Moore, 1991).

Cobre (Cu)

Em sistemas aquáticos, o cobre pode existir em quatro estados de oxidação dos quais Cu (I) e Cu (II) são os mais comuns. Cu pode se associar a matéria orgânica e precipitados de hidróxidos, fosfatos e sulfetos sendo posteriormente direcionado aos sedimentos. Cu é um micronutriente essencial por isso é prontamente acumulado por organismos aquáticos, não há evidência de biomagnificação (Jaagumagi, 1993). Cu pode ser altamente tóxico para a maioria das espécies de plantas aquáticas, grande parte das espécies de invertebrados (de água doce e marinhos) e também para os peixes. A contaminação no homem ocorre principalmente via ingestão de alimentos, mas pode ser eliminada através das

fezes e urina. Alguns efeitos da contaminação são náuseas, vômitos e diarreia (Moore, 1991).

2. METODOLOGIA ESPECÍFICA

A metodologia aplicada neste capítulo pode ser dividida em duas etapas estando a primeira relacionada às análises geoquímicas e a segunda às análises mineralógicas. Detalhes sobre a aquisição dos dados constam no Capítulo 2. As abordagens restringiram-se em avaliar as camadas superiores de RPS1-13,5, R3-15, R1-20, RPN1-13,5 e RPN2-21 uma vez que o estudo pretende analisar resquícios da presença dos rejeitos, especificamente.

2.1 Análises geoquímicas

Concentrações químicas (de Fe, Mn, Cr, Zn, Ni e Cu) obtidas via ICP-MS para amostras dos testemunhos investigados foram analisadas e utilizadas para estimar o enriquecimento dos sedimentos da frente deltaica do Rio Doce. Optou-se em limitar o estudo geoquímico ao intervalo entre 9 cm e o topo de cada testemunho uma vez que este trecho compreende camadas que foram formadas sob influência da presença dos rejeitos da barragem de Fundão, como pode ser visualizado nas fotos dos testemunhos (ANEXO II).

Para averiguação do grau de contaminação dos sedimentos associado a presença dos rejeitos, aplicou-se o fator de enriquecimento (FE). No cálculo deste índice, a taxa de concentração do metal no sedimento é expressada em relação a outro elemento de distribuição uniforme no mesmo ambiente.

O FE foi calculado por Loska et al. (1997) através da equação:

$$FE = (ME1/C1) / (ME2/C2) \quad (\text{Eq. I})$$

De acordo com a Eq. I, ME1 refere-se à concentração do elemento no local examinado, C1 à concentração do elemento normalizador no local examinado, ME2 ao valor de referência para o elemento investigado e C2 ao conteúdo do elemento normalizador para o valor de referência. Utilizou-se o Al como normalizador, por se tratar de um elemento de origem litogênica e comportamento conservativo (Delgado et al., 2010), e a concentração mínima encontrada entre a base e 9 cm de cada testemunho para obtenção do *background*. Planilhas com as concentrações

de Fe, Mn, Cr, Zn, Ni e Cu, ao longo de todos os testemunhos, constam no ANEXO III.

Sutherland (2000) apresentou uma categorização para o grau de poluição baseada na taxa de enriquecimento calculada conforme a Eq. 1. O autor propôs 5 categorias para a classificação dos sedimentos as quais podem ser visualizadas na Tab. 5.1.

Tab. 5.1: Grau de poluição baseado no fator de enriquecimento (Sutherland, 2000).

| Valor do FE | Classificação |
|-------------|--|
| < 2 | Enriquecimento mínimo sugestivo de nenhuma poluição ou poluição mínima |
| 2 – 5 | Enriquecimento moderado, sugestivo de poluição moderada |
| 5 – 20 | Enriquecimento significativo, sugestivo de sinal de poluição significativa |
| 20 – 40 | Muito altamente enriquecido, indicando sinal de poluição muito forte |
| > 40 | Extremamente enriquecido, indicando sinal de poluição extrema |

2.2 Análises mineralógicas

Difração de raios X foi utilizada no estudo mineralógico para determinação de possíveis fases indicativas da presença dos rejeitos na área de estudo visando a comparação entre camadas não afetadas e afetadas pelos resíduos. Neste sentido, foram selecionadas amostras totais (todas as frações granulométricas) dos intervalos 20-18 cm, 10-9 cm, 4-3 cm e 2-1 cm de cada testemunho. Detalhes relacionados à aquisição dos dados constam no Capítulo 2.

3. RESULTADOS

Nas fotografias dos testemunhos investigados (RPS1-13,5; R3-15; R1-20, RPN1-13,5 e RPN2-21, ANEXO II), é possível observar que na maioria os sedimentos de coloração laranja no topo contrastam com os materiais sotopostos devido às diferenças de tonalidades, indicando assim interferência dos rejeitos sobre os sedimentos da área de estudo. As alterações relacionadas à composição química e mineralógica, bem como os resultados referentes aos cálculos do fator de enriquecimento, são apresentadas separadamente nos itens a seguir.

3.1 Concentrações químicas

Em RPS1-13,5, concentrações máximas ocorreram na amostra de 2-3 cm para o Fe (73439,64 mg/Kg) e na amostra de 0-1 cm para Cr (95,91 mg/Kg), Mn (772,19 mg/Kg), Ni (36,85 mg/Kg), Cu (17,03 mg/Kg) e Zn (123,84 mg/Kg) (Tab. 5.2).

Tab. 5.2: Concentrações químicas dos elementos investigados em RPS1-13,5.

| RPS1-13,5 | Cr (mg/Kg) | Mn (mg/Kg) | Fe (mg/Kg) | Ni (mg/Kg) | Cu (mg/Kg) | Zn (mg/Kg) |
|---------------------|--------------|---------------|-----------------|--------------|--------------|---------------|
| 0-1 cm | 95,91 | 772,19 | 64623,64 | 36,85 | 17,03 | 123,84 |
| 2-3 cm | 71,54 | 643,50 | 73439,64 | 32,26 | 16,35 | 38,47 |
| 4-5 cm | 69,57 | 669,34 | 56263,64 | 31,24 | 14,18 | 39,07 |
| 6-7 cm | 65,16 | 658,19 | 46586,30 | 29,27 | 12,14 | 45,66 |
| 8-9 cm | 63,33 | 641,98 | 39964,17 | 28,49 | 11,54 | 33,65 |
| Valor máximo | 95,91 | 772,19 | 73439,64 | 36,85 | 17,03 | 123,84 |

Em R3-15, diversos elementos apresentaram concentrações máximas em níveis mais profundos (camada entre 9 e 6 cm) como Cr (52,33 mg/Kg), Mn (601,67 mg/Kg), Ni (25,21 mg/Kg) e Cu (18,44 mg/Kg). Nas amostras 4-5 cm e 2-3 cm, foram observados valores máximos de Zn (16,06 mg/Kg) e de Fe (48488,46 mg/Kg), respectivamente (Tab. 5.3).

Tab. 5.3: Concentrações químicas dos elementos investigados em R3-15.

| R3-15 | Cr (mg/Kg) | Mn (mg/Kg) | Fe (mg/Kg) | Ni (mg/Kg) | Cu (mg/Kg) | Zn (mg/Kg) |
|---------------------|--------------|---------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|
| 0-1 cm | 51,97 | 573,30 | 42018,33 | 24,24 | 10,84 | 0,31 |
| 2-3 cm | 52,02 | 540,87 | 48488,46 | 24,25 | 10,60 | 0,31 |
| 4-5 cm | 52,18 | 576,85 | 37493,79 | 24,18 | 9,21 | 16,06 |
| 6-7 cm | 52,33 | 582,93 | 34727,39 | 25,21 | 18,44 | 0,31 |
| 8-9 cm | 51,92 | 601,67 | 37027,66 | 24,13 | 8,87 | 0,31 |
| Valor máximo | 52,33 | 601,67 | 48488,46 | 25,21 | 18,44 | 16,06 |

Em R1-20, a maioria dos elementos apresentou concentrações máximas entre 9 e 6 cm (Cr=68,85 mg/Kg; Mn=797,10 mg/Kg; Fe=46590,79 mg/Kg; Ni=35,16 mg/Kg e Cu=15,41 mg/Kg), exceto o Zn (245,62 mg/Kg) que apresentou valor mais elevado na camada mais próxima ao topo (Tab. 5.4).

Tab. 5.4: Concentrações químicas dos elementos investigados em R1-20.

| R1-20 | Cr (mg/Kg) | Mn (mg/Kg) | Fe (mg/Kg) | Ni (mg/Kg) | Cu (mg/Kg) | Zn (mg/Kg) |
|---------------------|--------------|---------------|-----------------|--------------|--------------|---------------|
| 0-1 cm | 62,06 | 548,33 | 42638,79 | 29,62 | 12,27 | 49,44 |
| 2-3 cm | 67,33 | 685,64 | 44832,65 | 32,46 | 14,67 | 245,62 |
| 4-5 cm | 60,19 | 570,62 | 42562,79 | 29,66 | 15,37 | 39,76 |
| 6-7 cm | 65,71 | 744,41 | 46590,79 | 31,11 | 15,41 | 39,56 |
| 8-9 cm | 68,85 | 797,10 | 42025,72 | 35,16 | 14,56 | 39,92 |
| Valor máximo | 68,85 | 797,10 | 46590,79 | 35,16 | 15,41 | 245,62 |

Em RPN1-13,5, a maioria dos elementos também apresentou concentrações máximas entre 9 e 6 cm (Cr=65,92 mg/Kg; Mn=688,35 mg/Kg; Ni=30,20 mg/Kg e Cu=12,43mg/Kg). Na amostra de 4-5 cm ocorreu o valor máximo de Fe (57738,89 mg/Kg) e, na camada situada mais ao topo, ocorreu o valor máximo de Zn (331,79 mg/Kg) (Tab. 5.5).

Tab. 5.5: Concentrações químicas dos elementos investigados em RPN1-13,5.

| RPN1-13,5 | Cr (mg/Kg) | Mn (mg/Kg) | Fe (mg/Kg) | Ni (mg/Kg) | Cu (mg/Kg) | Zn (mg/Kg) |
|---------------------|--------------|---------------|-----------------|--------------|--------------|---------------|
| 0-1 cm | 58,62 | 632,11 | 46794,89 | 26,80 | 12,03 | 331,79 |
| 2-3 cm | 62,12 | 636,16 | 52520,23 | 27,24 | 11,18 | 33,33 |
| 4-5 cm | 58,77 | 535,34 | 57738,89 | 25,08 | 10,87 | 165,35 |
| 6-7 cm | 59,53 | 591,58 | 45442,09 | 27,76 | 12,43 | 33,46 |
| 8-9 cm | 65,92 | 688,35 | 46435,16 | 30,20 | 11,98 | 33,50 |
| Valor máximo | 65,92 | 688,35 | 57738,89 | 30,20 | 12,43 | 331,79 |

Com relação ao RPN2-21, em nível mais profundo foi observado valor máximo apenas para o Mn (586,15 mg/Kg). A maioria dos valores máximos ocorreu na amostra 4-5 cm (Cr=65,66 mg/Kg; Fe=42424,11 mg/Kg; Ni=31,65 mg/Kg; Cu=12,12 mg/Kg). A concentração máxima de Zn ocorreu ao topo do testemunho (35,66 mg/Kg) (Tab. 5.6).

Tab. 5.6: Concentrações químicas dos elementos investigados em RPN2-21.

| RPN2-21 | Cr (mg/Kg) | Mn (mg/Kg) | Fe (mg/Kg) | Ni (mg/Kg) | Cu (mg/Kg) | Zn (mg/Kg) |
|---------------------|--------------|---------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|
| 0-1 cm | 59,94 | 525,35 | 40037,71 | 28,30 | 10,01 | 35,66 |
| 2-3 cm | 63,13 | 525,35 | 41218,25 | 30,07 | 10,69 | 33,48 |
| 4-5 cm | 65,66 | 542,07 | 42424,11 | 31,65 | 12,12 | 34,40 |
| 6-7 cm | 63,69 | 586,15 | 41638,78 | 30,74 | 11,22 | 33,86 |
| 8-9 cm | 64,14 | 581,59 | 41476,65 | 30,75 | 10,71 | 32,64 |
| Valor máximo | 65,66 | 586,15 | 42424,11 | 31,65 | 12,12 | 35,66 |

3.2 Fator de enriquecimento (FE)

RPS1-13,5 mostrou valores de FE baixos para a maioria dos elementos investigados estando o maior enriquecimento associado ao Zn, estritamente na amostra de 0-1 cm, onde o índice aplicado indicou poluição moderada (FE>2) (Tab. 5.7).

Tab. 5.7: Fator de enriquecimento calculado para os elementos investigados em RPS1-13,5.

| RPS1-13,5 | FE (Cr) | FE (Mn) | FE (Fe) | FE (Ni) | FE (Cu) | FE (Zn) |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------|
| 0-1 cm | 1,15 | 1,09 | 1,19 | 0,95 | 1,04 | 2,86 |
| 2-3 cm | 1,00 | 1,06 | 1,58 | 0,97 | 1,16 | 1,03 |
| 4-5 cm | 1,03 | 1,16 | 1,27 | 0,99 | 1,06 | 1,11 |
| 6-7 cm | 1,03 | 1,22 | 1,13 | 0,99 | 0,97 | 1,39 |
| 8-9 cm | 0,99 | 1,18 | 0,96 | 0,96 | 0,91 | 1,01 |

Em R3-15, os valores de FE foram inferiores a 2 para Cr, Fe, Ni, e Cu indicando poluição mínima para esses elementos. Em contrapartida, o FE para o Mn apontou poluição moderada para todo o intervalo entre 9 e 0 cm e para o Zn na amostra 4-5 cm, onde o FE se destacou por ter indicado poluição extrema (FE>40) (Tab. 5.8).

Tab. 5.8: Fator de enriquecimento calculado para os elementos investigados em R3-15.

| R3-15 | FE (Cr) | FE (Mn) | FE (Fe) | FE (Ni) | FE (Cu) | FE (Zn) |
|--------|---------|-------------|---------|---------|---------|--------------|
| 0-1 cm | 1,04 | 2,22 | 1,07 | 0,97 | 0,88 | 1,16 |
| 2-3 cm | 1,08 | 2,18 | 1,29 | 1,00 | 0,89 | 1,20 |
| 4-5 cm | 1,09 | 2,33 | 1,00 | 1,00 | 0,78 | 62,90 |
| 6-7 cm | 1,15 | 2,49 | 0,98 | 1,11 | 1,65 | 1,27 |
| 8-9 cm | 1,12 | 2,53 | 1,03 | 1,04 | 0,78 | 1,25 |

Assim como R3-15, R1-20 também mostrou maior FE para o Mn (amostra 8-9 cm) e para o Zn (amostra 2-3 cm). O FE para o Mn indicou poluição moderada e para o Zn poluição significativa (FE entre 5-20) (Tab. 5.9).

Tab. 5.9: Fator de enriquecimento calculado para os elementos investigados em R1-20.

| R1-20 | FE (Cr) | FE (Mn) | FE (Fe) | FE (Ni) | FE (Cu) | FE (Zn) |
|--------|---------|-------------|---------|---------|---------|-------------|
| 0-1 cm | 1,30 | 1,65 | 1,22 | 1,22 | 0,79 | 1,32 |
| 2-3 cm | 1,31 | 1,90 | 1,18 | 1,23 | 0,87 | 6,06 |
| 4-5 cm | 1,22 | 1,65 | 1,17 | 1,18 | 0,95 | 1,02 |
| 6-7 cm | 1,17 | 1,89 | 1,12 | 1,08 | 0,84 | 0,89 |
| 8-9 cm | 1,34 | 2,22 | 1,11 | 1,34 | 0,87 | 0,99 |

O FE aplicado à RPN1-13,5 indicou principalmente poluição moderada para Cr e Fe, associada à amostra 4-5 cm, e para o Mn, associada às amostras 8-9 cm e 4-5 cm (Tab. 5.10).

Tab. 5.10: Fator de enriquecimento calculado para os elementos investigados em RPN1-13,5.

| RPN1-13,5 | FE (Cr) | FE (Mn) | FE (Fe) | FE (Ni) | FE (Cu) | FE (Zn) |
|-----------|-------------|-------------|-------------|---------|---------|--------------|
| 0-1 cm | 1,47 | 1,77 | 1,62 | 1,32 | 1,03 | 12,38 |
| 2-3 cm | 1,67 | 1,91 | 1,95 | 1,44 | 1,02 | 1,33 |
| 4-5 cm | 2,12 | 2,16 | 2,87 | 1,78 | 1,34 | 8,86 |
| 6-7 cm | 1,49 | 1,65 | 1,56 | 1,36 | 1,06 | 1,24 |
| 8-9 cm | 1,87 | 2,18 | 1,81 | 1,68 | 1,16 | 1,41 |

Em RPN2-21, FE mais relevantes (>2) foram observados para o Cu (amostra 4-5 cm) e para o Zn (no intervalo de 7 a 2 cm) os quais indicaram poluição moderada (Tab. 5.11).

Tab. 5.11: Fator de enriquecimento calculado para os elementos investigados em RPN2-21.

| RPN2-21 | FE (Cr) | FE (Mn) | FE (Fe) | FE (Ni) | FE (Cu) | FE (Zn) |
|---------|---------|---------|---------|---------|-------------|-------------|
| 0-1 cm | 1,18 | 1,19 | 0,83 | 1,12 | 1,30 | 1,77 |
| 2-3 cm | 1,59 | 1,52 | 1,10 | 1,52 | 1,78 | 2,12 |
| 4-5 cm | 1,77 | 1,67 | 1,21 | 1,71 | 2,15 | 2,33 |
| 6-7 cm | 1,59 | 1,68 | 1,10 | 1,54 | 1,85 | 2,13 |
| 8-9 cm | 1,45 | 1,51 | 0,99 | 1,39 | 1,60 | 1,85 |

3.3 Difração de raios X

A análise de difração de raios X mostrou que os intervalos amostrados de RPS1-13,5 são principalmente compostos por silicatos (64 a 82%) (sendo a caulinita a fase majoritária), CaCO₃ (8 a 10%) e goethita (5 a 10%) e por outros minerais em menores proporções como halita, ilmenita e gipsita. Observou-se maior percentual de silicatos (82%) na camada entre 20-18 cm e de goethita nas amostras mais próximas ao topo, entre 4 e 3 cm (10%) e entre 2 e 1 cm (8%) (Fig. 5.1).

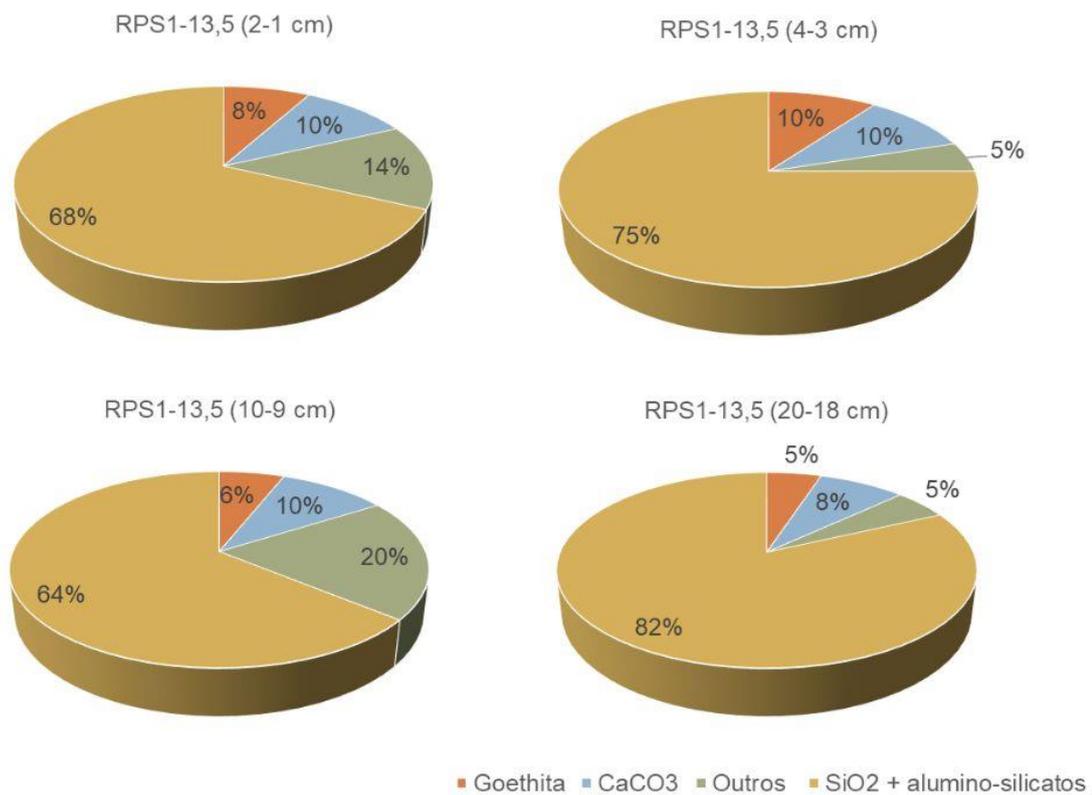


Fig. 5.1: Difração de raios X para RPS1-13,5 conforme intervalos indicados.

Em R3-15, todas as amostras analisadas são compostas predominantemente por silicatos (87 a 90%), sendo a caulinita a fase majoritária. Os teores de CaCO_3 variaram entre 10 e 13% (Fig. 5.2).

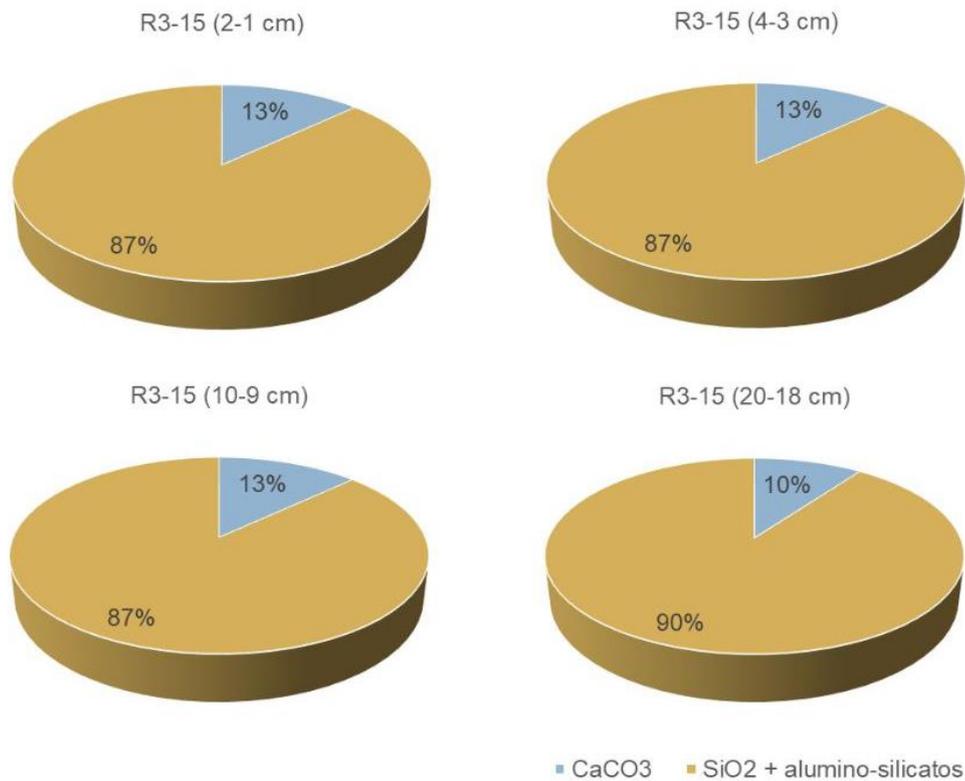


Fig. 5.2: Difração de raios X para R3-15 conforme intervalos indicados.

Os sedimentos do testemunho R1-20 são compostos principalmente por silicatos (entre 84 e 92%), com predominância de caulinita. Somente entre 20 a 18 cm foi detectada aragonita (15%), nesta camada também foram diagnosticados baixos percentuais de outros minerais de CaCO₃ (<5%) e de gibbsita (<5%). Os teores de CaCO₃ variaram entre 7 e 10% nas três amostras mais próximas ao topo. Traços de halita também foram encontrados nestas profundidades. (Fig. 5.3).

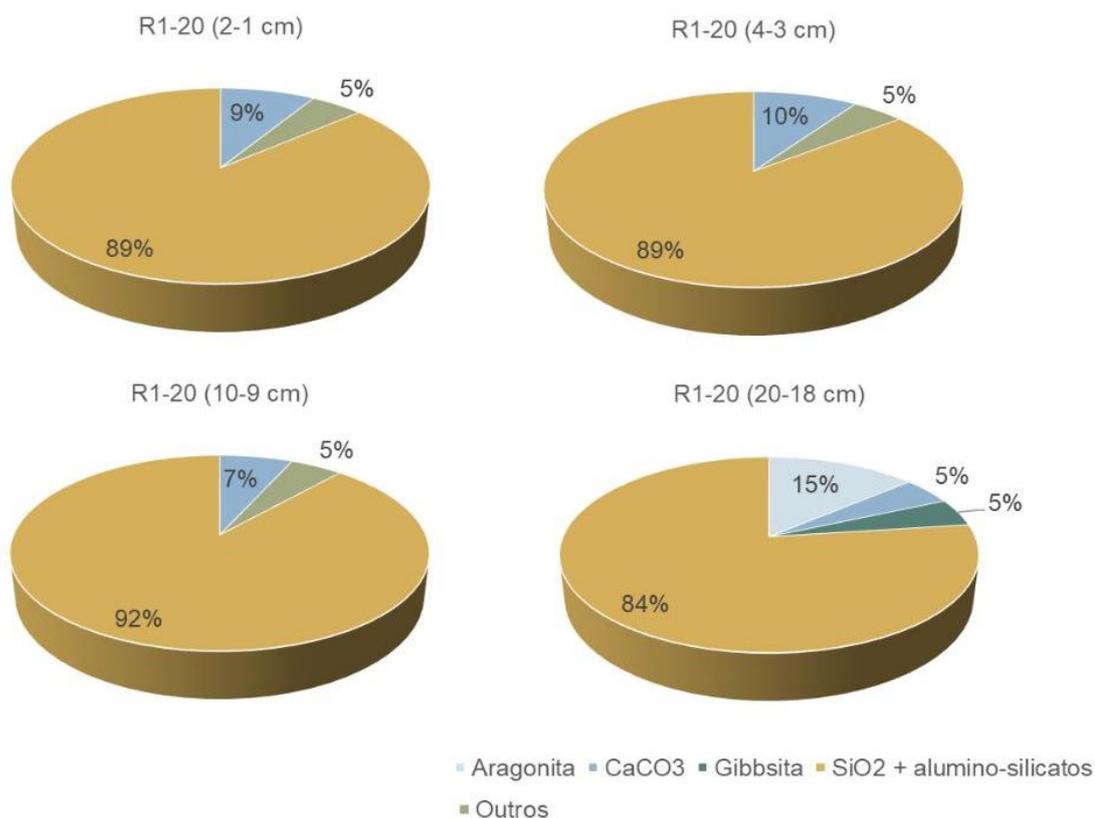


Fig. 5.3: Difração de raios X para R1-20 conforme intervalos indicados.

Em RPN1-13,5, as amostras coletadas são compostas principalmente por silicatos (entre 74 e 80%), CaCO₃ (entre 6 e 12%) e minerais ferrosos. Entre 20 e 18 cm foram diagnosticados 10% de goethita e menores proporções de hematita (<5%) e magnetita (<5%). Entre 10 e 9 cm, a amostra apresentou 7% de hematita e <5% de goethita. Entre 4 e 3 cm, ocorreu um percentual mais elevado de goethita (17%) e proporções menores de hematita (<5%) e magnetita (<5%). Entre 2 e 1 cm foram detectados 6% de hematita e 6% de goethita (Fig. 5.4).

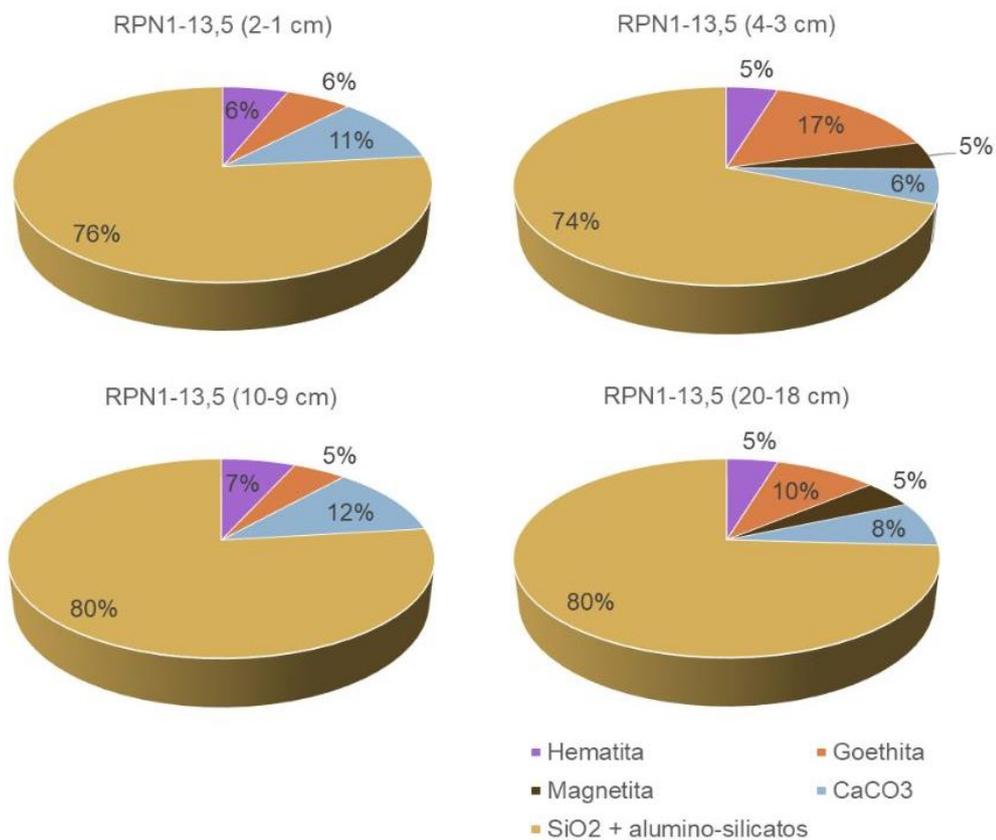


Fig. 5.4: Difração de raios X para RPN1-13,5 conforme intervalos indicados.

O estudo mineralógico para RPN2-21 mostrou predominância de silicatos (entre 83 e 85%), principalmente caulinita, e CaCO₃ (entre 15 e 17%). Os teores de CaCO₃, em todas as profundidades analisadas, foram mais elevados que todas as outras amostras pertencentes aos outros testemunhos (Fig. 5.5).

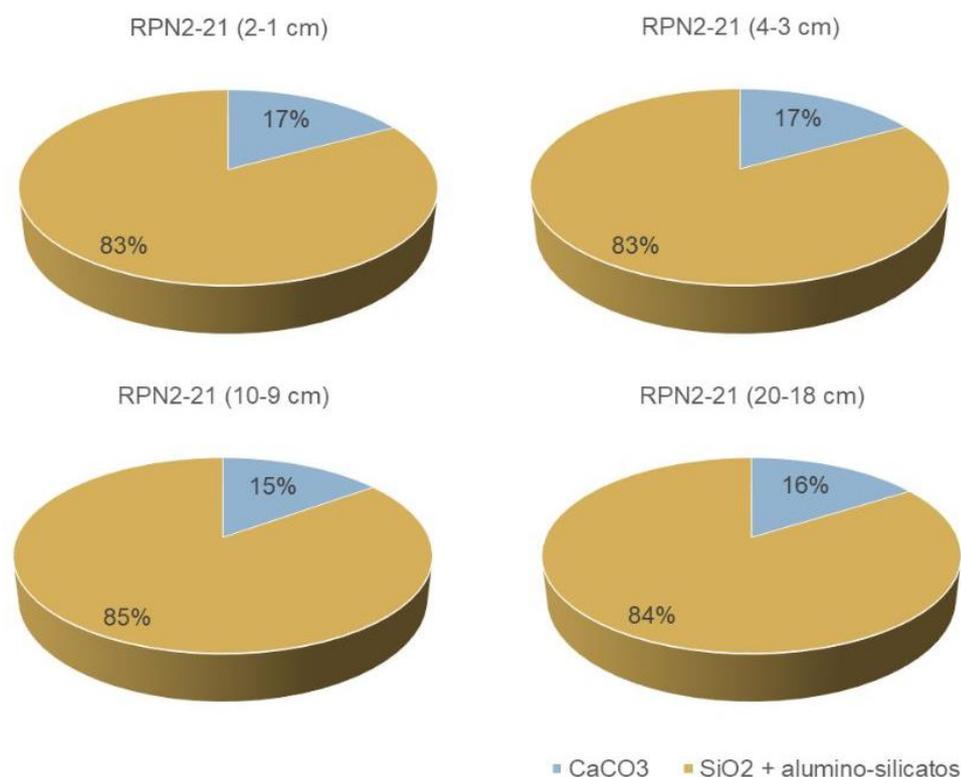


Fig. 5.5: Difração de raios X para RPN2-21 conforme intervalos indicados.

Contudo, a análise via difração de raios X indicou que minerais ferrosos foram diagnosticados apenas em RPS1-13,5 e em RPN1-13,5, estando os teores mais elevados associados à camada entre 3 e 4 cm dos respectivos testemunhos. Além disso, ressalta-se os percentuais mais elevados de CaCO₃ encontrados em todas as amostras de RPN2-21.

4. DISCUSSÃO

A discussão dos resultados trata separadamente as concentrações químicas obtidas para os metais em cada testemunho, referente aos 9 cm superiores, e os valores obtidos através do cálculo do FE para este intervalo. Primeiramente preocupou-se em comparar as concentrações obtidas aqui com outros trabalhos, realizados na área de estudo e em ambientes similares. Posteriormente, a discussão focou em avaliar o grau de poluição associado à cada elemento considerando os diferentes setores da plataforma continental. De modo geral, os resultados seguiram tendências que têm sido observadas nos estudos envolvendo o impacto dos rejeitos sobre os sedimentos da foz do Rio Doce, como aumento dos conteúdos de Fe, Cr e Zn (Gomes et al., 2017; Quaresma et al., 2021). Outro

resultado interessante foi que os padrões de distribuição dos elementos investigados, e até mesmo de algumas fases minerais, refletiram as condições meteoceanográficas já reconhecidas para a área de estudo (Pianca et al., 2010; Nogueira et al., 2015; Oliveira e Quaresma, 2018).

Concentrações máximas de Fe em RPS1-13,5 (73439,6 mg/Kg) e em RPN1-13,5 (57738,9 mg/Kg) foram maiores que a concentração média na crosta superior (50400,0 mg/Kg), como pode ser observado na Fig. 5.6.

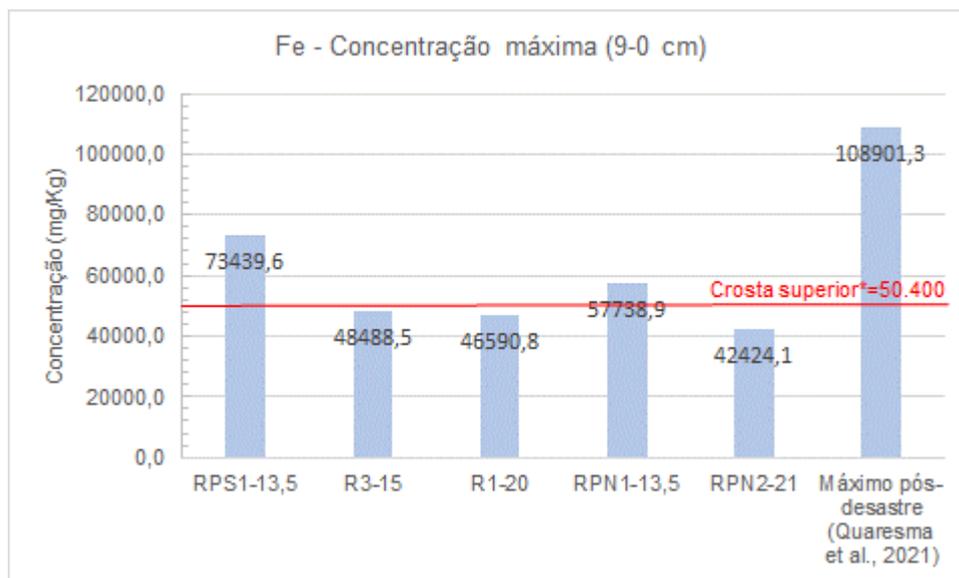


Fig. 5.6: Concentrações máximas de Fe (entre 9 e 0 cm) por testemunho.

A concentração máxima de Cr se destacou em RPS1-13,5 (95,9 mg/Kg) por ter ultrapassado o valor de TEL (*Threshold Effects Level*) e o Nível 1 da Resolução do CONAMA n° 454, os quais marcam a possibilidade de efeito à biota (CONAMA, 2012; Ezekwe & Utong, 2017). Todos os valores máximos de Cr, encontrados nos demais testemunhos, também ultrapassaram o TEL (Fig. 5.7).

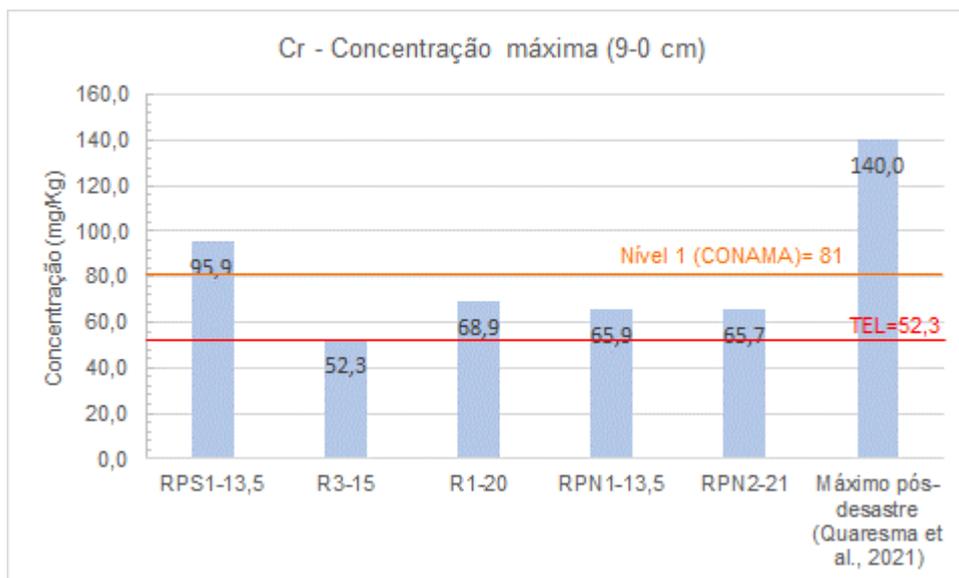


Fig. 5.7: Concentrações máximas de Cr (entre 9 e 0 cm) por testemunho.

Concentrações máximas de Zn foram extremamente elevadas em RPN1-13,5 (331,8 mg/Kg) e em R1-20 (245,6 mg/Kg), estando ambas acima do TEL e do Nível 1 estabelecido pelo CONAMA (2012) (Fig. 5.8).

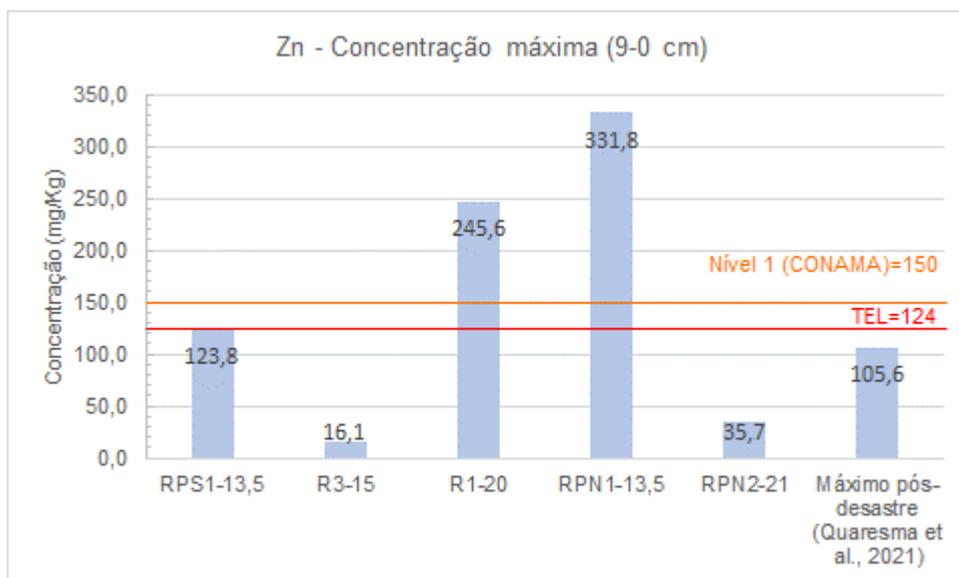


Fig. 5.8: Concentrações máximas de Zn (entre 9 e 0 cm) por testemunho.

Concentrações máximas de Ni em RPS1-13,5 (36,8 mg/Kg) e em R1-20 (35,2 mg/Kg) foram mais elevadas, mas tais concentrações em todos os testemunhos excederam os valores de TEL e o Nível 1 estabelecido pelo CONAMA (2012) (Fig. 5.9).

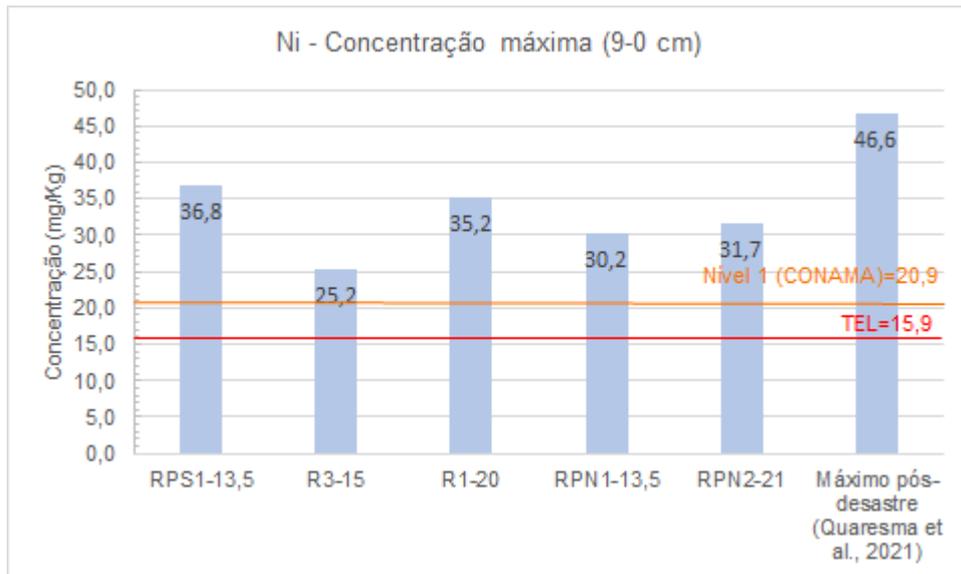


Fig. 5.9: Concentrações máximas de Ni (entre 9 e 0 cm) por testemunho.

A concentração máxima de Cu foi mais acentuada em R3-15 (18,4 mg/Kg), cujo valor situa-se um pouco abaixo do TEL (Fig. 5.10).

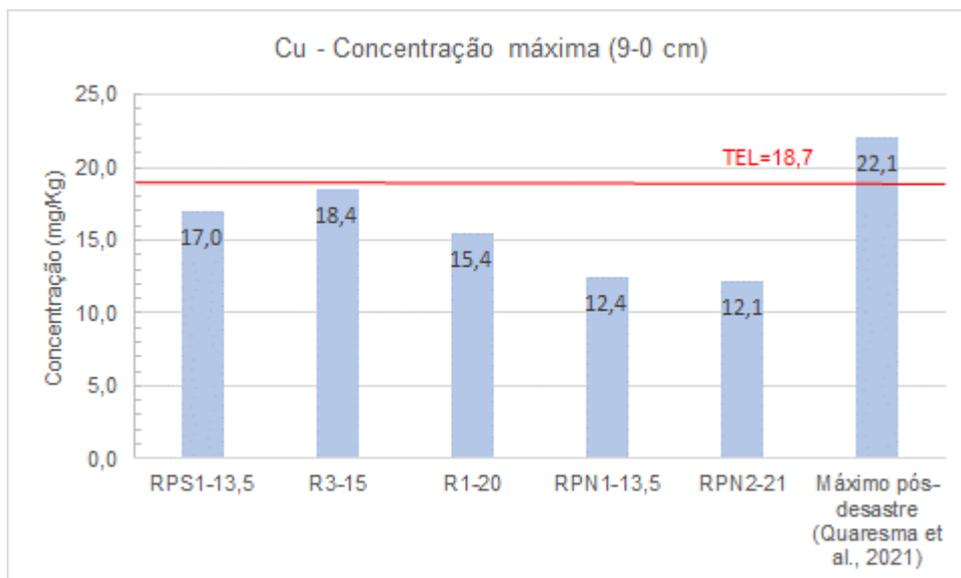


Fig. 5.10: Concentrações máximas de Cu (entre 9 e 0 cm) por testemunho.

Concentrações máximas de Mn ocorreram em R1-20 (797,1 mg/Kg) e em RPS1-13,5 (772,2 mg/Kg) estando ambas abaixo da concentração média na crosta superior (1000 mg/Kg) (Fig. 5.11).

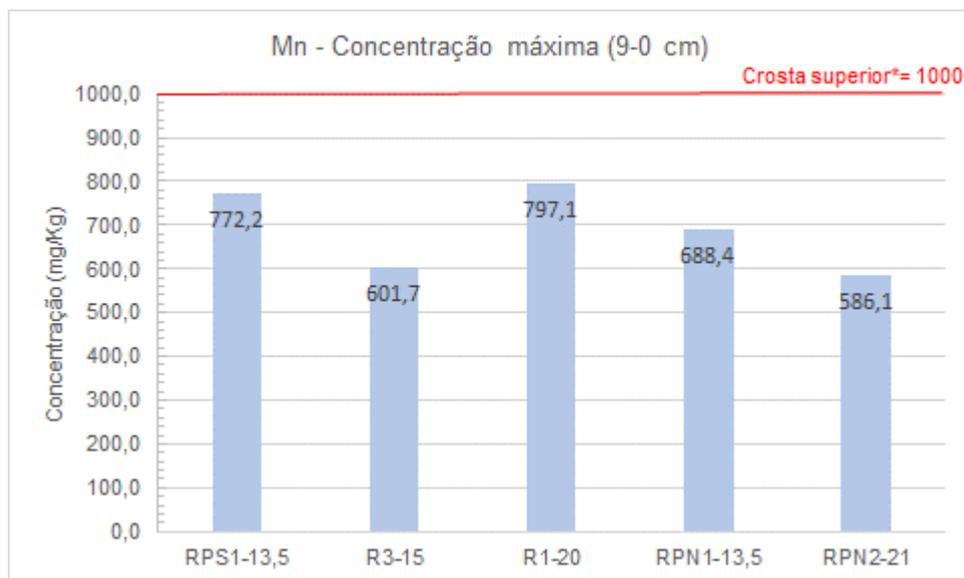


Fig. 5.11: Concentrações máximas de Mn (entre 9 e 0 cm) por testemunho.

Quaresma et al. (2021) apresentaram concentrações máximas de metais associadas a um total de 71 amostras de sedimentos superficiais coletados na área de estudo após o desastre. Comparando estes resultados com as concentrações máximas apresentadas aqui (figuras 5.6 a 5.11), observou-se que as concentrações de Cu e Ni foram relativamente aproximadas, as de Fe e Cr notavelmente mais elevadas no trabalho mencionado enquanto as de Zn foram maiores no presente estudo. Acredita-se que as desigualdades sejam em parte devido a metodologia de inclusão de amostras (observações) adotada em cada estudo. Aqui o valor máximo é pontual, uma vez que foi obtido através de amostras de um testemunho específico. Em Quaresma et al. (2021), o valor máximo representa uma área amostral porque foi calculado a partir de diversos pontos. Vale ressaltar também que alguns metais apresentam certa mobilidade podendo em um dado momento estar concentrado em sedimentos e em outro estar presente na água como material dissolvido, alterando assim as taxas de concentração nestes meios. Viana et al. (2020), analisando amostras de sedimento e de água coletadas na calha do Rio Doce próximo a sua desembocadura, anteriormente e posteriormente ao lançamento dos rejeitos, verificaram esse comportamento para o Al e o Zn.

A Tab. 5.12 exhibe concentrações químicas de metais presentes em sedimentos de algumas plataformas continentais do mundo. Comparando-se os valores (mínimos e máximos) obtidos aqui com aqueles encontrados em outras plataformas do

Brasil, nota-se que os valores de Fe, Mn, Cr e Zn associados aos sedimentos da frente deltaica da foz do Rio Doce tendem a ser mais elevados.

Na Tab. 5.12, também é possível observar que os valores de Cu e Ni da Bacia de Campos (plataforma interna), apresentados por Rezende et al. (2004), se assemelham aos da foz do Rio Doce. No estudo mencionado, a área investigada encontra-se próxima ao Rio Paraíba do Sul, considerado de médio porte, assim como o Rio Doce (Souza & Knoppers, 2003). Rezende et al. (2004) diagnosticaram, através de coeficientes de correlação, que o Rio Paraíba do Sul é fonte principal de metais para a plataforma adjacente.

Com relação às plataformas localizadas em outros locais do mundo (Tab. 5.12), destacam-se as concentrações de Fe, Cu e Ni encontradas em sedimentos da porção sudeste do Mar Arábico (Cheriyani et al., 2015) por apresentar valores superiores aos obtidos no presente estudo. Os autores atribuíram as concentrações de Fe às fontes geogênicas e as de Cu ao uso de fertilizantes, fungicidas e produtos similares usados na maricultura. Os autores também observaram correlação significativa entre níveis de carbono orgânico total (COT) e teores de Ni sugerindo ocorrência de adsorção deste elemento com matéria orgânica.

Considerando a Tab. 5.12, as concentrações de Mn, Cr e Ni da área do Canyon Nazaré e de Cr, Cu e Ni da plataforma adjacente ao Marrocos, estão na mesma faixa daquelas encontradas neste estudo. Na plataforma do Canyon Nazaré, a maioria dos elementos investigados apresentou concentrações dentro dos limites considerados pelos autores. De acordo com Oliveira et al. (2011), rios locais são as fontes principais de metais pesados para a área do canyon. Em Maanan et al. (2015), níveis elevados de metais na plataforma continental Atlântica do Marrocos foram associados ao lançamento de esgotos industriais e urbanos.

Tab. 5.12: Concentrações de Fe, Mn, Cr, Zn, Ni e Cu em mg/Kg em sedimentos de regiões costeiras do mundo.

| Referências | Fe (mg/Kg) | Mn (mg/Kg) | Cr (mg/Kg) | Cu (mg/Kg) | Ni (mg/Kg) | Zn (mg/Kg) |
|--|-------------------|---------------|--------------|------------|--------------|--------------|
| Esse estudo | 34727,39-73439,64 | 525,35-797,10 | 51,92-95,91 | 8,87-18,44 | 24,13-36,85 | 0,31-331,79 |
| Bacia de Campos (Plataforma interna) (Rezende et al., 2004) | 6100,0-16400,0 | 140-217 | 5,74-47,2 | 0,30-11,2 | 2,90-31,4 | 22,1-50,1 |
| Costa do Ceará (sedimentos terrígenos) (Freire et al., 2004) | 300-4600,0 | 9-210 | 3-39 | 3-42 | 4-12 | - |
| Área do Canyon Nazaré, Portugal (Oliveira et al., 2011) | 13900,0-36000,0 | 209-905 | 5,40-118 | 6,91-40 | 2,70-44 | 48-119 |
| Mar de Bohai Central, China (Liu et al., 2015) | - | - | 30,68-100,19 | 2,60-49,33 | 13,63-131,96 | 27,47-148,76 |
| Plataforma continental do Atlântico, Marrocos (Maanan et al., 2015)* | 34000,0 | 380 | 71,8 | 19,5 | 32,1 | 62,9 |
| Sudeste do Mar Arábico (Cheriyani et al., 2015) | 5800,0-93550,0 | - | - | 4,73-41,13 | 6,86-72,83 | 3,62-18,54 |

* Concentração média.

Em RPS1-13,5, as concentrações tenderam a ser mais elevadas na camada situada mais ao topo do testemunho. Nos demais testemunhos, as concentrações máximas tenderam a ocorrer em amostras mais inferiores (entre 9 e 4 cm), exceto no caso do Zn. Esse padrão pode ter alguma relação com as mudanças de direção do vento e de ondas nos primeiros dias após a chegada da lama de rejeitos na plataforma continental adjacente à foz do Rio Doce. De acordo com Quaresma et al. (2020), nos dias seguintes à chegada dos rejeitos observou-se a manifestação de frentes frias que impuseram mudanças da direção do vento, de N/NE para S/SE, e também da direção das ondas que durante esses períodos passaram a vir do quadrante sul e a apresentar maior altura. Tais condições podem ter favorecido a mobilização, em direção ao norte, do material ali depositado.

Considerando as concentrações máximas da maioria dos elementos investigados (Fe, Cr, Ni, Cu e Mn) para cada testemunho, observou-se que aquelas mais elevadas ocorreram nas proximidades da foz do Rio Doce, sugerindo que o rio representa a principal fonte destes elementos para a área de estudo. Este comportamento provavelmente é um reflexo da maior concentração do depósito oriundo do canal fluvial nesta área da plataforma (Quaresma et al., 2015). A maior quantidade de partículas finas nos sedimentos aumenta a capacidade de retenção de metais traço devido à elevada superfície específica apresentada por essas partículas (Wasserman & Wasserman, 2008).

Quaresma et al. (2021), ao avaliarem o grau de concentração de Zn, Pb, Ni, Cr, Cu e Fe nos sedimentos superficiais da plataforma continental adjacente à foz do Rio Doce, antes e após o desastre da barragem de Fundão, diagnosticaram correlação significativa entre silte, argila e Fe, Zn, Cu e Cr relacionada às duas etapas. Esses resultados indicam que tais frações transportam metais traço a partir do continente até a plataforma continental. Os autores também diagnosticaram correlação direta e significativa de Fe com Zn, Cu e Cr, antes e após o desastre, indicando origem comum para esses elementos, ou seja, o Rio Doce. A falta de correlação entre silte/argila e os conteúdos de Pb e Ni sugere que a principal forma de entrada destes elementos para a plataforma em questão não deve ser o rio. É provável que parte do conteúdo desses elementos esteja alcançando este ambiente via deposição atmosférica (Moore, 1991).

O padrão de distribuição diferenciado do Zn, tanto do ponto de vista temporal (mostrando concentrações máximas mais ao topo de cada testemunho) quanto espacial (com maior acumulação ao norte, em RPN1-13,5), sugere que este elemento tenha sido liberado mais intensamente em um segundo momento, provavelmente por influência do período chuvoso no início de 2016, sendo posteriormente mobilizado em direção ao norte. Embora a vazão do Rio Doce tenha sido baixa entre Novembro de 2015 e Dezembro de 2016 (abaixo de 500 m³/s) na maior parte do tempo, em Janeiro/Fevereiro de 2016 a vazão média aumentou alcançando até 1333,05 m³/s (Bastos et al., 2017). Este aumento pode ter ocasionado um novo aporte para a plataforma. Águas pluviais podem ter lixiviado áreas adjacentes aos afluentes, enriquecidas em Zn, e se juntado ao fluxo do rio, já contaminado com rejeitos, contribuindo assim para a maior mobilização deste metal até a plataforma.

Os resultados associados ao FE apontaram que houve um enriquecimento considerável das concentrações de Mn e/ou Zn em todos os testemunhos investigados e de Cr, Fe e Cu nos testemunhos posicionados ao norte da foz do Rio Doce. Os resultados indicaram poluição moderada para Cr, Fe, Cu e Mn e poluição moderada a extrema para Zn. Em Quaresma et al. (2021), foi observado poluição moderada a forte para Cu e poluição muito forte para Zn, Ni, Cr e Fe. As diferenças encontradas entre os dois estudos provavelmente devem-se à metodologia adotada em cada trabalho. Aqui aplicou-se o FE para cada

testemunho considerando como *background* o valor mínimo encontrado no próprio testemunho entre a base e 9 cm (ANEXO III). No estudo mencionado, calculou-se o índice de geoacumulação (Igeo) para 71 pontos de amostragem adotando, como *background*, sedimentos não poluídos de acordo com uma lista de *backgrounds* regionais para diferentes granulometrias.

De acordo com Quaresma et al. (2021), a plataforma continental adjacente à foz do Rio Doce já se encontrava poluída com Zn, Ni, Cr, Cu e Fe antes do desastre, por influência da geologia e de fontes antropogênicas (extração mineral exercida no Quadrilátero Ferrífero; agricultura) da BHRD, tendo a contaminação associada a esses elementos aumentado consideravelmente após a ruptura da barragem de Fundão. O aumento das concentrações, considerando os períodos pré e pós-desastre, foi ainda mais significativo para o Cr e Zn, onde a mediana das concentrações destes elementos quase dobrou. O aumento nos conteúdos de Fe do pré ao pós-desastre variou de 0 a 3 vezes, de modo geral. Acredita-se que a ocorrência de contaminação pré-desastre nos sedimentos da plataforma em questão possa explicar os valores relativamente baixos de FE para Cr, Fe, Cu e Mn diagnosticados no presente estudo, sobretudo ao sul da foz, onde a taxa de sedimentação é mais elevada (Cagnin et al., 2017).

Em Quaresma et al. (2021), o aumento da média das concentrações de Zn, considerando amostras pré e pós-desastre, foi de 3 vezes, ou seja, significativo assim como neste estudo (onde um grande aumento foi observado para todos os testemunhos). Os autores mencionados apontaram várias hipóteses para explicar esse aumento podendo este estar associado ao próprio enriquecimento dos rejeitos em Zn, à possibilidade dos resíduos lamosos de carregarem este elemento ao longo da sua trajetória pelo rio e à remobilização de sedimentos ricos em Zn presentes no fundo dos canais fluviais e em reservatórios de usinas hidrelétricas. As três hipóteses são prováveis devido à própria composição dos rejeitos (Queiroz et al., 2018) e às fontes geogênicas (geologia do alto curso da BHRD) e antropogênicas como esgotos domésticos, resíduos de indústrias e da agricultura (Moore, 1991), as quais contribuem para a disponibilização do Zn no ambiente fluvial.

Gomes et al. (2017) investigaram a concentração de metais (extração pseudo-total) em sedimentos superficiais coletados em quatro estações ao longo do estuário do Rio Doce antes e após a chegada dos rejeitos da barragem de Fundão. Cr, Fe e Zn

apresentaram aumento de 5, 3 e de 2 vezes, respectivamente, em amostras coletadas em até 2 dias após a chegada dos rejeitos no sistema estuarino. Os teores foram notavelmente mais elevados nas estações mais próximas à foz do rio indicando o provável aumento desses elementos na frente deltaica do Rio Doce, como de fato foi observado no presente estudo. Em RPS1-13,5, testemunho mais próximo à foz, considerando os valores de *background* adotados para o cálculo do FE e as respectivas concentrações máximas obtidas entre 9 e 0 cm, a concentração de Cr foi quase o dobro, a de Fe ultrapassou o dobro e a de Zn foi mais de 4 vezes maior que o valor de *background*.

Queiroz et al. (2018) avaliaram níveis de contaminação em amostras de solos de quatro pontos do estuário do Rio Doce coletadas 7 dias após a chegada dos rejeitos da barragem de Fundão. Foram retiradas amostras referentes as profundidades 30-15 cm, 10-5 cm, 5-3 cm e 3-0. Em todas as amostras o conteúdo dos elementos mencionados excedeu consideravelmente os valores de *background* adotados pelos autores. Os conteúdos de metais totais para Fe, Mn, Zn, Cr, Ni e Cu foram ainda maiores nas amostras situadas ao topo.

Hatje et al. (2017) calcularam o FE (a partir de resultados de análises químicas efetuadas via digestão pseudo-total de frações totais) para amostras de sedimentos de fundo coletadas ao longo do Rio Doce e na porção marinha próxima à zona de desembocadura, visando averiguar o impacto ambiental gerado pela ruptura da barragem de Fundão. Os autores diagnosticaram valores altos de FE para Fe (até 43), Cr (até 9), Mn (até 8), Ni (até 16) e Zn (até 37) considerando as amostras coletadas no rio. Para as amostras coletadas no ambiente marinho, os resultados foram bastante semelhantes aos encontrados aqui. Os autores encontraram valores baixos de FE (< 2) para Fe, Cr, Cu, Mn e Ni e valores de FE um pouco mais elevados (até 3,4) associados ao Zn.

Do ponto de vista espacial, Cr, Fe e Cu apresentaram maior FE ao norte da foz do Rio Doce (figuras 5.12 a 5.14) e Mn mostrou maior FE ao sul e ao norte da foz (Fig. 5.15). Zn mostrou enriquecimento em toda a área de estudo sendo este mais acentuado ao sul (poluição extrema) e ao norte (poluição significativa) (Fig. 5.16). Resultados similares foram encontrados por Quaresma et al. (2021) para a área de estudo. Através de uma análise de GSTA (*Grain size trend analysis*), foram diagnosticadas fortes associações entre o aumento de contaminantes e regiões de

convergência de transporte de sedimentos, nas porções mais ao sul e ao norte da desembocadura do Rio Doce (entre 10 e 40 m de profundidade). Para os autores, as maiores concentrações observadas ao sul da foz do Rio Doce devem-se à maior deposição de lama neste setor da plataforma. As frações finas constituintes do material lamoso são enriquecidas em metais porque atuam como carreadoras de elementos traço ao longo do curso do rio, através da captura de fração dissolvida e da interação com material remobilizado do fundo do rio. No caso das concentrações elevadas diagnosticadas ao norte, estas estariam relacionadas aos processos hidrodinâmicos locais. Eventualmente correntes induzidas por ondas, associadas a frentes frias, se manifestam na área de estudo favorecendo o transporte de sedimentos em direção ao norte.

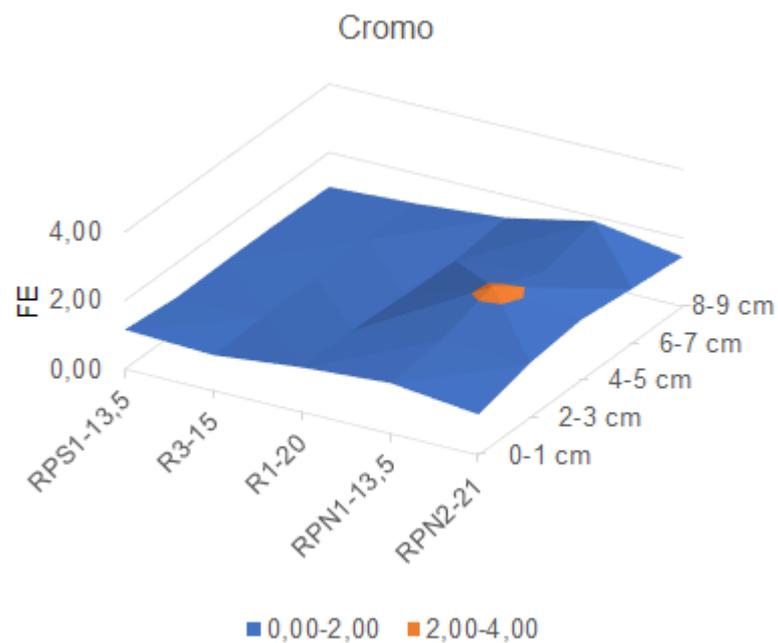


Fig. 5.12: Gráfico de superfície 3D indicando localização de camadas com maior FE relacionado ao Cr.

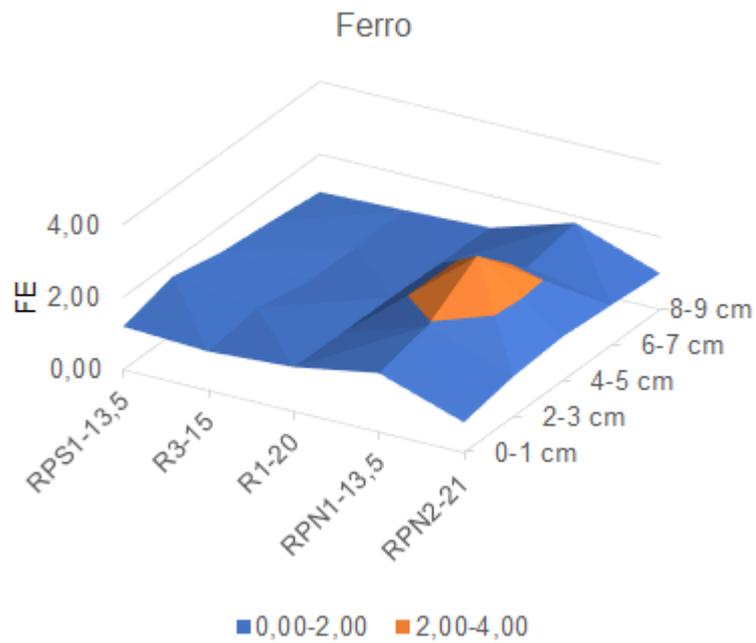


Fig. 5.13: Gráfico de superfície 3D indicando localização de camadas com maior FE relacionado ao Fe.

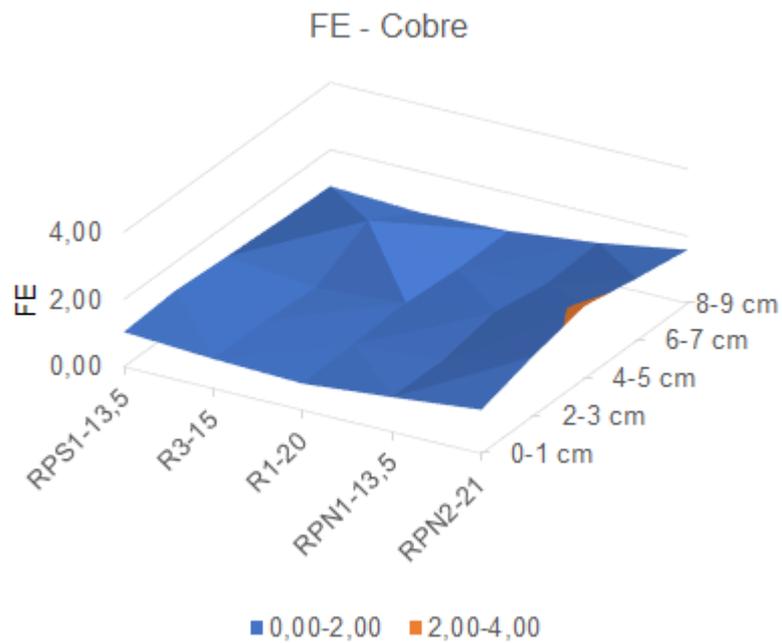


Fig. 5.14: Gráfico de superfície 3D indicando localização de camadas com maior FE relacionado ao Cu.

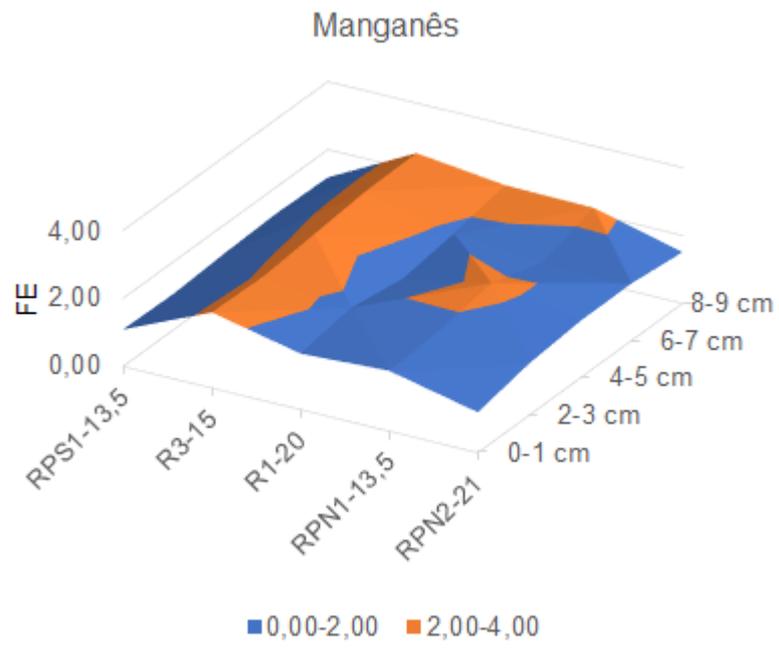


Fig. 5.15: Gráfico de superfície 3D indicando localização de camadas com maior FE relacionado ao Mn.

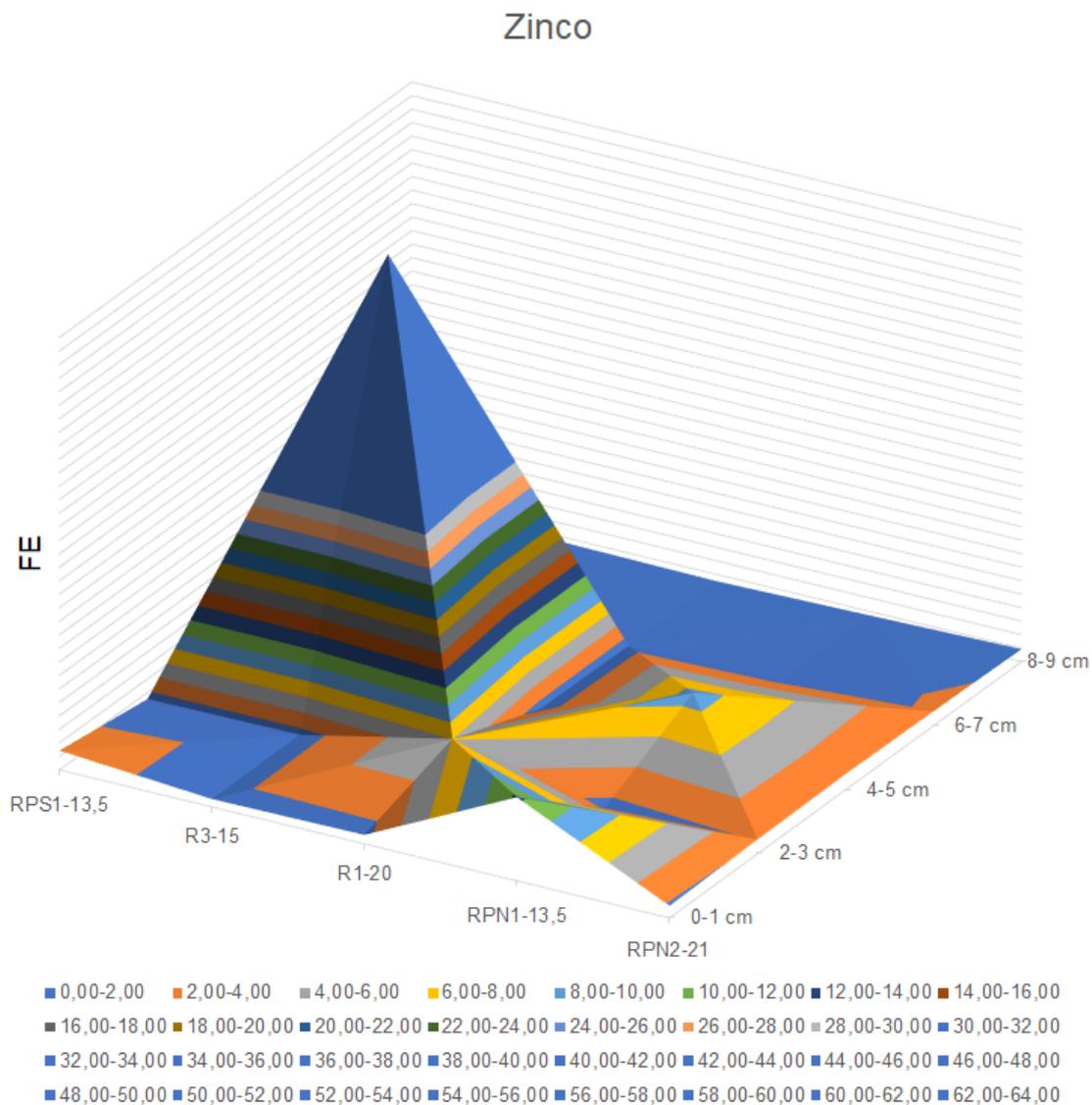


Fig. 5.16: Gráfico de superfície 3D indicando localização de camadas com maior FE relacionado ao Zn.

Os resultados de difração de raios X também foram compatíveis com o padrão de dispersão de contaminantes encontrado neste estudo (apontado pelo FE) e apresentado por Quaresma et al. (2021). A característica mais marcante do estudo mineralógico foi a presença de minerais ferrosos, comuns na área de estudo, exclusivamente ao sul (RPS1-13,5) e ao norte (RPN1-13,5) da foz do Rio Doce. Além disso, minerais de goethita tenderam a estar mais presentes em amostras mais próximas ao topo (4-3 cm) corroborando a interferência dos rejeitos sobre os sedimentos da área de estudo. De acordo com Orlando et al. (2020), hematita e magnetita correspondem as principais fases ferrosas dos rejeitos da barragem de Fundão enquanto a goethita e a greenalita correspondem às fases minoritárias.

Avaliando-se o grau de enriquecimento de metais em camadas situadas ao topo dos testemunhos, maior enriquecimento foi diagnosticado para Mn, Zn, Cr, Fe e Cu. Esses resultados mostram que a presença dos rejeitos realmente contribuiu para o aumento das concentrações destes elementos nos sedimentos da plataforma em questão. O Fe é o metal mais representativo dessa interferência, por ser um dos componentes principais dos rejeitos. Sua ocorrência na plataforma também está associada às rochas itabiríticas do Quadrilátero Ferrífero e seu processo exploratório (Cagnin et al., 2017). Com relação a esses elementos que apresentaram enriquecimento na plataforma, acredita-se que uma parte de suas concentrações está relacionada aos resíduos de mineração e outra parte aos teores presentes nos sedimentos do Rio Doce, os quais teriam sido ressuspensos pelo impacto dos rejeitos e disponibilizados para o transporte até a plataforma.

Com relação às fontes dos elementos que apresentaram enriquecimento na área de estudo, pode-se dizer que o Mn e o Zn são elementos bastante presentes nas rochas do alto curso da BHRD (Costa et al., 2006; PIRH, 2010). Entretanto, a liberação dos mesmos ao ambiente também pode ocorrer através de outras formas, como via uso de pesticidas (Santos et al., 2012). Moore (1991) menciona que a maior parte do Mn transportado nos rios para os oceanos é de fonte natural sendo as descargas antropogênicas relativamente baixas. Diferentemente, grandes quantidades de Zn podem ser disponibilizadas de forma natural ou por influência antropogênica.

Sedimentos contaminados por Zn já foram detectados na BHRD. Costa et al. (2006) diagnosticaram sedimentos fluviais contaminados por Zn situados em um afluente próximo ao rio Gualaxo do Norte (diretamente afetado pelo rompimento da barragem de Fundão). Os autores atribuíram a contaminação à ocorrência de mineralizações auríferas extraídas na região. O Zn também é um elemento comumente presente em pesticidas (Santos et al., 2012), vale ressaltar que parte considerável do médio e baixo curso da BHRD vem sendo utilizada para práticas agrícolas (Marcuzzo et al., 2011). Assim, este elemento pode estar sendo frequentemente lixiviado dessas regiões e encaminhado em direção aos afluentes próximos.

O Cu, bem como o Zn, está presente nas mineralizações auríferas do Supergrupo Rio das Velhas (presente no QF) (Borba et al., 2000), esses elementos foram liberados mais facilmente no período de maior exploração do ouro e, portanto, se concentraram nos sedimentos fluviais de afluentes do alto curso da BHRD (Costa et al., 2006). Logo, concentrações de Cu também podem ter sido disponibilizadas para o transporte ao longo do Rio Doce por influência da passagem dos rejeitos. Dentre as fontes antropogênicas de Cu, estão os esgotos domésticos e processos de fabricação envolvendo metais (Moore, 1991).

Cr ocorre na crosta da Terra principalmente como cromita, um mineral pouco frequente em aluviões (Pereira et al., 2005), portanto, níveis mais elevados deste elemento remetem às interferências antrópicas. O Cr é facilmente liberado em processos de fundição (Jordão et al., 1999), sendo esse um processo que emite metais em forma de partículas e de vapor. Os vapores desses metais se combinam com a água da atmosfera formando aerossóis que podem ser dispersos pelo vento ou precipitados via úmida provocando a contaminação de solos/sedimentos e dos corpos aquáticos (Souza et al., 2018). Considerando a representatividade do setor mineral/metalúrgico na BHRD e a presença de um polo industrial situado no médio curso (denominado 'Vale do Aço'), a plataforma adjacente à foz do Rio Doce pode estar recebendo quantidades consideráveis deste elemento.

Embora enriquecimento em Ni não tenha sido diagnosticado neste estudo, concentrações máximas deste elemento (por testemunho) ultrapassaram os valores guia de qualidade dos sedimentos (TEL e nível 1 do CONAMA) em todos os testemunhos. Teores elevados de Ni já foram diagnosticados em sedimentos da porção sudoeste da BHRD, onde ocorrem depósitos de minério de Fe. O Ni ocorre em sulfetos, em combinação com o Fe, formando minerais como pentlandita $[(NiFe)_9S_8]$ e violarita $(FeNi_2S_4)$. Pirrotita (FeS) pode conter até 5% de Ni (CPRM, 2016). Ni também pode ser introduzido em sistemas aquáticos através de águas residuais municipais, processos de fundição e refino de metais não ferrosos (Moore, 1991). Portanto, as concentrações de Ni nos sedimentos da área de estudo podem ser provenientes de fontes geogênicas e antropogênicas.

5. CONCLUSÃO

A avaliação da interferência dos rejeitos de minério de ferro sobre os depósitos da frente deltaica da foz do Rio Doce possibilitou as seguintes deduções:

- Concentrações máximas da maioria dos elementos, entre 9-0 cm de cada testemunho, ocorreram em camadas mais rasas (entre 3 e 0 cm) ao sul da foz do Rio Doce (RPS1-13,5) e em níveis mais inferiores (entre 9 e 4 cm) em outros setores da plataforma. Esses padrões parecem ter alguma relação com as alterações de direção de vento/ondas, impostas pela manifestação de frentes frias, nos primeiros dias após a chegada da lama de rejeitos na área de estudo. Essa mudança provavelmente propiciou a mobilização dos sedimentos recentemente depositados na zona de desembocadura e seu transporte em direção ao norte.
- O padrão de distribuição diferente do Zn, do ponto de vista temporal (concentrações máximas próximo ao topo na maioria dos testemunhos) e espacial (maior acumulação ao norte da foz), sugere que esse elemento tenha sido liberado mais intensamente em um segundo momento, provavelmente por influência do período chuvoso no início de 2016. Águas pluviais podem ter lixiviado áreas enriquecidas em Zn, adjacentes aos afluentes da BHRD, que em seguida se juntaram aos rejeitos de minério de ferro/sedimentos alojados no canal do Rio Doce. Impulsionados pela maior energia do rio, esses materiais teriam alcançado a plataforma interna e posteriormente se mobilizado em direção ao norte da desembocadura.
- Comparando-se os testemunhos entre si, concentrações máximas de Fe, Cr, Ni, Cu e Mn (por testemunho) foram mais elevadas nas proximidades da foz sugerindo que o rio representa a principal fonte desses metais para a plataforma. Frações finas, carga fluvial mais representativa, são enriquecidas em metais porque atuam como carreadoras de elementos traço ao longo do curso do rio, através da captura de fração dissolvida e da interação com material remobilizado do fundo do canal.
- A remobilização dos rejeitos de minério de Fe, em direção ao norte da foz do Rio Doce, também foi indicada pelo estudo mineralógico o qual apontou percentuais mais elevados de fases de goethita em camadas mais rasas de RPN1-13,5.
- Os valores de FE mostraram que houve maior enriquecimento de Mn e Zn ao sul e ao norte e de Cr, Fe e Cu mais ao norte da foz. Tais padrões são coerentes com as condições meteoceanográficas reconhecidas para a área de estudo. Ventos de

NE tendem a ser mais constantes ao longo do ano, favorecendo a deposição ao sul da desembocadura, mas eventualmente frentes frias se manifestam através de ventos mais fortes oriundos do quadrante sul, contribuindo para que haja um transporte de sedimentos em direção ao norte. Os valores mais baixos de FE para Cr, Fe e Cu ao sul da foz (e resultados de FE de modo geral) parecem ter relação com a contaminação dos sedimentos anteriormente à chegada dos rejeitos. Ou seja, possivelmente os valores utilizados aqui como *background* já estavam elevados. O FE para Cr, Fe, Cu e Mn indicou poluição moderada e para o Zn poluição moderada a extrema.

- Os resíduos da barragem de Fundão contribuíram, diretamente e indiretamente, para o enriquecimento de Fe, Mn, Zn, Cr e Cu nos sedimentos da plataforma continental adjacente à foz do Rio Doce. O Fe é um dos constituintes principais dos rejeitos e, além disso, fortemente disponibilizado a partir do alto curso devido à exploração das formações ferríferas desta região. Embora os elementos mencionados façam parte da composição química dos rejeitos, acredita-se que anteriormente ao desastre os sedimentos do Rio Doce já se encontravam enriquecidos nos mesmos, considerando as possíveis fontes geogênicas e antropogênicas. Com o impacto dos rejeitos, estes materiais teriam sido ressuspensos e transportados até a plataforma continental, causando assim o aumento das concentrações de Fe, Mn, Zn, Cr e Cu nos sedimentos da área de estudo.

- Concentrações máximas de Fe e Zn ultrapassaram o TEL ao sul e ao norte da foz do Rio Doce e concentrações máximas de Cr e Ni ultrapassaram os respectivos valores de TEL em todos os testemunhos.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO FINAL

Registros de processos sedimentares holocênicos em depósitos da frente deltaica do Rio Doce foram diagnosticados através da utilização de *proxies* granulométricos e geoquímicos.

Processos relacionados à deposição de lama fluvial na plataforma interna foram identificados principalmente ao sul da foz do Rio Doce. Este depósito apresenta baixa variabilidade granulométrica, com predominância de partículas siltsas, e maior conteúdo de Al, Pb e elementos terras raras. Tais resultados, associados aos valores mais elevados da razão La/Yb_{PAAS} (enriquecimento em terra rara leve), indicam que o setor sul é mais influenciado pelo domínio fluvial em relação aos demais.

Ocorrência de episódio de inundação também foi diagnosticada exclusivamente em uma camada de R3-15 (17-12 cm). Este diagnóstico foi fundamentado no aumento do conteúdo de lama (cerca de 90%, sendo 30% correspondente ao percentual de argila), na presença de laminação plano-paralela, em resultados de taxa de sedimentação pré-existentes para a área de estudo e em registros históricos de inundações ocorridas na bacia hidrográfica do Rio Doce (BHRD). Anomalias mais positivas de Eu/Eu^* associadas a este intervalo também foram interpretadas como indicativas de um período de maior lixiviação das rochas aflorantes na BHRD.

Processos mais associados à dinâmica marinha foram identificados em frente à desembocadura e ao norte. Os testemunhos destes setores apresentaram sedimentos com maior variabilidade granulométrica envolvendo percentuais mais elevados de areia muito fina a areia média (4ϕ a 2ϕ). Em frente à desembocadura, materiais arenosos provenientes do rio parecem ser retrabalhados pela dinâmica costeira. A continuidade desse processo promove a formação de barras arenosas lineares oblíquas à costa, estruturas já observadas na área de estudo através de imagens de batimetria *multibeam*. Ao norte, RPN1-13,5 e RPN2-21 mostraram percentuais de população grossa ainda maiores, em relação aos testemunhos posicionados ao sul, sugerindo que a porção norte é o destino principal de areias terrígenas transportadas principalmente quando ventos do quadrante sul predominam na plataforma.

Fe e Cr foram os elementos que mais influenciaram a formação do Grupo 2 da análise de *clustering*. Este grupo englobou amostras compostas basicamente por silte/areia pertencentes aos testemunhos posicionados em frente à desembocadura e ao norte. Assim, como Fe e Cr estão vinculados às frações de silte/areia, pode-se dizer que os mesmos também são indicativos de processos de transporte de sedimentos ao longo da plataforma. A queda dos valores da razão La/Yb_{PAAS} , identificada nos testemunhos posicionados ao norte, também é um indício desse transporte. O maior conteúdo de Yb (terra rara pesado) ao norte provavelmente está relacionado à maior manifestação do regime de ondas.

Afastando-se da zona de desembocadura, em direção ao norte, estratos com maior percentual de população grossa, melhor grau de selecionamento e curtose leptocúrtica, geralmente depositados sobre contato brusco/erosivo, vão se tornando mais expressivos. Alguns destes estão associados a um maior conteúdo de Ba. As variáveis de areia e de Ba foram as que mais influenciaram a formação do Grupo 1, predominantemente constituído por sedimentos arenosos. Portanto, o Ba, juntamente com os atributos mencionados, são indicativos de ocorrência de episódios de maior energia na plataforma associado à incidência de ondas. Anomalias mais positivas de Ce/Ce^* , associadas a esses estratos, também foram observadas. Acredita-se que monazitas (minerais ricos em Ce), presentes nos sedimentos arenosos, estejam sendo ressuspendidas e transportadas ao longo da plataforma principalmente durante esses eventos.

A análise granulométrica indicou uma mudança drástica do padrão granulométrico em frente à desembocadura. Em R1-20, o intervalo entre a base do testemunho e 23 cm é notavelmente mais arenoso que o trecho superior, mais lamoso. Esta mudança foi atribuída às possíveis alterações antrópicas na BHRD. O processo de ocupação da bacia e a construção de usinas hidrelétricas teriam influenciado o fluxo do Rio Doce. O desmatamento provavelmente promoveu a intensificação de processos erosivos e o assoreamento do canal fluvial causando a diminuição do transporte de areia fluvial até a plataforma. O perfil de assinatura geoquímica do Al também apontou esse processo. As concentrações deste elemento (terrígeno) foram notavelmente maiores na parte superior do testemunho indicando que os terrenos da BHRD se tornaram mais susceptíveis à erosão superficial, provavelmente devido à supressão da vegetação.

A avaliação do impacto da lama dos rejeitos sobre os sedimentos da frente deltaica do Rio Doce, considerando as camadas situadas no intervalo entre 9 e 0 cm dos testemunhos investigados, indicou maior enriquecimento de Fe, Cr e Cu ao norte da foz e de Mn e Zn ao sul e ao norte da foz. Esses padrões confirmam que ao sul da zona de desembocadura ocorre acúmulo de determinados elementos por se tratar de uma zona onde dominam processos deposicionais desencadeados pelo suprimento fluvial, pela floculação e predominância de ventos de NE. Por outro lado, quando as condições meteorológicas mudam, por influência da manifestação de frentes frias, ventos mais fortes do quadrante sul prevalecem contribuindo assim para a maior mobilização dos sedimentos em direção ao norte. É provável que o FE não tenha apontado maior enriquecimento dos elementos investigados, principalmente ao sul, devido ao fato que os sedimentos da área de estudo já se encontravam contaminados antes do desastre da barragem de Fundão. A aplicação do índice de Fator de Enriquecimento indicou poluição moderada para Cr, Fe, Cu e Mn e poluição moderada a extrema para Zn.

O FE mostrou que a presença dos rejeitos aumentou a concentração de Fe, Cr, Cu, Mn e Zn nos sedimentos da área de estudo. Entretanto, os sedimentos do Rio Doce também são enriquecidos nestes elementos, dadas as características naturais e o histórico de ocupação na BHRD. Possivelmente o impacto dos rejeitos promoveu a ressuspensão dos sedimentos de fundo e seu transporte ao longo do rio. Portanto, o enriquecimento teria sido causado pela interferência direta e indireta dos resíduos da mineração de Fe.

A partir do estudo geoquímico dos depósitos sedimentares mais rasos da frente deltaica do Rio Doce, foi possível diagnosticar que concentrações de Cr e Ni ultrapassaram os valores de TEL em todos os testemunhos e que valores de Zn foram maiores que este limite em frente à desembocadura e ao norte. Contudo, ressalta-se aqui a importância da realização de monitoramento dos teores destes elementos na plataforma em questão para minimização de possíveis impactos à biota.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional das Águas (ANA). 2016. Encarte especial sobre a bacia do Rio Doce – Rompimento da Barragem em Mariana/MG. Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos, Brasília, Brasil. 50p.

Agência Nacional de Mineração (ANM). 2021. Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas. Superintendência de Regulação e Governança Regulatória – SRG, Brasília, Brasil, p. 35p.

Aguiar, J.E., Lacerda, L.D., Miguens, F.C., Marins, R.V., 2014. The geostatistics of the metal concentrations in sediments from the eastern Brazilian continental shelf in areas of gas and oil production. *Journal of South American Earth Sciences*, 51, 91-104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2013.12.005>

Albino, J., 1999. Processos de Sedimentação Atual e Morfodinâmica das Praias de Bicanga a Povoação, ES. Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo.

Albino, J., Suguio, K., 2010. Sedimentation processes and beach morphodynamics active at the Doce River mouth, Espírito Santo State, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 82 (4), 1031-1044. <http://dx.doi.org/10.1590/S0001-37652010000400023>

Alkmim, F.F., 2018. História geológica de Minas Gerais. In: Pedrosa-Soares, A.C., Voll, E., Cunha, E.C. (Coordenadores), Recursos Minerais de Minas Gerais On Line: síntese do conhecimento sobre as riquezas minerais, história geológica, meio ambiente e mineração de Minas Gerais. Belo Horizonte: CODEMGE. (<http://www.codemge.com.br>)

Alkmim, F.F., Pedrosa-Soares, A.C., Noce, C.M., Cruz, S.C.P., 2007. Sobre a evolução tectônica do Orógeno Araçuaí-Congo Ocidental. *Geonomos*, 15 (1), 25-43. doi: 10.18285/geonomos.v15i1.105

Alkmim, A.R., Sampaio, G.M.S., Dantas, J.C.M., Abreu, A.T.D., & Nalini Jr., H.A. 2015. Geochemical fingerprint of siliceous, amphibolitic and magnetitic itabirite types of the region of Serra Azul – Quadrilátero Ferrífero, MG. *Rem: Revista Escola de Minas*. 68 (1), 37-42. <https://doi.org/10.1590/0370-44672015680104>

Alves, W., Ferreira, P., Araújo, M., 2020. Challenges and pathways for Brazilian mining sustainability. *Resources Policy* xxx, xxx. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2020.101648>

Bastos, A.C., Oliveira, K.S.S., Fernandes, L.F.L., Pereira, J.B., Demoner, L.E., Neto, R.R., Costa, E.S., Sá, F., Silva, C.A., Lerhback, B.D., Júnior, C.D., Quaresma, V.S., Orlando, M.T.D., Turbay, C.V.G., Lopes, B.A., Leite, M.D., Ghisolfi, R.D., Lemos, A.T., Piva, T.R.M., Lázaro, G.C.S., Conceição, J.R., Lemos, K.N., Zen, C.M., Bonecker, A.C.T., Castro, M.S., Quintas, M.C., Cavaggioni, L., Oliveira, E.M.C., 2017. Monitoramento da influência da pluma do Rio Doce após o rompimento da barragem de Rejeitos em Mariana/MG-Novembro de 2015: processamento, interpretação e consolidação de dados. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, p. 254p.

Bastos, A.C., Quaresma, V.S., Marangoni, M.B., D'Agostini, D.P., Bourguignon, S.N., Cetto, P.H., Silva, A.E., Amado Filho, G.A., Moura, R.L., Collins, M., 2015. Shelf morphology as an indicator of sedimentar regimes: A synthesis from a mixed siliciclastice carbonate shelf on the eastern Brazilian margin. *Journal of South American Earth Sciences*, 63, 125-136. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2015.07.003>

Bates, C.C., 1953. Rational theory of delta formation. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 37 (9), 2119-2162. <https://doi.org/10.1306/5CEADD76-16BB-11D7-8645000102C1865D>

Bellotti, P., Chiocci, F.L., Milli, S., Tortora, P., Valeri, P., 1994. Sequence stratigraphy and depositional setting of the Tiber delta: integration of high-resolution seismics, well logs, and archeological data. *Journal of Sedimentary Research*, 64 (3), 416-432. <https://doi.org/10.1306/D4267FDC-2B26-11D7-8648000102C1865D>

- Bentley, S.J., Nittrouer, C.A., 2003. Emplacement, modification, and preservation of event strata on a flood-dominated continental shelf: Eel shelf, Northern California. *Continental Shelf Research*, 23, 1465-1493. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2003.08.005>
- Bhattacharya, J.P., 2006. Deltas. In: Posamentier, H.W., Walker, R.G. (Eds.), *Facies Models Revisited*. Society for Sedimentary Geology (SEPM), Tulsa, 84, 237-292.
- Bhattacharya, J.P., Walker, R.G., 1992. Deltas. In: Walker, R.G., James, N.P. (Eds.), *Facies Models: Response to Sea Level Change*. Geological Association of Canada, 157-177.
- Blott, S.J., Pye, K., 2001. Gradistat: A Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26, 1237-1248. DOI: 10.1002/esp.261
- Boldrin, A., Langone, L., Miserocchi, S., Turchetto, M., Aciri, F., 2005. Po River plume on the Adriatic continental shelf: Dispersion and sedimentation of dissolved and suspended matter during different river discharge rates. *Marine Geology*, 222-223, 135-158. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.06.010>
- Borba, R.P., Figueiredo, B.R., Rawlins, B., Matschullat, J., 2000. Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, state of Minas Gerais, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30 (3), 558-561.
- Bottino, F., Milan, J.A.M., Cunha-Santino, M.B., Bianchini Jr., I., 2017. Influence of the residue from an iron mining dam in the growth of two macrophyte species. *Chemosphere*, 186, 488-494. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.030>
- Boulay, S., Colin, C., Trentesaux, A., Pluquet, F., Bertaux, J., Blamart, D., Buehring, C., and Wang, P., 2003. Mineralogy and sedimentology of Pleistocene sediment in the South China Sea (ODP Site 1144). In: Prell, W.L., Wang, P., Blum, P., Rea, D.K., and Clemens, S.C. (Eds.), *Proc. ODP, Sci. Results*, 184, 1-21. Available from: http://www-odp.tamu.edu/publications/184_SR/VOLUME/CHAPTERS/211.PDF Access on: jul/07/2021.
- Bouwman, A.F., Bierkens, M.F.P., Griffioen, J., Hefting, M.M., Middelburg, J.J., Middelkoop, H., Slomp, C.P., 2013. Nutrient dynamics, transfer and retention along the aquatic continuum from land to ocean: towards integration of ecological and biogeochemical models. *Biogeosciences*, 10, 1-23. <https://doi.org/10.5194/bg-10-1-2013>
- Boyle, E.A., Chapnick, S.D., Shen, G.T., 1986. Temporal variability of lead in the western North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.*, 91, 8573-8593. DOI: 10.1029/JC091iC07p08573
- Budillon, F., Senatore, M.R., Insinga, D.D., Iorio, M., Lubritto, C., Roca, M., Rumolo, P., 2012. Late Holocene sedimentary changes in shallow water settings: the case of the Sele river offshore in the Salerno Gulf (south-eastern Tyrrhenian Sea, Italy). *Rend. Fis. Acc. Lincei*, 23, 25-43. DOI 10.1007/s12210-012-0164-6
- Budillon, F., Vicinanza, D., Ferrante, V., Iorio, M., 2006. Sediment transport and deposition during extreme sea storm events at the Salerno Bay (Tyrrhenian Sea): comparison of field data with numerical model results. *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.*, 6, 839-852. DOI: 10.5194/nhess-6-839-2006
- Byrne, R.H., Kim, K.H., 1990. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 54, 2645-2656. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90002-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90002-3)
- Cagnin, R.C., 2018. Geoquímica do arsênio, dos elementos terras raras e dos metais pesados Cr, Zn, Ni e Pb nas plataformas continentais do Rio Doce (ES) e de Abrolhos (BA). Tese de Doutorado, Centro de Ciências Humanas e Naturais (UFES), Aracruz.
- Cagnin, R.C., Quaresma, V.S., Chaillou, G., Franco, T., Bastos, A.C., 2017. Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil. *Science of the Total Environment*, 607-608, 304-316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.162>
- Callender, E., 2003. Heavy Metals in the Environment—Historical Trends. In: Holland, H.D. & Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science, Westery, 9, 67-105.

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Zinc. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.

Canadian Council of Resource and Environment Ministers (CCREM), 1987. Canadian Water Quality Guidelines.

Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Marine Geology*, 113, 67-88. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(93\)90150-T](https://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90150-T)

Cavalcanti, I.F.A., Ferreira, N.J., Dias, M.A.F., Justi da Silva, M.G.A., 2009. Tempo e Clima no Brasil. São Paulo, Oficina de Textos, 464p.

Cha, H-J, Choi, M-S, Lee, C-B, Shin, D-H, 2007. Geochemistry of surface sediments in the southwestern East/Japan Sea. *Journal of Asian Earth Sciences*, 29, 685-697. doi:10.1016/j.jseaes.2006.04.009

Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G., 2006. Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay (France). *Mar. Geol.*, 100, 39-52. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.007>

Chen, Z., Song, B., Wang, Z., Cai, Y., 2000. Late Quaternary evolution of the sub-aqueous Yangtze Delta, China: sedimentation, stratigraphy, palynology, and deformation. *Marine Geology*, 162, 423-441. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(99\)00064-X](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(99)00064-X)

Cheriyann, E., Sreekanth, A., Mrudulrag, S.K., Sujatha, C.H., 2015. Evaluation of metal enrichment and trophic status on the basis of biogeochemical analysis of shelf sediments of the southeastern Arabian SEA, India. *Continental Shelf Research* 108, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2015.08.007>

Chester, R., 2000. *Marine Geochemistry*. Malden, Blackwell Publishing, 506p.

Chester, R., Jickells, T., 2012. *Marine Geochemistry (3rd Ed.)*. Oxford: Wiley-Blackwell. 424p.

Coelho, A.L.N., 2006a. Compartimentação geomorfológica da bacia do Rio Doce: uma atualização. VI Simpósio Nacional de Geomorfologia, Goiânia.

Coelho, A.L.N., 2006b. Situação hídrico-geomorfológica da bacia do Rio Doce com base nos dados da série histórica de vazões da estação de Colatina – ES. *Caminhos de Geografia*, 6 (19), 56-79.

Coelho, A.L.N., 2009. Bacia hidrográfica do Rio Doce (MG/ES): uma análise socioambiental integrada. *GEOGRAFARES*, 7, 131-145. Available in: <https://periodicos.ufes.br/geografares/article/view/156>. Access on: jul/07/2021.

Coleman, J.M., Wright, L.D. (1975). Modern river delta: variability of processes and sand bodies. In: Broussard, M.L. (Ed.), *Deltas: models for exploration*. Houston Geological Society, Houston, 99-149.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), 2012. Resolução/CONAMA n° 454 de 01/11/2012.

Costa, A.T., Nalini Jr., H.A., Castro, P.T.A., Lena, J.C., Morgenstern, P., Friese, K. 2006. Sediment contamination in floodplains and alluvial terraces as an historical record of gold exploitation in the Carmo River basin, Southeast Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 34, 245-256. <https://doi.org/10.1002/aheh.200400625>

Costa Jr., A.A., 2018. Caracterização e distribuição dos minerais pesados ao longo da Plataforma Continental do Espírito Santo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

Costa, P.G., Marube, L.C., Artifon, V., Escarrone, A.L., Hernandez, J.C., Zebal, Y.D., Bianchini, A., 2022. Temporal and spatial variations in metals and arsenic contamination in water, sediment and biota of freshwater, marine and coastal environments after the Fundão dam failure. *Science of the Total Environment* 806, 151340. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151340>

Coutellier, V., Stanley, D.J., 1987. Late Quaternary stratigraphy and paleogeography of the eastern Nile delta, Egypt. *Marine Geology*, 77, 257-275. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(87\)90116-2](https://doi.org/10.1016/0025-3227(87)90116-2)

- Cox, P.A., 1995. *The Elements on Earth: Inorganic Chemistry in the Environment*. New York: Oxford University Press. 287p.
- CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais/Serviço Geológico do Brasil, 2016. *Atlas Geoquímico da Bacia do Rio Doce: Minas Gerais e Espírito Santo*. Rio de Janeiro.
- Cranston, R.E., Murray, J.W., 1978. The determination of chromium species in natural waters. *Anal Chim Acta*, 99, 275-282. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)83568-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)83568-6)
- Cullers, R., Chaudhuri, S., Kilbane, N., Koch, R., 1979. Rare-earths in size fractions and sedimentary rocks of Pennsylvanian-Permian age from the mid-continent of the U.S.A. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 43, 1285-1301. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90119-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90119-4)
- Cullers, R.L., Barrett, T., Carlson, R., Robinson, B., 1987. Rare-earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the wet mountains, Colorado, U.S.A. *Chemical Geology*, 63, 275-297. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90167-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90167-7)
- Delgado, J., Nieto, J.M., Boski, T., 2010. Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 88, 71-83. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2010.03.011>
- Dias, T.G, Caxito, F., 2018. Cromo. In: Pedrosa-Soares, A.C., Voll, E., Cunha, E.C. (Coords.), *Recursos minerais de Minas Gerais On Line: síntese de conhecimento sobre as riquezas minerais, história geológica, e meio ambiente e mineração de Minas Gerais*. Belo Horizonte: Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE). (<http://codemge.com.br>) Acesso em 07/04/2022.
- Díaz, J.I., Ercilla, G., 1993. Holocene depositional history of the Fluvial-Muga prodelta, northwestern Mediterranean Sea. *Marine Geology*, 111, 83-92. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(93\)90189-3](https://doi.org/10.1016/0025-3227(93)90189-3)
- Dominguez, J.M.L., 2006. The Coastal Zone of Brazil: an Overview. *Journal of Coastal Research*, SI 39, 16-20.
- Drake, D.E., 1999. Temporal and spatial variability of the sediment grain-size distribution on the Eel shelf: the flood layer of 1995. *Marine Geology*, 154, 169-182. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(98\)00111-X](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00111-X)
- Duarte, E.B., Neves, M.A., Oliveira, F.B., Martins, M.E., Oliveira, C.H.R., Burack, D.L., Orlando, M.T.D., Rangel, C.V.G.T., 2021. Trace metals in Rio Doce sediments before and after the collapse of the Fundão iron ore tailing dam, Southeastern Brazil. *Chemosphere*, 262, 127879. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127879>
- Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography and Paleoclimatology*. 7 (2), 163-181. <https://doi.org/10.1029/92PA00181>
- Einsele, G., Chough, S.K., Shiki, T., 1996. Depositional events and their records - an introduction. *Sedimentary Geology*, 104, 1-9. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(95\)00117-4](https://doi.org/10.1016/0037-0738(95)00117-4)
- Espíndola, H.S., 2005. *Sertão do Rio Doce*. Bauru: EDUSC.
- Exley, C., 2003. A biogeochemical cycle for aluminium? *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97, 1-7. [doi:10.1016/S0162-0134\(03\)00274-5](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(03)00274-5)
- Ezekwe, C.I., Utong, I.C., 2017. Hydrocarbon Pollution and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in the Sediments of the Oturuba Creek, Niger Delta, Nigeria. *Journal of Environmental Geography*, 10 (1-2), 1-10. <https://doi.org/10.1515/jengeo-2017-0001>
- Fan, S., Swift, D.J.P., Traykovski, P., Bentley, S., Borgeld, J.C., Reed, C.W., Niedoroda, A.W., 2004. River flooding, storm resuspension, and event stratigraphy on the northern California shelf: observations compared with simulations. *Marine Geology*, 210, 17-41. [doi:10.1016/j.margeo.2004.05.024](https://doi.org/10.1016/j.margeo.2004.05.024)
- Figueiredo, M.D., Lameiras, F.S., Ardisson, J.D., Araujo, M.H., Teixeira, A.P.C., 2020. Tailings from Fundão Tragedy: Physical–Chemical Properties of the Material that Remains by Candonga Dam. *Integrated Environmental Assessment and Management* 00 (00), 1-7. <https://doi.org/10.1002/ieam.4227>

Fleet, A.J. 1984. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: Henderson, P. Developments in geochemistry – Rare earth element geochemistry (Vol 2). Oxford: Elsevier. 343-373.

Flegal, A.R., Patterson, C.C., 1983. Vertical concentration profiles of lead in the Central Pacific at 15°N and 20°S. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 64, 19-32. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90049-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90049-3)

Folk, R.L., Ward, W.C., 1957. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, 3-26. <https://doi.org/10.1306/74D70646-2B21-11D7-8648000102C1865D>

Formoso, M.L.L., Melfi, A.J. & Kronberg, B.I., 1989. Comportamento dos elementos terras raras no intemperismo tropical. In: Formoso, M.L.L.; Nardi, L.V.S., Hartmann, L.A. (Eds), *Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil*. CPRM/ DNPM/SBGq, 109-120.

Franco, T., 2013. Utilização de proxies geoquímicos para análise dos padrões de sedimentação na plataforma continental interna adjacente a foz do rio Doce (ES). Master's thesis, Universidade Federal do Espírito Santo.

Freire, G.S.S., Gomes, D.F., Lima, S.F., Maia, L.P., Lacerda, L.D., 2004. Geochemistry of Continental Shelf Sediments of the Ceara Coast, North-Eastern Brazil. In: Lacerda, L.D., Santelli, R.E., Duursma, E., Abrão, J.J. (Eds.), *Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments*. Springer, pp. 365-377.

Gaburo, S.D., Janoni, C.R., 2020. Perfil produtivo das rochas ornamentais no ES, com destaque para os pólos Nova Venécia e Cachoeiro de Itapemirim. In: Oliveira, F.B., Marques, R.A., Candotti, C.S., Janoni, C.R. (Orgs.), *Geologia Regional e Recursos Minerais*. CAUFES, pp. 93-103.

Galloway, W.E., 1975. Process framework for describing the morphologic and stratigraphic evolution of deltaic depositional systems. In: Broussard, M.L. (Ed.), *Deltas, Models for Exploration*. Houston Geological Society, Houston, 87-98.

Ge, Q., Xue, Z.G., Chu, F., 2020. Rare earth element distributions in continental shelf sediment, northern south China Sea Water, 12, 3540. doi:10.3390/w12123540

Geyer, W.R., Hill, P.S., Kineke, G.C., 2004. The transport, transformation and dispersal of sediment by buoyant coastal flows. *Continental Shelf Research*, 24, 927-949. doi:10.1016/j.csr.2004.02.006

Ghazi, A.M., Millette, J.R., 1964. Lead. In: Morrison, R.D., Murphy, B.L. (Eds.), *Environmental Forensics*. Academic Press, Burlington, pp. 55–79. doi:10.1016/b978-012507751-4/50026-4

Gomes, L.E.O., Correa, L.B., Sá, F., Rodrigues Neto, R., Bernardino, A.F., 2017. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 120, 28-36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.056>

Graf, W.L., 1990. Fluvial dynamics of thorium – 230 in the Church Rock Event, Puerco River, New Mexico. *Ann. Assoc. Am. Geogr.*, 80 (3), 327-342.

Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1997. *Chemistry of the Elements* (2nd Ed.). Oxford: Butterworth Heinemann. 1341p.

Grilo, C.F., Quaresma, V.S., Amorim, G.F.L., Bastos, A.C., 2018. Changes in flocculation patterns of cohesive sediments after an iron ore mining dam failure. *Marine Geology*, 400, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2018.03.004>

Gyllencreutz, R., Mahiques, M.M., Alves, D.V.P., Wainer, I.K.C., 2010. Mid- to late-Holocene paleoceanographic changes on the southeastern Brazilian shelf based on grain size records. *The Holocene*, 20 (6), 863-875. <https://doi.org/10.1177/0959683610365936>

Hamann, Y., Ehrmann, W., Schmiedl, G., Krüger, S., Stuetz, J.-B., Kuhnt, T., 2008. Sedimentation processes in the Eastern Mediterranean Sea during the Late Glacial and Holocene revealed by end-member modelling of the terrigenous fraction in marine sediments. *Marine Geology*, 248, 97-114. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2007.10.009>

- Han, L., Gao, B., Hao, H., Zhou, H., Lu, J., Sun, K., 2018. Lead contamination in sediments in the past 20 years: a challenge for China. *Science of the Total Environment*. 640-641, 746-756. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.330>
- Hanebuth, T.J.J., Lantzsich, H., Nizou, J., 2015. Mud depocenters on continental shelves—appearance, initiation times, and growth dynamics. *Geo-Mar Lett*, 35, 487-503. DOI 10.1007/s00367-015-0422-6
- Hatje, V., Pedreira, R.M.A., Rezende, C.E., Schettini, C.A.F., Souza, G.C., Marin, D.C., Hackspacher, P.C., 2017. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Scientific Reports* 7, 10706. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-11143-x>
- Hayes, M.O., Nairn, R.B., 2004. Natural Maintenance of Sand Ridges and Linear Shoals on the U.S. Gulf and Atlantic Continental Shelves and the Potential Impacts of Dredging. *Journal of Coastal Research*, 20 (1), 138-148. [http://dx.doi.org/10.2112/1551-5036\(2004\)20\[138:NMOSRA\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.2112/1551-5036(2004)20[138:NMOSRA]2.0.CO;2)
- Hill, P.S., Fox, J.M., Crockett, J.S., Curran, K.J., Friedrichs, C.T., Geyer, W.R., Milligan, T.G., Ogston, A.S., Puig, P., Scully, M.E., Traykovski, P.A., Wheatcroft, R.A., 2007. Sediment delivery to the seabed on continental margins. In: Nittrouer, C.A., Austin, J.A., Field, M.E., Kravitz, J.H., Syvitski, J.P.M., Wiberg, P.L. (Eds.), *Continental Margin Sedimentation: From Sediment Transport to Sequence Stratigraphy*. Blackwell Publishing Ltd, 49-99.
- Holser, W.T., 1997. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132, 309-323. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(97\)00069-2](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(97)00069-2)
- Hora, A.M., Dias, C.A., Guedes, G.R., Costa, A.S.V., Ferrari Júnior, M.J., 2012. Da exploração econômica da bacia hidrográfica do Rio Doce ao atual processo de degradação de seus recursos naturais. In: Guedes, G.R., Ojima, R., *Território, Mobilidade Populacional e Ambiente*. Editora Univale, pp. 201-234.
- Hu, G., Li, A., Liu, J., Xu, G., Mei, X., Kong, X., 2014. High resolution records of flood deposition in the mud area off the Changjiang River mouth during the past century. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 32 (4), 909-920. <http://dx.doi.org/10.1007/s00343-014-3244-x>
- Huang, J., Li, A., Wan, S., 2011. Sensitive grain-size records of Holocene East Asian summer monsoon in sediments of northern South China Sea slope. *Quaternary Research*, 75, 734-744. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2011.03.002>
- Hudson-Edwards, K.A., Byrne, P., Bird, G., Brewer, P.A., Burke, I.T., Jamilson, H.E., Macklin, M.G., Williams, R.D., 2019. Origin and Fate of Vanadium in the Hazeltine Creek Catchment following the 2014 Mount Polley Mine Tailings Spill in British Columbia, Canada. *Environ. Sci. Technol.*, 53, 4088–4098. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06391>
- Husson, F., Josse, J., Lê, S., Mazet, J., 2007. FactoMineR: Factor Analysis and Data Mining with R. R package version 1.04, URL <http://CRAN.R-project.org/package=FactoMineR>.
- Jaagumagi, R., 1993. Development of the Ontario Provincial Sediment Quality Guidelines for arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, manganese, mercury, nickel, and zinc. Ontario Ministry of Environment and Energy (OMEE), p. 56p.
- Jesus, H.C., Costa, E., Mendonça, A.S.F., Zandonade, E., 2004. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, 27 (3), 378-386.
- Johnson, C.A., Piatak, N.M., Miller, M.M., 2017. Barite (Barium). In: Schulz, K.J., DeYoung Jr., J.H., Seal II, R.R., Bradley, D.C. (Eds.), *Critical Mineral Resources of the United States – Economic and Environmental Geology and Prospects for future supply*. Provo (Utah): USGS.
- Johnson, K.S., Gordon R.M., and Coale K.H., 1997. What controls dissolved iron concentrations in the world ocean. *Mar. Chem.* 57, 137-161. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00043-1)
- Jordão, C.P., Pereira, J.L., Jham, G.N., Bellato, C.R., 1999. Distribution of Heavy Metals in Environmental Samples Near Smelters and Mining Areas in Brazil. *Environmental Technology*, 20 (5), 489-498. <http://dx.doi.org/10.1080/09593332008616844>

- Josefson, A.B., Hansen, J.L.S., Asmund, G., Johansen, P., 2008. Threshold response of benthic macrofauna integrity to metal contamination in West Greenland. *Mar. Pollut. Bull.*, 56 (7), 1265-1274. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.04.028>
- Kappler, A., Bryce, C., Mansor, M., Lueder, U., Byrne, J.M., Swanner, E.D., 2021. An evolving view on biogeochemical cycling of iron. *Nature*, 19, 360-374. <https://doi.org/10.1038/s41579-020-00502-7>
- Kassambara, A., 2017. Practical Guide to Principal Component Methods in R: PCA, (M)CA, FAMD, MFA, HCPC, factoextra. STHDA. <http://www.sthda.com>
- Kaushik, A., Kansal, A., Santosh, Meena, Kumari, S., Kaushik, C.P., 2009. Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: assessment by metal Enrichment Factor of the sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 265-270. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.08.031
- Klaver, G.Th., Weering, T.C.E. van., 1993. Rare earth element fractionation by selective sediment dispersal in surface sediments: the Skagerrak. *Marine Geology*. 111, 345-359.
- Klein, C., Dutrow, B., 2012. *Manual de Ciências dos Minerais (23ª Ed.)*. Porto Alegre: Bookman. 706p.
- Kossoff, D., Dubbin, W.E., Alfredsson, M., Edwards, S.J., Macklin, M.G., Hudson-Edwards, K.A., 2014. Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Applied Geochemistry*, 51, 229-245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.010>
- Kumar, P., Pattanaik, J.K., Khare, N., Balakrishnan, S., 2018. Geochemistry and provenance study of sediments from Krossfjorden and Kongsfjorden, Svalbard (Arctic Ocean). *Polar Science*, 18, 72-82. <https://doi.org/10.1016/j.polar.2018.06.001>
- Lancellotti, D.A., Stotz, W.B., 2004. Effects of shoreline discharge of iron mine tailings on a marine soft-bottom community in northern Chile. *Mar. Pollut. Bull.*, 48, 303-312. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.08.005>
- Leonardos, O.H., 1974. Origin and provenance of fossil and recent monazite deposits in Brazil. *Economic Geology*, 69 (7), 1126-1128. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.7.1126>
- Lewin, J., Macklin, M.G., 1986. Metal mining and floodplain sedimentation in Britain. In: Gardiner, V. (Ed.), *International Geomorphology*. John Wiley & Sons Ltd.
- Liguori, B.T.P., Almeida, M.G., Rezende, C.E., 2016. Barium and its Importance as an Indicator of (Paleo) Productivity. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 88 (4), 2093-2103. <http://dx.doi.org/10.1590/0001-3765201620140592>
- Lima, J.E.F.W., Lopes, W.T.A., Carvalho, N.O., Vieira, M.R., Silva, E.M., 2005. Suspended sediment fluxes in the large river basins of Brazil. *Sediment Budgets 1*, IAHS Publ, 291, 1-9.
- Lin, S., Hsieh, I-J, Huang, K-M, Wang, C-H, 2002. Influence of the Yangtze River and grain size on the spatial variations of heavy metals and organic carbon in the East China Sea continental shelf sediments. *Chemical Geology*, 182, 377-394. DOI: 10.1016/S0009-2541(01)00331-X
- Liu, M., Zhang, A., Liao, Y., Chen, B., Fan, D., 2015. The environment quality of heavy metals in sediments from the central Bohai Sea. *Marine Pollution Bulletin*, xxx, xxx-xxx. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.001>
- Liu, S., Liu, Y., Yang, G., Qiao, S. Li, C. Zhu, Z., Shi, X., 2012. Distribution of major and trace elements in surface sediments of Hangzhou Bay in China. *Acta Oceanol. Sin.*, 31 (4), 89-100. DOI: 10.1007/s13131-012-0223-y
- Liu, S., Shi, X., Yang, G., Khokiattiwong, S., Kornkanitnan, N., 2016. Distribution of major and trace elements in surface sediments of the western Gulf of Thailand: implications to modern sedimentation. *Continental Shelf Research*. 117, 81-91. DOI: 10.1016/j.csr.2016.02.002
- Liu, S., Zhang, H., Zhu, A., Wang, K., Chen, M.T., Khokiattiwong, S., Kornkanitnan, N., Shi, X., 2019. Distribution of rare earth elements in surface sediments of the western Gulf of Thailand: constraints from sedimentology and mineralogy. *Quaternary International*, 527, 52-63. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.08.010>

- Liu, Z., Colin, C., Li, X., Zhao, Y., Tuo, S., Chen, Z., Siringan, F.P., Liu, J.T., Huang, C., You, C., Huang, K., 2010. Clay mineral distribution in surface sediments of the northeastern South China Sea and surrounding fluvial drainage basins: Source and transport. *Marine Geology*, 277, 48–60. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2010.08.010>
- Lobato, L.M., Ribeiro Rodrigues, L.C., Zucchetti, M., Baltazar, O.F., 2000. Geology and gold mineralization in the Rio das Velhas Greenstone Belt, Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais, Brazil). In: 31^o International Geological Congress - Field Trip Guide, p. 40p.
- Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechula, D., Kwapulinski, J., 1997. Use of Enrichment, and Contamination Factors Together with Geoaccumulation Indexes to Evaluate the Content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik Water Reservoir in Poland. *Water, Air, and Soil Pollution* 93, 347-365.
- Maanan, M., Zourarah, B., Sahabi, M., Maanan, M., Le Roy, P., Mehdi, K., Salhi, F., 2015. Environmental risk assessment of the Moroccan Atlantic continental shelf: the role of the industrial and urban area. *Sci. Total Environ.*, 511, 407-415. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.098>
- Macklin, M.G., Brewer, P.A., Balteanu, D., Coulthard, T.J., Driga, B., Howard, A.J., Zaharia, S., 2003. The long term fate and environmental significance of contaminant metals released by the January and March 2000 mining tailings dam failures in Maramures County, upper Tisa Basin, Romania. *Appl. Geochem.*, 18, 241-257. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00123-3)
- Mandour, A.S., Ghezzi, L., Lezzerini, M., El-Gamal, A.A., Petrini, R., Elshazey, A., 2020. Geochemical characterization of recent Nile Delta inner shelf sediments: Tracing natural and human-induced alterations into a deltaic system. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 46, 355-361. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.10.002>
- Marcuzzo, F.F.N., Romero, V., Cardoso, M.R.D., Filho, R.F.P., 2011. Detalhamento Hidromorfológico da Bacia do Rio Doce. In: XIX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos.
- McAnally W. H., Mehta A. J., 2001. Collisional aggregation of fine estuarial sediment. In: McAnally W. H., Mehta A. J. (Eds), *Coastal and Estuarine Fine Sediment Processes*. Elsevier Science B.V., p. 19-39.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Review of Mineralogy*. 21, 169-200.
- Melo, V.F., Schaefer, C.E.G.R., Novais, R.F., Singh, B., Fontes, M.P.F., 2002. Distribuição de potássio, magnésio e outros metais em minerais de sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 26, 43-51.
- Millero, F.J., 2013. *Chemical Oceanography* (4th Ed). Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group. 571p.
- Milliman, J.D., Farnsworth, K.L., 2011. *River discharge to the coastal ocean: a global synthesis*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Moore, J.W., 1991. *Inorganic Contaminant of Surface Water: Research and Monitoring Priorities*. Springer Series on Environmental Management, New York, p. 344p.
- Morelli, G., Gasparon, M., Fierro, D., Hu, W., Zawadzki, A., 2012. Historical trends in trace metal and sediment accumulation in intertidal sediments of Moreton Bay, southeast Queensland, Australia. *Chemical Geology*, 300-301, 152–164. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.01.023>
- Murillo, V.C., Silva, C.G., Fernandez, G.B., 2009. Nearshore sediments and coastal evolution of Paraíba do Sul River Delta, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Coastal Research*, 56, 650-654. <https://www.jstor.org/stable/25737658>
- Nascimento, R.L., Alves, P.R., Domenico, M.D., Braga, A.A., Paiva, P.C., Orlando, M.T.D., Cavichini, A.S., Longhini, C.M., Martins, C.C., Rodrigues Neto, R., Grilo, C.F., Oliveira, K.S.S., Quaresma, V.S., Costa, E.S., Cagnin, R.C., Silva, C.A., Sá, F., Longo, L.L., 2022. The Fundão dam failure: Iron ore tailing impact on marine benthic macrofauna. *Science of The Total Environment*, 838 (Part 3), 156205. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156205>

- Nelson, C.H., 1982. Modern shallow-water graded sand layers from storm surges, Bering shelf: a mimic of Bouma sequences and turbidite systems. *Journal of Sedimentary Petrology*, 52 (2), 0537-0545. <https://doi.org/10.1306/212F7F9A-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Niencheski, L.F., Milani, M.R., Milani, I., 2008. Metais traço: água. In: Baptista Neto, J.A., Wallner-Kersanach, M., Patchineelam, S.M. (Orgs.), *Poluição Marinha*. Editora Interciência, pp. 179-196.
- Nimer, E., 1989. *Climatologia do Brasil*. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 421p.
- Nittrouer, C.A., Austin Jr., J.A., Field, M.E., Kravitz, J.H., Syvitski, J.P.M., Wiberg, P.L., 2007. Writing a Rosetta stone: insights into continental-margin sedimentary processes and strata. In: 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.
- Nogueira, I.C.M., Pereira, H.P.P., Parente, C.E., Gallo, M.N., 2015. *Climatologia de Ondas da Bacia do Espírito Santo e parte norte da Bacia de Campos*. Relatório Técnico - Fundação COPPETEC.
- Nunes, F.C., Silva, E.F., Boas, G.S.V., 2011. Grupo Barreiras: características, gênese e evidências de neotectonismo. Rio de Janeiro: Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 194 - EMBRAPA Solos. 31p.
- Oberle, F.K.J., Storlazzi, C.D., Hanebuth, T.J.J., 2014. Wave-driven sediment mobilization on a storm-controlled continental shelf (Northwest Iberia). *Journal of Marine Systems*, 139, 362-372. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys.2014.07.018>
- Ogston, A.S., Sternberg, R.W. 1999. Sediment-transport events on the northern California continental shelf. *Marine Geology*, 154, 69-82. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(98\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00104-2)
- Oliveira, A., Palma, C., Valença, M., 2011. Heavy metal distribution in surface sediments from the continental shelf adjacent to Nazaré canyon. *Deep-Sea Research II*, 58, 2420-2432. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2011.04.006>
- Oliveira, K.S.S., Quaresma, V.S., 2017. Temporal variability in the suspended sediment load and streamflow of the Doce River. *Journal of South American Earth Sciences*, 78, 101-115. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2017.06.009>
- Oliveira, K.S.S., Quaresma, V.S., 2018. Condições típicas de vento sobre a região marinha adjacente à costa do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Climatologia*, 22, 501-523. <http://dx.doi.org/10.5380/abclima.v22i0.51563>
- Oliveira, K.S.S., Quaresma, V.S., Nogueira, I.C.M., Vieira, F.V., Bastos, A.C, 2021. Wave-driven sediment mobility on the Eastern Brazilian shelf under different weather systems. *Geo-Marine Letters* (accepted). <https://doi.org/10.1007/s00367-021-00699-3>
- Olsgard, F., Hasle, J.R., 1993. Impact of waste from titanium mining on benthic fauna. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 172, 185-213. [https://doi.org/10.1016/0022-0981\(93\)90097-8](https://doi.org/10.1016/0022-0981(93)90097-8)
- Orlando, M.T.D., Galvão, E.S., Cavichini, A.S., Rangel, C.V.G.T., Orlando, C.G.P., Grilo, C.F., Soares, J., Oliveira, K.S.S., Sá, F., Costa Jr., A., Bastos, A.C., Quaresma, V.S., 2020. Tracing iron ore tailings in the marine environment: An investigation of the Fundão dam failure. *Chemosphere*, 257, 127184. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127184>
- Oskarsson, A., Reeves, A., 2007. Barium. In: Nordberg, G.F., Fowler, B.A., Nordberg, M., Friberg, L.T. *Handbook on the Toxicology of Metals* (3 TH Ed.). Oxford: Academic Press, Inc. 407-414.
- Palanques, A., Puig, P., Guillén, J., Querol, X., Alastuey, A., 1999. Zinc contamination in the bottom and suspended sediments of the Guadalquivir estuary after the Aznalcóllar spill south-western Spain. Control of hydrodynamic processes. *Sci. Total Environ.*, 242, 211-220. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00391-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00391-5).
- Parker, G., Lanfredi, N.W., Swift, D.J.P., 1982. Seafloor response to flow in a southern hemisphere sand-ridge field: Argentine inner shelf. *Sedimentary Geology*, 33, 195-216. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(82\)90055-0](https://doi.org/10.1016/0037-0738(82)90055-0)

Parron, L.M., Muniz, D.H.F., Pereira, C.M., 2011. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água. Colombo (PR): EMBRAPA.

Pedrosa-Soares, A.C., Noce, C.M., Alkmim, F.F., Silva, L.C., Babinski, M., Cordani, U.G., Castañeda, C. 2007. Orógeno Araçuaí: Síntese do Conhecimento 30 anos após Almeida 1977. *Geonomos*, 15 (1), 1-16. doi: 10.18285/geonomos.v15i1.103

Peng, Y., Steel, R.J., Olariu, C., Li, S., 2020. Rapid subsidence and preservation of fluvial signals in an otherwise wave-reworked delta front succession: Early-mid Pliocene Orinoco continental-margin growth, SE Trinidad. *Sedimentary Geology*, 395, 105555. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2019.105555>

Pereira, R.M., Ávila, C.A., Lima, P.R.A.S., 2005. Minerais em grãos: técnicas de coleta, preparação e identificação. São Paulo: Oficina de textos. 128p.

Perin, G., Fabris, R., Manente, S., Wagener, A.R., Hamacher, C., Scotto, S., 1997. A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. *Water Research*, 31 (12), 3017-3028. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00171-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00171-1)

Pettijohn, F.J., 1975. *Sedimentary Rocks* (3rd ed.). New York, Harper and Row Publishers.

Pettine, M., 2000. Redox Processes of chromium in sea water. In: Gianguzza, A., Pelizzetti, E., Sammartano, S. (Eds.). *Chemical Processes in Marine Environments*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. 281-296.

Pianca, C., Mazzini, P.L.F., Siegle, E., 2010. Brazilian Offshore Wave Climate Based on NWW3 Reanalysis. *Brazilian Journal of Oceanography*, 58 (1), 53-70. Available from: <https://www.scielo.br/j/bjoce/a/QZz4kzgzHKSxKT4PdBr3wf5x/?format=pdf&lang=en> Access on: Jul/07/2021.

Pinto, C.P., Silva, M.A., 2014. Mapa Geológico do Estado de Minas Gerais. Escala 1:1.000.000. Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais (CODEMIG) e Serviço Geológico do Brasil - CPRM.

Plano Integrado de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Doce (PIRH – Bacia do Rio Doce). 2008. Recursos Minerais da Bacia do Rio Doce. Escala 1:1.500.000. Consórcio EcoPLAN – Lume.

Plano Integrado de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Doce e Planos de Ações para as Unidades de Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos no Âmbito da Bacia do Rio Doce (PIRH). 2010. Relatório Final, vol. I. Consórcio ECOPLAN – LUME, 472 p.

Quaresma, V.S., Aguiar, V.M.C., Bastos, A.C., Oliveira, K.S., Vieira, F.V., Sá, F., Baptista Neto, J.A., 2021. The impact of trace metals in marine sediments after a tailing dam failure: the Fundão dam case (Brazil). *Environmental Earth Sciences* 80, 571. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09817-x>

Quaresma, V.S., Bastos, A.C., Leite, M.D., Costa Jr., A., Cagnin, R.C., Grilo, C.F., Zogheib, L. F., Oliveira, K.S.S., 2020. The effects of a tailing dam failure on the sedimentation of the eastern Brazilian inner shelf. *Continental Shelf Research* (accepted). <https://doi.org/10.1016/j.csr.2020.104172>.

Quaresma, V.S., Catabriga, G., Bourguignon, S.N., Godinho, E., Bastos, A.C., 2015. Modern sedimentary processes along the Doce River adjacent continental shelf. *Brazilian Journal of Geology*, 45 (4), 635-644. DOI: 10.1590/2317 488920150030274

Queiroz, H.M., Nóbrega, G.N., Ferreira, T.O., Almeida L.S., Romero, T.B., Santaella, S.T., Bernardino, A.F., Otero, X.L., 2018. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? *Science of the Total Environment*, 637-638, 498-506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>

Reading, H.G., Collinson, J.D., 1996. Clastic coasts. In: Reading, H.G. (Ed.), *Sedimentary Environments: Processes, Facies and Stratigraphy*. Oxford: Blackwell Publishing.

Rede Rio Doce Mar (RRDM). 2019a. Anexo 3 Marinho, Modelagem Numérica. RT-19D. PMBA/Fest-RRDM, 246p.

Rede Rio Doce Mar (RRDM). 2019b. Anexo 3 Marinho, Mapeamento de Habitats. RT-19E. PMBA/Fest-RRDM, 132p.

Rezende, C.E., Ovalle, A.R.C., Souza, C.M.M., Carvalho, C.E.V., Lacerda, L.D., 2004. Geochemistry and Spatial Distribution of Heavy Metals in Continental Shelf Sediments from two Offshore Oil Fields in South-Eastern Brazil. In: Lacerda, L.D., Santelli, R.E., Duursma, E., Abrão, J.J. (Eds.), *Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments*. Springer, pp. 355-364.

Ribeiro, V.M., Santos, R.L.C., 2014. Breve revisão bibliográfica dos processos de lixiviação de minérios e concentrados de terras raras. Rio de Janeiro: CETEM/MCT.

Rodriguez, A.B., Hamilton, M.D., Anderson, J.B., 2000. Facies and evolution of the modern Brazos delta, Texas: wave versus flood influence. *Journal of Sedimentary Research*, 70 (2), 283-295. <https://doi.org/10.1306/2DC40911-0E47-11D7-8643000102C1865D>

Roeser, H.M.P., Roeser, P.A., 2010. O Quadrilátero Ferrífero - Mg, Brasil: aspectos sobre sua história, seus recursos minerais e problemas ambientais relacionados. *Geonomos*, 18 (1), 33-37. DOI: <https://doi.org/10.18285/geonomos.v18i1.67>

Rollinson, H.R., 1993. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman Scientific Technical, Harlow, United Kingdom, 352p.

Rossetti, D.F., Polizel, S.P., Cohen, M.C.L., Pessenda, L.C.R., 2015. Late Pleistocene-Holocene evolution of the Doce River delta, southeastern Brazil: Implications for the understanding of wave-influenced deltas. *Marine Geology*, 367, 171-190. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2015.05.012>

Sadiq, M., 1992. *Toxic metal chemistry in marine environments*. Marcel Dekker Inc., New York.

Santos Jr., O.F., Coutinho, R.Q., Severo, R.N.F., 2015. Propriedades geotécnicas dos sedimentos da Formação Barreiras no litoral do Rio Grande do Norte – Brasil. *Geotecnia*, 134, 87-108.

Santos, R.L., Bastos, A.C., Quaresma, V.S., 2022. Sedimentological signatures of river-shelf processes in a wave-dominated delta front. *Journal of South American Earth Sciences*, 115, 103761. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.103761>

Santos, R.L., Costa, A.T., 2018. Caracterização estratigráfica dos depósitos sedimentares cenozoicos da Bacia do Ribeirão Sardinha, porção sul do Quadrilátero Ferrífero (MG), e estabelecimento de background geoquímico. *Geol. USP - Sér. cient.*, 18 (2), 12-148. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v18i1-125464>

Santos, S., Oliveira, L.C., Santos, A., Rocha, J.C., Rosa, A.H., 2012. In: Rosa, A.H., Fraceto, L.F., Moschini-Carlos, V. (Orgs.), *Meio Ambiente e Sustentabilidade*, 1ª Ed. Bookman, pp. 17-46.

Schaule, B.K., Patterson, C.C., 1981. Lead concentrations in the northeast Pacific: evidence for global anthropogenic perturbation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 54, 97-116. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(81\)90072-8](https://doi.org/10.1016/0012-821X(81)90072-8)

Schroeder, J.O., Murray, R.W., Leinen, M., Pflaum, R.C., Janecek, T.R., 1997. Barium in equatorial Pacific carbonate sediment: terrigenous, oxide, and biogenic associations. *Paleoceanography*, 12 (1), 125-146. DOI: 10.1029/96PA02736

Silva, A.E., 2017. *Evolução Sedimentar Recente ao Longo de uma Plataforma Continental com Estilo Contrastante de Sedimentação*. Ph.D. thesis, Universidade Federal do Espírito Santo.

Silva, C.G., 2000. Placeres marinhos. *Brazilian Journal of Geophysics*, 18(3), 327-336.

Siqueira, G.W., Aprile, F., Darwich, A., Irion, G., 2018. Trace-elements Behavior in the Sedimentary Transport Regime of the Blue Amazon, Brazil. *International Journal of Environment and Climate Change*, 8(1), 53-63. DOI: 10.9734/ijec/2018/v8i127131

Sirigan, F.P., Anderson, J.B., 1994. Modern shoreface and inner-shelf storm deposits off the east Texas coast, Gulf of Mexico. *Journal of Sedimentary Research*, 64 (2), 99-110. <https://doi.org/10.1306/D4267F69-2B26-11D7-8648000102C1865D>

Smrzka, D., Zwicker, J., Bach, W., Feng, D., Himmler, T., Chen, D., Peckmann, J., 2019. The behavior of trace elements in seawater, sedimentary pore water, and their incorporation into carbonate minerals: a review. *Facies*, 65, 40-47. <https://doi.org/10.1007/s10347-019-0581-4>

Snedden, J.W., Nummedal, D., 1991. Origin and geometry of storm-deposited sand beds in modern sediments of the Texas Continental Shelf. *Spec. Publ. Int. Ass. Sediment*, 14, 283-308. DOI: 10.1002/9781444303933.ch8

Sommerfield, C.K., Drake, D.E., Wheatcroft, R.A., 2002. Shelf record of climatic changes in flood magnitude and frequency, north-coastal California. *Geology*, 30 (5), 395-398. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2002\)030<0395:SROCCI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2002)030<0395:SROCCI>2.0.CO;2)

Sommerfield, C.K., Nittrouer, C.A., 1999. Modern accumulation rates and a sediment budget for the Eel shelf: a flood-dominated depositional environment. *Marine Geology*, 154, 227-241. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(98\)00115-7](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00115-7)

Sommerfield, C.K., Ogston, A.S., Mullenbach, B.L., Drake, D.E., Alexander, C.R., Nittrouer, C.A., Borgeld, J.C., Wheatcroft, R.A., Leithold, E.L., 2007. Oceanic dispersal and accumulation of river sediment. In: Nittrouer, C.A., Austin, J.A., Field, M.E., Kravitz, J.H., Syvitski, J.P.M., Wiberg, P.L. (Eds.), *Continental Margin Sedimentation: From Sediment Transport to Sequence Stratigraphy*. Blackwell Publishing Ltd, 157-212.

Song, Y.H., Shen, L.P., Wang, X.J., 1987. Preliminary discussion on REE in weathering crusts of selected rock types. *Chin. Sci. Bull.* 32, 695-698.

Sousa, S.H.D.M., Amaral, P.G.C., Martins, V., Figueira, R.C.L., Siegle, E., Ferreira, P.A.L., Silva, I.S., Shinagawa, E., Salaroli, A., Schettini, C.A.F., Santa-Cruz, J., Mahiques, M.M., 2012. Environmental evolution of the Caravelas Estuary (Northeastern Brazilian coast, 17 S, 39 W) based on multiple proxies in a sedimentary record of the last century. *Journal of Coastal Research*, 30 (3), 474-486.

Souza, A.A.P, Figueiredo, R.C., Rosière, C.A., Dias, G.S., & Morais, F.P., 2014. Estudos Geoquímicos de Itabiritos da Serra do Sapó, Espinhaço Meridional, Minas Gerais. *Revista Geonomos*, 22 (2). DOI: <https://doi.org/10.18285/geonomos.v22i2.313>

Souza, A.K.R., Morassuti, C.Y., Deus, W.B., 2018. Poluição do Ambiente por Metais Pesados e Utilização de Vegetais como Bioindicadores. *Acta Biomedica Brasiliensia*, 9 (3), 95-106. <http://dx.doi.org/10.18571/acbm.189>

Souza, W.F.L., Knoppers, B., 2003. Fluxos de água e sedimentos a Costa Leste do Brasil: relações entre a tipologia e as pressões antrópicas. *Geochim. Brasil*, 17 (1), 57-74. <http://dx.doi.org/10.21715/gb.v17i1.198>

Stubblefield, W.L., Swift, D.J.P., 1981. Grain size variation across sand ridges, New Jersey continental shelf. *Geo-Marine Letters*, 1, 45-48.

Stumm, W., Brauner, P.A., 1975. Chemical speciation. In: Riley, J.P., Skirrow, G. (Eds.), *Chemical oceanography* (2nd edn) - vol I. Academic Press, London, 173-240.

Summerhayes, C.P., Sestini, G., Misdorp, R., Marks, N., 1978. Nile delta: nature and evolution of continental shelf sediments. *Marine Geology*, 27, 43-65. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(78\)90073-7](https://doi.org/10.1016/0025-3227(78)90073-7)

Sun, Z., Zhang, J., Liu, Y., Shen, W., Li, Y., Li, L., 2020. Sedimentological signatures and identification of sedimentary facies of the Paleocene in the Lishui sag, east China sea shelf basin. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 57 (3). <https://doi.org/10.1139/cjes-2019-0022>

Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39 (6), 611-627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>

Swift, D.J.P., Field, M.E., 1981. Evolution of a classic sand ridge field: Maryland sector, North American inner shelf. *Sedimentology*, 28, 46 1-482. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1981.tb01695.x>

- Swift, D.J.P., Parker, G., Lanfredi, N.W., Perillo, G., Figge, K., 1978. Shoreface-connected Sand Ridges on American and European Shelves: A Comparison. *Marine Science*, 7, 257-273. [https://doi.org/10.1016/0302-3524\(78\)90109-3](https://doi.org/10.1016/0302-3524(78)90109-3)
- Syvitski, J.P.M., Kettner, A., 2011. Sediment flux and the Anthropocene. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 369, 957-975. doi:10.1098/rsta.2010.0329
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford Blackwell, London.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 2008. Composition and evolution of the continental crust. In: Taylor, S.R., McLennan, S.M. *Planetary Crusts Their Composition, Origin and Evolution*. Publisher: Cambridge University Press. 301-324. DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511575358.014>
- Tessier, A., Turner, D.R., 1995. *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. John Wiley & Sons, Chichester (IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, vol III).
- Tilman, D., 1999. Global environmental impacts of agricultural expansion: the need for sustainable and efficient practices. *Proc. Natl. Acad. Sci. (Colloquium Paper)*, 96, 5995-6000.
- Tranchida, G., Oliveri, E., Angelone, M., Bellanca, A., Censi, P., D'Elia, M., Neri, R., Placinti, F., Sprovieri, M., Mazzola, S., 2011. Distribution of rare earth elements in marine sediments from the Strait of Sicily (western Mediterranean Sea): Evidence of phosphogypsum waste contamination. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 182-191. doi:10.1016/j.marpolbul.2010.11.003
- Tyler, G., 2004. Rare earth elements in soil and plant systems – A review. *Plant and Soil*, 267, 191-206.
- US Environmental Protection Agency, 1989. Drinking water health advisories. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 107, 1-184.
- Vasconcelos, F.C., Cavalcanti, I.F.A., 2010. Extreme precipitation over Southeastern Brazil in the austral summer and relations with the Southern Hemisphere annular mode. *Atmos. Sci. Let.*, 11, 21-26. DOI: 10.1002/asl.247
- Vial, D.S., Groves, D.I., Cook, N.J., Lobato, L.M., 2007. Special issue on gold deposits of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Ore Geology Reviews*, 32, 469-470. doi: 10.1016/j.oregeorev.2006.11.006
- Viana, L.M.S., Pestana, I.A., Carvalho, C.E.V., Salomão, M.S.M.B., 2020. Doce River Estuary: Geochemical Changes Following the Largest Tailing Spill in South America. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 79, 343-353. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00766-3>
- Vidovic, J., Nawrot, R., Gallmetzer, I., Haselmair, A., Tomašových, A., Stachowitsch, M., Cosovic, V., Zuschin, M., 2016. Anthropogenically induced environmental changes in the northeastern Adriatic Sea in the last 500 years (Panzano Bay, Gulf of Trieste). *Biogeosciences*, 13, 5965–5981. <https://doi.org/10.5194/bg-13-5965-2016>
- Vieira, F.V., Bastos, A.C., Quaresma V.S., Leite, M.D., Costa Jr. A., Oliveira, K.S.S., Dalvi, C.F., Bahia, R.G., Holz, V.L., Moura, R.L., Amado Filho, G.M., 2019. Along-shelf changes in mixed carbonate-siliciclastic sedimentation patterns. *Continental Shelf Research*, 187. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2019.103964>
- Vieira, V.S., Menezes, R.G. (Orgs.), 2015. *Geologia e Recursos Minerais do Estado do Espírito Santo: texto explicativo do mapa geológico e de recursos minerais*. Belo Horizonte: CPRM.
- Walling, D.E., 2006. Human impact on land–ocean sediment transfer by the world's rivers. *Geomorphology*, 79, 192-216. doi:10.1016/j.geomorph.2006.06.019
- Walsh, J.P., Nittrouer, C.A., 1999. Observations of sediment flux to the Eel continental slope, northern California. *Marine Geology*, 154, 55-68. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(98\)00103-0](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00103-0)
- Walsh, J.P., Nittrouer, C.A., 2009. Understanding fine-grained river-sediment dispersal on continental margins. *Marine Geology*, 263, 34-45. doi:10.1016/j.margeo.2009.03.016

- Wang, C., Hu, X., Chen, M.L., Wu, Y.H., 2005. Total concentrations and fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials*. B119, 245-249. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.11.023
- Wang, C., Zeng, L., Lei, Y., He, J., Cui, H., Su, M., 2021. Geochemical record of the sediments in the continental shelf of the northwestern South China Sea: implications for the provenance and sedimentary evolution. *Marine Geology*. 440, 106582. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2021.106582>
- Wang, F., Chen, J., 2000. Relation of sediment characteristics to trace metal concentrations: a statistical study. *Wat. Res.* 34 (2), 694-698. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00184-0
- Wang, Z., Chen, Z., Li, L., Wei, T., 2001. Spatial and temporal distribution of trace elements in Yangtze Estuary, China: Significance of diluted setting. *Chinese Science Bulletin*, 46, 65-72. DOI: 10.1007/BF03187239
- Warner, J.C., Armstrong, B., Sylvester, C.S., Voulgaris, G., Nelson, T., Schwab, W.C., Denny, J.F., 2012. Storm-induced inner-continental shelf circulation and sediment transport: Long Bay, South Carolina. *Continental Shelf Research*, 42, 51-63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2012.05.001>
- Wasserman, J.C., Wasserman, M.A., 2008. Comportamento de metais em sedimentos. In: Baptista Neto, J.A., Wallner-Kersanach, M., Patchineelam, S.M. (Orgs.), *Poluição Marinha*. Editora Interciência, pp. 197-236.
- Wei, W., Mei, X., Dai, Z., Tang, Z., 2016. Recent morphodynamic evolution of the largest uninhibited island in the Yangtze (Changjiang) estuary during 1998-2014: Influence of the anthropogenic interference. *Continental Shelf Research*, 124, 83-94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2016.05.011>
- WHO - World Health Organization, 2001. Barium and barium compounds (Concise international chemical assessment document; 33). Geneva.
- Willis, C.M., Griggs, G.B., 2003. Reductions in fluvial sediment discharge by coastal dams in California and implications for beach sustainability. *Journal of Geology*, 111, 167-182. DOI:10.1086/345922
- Winterwerp, J.C., Van Kesteren, W.G.M, 2004. Introduction to the physics of cohesive sediments in the marine environment. Elsevier, *Developments in Sedimentology*, 56.
- Wright, L.D., Nittrouer, C.A., 1995. Dispersal of river sediments in coastal seas: six contrasting cases. *Estuaries*, 18 (3), 494-508. <https://doi.org/10.2307/1352367>
- Wu, X., Bi, N., Kanai, Y., Saito, Y., Zhang, Y., Yang, Z., Fan, D., Wang, H., 2015. Sedimentary records off the modern Huanghe (Yellow River) delta and their response to deltaic river channel shifts over the last 200 years. *Journal of Asian Earth Sciences*, 108, 68-80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseaes.2015.04.028>
- Wu, Z., Jin, X., Li, J., Zheng, Y., Wang, X., 2005. Linear sand ridges on the outer shelf of the East China Sea. *Chinese Science Bulletin*, 50 (21), 2517-2528. DOI:10.1360/982004-516
- Yang, S.L., Zhang, J., Zhu, J., Smith, J.P., Dai, S.B., Gao, A., Li, P., 2005. Impact of dams on Yangtze River sediment supply to the sea and delta intertidal wetland response. *Journal of Geophysical Research*, 110, 1-12, doi:10.1029/2004JF000271
- Yang, S.Y., Jung, H.S., Choi, M.S., Li, C.X., 2002. The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters*. 201, 407-419. DOI: 10.1016/S0012-821X(02)00715-X
- Yi, L., Yu, H., Ortiz, J.D., Xu, X., Qiang, X., Huang, H., Shi, X., Deng, C., 2012. A reconstruction of late Pleistocene relative sea level in the South Bohai Sea, China, based on sediment grain-size analysis. *Sedimentary Geology*, 281, 88-100. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2012.08.007>
- Yu, K.C., Tsai, L.J., Chen, S.H., Ho, S.T., 2001. Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices. *Wat. Res.* 35 (10), 2417-2428. DOI: 10.1016/s0043-1354(00)00518-2
- Zăinescu, F., Vespremeanu-Stroe, A., Anthony, E., Tătui, F., Preoteasa, L, Mateescu, R., 2019. Flood deposition and storm removal of sediments in front of a deltaic wave influenced river mouth. *Marine Geology*, 417, 106015. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2019.106015>

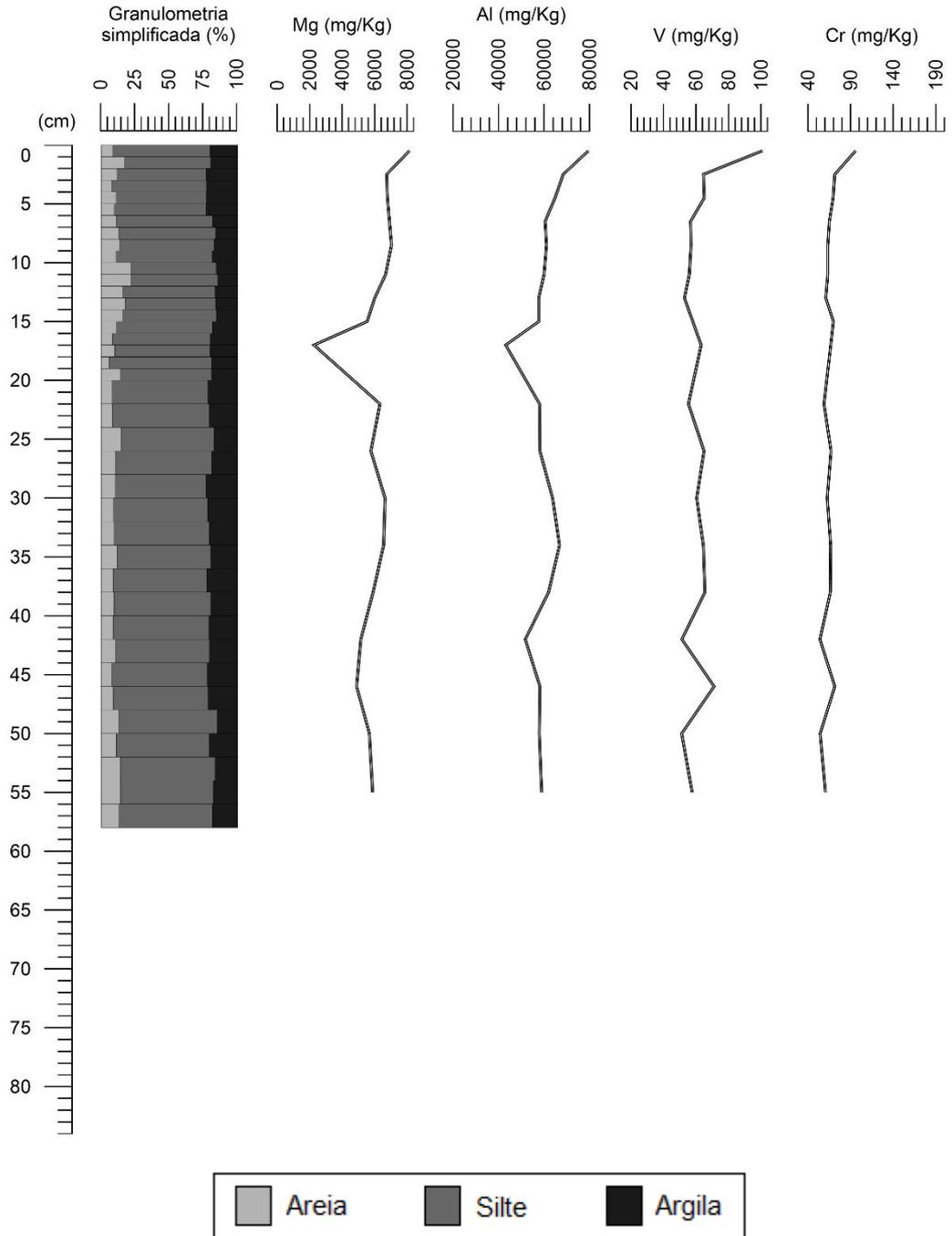
Zhao, Y., Wang, J., Qin, C., Chen, Y., Wang, X., Wu, M., 1990. Rare-earth elements in continental shelf sediments of the China Sea. *Acta Sedimentol.*, 8, 37-43. (In Chinese with English Abstract)

Zhao, Y., Zou, X., Gao, J., Wang, C., 2016. Recent sedimentary record of storms and floods within the estuarine-inner shelf region of the East China Sea. *The Holocene*, 1-11. DOI: 10.1177/0959683616660165hol.sagepub.com

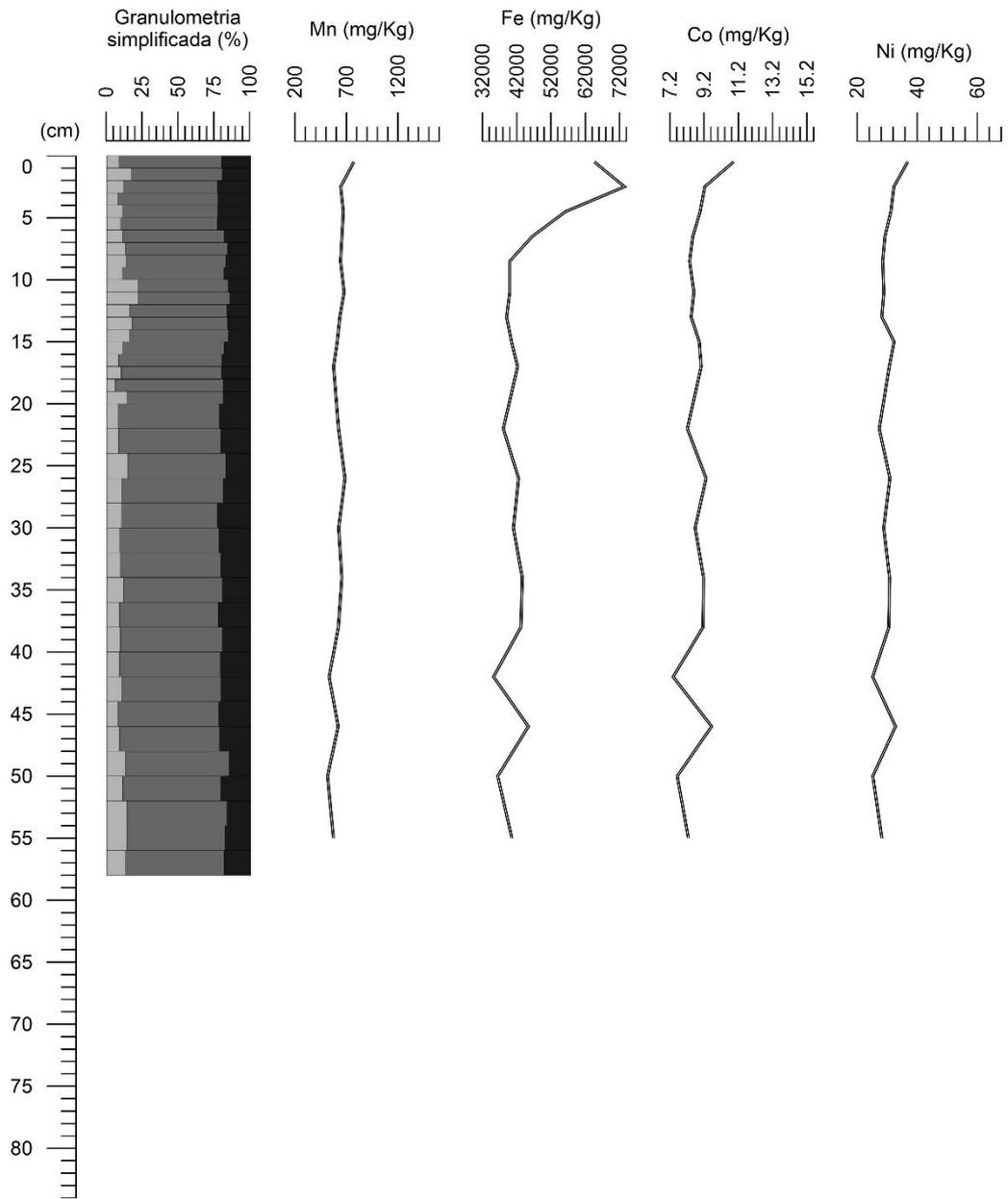
Zourarah, B., Maanan, M., Carruesco, C., Ajjane, A., Mehdi, K., Conceição Freitas, M., 2007. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution in the lagoon of Oualidia (Moroccan Atlantic coast). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 72, 359-369. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2006.11.007>

ANEXO I: Gráficos de assinatura geoquímica (metais)

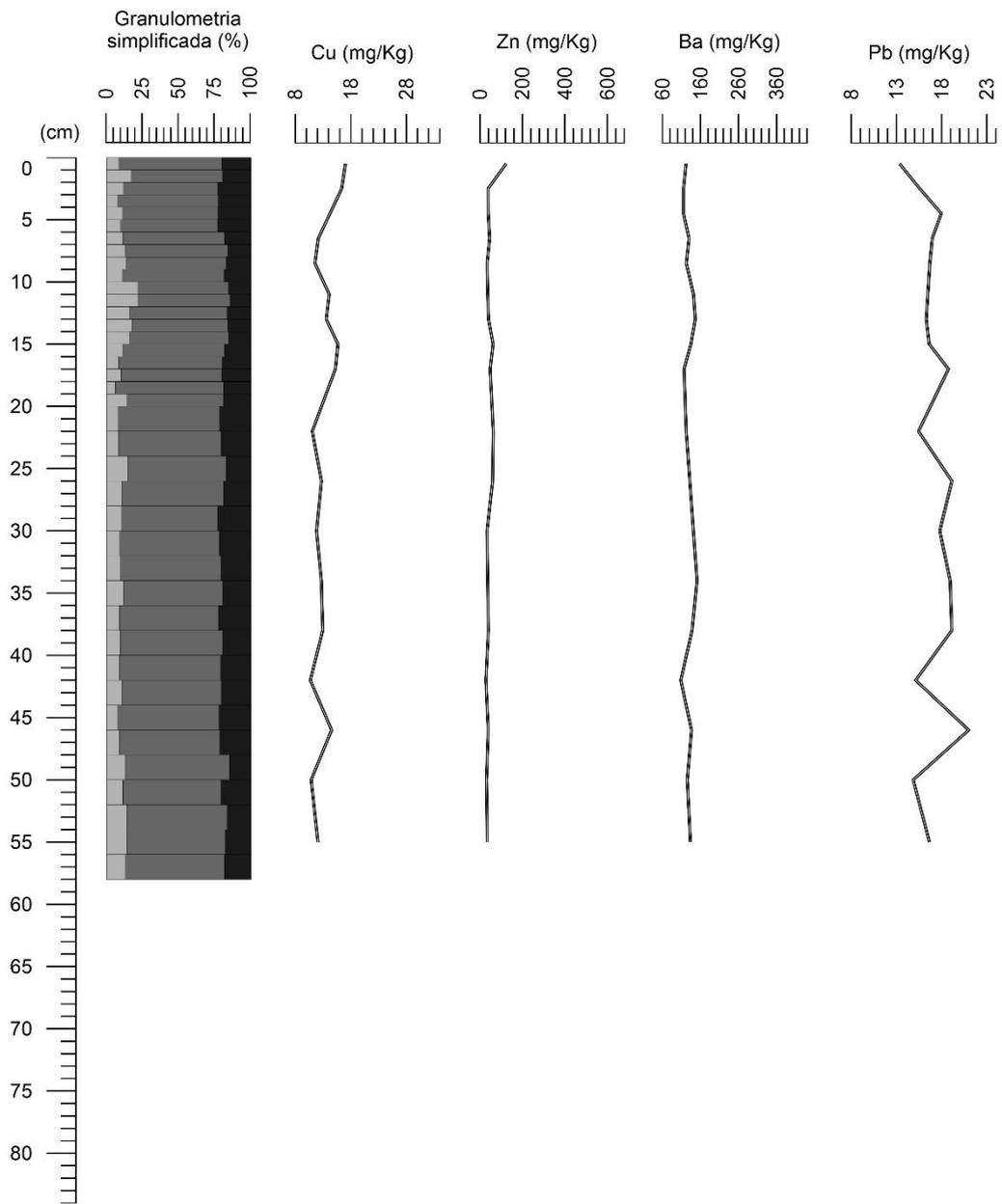
RPS1-13,5



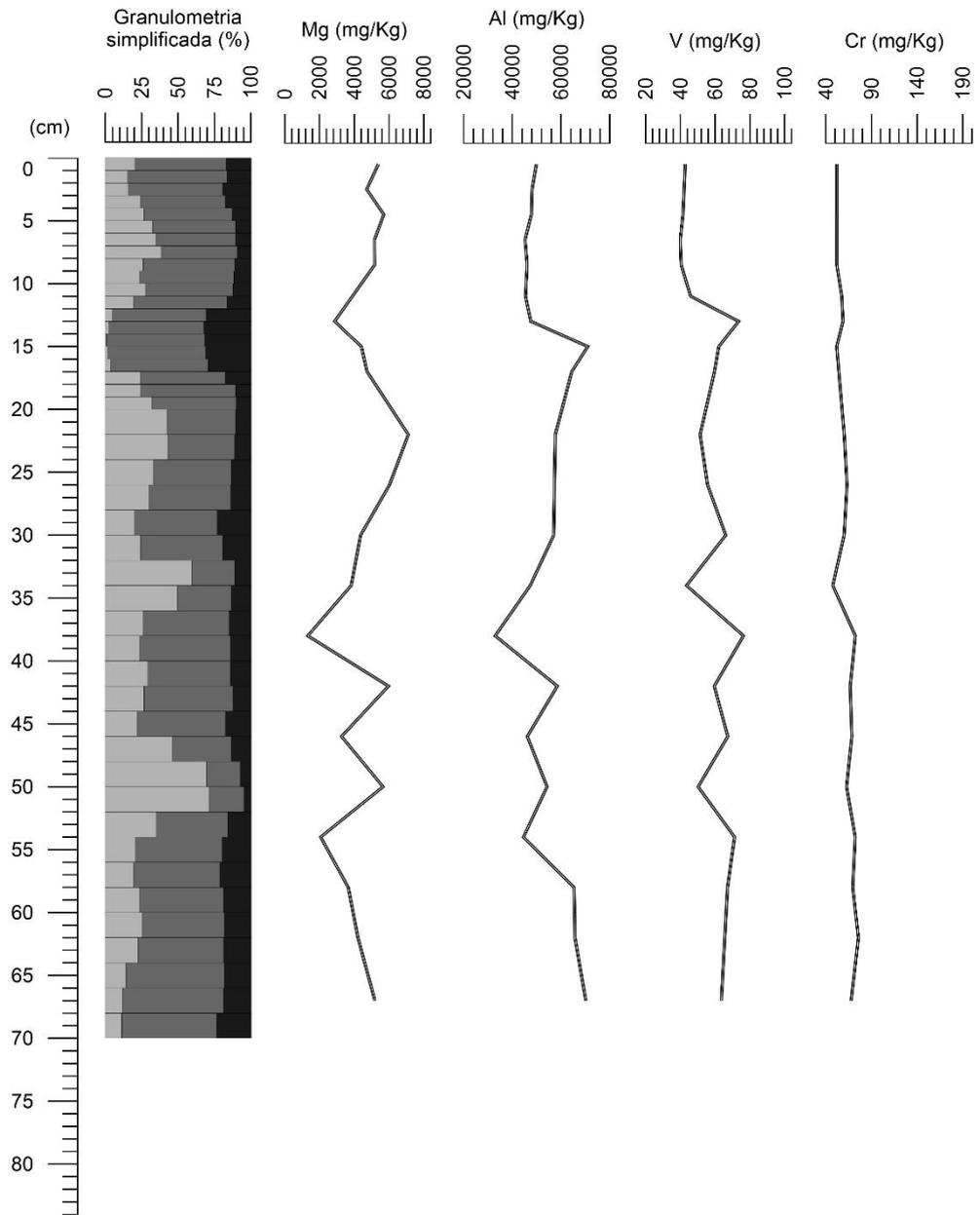
RPS1-13,5



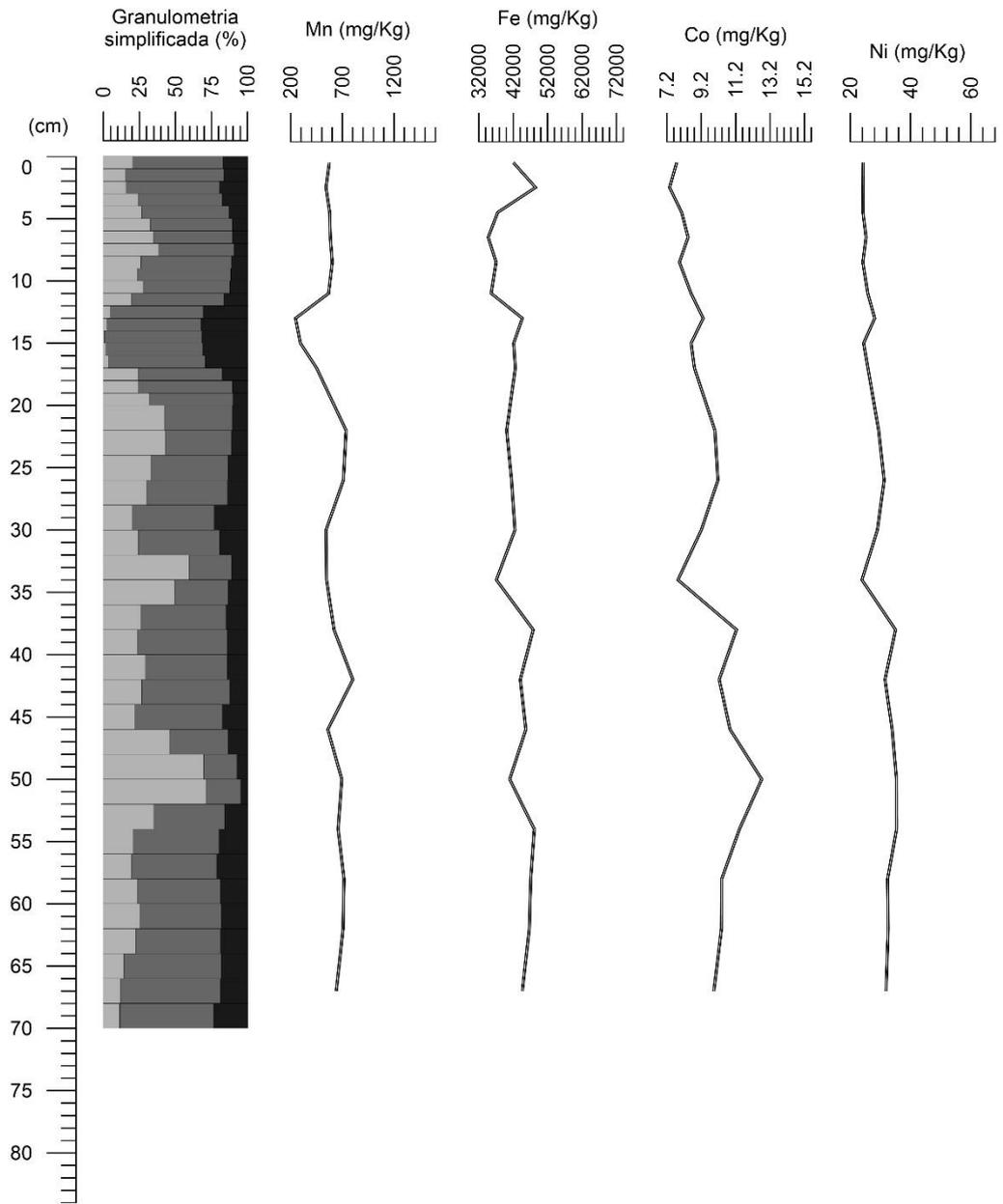
RPS1-13,5



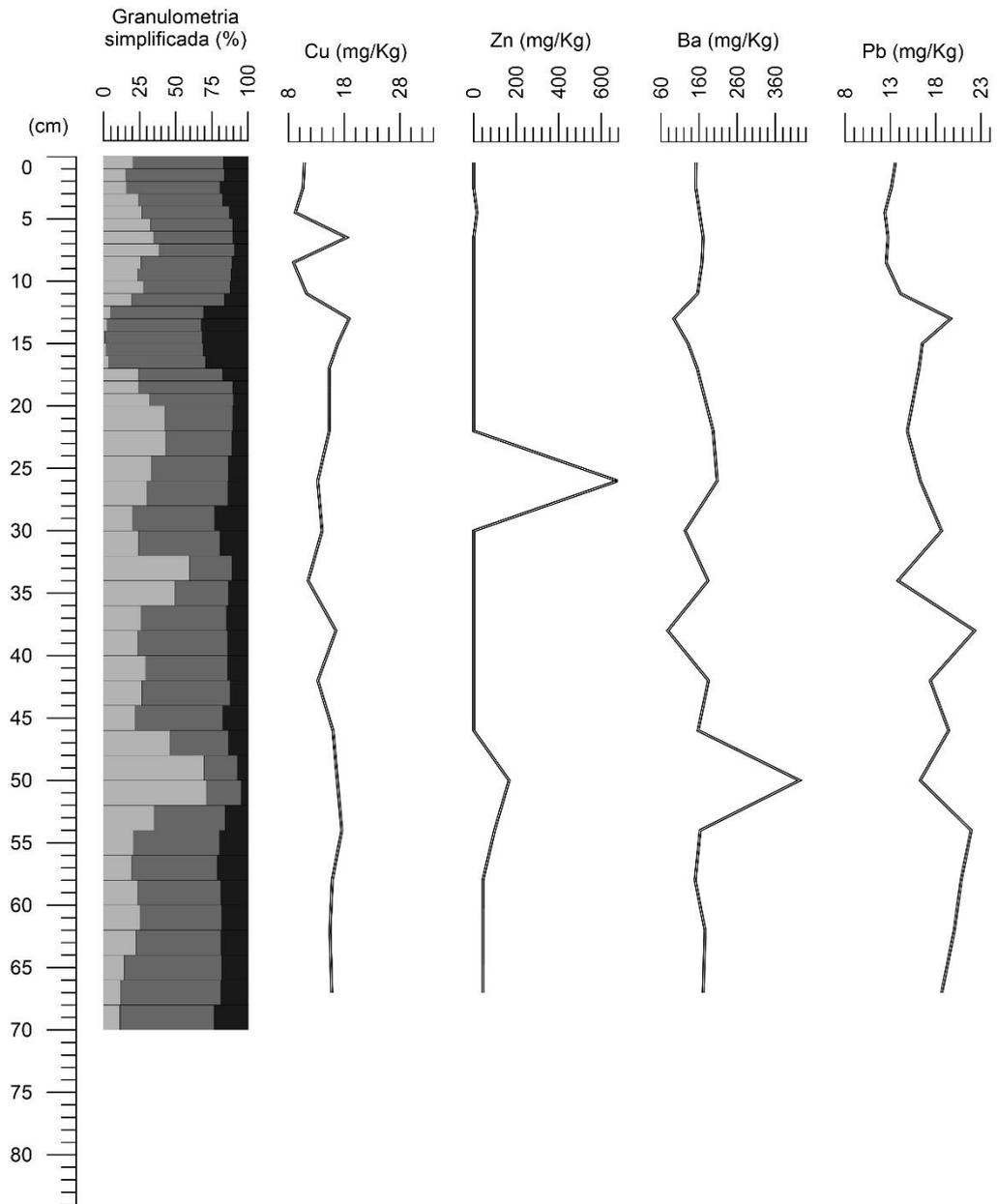
R3-15



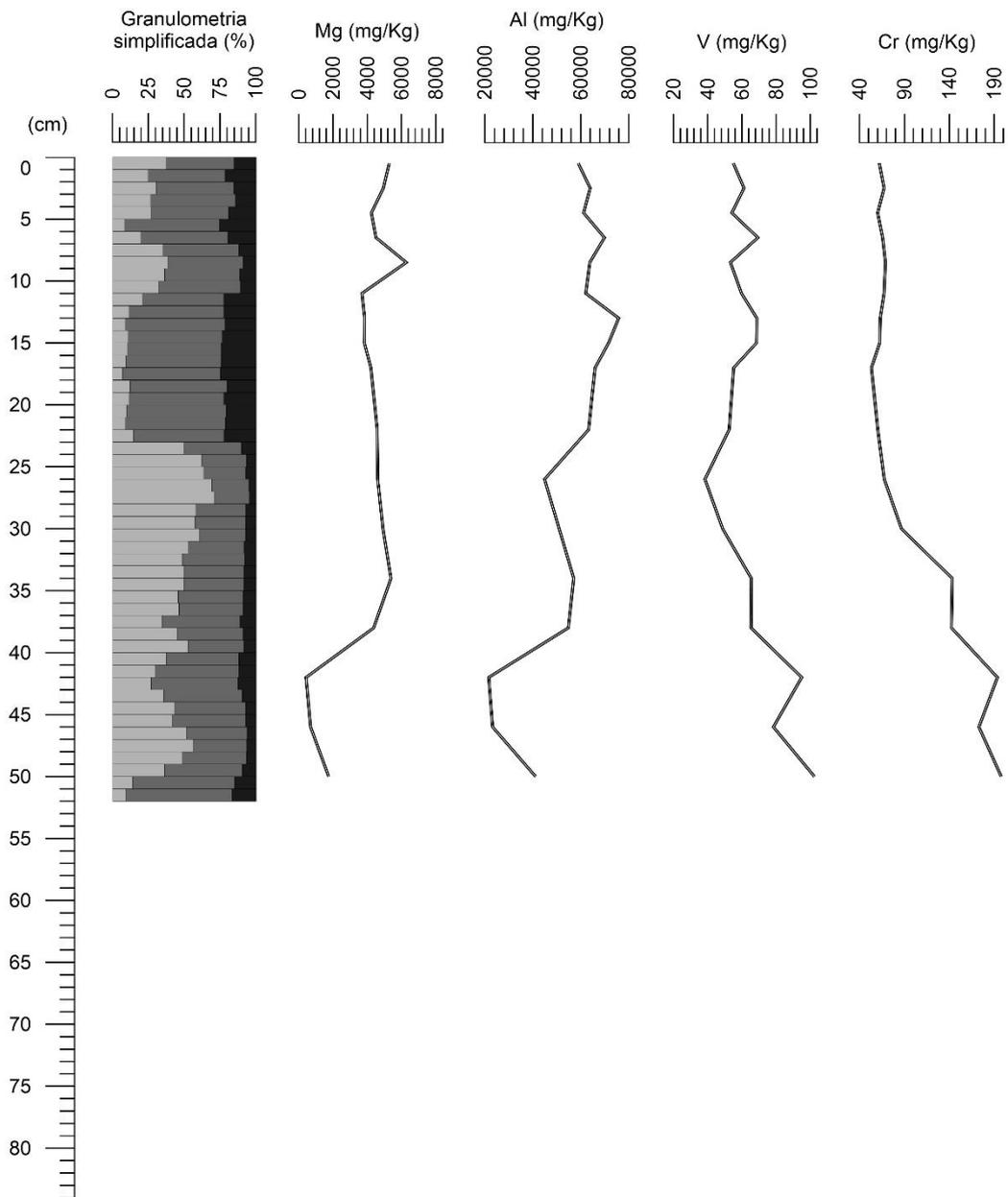
R3-15



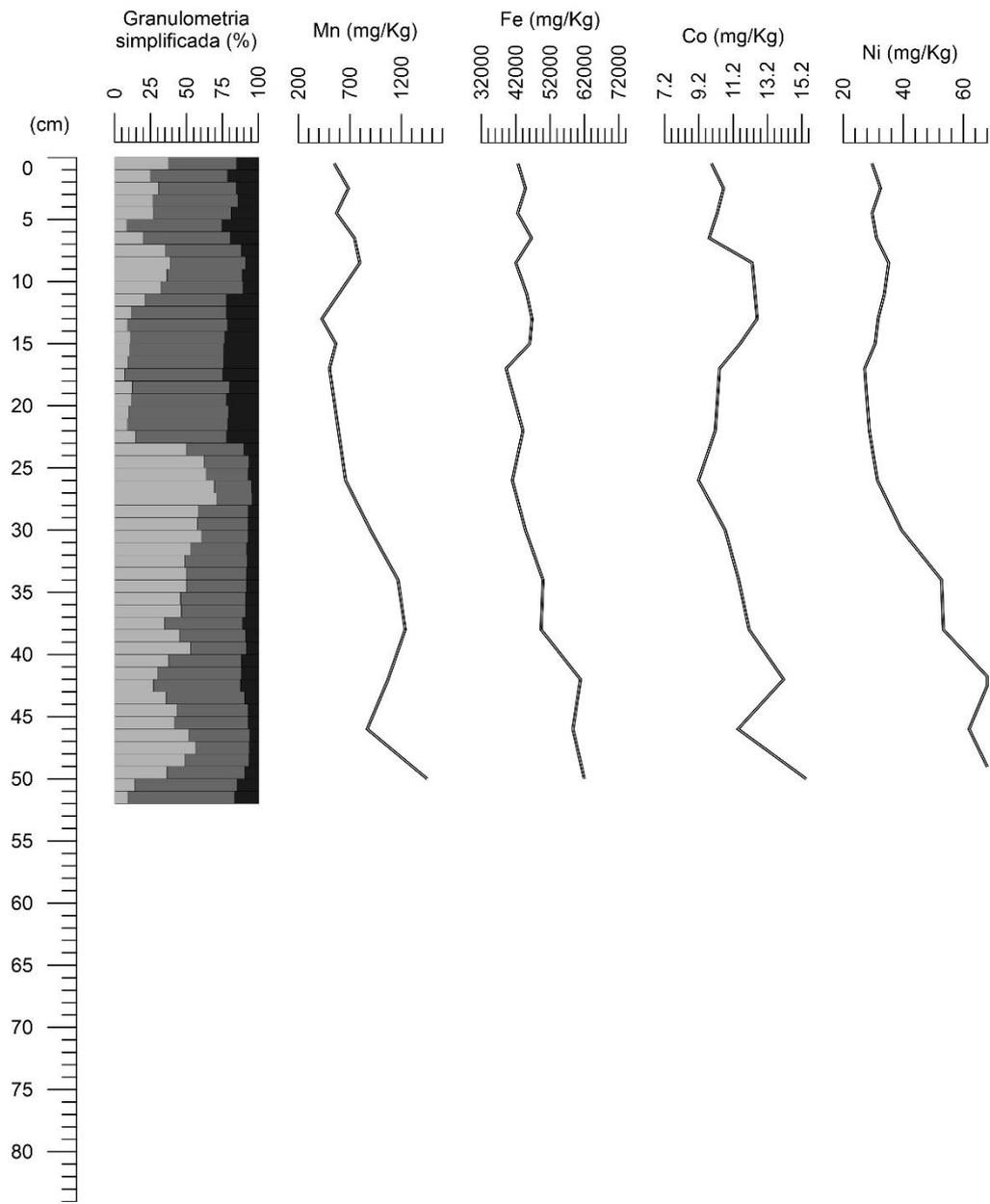
R3-15



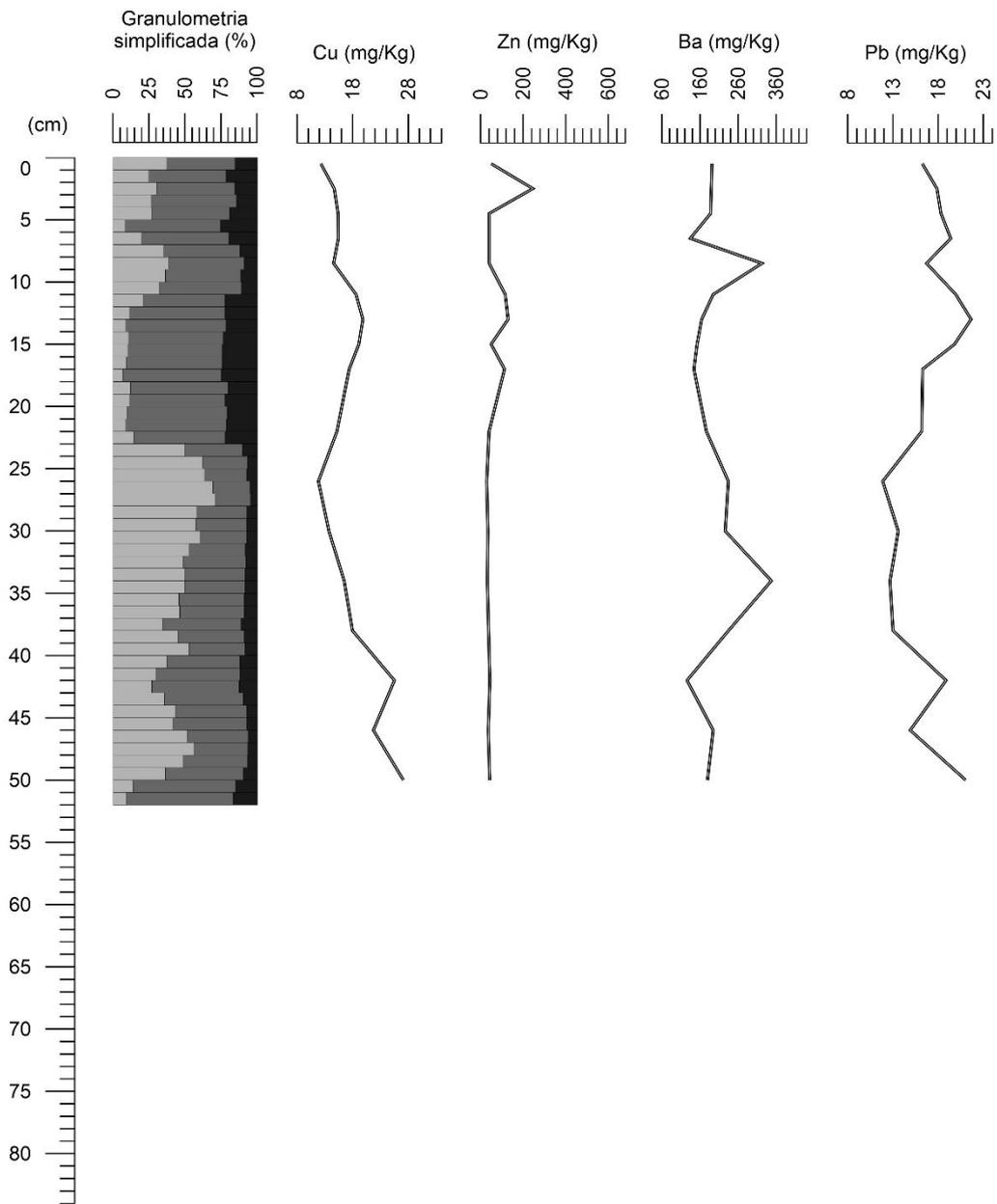
R1-20



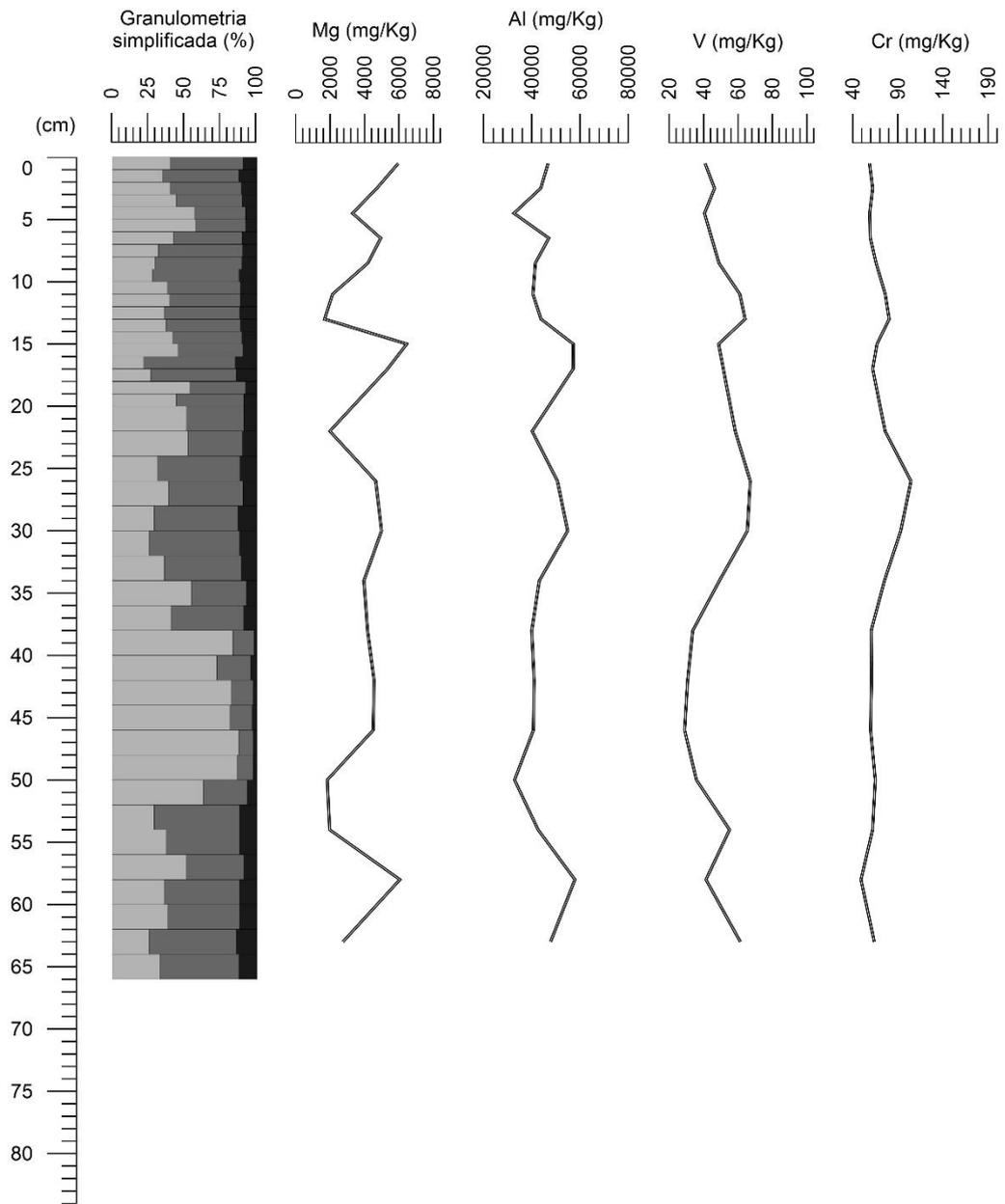
R1-20



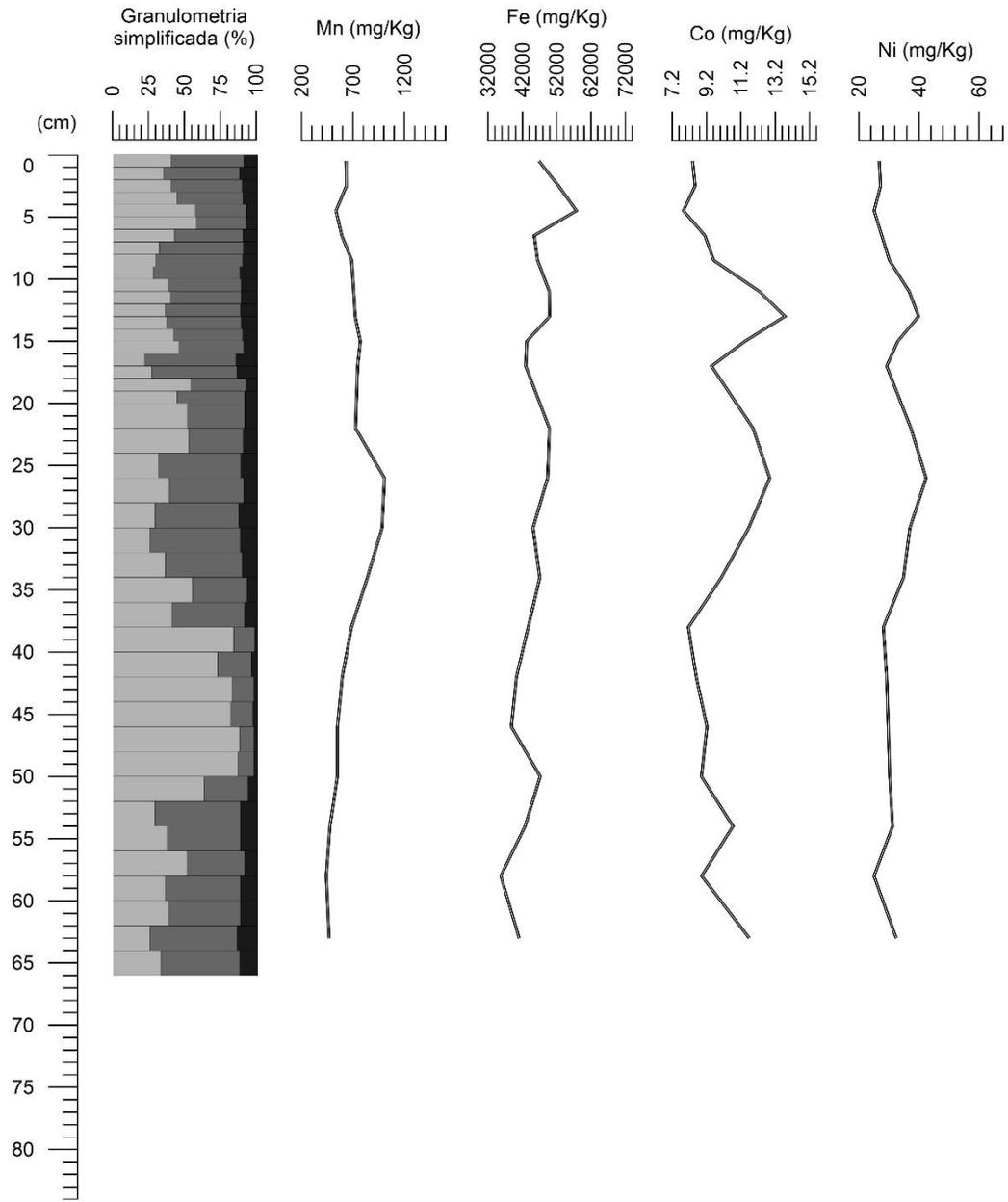
R1-20



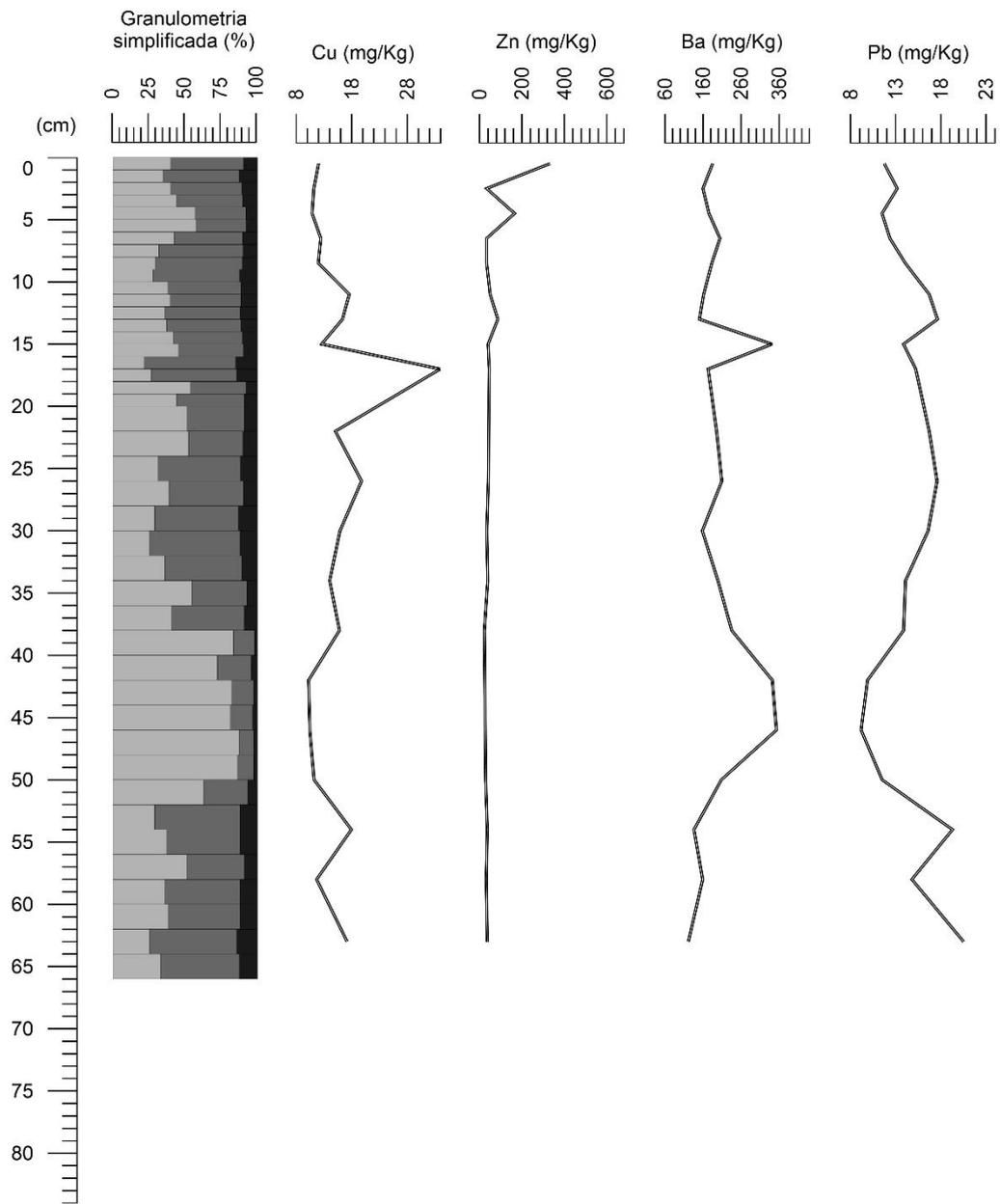
RPN1-13,5



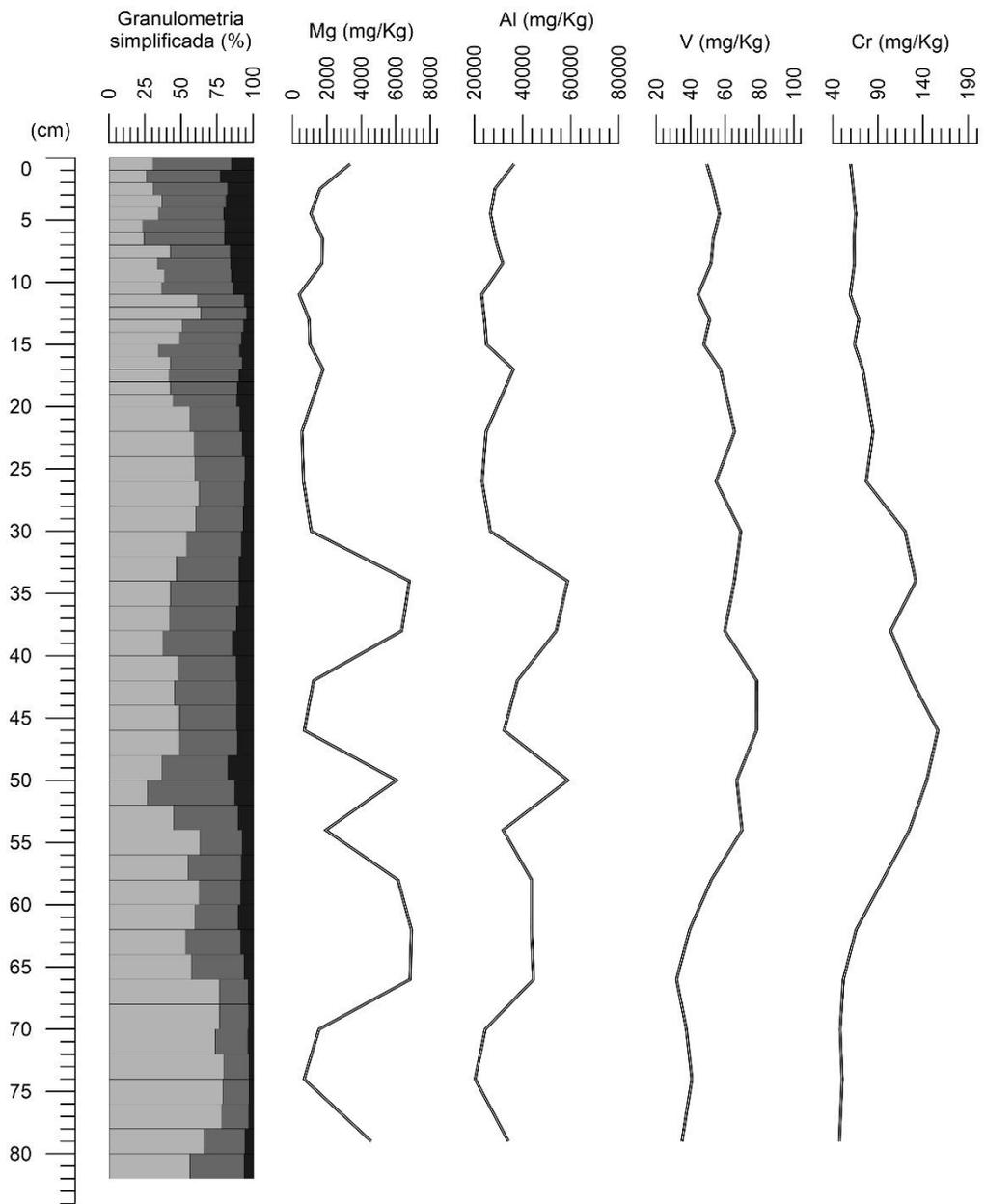
RPN1-13,5



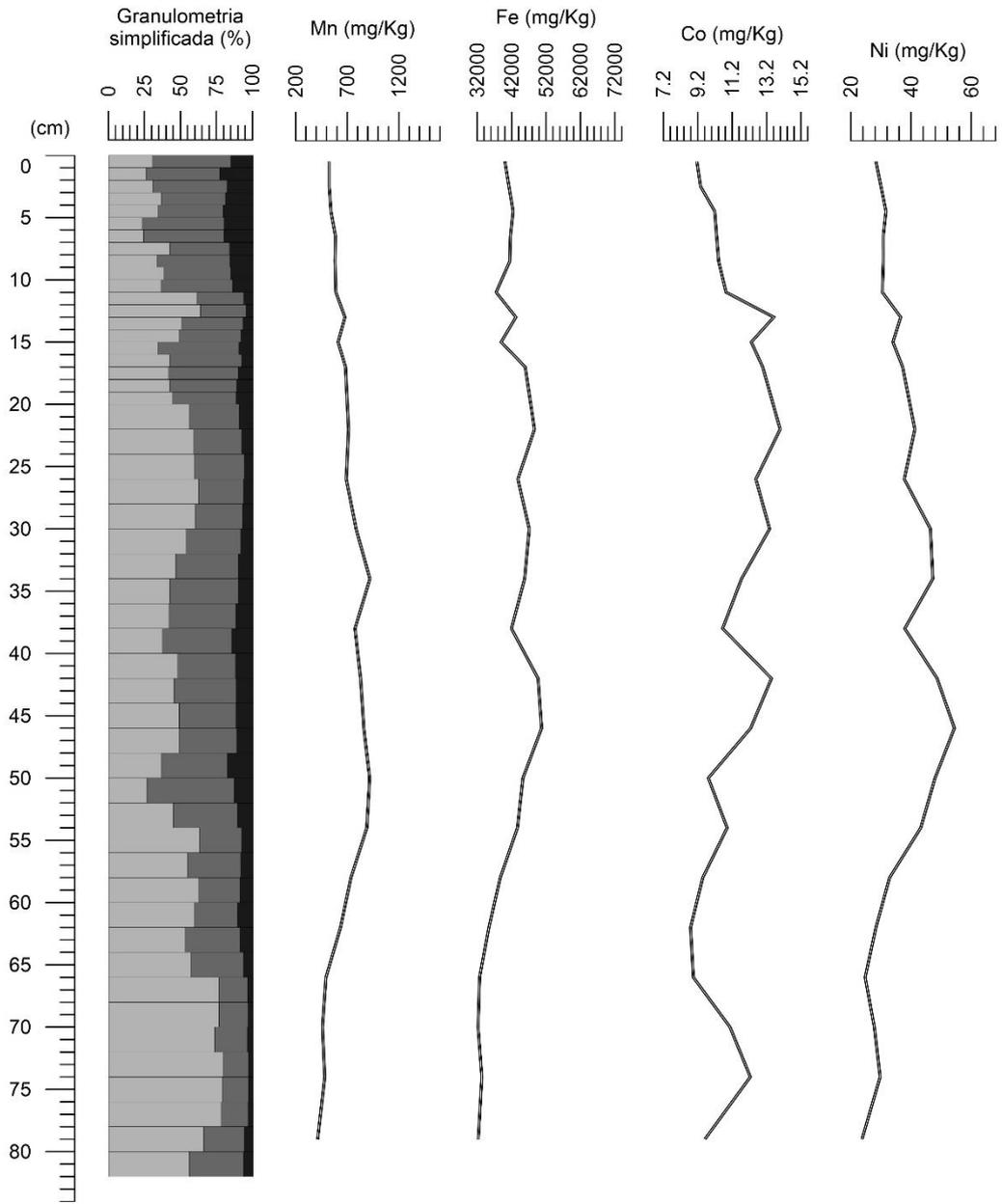
RPN1-13,5



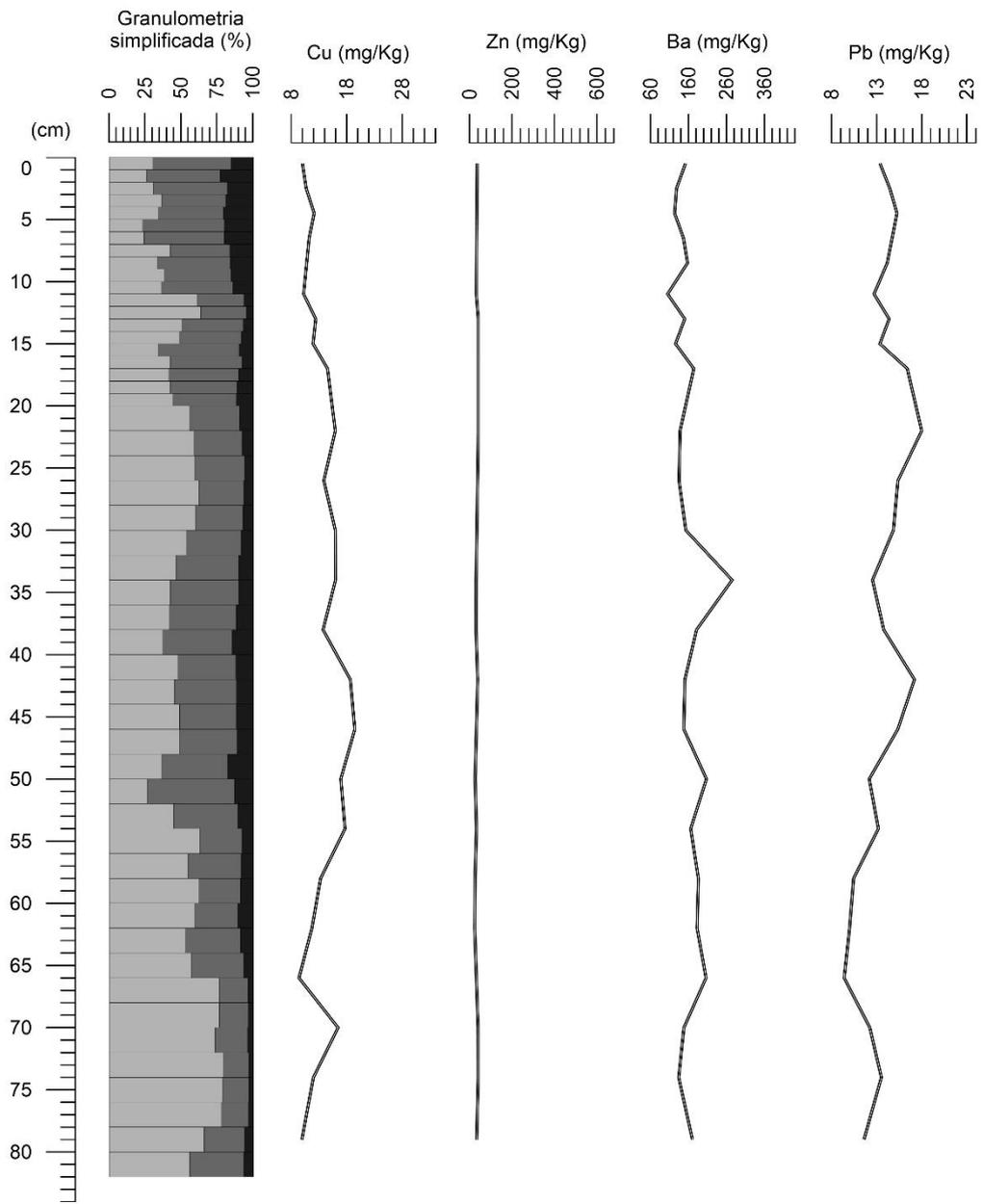
RPN2-21



RPN2-21



RPN2-21



ANEXO II: Fotografias dos testemunhos

RPS1-13,5



R3-15



R1-20



RPN1-13,5



RPN2-21



ANEXO III: Concentrações químicas dos elementos Cr, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn

| RPS1-13,5 | Cr (mg/Kg) | Mn (mg/Kg) | Fe (mg/Kg) | Ni (mg/Kg) | Cu (mg/Kg) | Zn (mg/Kg) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0-1 cm | 95,9130 | 772,1929 | 64623,6360 | 36,8475 | 17,0281 | 123,8395 |
| 2-3 cm | 71,5423 | 643,4996 | 73439,6360 | 32,2571 | 16,3491 | 38,4661 |
| 4-5 cm | 69,5663 | 669,3396 | 56263,6360 | 31,2438 | 14,1806 | 39,0741 |
| 6-7 cm | 65,1583 | 658,1929 | 46586,3027 | 29,2729 | 12,1438 | 45,6608 |
| 8-9 cm | 63,3343 | 641,9796 | 39964,1693 | 28,4926 | 11,5358 | 33,6528 |
| 10-12 cm | 63,3343 | 676,9396 | 39974,3027 | 28,8979 | 14,1097 | 36,5408 |
| 12-14 cm | 60,9530 | 635,3929 | 39052,1693 | 28,2190 | 13,5675 | 40,1888 |
| 14-16 cm | 69,9210 | 610,5663 | 40496,1693 | 32,3179 | 15,6803 | 61,8235 |
| 16-18 cm | 66,6277 | 574,0863 | 42259,3693 | 30,7118 | 15,2142 | 47,9915 |
| 20-24 cm | 58,8757 | 622,7263 | 38089,5027 | 27,3729 | 11,0545 | 62,5835 |
| 24-28 cm | 67,0837 | 685,5529 | 42553,2360 | 30,9347 | 12,7062 | 59,5941 |
| 28-32 cm | 62,6757 | 624,2463 | 41038,3027 | 28,8422 | 11,8297 | 33,2981 |
| 32-36 cm | 66,6783 | 654,6463 | 43617,2360 | 30,8182 | 12,6910 | 35,1728 |
| 36-40 cm | 66,3237 | 621,2063 | 43227,1027 | 30,5699 | 12,9393 | 39,6821 |
| 40-44 cm | 54,1130 | 531,0196 | 35231,9027 | 25,1993 | 10,6998 | 28,1960 |
| 44-48 cm | 71,5423 | 619,1796 | 45415,9027 | 32,7942 | 14,5302 | 38,8715 |
| 48-52 cm | 54,4170 | 515,8196 | 36473,2360 | 25,2398 | 10,8569 | 30,9168 |
| 52-58 cm | 60,5477 | 573,0729 | 40592,4360 | 28,2545 | 12,0779 | 34,6661 |

| R3-15 | Cr (mg/Kg) | Mn (mg/Kg) | Fe (mg/Kg) | Ni (mg/Kg) | Cu (mg/Kg) | Zn (mg/Kg) |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0-1 cm | 51,9734 | 573,3004 | 42018,3277 | 24,2415 | 10,8371 | 0,3078 |
| 2-3 cm | 52,0240 | 540,8738 | 48488,4611 | 24,2465 | 10,6040 | 0,3078 |
| 4-5 cm | 52,1760 | 576,8471 | 37493,7944 | 24,1756 | 9,2107 | 16,0613 |
| 6-7 cm | 52,3280 | 582,9271 | 34727,3944 | 25,2143 | 18,4371 | 0,3078 |
| 8-9 cm | 51,9227 | 601,6738 | 37027,6611 | 24,1300 | 8,8712 | 0,3078 |
| 10-12 cm | 57,3947 | 566,7138 | 35588,7277 | 25,7716 | 11,2323 | 0,3078 |
| 12-14 cm | 58,7627 | 245,8924 | 44652,9944 | 28,0769 | 18,8779 | 0,3078 |
| 14-16 cm | 51,8214 | 293,4178 | 42129,7944 | 24,3935 | 16,8208 | 0,3547 |
| 16-18 cm | 54,4054 | 450,1298 | 42606,0611 | 25,9084 | 15,2806 | 0,3078 |
| 20-24 cm | 60,0800 | 735,4338 | 40087,9277 | 29,3892 | 15,2958 | 0,3078 |
| 24-28 cm | 63,1200 | 709,0871 | 41521,7944 | 31,2233 | 13,2336 | 676,2480 |
| 28-32 cm | 59,9787 | 541,3804 | 42494,5944 | 28,9585 | 14,0088 | 0,3078 |
| 32-36 cm | 47,5451 | 546,4471 | 37103,6611 | 23,8260 | 11,5059 | 0,3078 |
| 36-40 cm | 72,2907 | 618,9004 | 47809,5277 | 34,9879 | 16,4966 | 0,3078 |
| 40-44 cm | 66,6667 | 801,3004 | 44055,1277 | 31,5071 | 13,2438 | 0,3078 |
| 44-48 cm | 68,4907 | 558,6071 | 45686,5944 | 33,8732 | 15,9646 | 0,3078 |
| 48-52 cm | 62,6640 | 693,8871 | 40974,5944 | 35,3121 | 16,8006 | 166,7440 |
| 52-56 cm | 72,1894 | 658,4204 | 48113,5277 | 35,3324 | 17,5454 | 98,4960 |
| 56-60 cm | 69,4078 | 715,0227 | 47087,3200 | 32,3714 | 15,8298 | 43,5125 |
| 60-64 cm | 75,6904 | 706,4094 | 46671,8533 | 32,5589 | 15,4397 | 43,1579 |
| 64-70 cm | 67,6851 | 640,5427 | 44655,3200 | 31,8546 | 15,7437 | 43,2085 |

| R1-20 | Cr (mg/Kg) | Mn (mg/Kg) | Fe (mg/Kg) | Ni (mg/Kg) | Cu (mg/Kg) | Zn (mg/Kg) |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0-1 cm | 62,0611 | 548,3294 | 42638,7867 | 29,6152 | 12,2730 | 49,4405 |
| 2-3 cm | 67,3304 | 685,6360 | 44832,6533 | 32,4626 | 14,6746 | 245,6219 |
| 4-5 cm | 60,1864 | 570,6227 | 42562,7867 | 29,6557 | 15,3687 | 39,7632 |
| 6-7 cm | 65,7091 | 744,4094 | 46590,7867 | 31,1149 | 15,4143 | 39,5605 |
| 8-9 cm | 68,8504 | 797,1027 | 42025,7200 | 35,1632 | 14,5581 | 39,9152 |
| 10-12 cm | 67,2798 | 593,9294 | 45197,4533 | 33,7192 | 18,6013 | 115,5605 |
| 12-14 cm | 63,0744 | 427,7427 | 46737,7200 | 31,6216 | 19,8325 | 128,9365 |
| 14-16 cm | 62,4664 | 564,0360 | 46063,8533 | 30,6589 | 19,1029 | 49,1872 |
| 16-18 cm | 53,2451 | 502,4760 | 39188,3867 | 27,1477 | 17,3650 | 112,0645 |
| 20-24 cm | 60,3384 | 591,9027 | 44092,9200 | 28,7133 | 15,1610 | 39,3072 |
| 24-28 cm | 67,5331 | 658,7827 | 41012,3867 | 31,4240 | 11,8271 | 28,4696 |
| 28-32 cm | 86,6851 | 900,4627 | 44837,7200 | 39,4597 | 13,7221 | 33,9365 |
| 32-36 cm | 143,1784 | 1167,4760 | 49929,7200 | 52,7496 | 16,4631 | 31,3627 |
| 36-40 cm | 142,3678 | 1236,8894 | 49387,5867 | 53,3576 | 17,9629 | 35,5072 |
| 40-44 cm | 193,4960 | 1070,8846 | 60829,5589 | 68,8560 | 25,5064 | 43,0413 |
| 44-48 cm | 172,9253 | 868,2179 | 58650,8923 | 61,9147 | 21,7216 | 35,8973 |
| 48-52 cm | 197,7520 | 1449,8713 | 61944,2256 | 69,9200 | 27,1176 | 42,3827 |

| RPN1-13,5 | Cr (mg/Kg) | Mn (mg/Kg) | Fe (mg/Kg) | Ni (mg/Kg) | Cu (mg/Kg) | Zn (mg/Kg) |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0-1 cm | 58,6213 | 632,1113 | 46794,8923 | 26,7976 | 12,0341 | 331,7907 |
| 2-3 cm | 62,1173 | 636,1646 | 52520,2256 | 27,2435 | 11,1779 | 33,3285 |
| 4-5 cm | 58,7733 | 535,3379 | 57738,8923 | 25,0800 | 10,8688 | 165,3507 |
| 6-7 cm | 59,5333 | 591,5779 | 45442,0923 | 27,7603 | 12,4344 | 33,4552 |
| 8-9 cm | 65,9173 | 688,3513 | 46435,1589 | 30,1973 | 11,9784 | 33,5008 |
| 10-12 cm | 76,1013 | 707,0979 | 49845,0256 | 36,7688 | 17,5619 | 50,0333 |
| 12-14 cm | 80,4587 | 721,7913 | 49941,2923 | 39,8899 | 16,3307 | 86,3613 |
| 14-16 cm | 66,9307 | 770,9379 | 43263,4256 | 32,9485 | 12,5712 | 40,4067 |
| 16-18 cm | 62,1173 | 745,6046 | 42959,4256 | 29,2600 | 33,9525 | 45,8280 |
| 20-24 cm | 75,9493 | 725,3379 | 49850,0923 | 37,3616 | 15,0488 | 43,8520 |
| 24-28 cm | 104,5760 | 1006,0313 | 49348,4923 | 42,3776 | 19,7709 | 41,4707 |
| 28-32 cm | 93,2267 | 982,7246 | 45087,4256 | 37,0171 | 15,8848 | 34,3064 |
| 32-36 cm | 75,1893 | 840,3513 | 47068,4923 | 34,8688 | 14,0304 | 38,6840 |
| 36-40 cm | 60,4960 | 685,3113 | 43724,4923 | 28,1453 | 15,7936 | 22,9267 |
| 40-44 cm | 60,8000 | 596,1379 | 40274,0923 | 29,2701 | 10,2253 | 25,5208 |
| 44-48 cm | 59,8373 | 549,5246 | 38774,3589 | 29,7008 | 10,4483 | 27,6437 |
| 48-52 cm | 65,0560 | 549,1623 | 47176,6453 | 30,2672 | 11,2217 | 28,8597 |
| 52-56 cm | 62,0160 | 476,6583 | 42778,7787 | 31,2501 | 17,9451 | 36,7283 |
| 56-60 cm | 49,2227 | 441,0903 | 35715,8453 | 25,0384 | 11,6777 | 31,7325 |
| 60-66 cm | 63,9413 | 468,6530 | 41056,1120 | 32,4611 | 17,1750 | 36,7283 |

| RPN2-21 | Cr (mg/Kg) | Mn (mg/Kg) | Fe (mg/Kg) | Ni (mg/Kg) | Cu (mg/Kg) | Zn (mg/Kg) |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0-1 cm | 59,9387 | 525,3490 | 40037,7120 | 28,3013 | 10,0107 | 35,6643 |
| 2-3 cm | 63,1307 | 525,3490 | 41218,2453 | 30,0696 | 10,6947 | 33,4805 |
| 4-5 cm | 65,6640 | 542,0690 | 42424,1120 | 31,6504 | 12,1235 | 34,3976 |
| 6-7 cm | 63,6880 | 586,1490 | 41638,7787 | 30,7384 | 11,2217 | 33,8555 |
| 8-9 cm | 64,1440 | 581,5890 | 41476,6453 | 30,7536 | 10,7099 | 32,6445 |
| 10-12 cm | 59,4827 | 589,6957 | 37484,1120 | 30,4344 | 10,2286 | 31,4539 |
| 12-14 cm | 68,9573 | 677,8557 | 43224,6453 | 36,5296 | 12,4022 | 40,6296 |
| 14-16 cm | 64,2960 | 611,4823 | 38948,3787 | 33,9456 | 11,9209 | 38,6536 |
| 16-18 cm | 73,3653 | 683,9357 | 45940,3787 | 37,1781 | 14,5302 | 39,5656 |
| 20-24 cm | 84,6133 | 712,8157 | 48645,9787 | 41,2365 | 15,9438 | 40,8829 |
| 24-28 cm | 77,1147 | 691,0290 | 43812,3787 | 37,7304 | 13,8715 | 36,9309 |
| 28-32 cm | 120,1307 | 785,7757 | 47120,9120 | 46,4147 | 15,9489 | 34,1240 |
| 32-36 cm | 132,0373 | 919,5357 | 45773,1787 | 47,2152 | 15,9793 | 30,7749 |
| 36-40 cm | 104,0693 | 775,1357 | 41937,7120 | 37,8824 | 13,7297 | 30,2683 |
| 40-44 cm | 127,5280 | 829,3490 | 49684,6453 | 48,6288 | 18,6494 | 37,8429 |
| 44-48 cm | 156,5600 | 860,7623 | 50713,1787 | 54,3744 | 19,4651 | 32,7661 |
| 48-52 cm | 144,1973 | 917,0023 | 45286,7787 | 47,9397 | 16,9267 | 26,2605 |
| 52-56 cm | 124,9947 | 889,6423 | 43685,7120 | 43,1923 | 17,6969 | 32,2189 |
| 56-60 cm | 95,3547 | 736,1223 | 38695,0453 | 32,8411 | 13,2838 | 25,8400 |
| 60-64 cm | 66,0187 | 634,7890 | 35376,3787 | 28,3013 | 11,7182 | 24,2035 |
| 64-68 cm | 51,7813 | 494,0370 | 32675,8453 | 24,7141 | 9,3875 | 32,2341 |
| 68-72 cm | 48,2955 | 459,7357 | 32235,0453 | 27,7693 | 16,4403 | 39,5656 |
| 72-76 cm | 50,4944 | 482,2823 | 33349,7120 | 29,6947 | 11,9867 | 40,2243 |
| 76-82 cm | 47,4443 | 413,7303 | 32295,8453 | 23,6704 | 9,9094 | 33,1765 |