



**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

JÉSSICA SONALY DA SILVA RESENDE

**BIOGEOQUÍMICA DE LIPÍDIOS EM SEDIMENTOS DA FOZ DO RIO DOCE
APÓS A CHEGADA DOS REJEITOS DA BARRAGEM DE FUNDÃO**

ARACRUZ – ES

AGOSTO, 2023

JÉSSICA SONALY DA SILVA RESENDE

**BIOGEOQUÍMICA DE LIPÍDIOS EM SEDIMENTOS DA FOZ DO RIO DOCE
APÓS A CHEGADA DOS REJEITOS DA BARRAGEM DE FUNDÃO**

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 Doutora em Oceanografia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto (Universidade Federal do Espírito Santo)

Coorientador: Ricardo Pereira (Universidade Federal de Pernambuco)

ARACRUZ – ES

AGOSTO, 2023

AGRADECIMENTOS

“Andar com fé eu vou, que a fé não costuma falhar!”

Meu pai sempre cantarola essa música, e agora ela faz cada vez mais sentido. Se consegui chegar até aqui foi porque eu tive fé, fé em Deus, fé nessa força suprema que me permitiu acreditar que nada como um dia após o outro. Sou grata por me amar incondicionalmente, me aceitar, me acolher e me ressignificar;

Aos meus pais por todo amor e suporte. Aos meus irmãos que serão sempre inspirações para mim, com suas personalidades opostas de maneiras tão positivas. À minha família, principalmente meus sobrinhos, quero que eles se orgulhem de quem sou e vejam que estudar vale a pena sim;

Aos meus queridos amigos, se cheguei aonde cheguei eu devo muita gratidão a vocês. Posso não citar nomes aqui, para não ser injusta e esquecer alguém, mas eu amo e levo comigo cada amigo, cada aprendizado, cada momento. Quando paro e penso em tudo que conquistei... meu coração fica feliz em recordar dos amigos de verdade que tenho;

Ao meu orientador, Prof^o. Dr. Renato Neto. Muito obrigada por ter compartilhado seu vasto conhecimento, pela paciência, empatia, compreensão, e por ter me dado apoio profissional e humano em todo esse percurso, foi extremamente importante. Sou imensamente grata por confiar no meu trabalho e por acreditar na finalização dessa etapa!

Ao meu coorientador, Prof^o. Dr. Ricardo Pereira. Obrigada por compartilhar seu conhecimento, e a sua sala na UFPE quando eu não tinha um lugar tranquilo para estudar (~~hahaha~~), por segurar minha mão nos momentos difíceis, pelos cafés com conversas sérias sobre a vida acadêmica e muito mais. Obrigada pela sua parceria profissional e amizade;

Às profissionais maravilhosas, psicóloga Poliana Mello e psiquiatra Socorro Guerra, que tive a sorte de encontrar entre tantos profissionais. Obrigada por terem me acompanhado e continuarem me acompanhando nessa jornada de descobertas, autoconhecimento, autoaceitação, autoperdão e autocompaixão. Se consegui finalizar essa etapa foi porque tive e continuo tendo a assistência especializada e humanizada de vocês.

Ao Prof^o. Dr. Ângelo Fraga Bernardino pelo suporte financeiro e logístico nas campanhas de coleta através do projeto “Rede SoBEs Rio Doce – Rede de Solos e Bentos na Foz do Rio Doce” sob sua coordenação.

Aos meus colegas e amigos do LabGam, pelo apoio na parte técnica e discussões científicas, por deixarem meus dias mais felizes, as análises aos finais de semana menos solitárias, e pelas memórias incríveis que sempre farão parte de momentos que serão especiais na minha vida;

To my foreign supervisor Marcus Elvert for supporting, supervising, and receiving me at the Hinrichs Lab. I am so glad and grateful to have had the opportunity to learn such valuable knowledge during my stay at the University of Bremen;

To my colleagues from the MARUM – University of Bremen, and good friends I had made in Bremen for sharing knowledge and pleasant moments;

À Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Ambiental pela infraestrutura e apoio logístico-financeiro para a execução dessa pesquisa;

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos e pelo financiamento da pesquisa na University of Bremen a partir do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior;

À FAPES pelo financiamento do projeto “Influência das fontes da matéria orgânica na especiação, biodisponibilidade e biogeoquímica de Ferro na foz do Rio Doce após o desastre de Mariana – MG” que permitiu a consolidação das análises de $\delta^{13}\text{C}$ de n-alcenos de cadeias específicas no MARUM – Alemanha.

Aceite sua fragilidade, pare, descanse, peça ajuda, seja grato, e tente outra vez.

RESUMO

Estudos ambientais com foco em compreender a origem da matéria orgânica (MO) tem sido amplamente abordado em ecossistemas costeiros, principalmente com a constante interferência antrópica, tornando-os mais vulneráveis. Ferramentas conhecidas como marcadores moleculares se tornaram eficazes pois indicam a ocorrência de uma fonte ou processos específicos. Nesse estudo os compostos orgânicos Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs), Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e Esteróis, que são amplamente utilizados para auxiliar na compreensão da origem da matéria orgânica sedimentar (MOS), foram os analisados. A Foz do Rio Doce (FRD) foi diretamente impactada com o maior acidente ambiental envolvendo rejeito de minério de ferro, que liberou cerca de 60 milhões de m³ de rejeito na calha do Rio Doce com o rompimento da barragem de Fundão, causando grandes impactos ambientais e sociais. Com o objetivo de compreender como a chegada da lama influenciou nos sedimentos da Foz do Rio Doce (FRD) dois testemunhos curtos foram coletados em agosto de 2017 (período do inverno seco), e amostras de sedimentos superficiais de 15 estações distribuídas pela FRD foram coletadas em 4 campanhas (agosto de 2017 e 2018; e fevereiro de 2018 e 2019) para entender a influência da sazonalidade nos processos biogeoquímicos envolvendo esses compostos orgânicos. Foram utilizados para auxiliar na compreensão dos possíveis impactos na MOS, resultados dos parâmetros ambientais como: %COT, %NT, C/N, marcadores moleculares amplamente utilizados para avaliar possíveis fontes de matéria orgânica, como os Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs) bem como os $\delta^{13}\text{C}$ de cadeias específicas de n-alcenos, os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e esteróis. Os resultados encontrados para os testemunhos mostraram que os grãos finos predominaram, os n-alcenos indicaram aumento da contribuição de MO terrestre com a profundidade, HPAs apresentaram contaminação pirolítica moderada, com predominância de compostos com alto peso molecular (APM). As concentrações de esteróis fecais mostraram que as camadas sedimentares superficiais dos testemunhos tinham um sinal de esgoto mais baixo do que antes da lama, ou seja, provavelmente ocorreu uma diluição do esgoto pelos rejeitos. No que compreende os sedimentos superficiais, a fração de grossos predominou, bem como a C/N com índices sugerindo fontes autóctone, nas 4 campanhas. Os HAs apresentam índices que indicam fontes petrogênicas, com destaque à cadeia n-C₂₄ apresentando maior concentração, contudo também há outras relações indicando contribuição de vegetação terrestre, o que pode indicar uma mistura de fontes. Os HPAs de APM predominaram mostrando uma maior contribuição pirolítica, enquanto os esteróis mostram uma contribuição maior de fontes de vegetais superiores.

Palavras-chaves: Foz do Rio Doce. Rejeitos da Barragem de Fundão. Testemunhos. Sedimento superficial. Matéria orgânica. Marcadores moleculares.

ABSTRACT

Environmental studies focused on understanding the origin of organic matter (OM) have been widely addressed in coastal ecosystems, especially with constant anthropic interference, making them more vulnerable. Tools known as molecular markers have become effective as they indicate the occurrence of a specific source or processes. In this study, the organic compounds Aliphatic Hydrocarbons (AHs), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Sterols, which are widely used to help understand the origin of sedimentary organic matter (SOM), were analyzed. Doce River Mouth (DRM) was directly impacted by the biggest environmental accident involving iron ore tailings, which released about 60 million m³ of tailings into the Doce River channel with the rupture of the Fundão dam, causing major environmental and social impacts. In order to understand how the arrival of the mud has been influenced the sediments of the DRM two short cores were collected in August 2017 (dry winter period), and samples of surface sediments from 15 stations distributed by the DRM were collected in 4 campaigns (August 2017 and 2018; and February 2018 and 2019) to understand the influence of seasonality on biogeochemical processes involving these organic compounds. Results of environmental parameters such as: %TOC, %TN, C/N, molecular markers widely used to evaluate possible sources of organic matter, such as Aliphatic Hydrocarbons (HAs) as well as the $\delta^{13}\text{C}$ from specific chains of n-alkanes, PAHs and sterols. The results found for the cores showed that fine grains predominated, n-alkanes indicated an increase in the contribution of terrestrial OM with depth, PAHs showed moderate pyrolytic contamination, with a predominance of compounds with high molecular weight (HMW). The fecal sterol concentrations showed that the surface sedimentary of the cores had a lower sewage signal than before the mud, that is, a dilution of the sewage by the tailings probably occurred. For surface sediments, the sand fraction predominated, as well as the C/N with indices suggesting autochthonous sources, in the 4 campaigns. The HAs have indices that indicate petrogenic sources, with emphasis on the n-C₂₄ chain with the highest concentration, however there are also other index indicating the contribution of terrestrial vegetation, which may indicate a mixture of sources. PAHs from HMW predominated showing a greater pyrolytic contribution, while sterols show a greater contribution from higher plant sources.

Keyword: Doce River Mouth. Fundão dam tailings. Core sediment. Urface sediment. Organic matter. Organic markers.

SUMÁRIO

1 – Introdução geral.....	11
1.1 Área de estudo	19
1.2 Importância do estudo e proposta da Tese.....	20
1.3 Objetivo Geral	22
1.3.1 Objetivos Específicos	22
REFERÊNCIAS	22
CAPÍTULO 2 – ORGANIC MATTER CHANGES AT THE <i>DOCE</i> RIVER MOUTH CAUSED BY THE <i>FUNDÃO</i> DAM MINE TAILING COLLAPSE.....	28
1. Introduction	29
2. Material and methods	33
2.1 Study sites and samples	33
2.2. Grain Size, Total Organic Carbon, and Total Nitrogen analyses	34
2.3. Lipid extraction.....	35
2.4. Lipid quantification.....	36
2.5. Compound specific $\delta^{13}\text{C}$ analysis of n-alkanes.....	37
2.6. Statistical analyses	38
3. Results	38
3.1. Bulk sediment parameters.....	38
3.2.n-alkanes in the sediment.....	43
3.3. Compound specific $\delta^{13}\text{C}$ values of selected n-alkanes	45
3.4. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in the sediment	46
3.5. Sterol and triterpenoid biomarkers in the sediment	46
4. Discussion.....	47
4.1. Grain size, TOC, NT, and C/N(a) in the sediment core.....	47
4.2. Aliphatic hydrocarbons in the sediment	50
4.2.1. n-alkanes.....	50
4.2.2. Compound specific $\delta^{13}\text{C}$ values of selected n-alkanes.....	51
4.3. Total Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations.....	53
4.4 Polycyclic Aromatic hydrocarbon ratios	58
4.5. Sterol biomarkers in the sediment.....	59
4.6. Sterol ratios as sewage and degradation indicators.....	60
5. Conclusions	62
References	66

1 – Introdução geral

Os ecossistemas costeiros estão entre os mais produtivos do planeta e têm como uma das principais características ser uma área de transição ecológica, entre os ambientes aquáticos dulcícolas e marinhos. Nestes ecossistemas vivem milhões de pessoas formando cidades ao entorno de estuários, manguezais e ao longo de praias. Apenas no Brasil existem 280 municípios em áreas costeiras (Brasil, 2018). Devido à intervenção antrópica, esses locais próximos à costa são os mais afetados negativamente, tanto de forma direta (ex: mudança no uso do solo, entrada de efluentes) e/ou indireta (ex: mudanças climáticas) (Canuel et al., 2012; Carreira et al., 2015), já que neles ocorrem atividades industriais, de serviços, portuárias, de turismo, de pesca e de lazer, onde muitas famílias dependem economicamente (Castro & Huber, 2012).

Alguns ambientes costeiros, como estuários e deltas, possuem características físicas e hidrodinâmicas que favorecem o aprisionamento de sedimentos e conseqüentemente a retenção de contaminantes hidrofóbicos associados a ele. Por este motivo funcionam como importantes filtros para áreas adjacentes (Maciel et al., 2015; Haggi et al., 2016). Assim, vale ressaltar a importância destes na retenção de Matéria Orgânica Sedimentar (MOS), que é composta principalmente de macromoléculas insolúveis em água derivadas diretamente de organismos ou geradas por reações de polimerização ou condensação de moléculas orgânicas menores (Killops & Killops, 2005).

A MOS pode ser oriunda tanto de fontes autóctones quanto alóctones. As fontes autóctones são produzidas no próprio ambiente. A MOS de origem alóctone, oriunda de fontes externas ao ambiente de sedimentação, é composta por produtos de decomposição de organismos vivos, excretas de animais e produção primária. Estes entram no meio pela descarga fluvial e pela corrente de maré, bem como pela precipitação atmosférica, drenagem continental e despejo de resíduos industriais e municipais (Ankit et al., 2017; Maksymowska et al., 2000; Resende, 2015). Deste modo, a MO que se deposita no sedimento possui diferentes fontes, sendo uma mistura complexa de substâncias naturais e antrópicas que estão em constante transformação, podendo formar diferentes compostos de acordo com sua velocidade de degradação e das variáveis bióticas e abióticas locais (Resende, 2015).

Com a necessidade de entender mais sobre a origem e o comportamento da MOS em ambientes aquáticos, podem ser utilizados parâmetros geoquímicos envolvendo a

razão entre o carbono orgânico e o nitrogênio total (C/N), isótopos estáveis e marcadores moleculares (Bataglion et al., 2016; Frena et al., 2015; Manju et al., 2016; Nascimento et al., 2017; Wang et al., 2015).

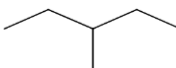
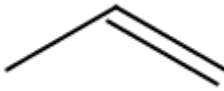
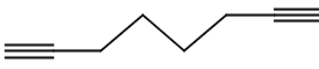
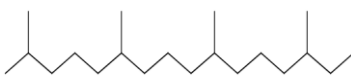

Os marcadores moleculares são compostos químicos orgânicos que fornecem informações sobre fontes e processos ocorridos na diagênese da matéria orgânica (MO) (Eganhouse, 1997). A presença de determinados marcadores no ambiente pode indicar a ocorrência de uma fonte ou um processo específico (Eganhouse, 1997, Resende, 2015). As moléculas destes compostos não se modificam, ou modificam minimamente, uma vez já estiveram presentes em algum organismo (Maciel et al., 2015; Diefendorf & Freimuth, 2017). Estes compostos podem ser denominados como marcadores antrópicos - quando são produzidos por atividades humanas e introduzidos na atmosfera, solo, ambiente e sedimento (Bianchi & Canuel, 2011) - ou naturais - quando são produzidos por organismos e processos geoquímicos na natureza (Carreira et al., 2015; Wang et al., 2015).

Dentre os marcadores moleculares podem ser mencionados os biomarcadores, que são compostos orgânicos complexos constituídos de carbono, hidrogênio e outros elementos (Peters et al., 2005), associados com diversas classes estruturais. A utilização dos biomarcadores fornece uma ferramenta importante para identificar não apenas a origem da MOS, mas também os processos biogeoquímicos associados a ela, ajudando inclusive a reconstruir as mudanças ambientais que ocorreram anteriormente em um ambiente de sedimentação (Derrien et al., 2017; Rajan et al., 2015). Um grupo de biomarcadores amplamente utilizado é o dos lipídios, compostos insolúveis em água produzidos por processos geoquímicos e/ou biológicos, extraíveis dos sedimentos pelo uso de solventes orgânicos de polaridade adequada (ex: clorofórmio, hexano, tolueno e acetona) (Bianchi & Canuel, 2011; Carreira et al., 2015; Wang et al., 2016).

Esses compostos vêm sendo utilizados durante décadas como uma importante ferramenta geoquímica para compreender a origem da MOS. Esta contém diferenças na composição de lipídios, que é fortemente influenciada pela produtividade primária, produtividade de plantas terrestres e processos de transporte (c). É importante salientar também a alta resistência desses compostos à degradação bacteriana quando comparados a outros compostos orgânicos (Wang et al., 2016). Compostos orgânicos como: Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs), Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e Esteróis são classes de lipídios amplamente utilizadas para auxiliar na compreensão da origem da MOS.

Os HAs apresentam em sua estrutura ligações simples (saturados), duplas ou triplas (insaturados) entre átomos de carbono (Quadro 1), sendo encontrados comumente na MO proveniente tanto de processos antrópicos quanto naturais. As principais fontes naturais dos HAs no ambiente também podem ser de origem autóctone, classificadas como compostos produzidos dentro do próprio ecossistema (ex: algas, bactérias, etc.) e/ou alóctone, quando os compostos tem origem externa ao ambiente e entram por meios como, por exemplo, lixiviação, (ex: plantas terrestres), enquanto as fontes antrópicas podem ser decorrentes de efluentes, derivados de petróleo, dentre outros (Barbosa et al., 2016; Brittingham et al., 2017; Lemos, 2013; Resende, 2015).

Quadro 1: Hidrocarbonetos alifáticos e exemplos de suas estruturas moleculares.

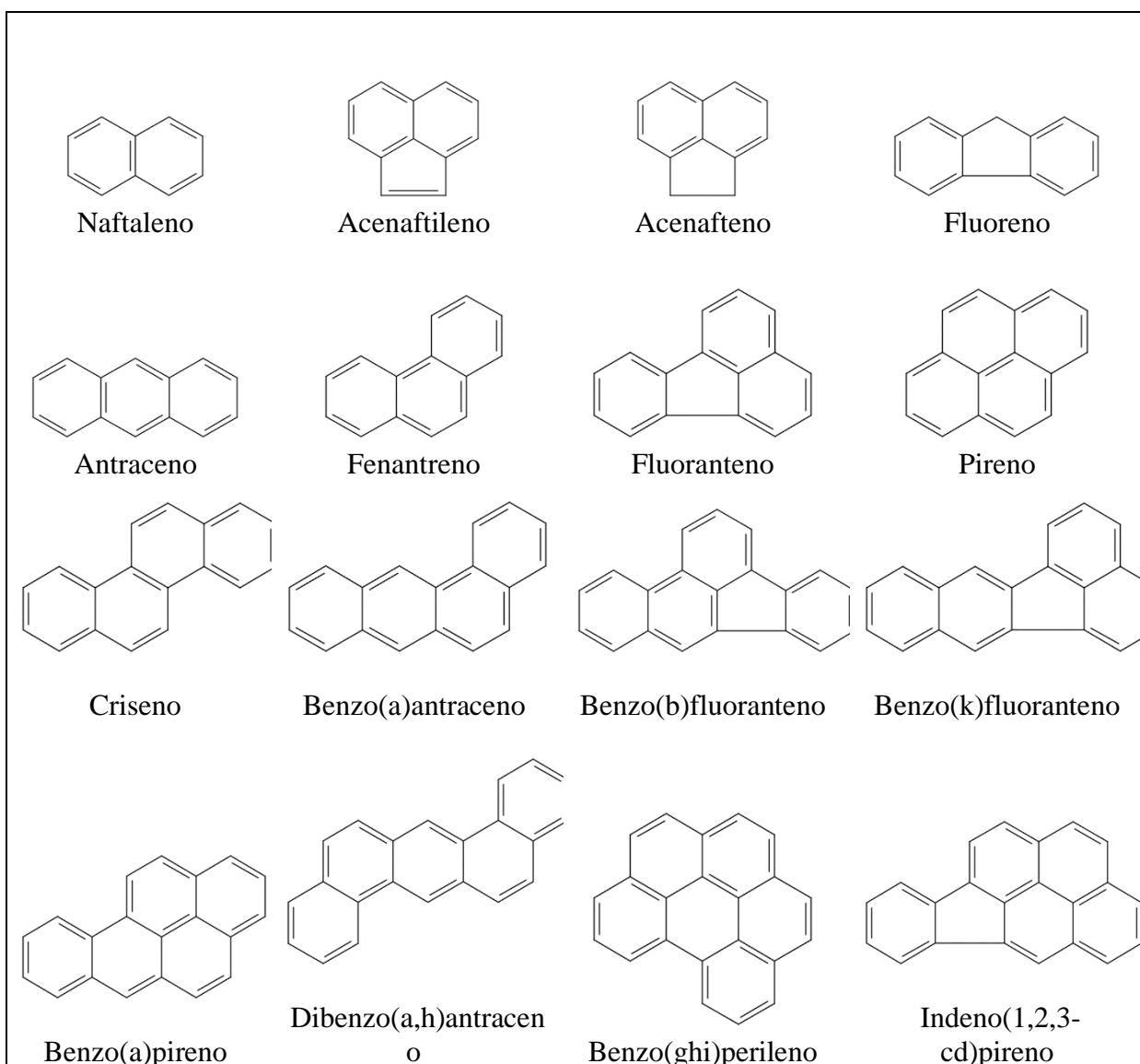
Classificação	Exemplo
n-Alcano	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$ <p>Tetradecano</p>
Alcano ramificado	 <p>3-Metilpentano</p>
Alceno	 <p>Propeno</p>
Alcino	 <p>1,7-octadino</p>
Isoprenóide	 <p>Fitano</p>
Cíclico	 <p>Ciclobutano</p>

Fonte: SciFinder (RESENDE, 2015).

n-Alcanos são os compostos mais abundantes dentre os HAs em todos os óleos não biodegradáveis e betume de petróleo (ex: asfalto). Estes são amplamente encontrados tanto organismos fotossintetizantes quanto zooplâncton, dentre outros precursores biogênicos (Barbosa et al., 2016; Li et al., 2022; Zhang et al., 2021). De acordo com tamanho da cadeia de carbono dos *n*-alcanos é possível inferir a fonte da MO, pois conforme estudos na área sabe-se que o tamanho da cadeia, assim como a predominância de cadeias ímpares ou pares, interfere na dedução da origem das fontes (Brittingham et al., 2017, Chen et al., 2016; Gadelha et al., 2019; Wang et al., 2015). Cadeias ímpares estão fortemente associadas às fontes naturais, cadeias curtas ímpares de *n*-alcanos (*n*-C₁₅₋₁₉) indicam presença algas e microrganismos, cadeias médias ímpares (*n*-C₂₁₋₂₅) são referentes às plantas aquáticas, cadeias longas ímpares (*n*-C₂₇₋₃₅) indicam presença de vegetais superiores de origem terrestre (Brittingham et al., 2017; Li et al., 2022; Liu et al., 2018; Wang et al., 2015). No entanto, a predominância de cadeias pares, geralmente, está relacionada às fontes de petróleo e contaminação antrópica (Chen et al., 2016; Gadelha et al., 2019).

Os HPAs são poluentes ambientais resistentes à degradação e por isso permanecem por anos no ambiente, esses compostos têm como característica principal a presença de dois ou mais anéis aromáticos (Bielińska et al., 2018; Jaruga et al., 2020). HPAs que possuem até três anéis aromáticos são considerados de baixo peso molecular (BPM), e estão presentes principalmente no petróleo e seus derivados. HPAs com mais de quatro anéis aromáticos são compostos de alto peso molecular e têm a sua formação durante o processo da combustão incompleta de combustíveis fósseis (Killops & Killops, 2005). Raramente são encontrados como produtos da biossíntese. Os HPAs são bastante estudados devido às suas propriedades tóxicas que, em determinadas concentrações, podem afetar os organismos que estão em contato contínuo com esses compostos (Martins et al. 2004). Resoluções como o Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA e United States Environmental Protection Agency (USEPA) são usadas como referências de limites de concentração desse grupo de lipídios em determinados ambientes. A USEPA listou 16 HPAs prioritários como de acordo com a sua toxicidade (Quadro 2).

Quadro 2 - Estrutura dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) considerados prioritários pela United States Environmental Protection Agency (USEPA).

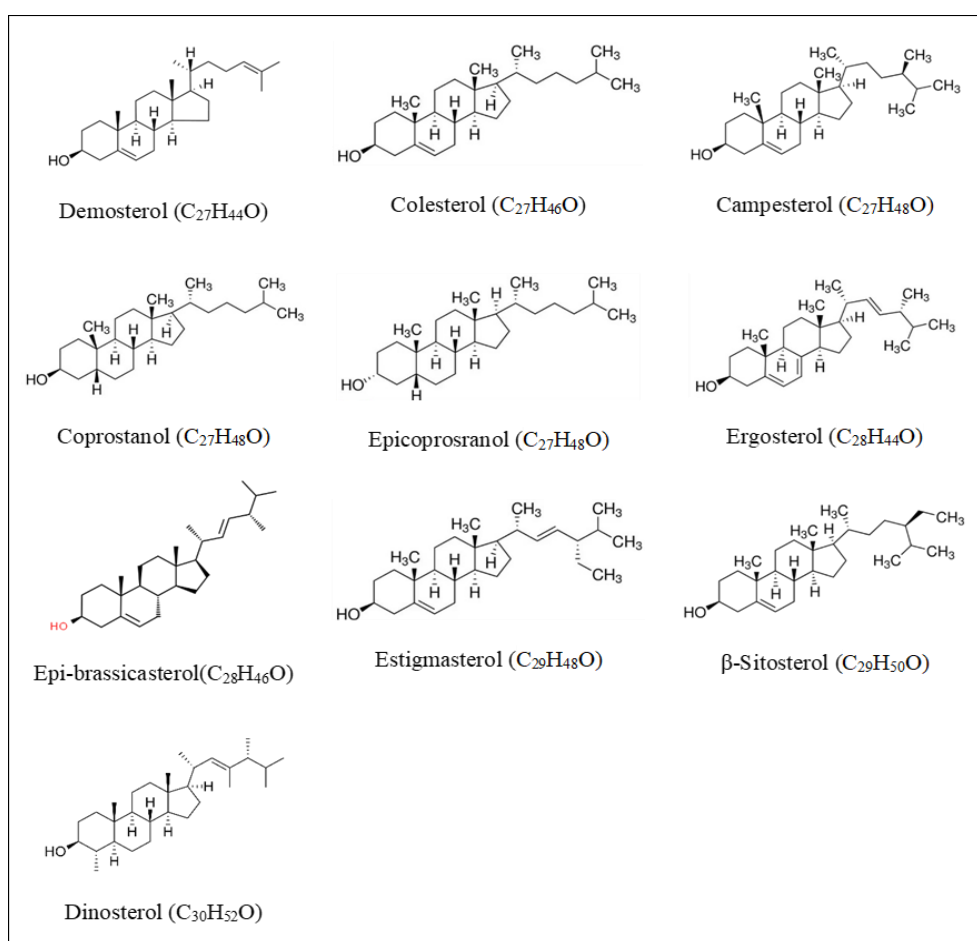


Fonte: SciFinder (RESENDE, 2015).

Outra classe bastante utilizada como marcador molecular são os esteróis, que são compostos hidrofóbicos que estão presentes em vários compartimentos ambientais, incluindo água e sedimento, podendo ter origem biológica (excreção de animais e plantas) e antrópica (poluição fecal e efluentes urbanos) (Bataglion et al., 2015; Cordeiro et al., 2008; Frena et al., 2015). Devido a sua alta especificidade de fontes, são compostos comumente utilizados como indicadores de atividade humana, já que os esteróis provenientes desta origem mostram um perfil de distribuição consideravelmente diferente de esteróis de origem biológica (Frena et al., 2016; Peng et al., 2005). Os esteróis fecais, como o coprostanol e o epicoprostanol, demonstraram ser biomarcadores confiáveis para

avaliar a contaminação dos esgotos nos sedimentos (Bataglion et al., 2015; Quadro 3). Entretanto, também existem esteróis (com cadeias C₂₈-C₂₉) que podem indicar a MO vinda de plantas superiores terrestres e fungos, como o campesterol, estigmasterol, sitosterol e ergosterol (Duan, et al., 2017; Wang, et al., 2021; Quadro 3). Já os compostos como colesterol, epi-brassicasterol, dinosterol e desmosterol, que possuem cadeias de C₂₇ e C₃₀, são excretados por organismos marinhos, podendo ser utilizados como indicadores de MO de origem marinha (Carreira, et al., 2016; Wang, et al., 2021; Quadro 3).

Quadro 3 - Estrutura de compostos esteróis utilizados em estudos como biomarcadores.



Fonte: SciFinder

Para auxiliar de forma mais eficaz na origem dos biomarcadores, abordados nesse estudo, são utilizadas ferramentas denominadas razões diagnósticas, muito utilizadas em estudos geoquímicos por exibirem um melhor potencial para distinguir as principais fontes da matéria orgânica natural (autóctone ou alóctone) e antrópica (Bataglion et al., 2015; Chen et al., 2016; Yunker et al., 2002;).

No que compreende os HAs as razões diagnósticas mais utilizadas para esses compostos são: Índice Preferencial de Carbono (IPC), obtido a partir da soma das concentrações dos homólogos de carbono ímpares dividido pela soma das concentrações dos homólogos pares em um determinado intervalo de cadeias de n-alcenos, o comprimento médio da cadeia, ou ACL (do inglês: *alkylated chain length*), referindo-se ao número médio de átomos de carbono por molécula baseado na abundância do número de cadeias ímpares de n-alcenos de plantas superiores (Poynter and Eglinton, 1990). Outros exemplos de razões utilizadas para HAs são razão pristano/fitano, pristano/n-C17 e fitano/n-C18, onde a primeira como indicador de origem biogênica ou petrogênica dos HAs, e os 2 últimos indicam o quão degradados a MO está no ambiente, uma vez que os n-alcenos de cadeias normais são degradados no ambiente por microrganismos mais rapidamente do que os de cadeias ramificadas (Bícego et al., 2008; Chen et al., 2016).

Em relação ao HPAs, as razões diagnósticas mais empregadas para identificar suas principais fontes em sedimento são: compostos de baixo peso molecular-BPM/compostos de alto peso molecular-APM (BPM/APM), infere se a origem é do petróleo ou pirolítica, antraceno/antraceno + fenantreno (Ant/Ant+Fen), benzo[a]antraceno/benzo[a]antraceno + criseno (BA/BA+Cri), ambas indicam se os compostos têm origem petrogênica ou pirolítica, enquanto as razões de indeno [1,2,3-cd]pireno/indeno [1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno (IP/IP+BP) e fluoranteno/fluoranteno + pireno (Flu/Flu+Pir) revelam se a origem pirolítica é de combustão da queima biomassa vegetal ou carvão, ou da combustão de petróleo e derivados (Yunker et al., 2002).

Já as razões diagnósticas mais utilizadas para ajudar a inferir a origem dos esteróis são: coprostanol/(colestanol + colesterol) (COP/(CHOA + CHOE)), indicando fontes de poluição oriunda de esgoto, a coprostanol/epicosprostanol COP/ECOP)), mostrando se há contaminação por excretas humana, colesterol/(colesterol + colestanol) (CHOE/(CHOE + CHOA)), em que sinaliza se há ação bacteriana no sedimento, ou seja, o quão recente a MO é, entre outras razões (Liu et al., 2016; Muniz et al., 2012; Speranza et al., 2018).

Trabalhos com lipídios são amplamente utilizados em estudos ambientais com temática em MO no sedimento de estuários, onde busca-se entender a composição da MO, sua origem, bem como entender a sua distribuição.

Além dos lipídios, os isótopos estáveis são considerados uma ferramenta eficaz para o estudo da MOS. Isótopos são espécies atômicas de um mesmo elemento químico

que possuem massas diferentes, que é definida de acordo com o número de nêutrons em seu núcleo (Bianchi & Canuel, 2011; Martinelli et al., 2009). isótopos estáveis são aqueles que não alteram a massa ao longo de sua existência por não sofrerem decaimento radioativo e que, como o próprio nome sugere são consistentes na natureza. Em estudos ambientais são utilizados devido à sua variação na abundância relativa de isótopos leves em processos químicos, físicos e biológicos, em vez de processos nucleares (Bianchi & Canuel, 2011; Gireeshkumar et al., 2013; Wang et al., 2015).

Os isótopos estáveis mais comuns utilizados em estudos com foco em ambientes costeiros são os ^{18}O , ^2H , ^{13}C , ^{15}N e ^{34}S (Bianch & Canuel, 2011). Porém, há a preferência pelo isótopo ^{13}C , pois este distingue MO autóctone de alóctone, entre outras informações. Ele pode, por exemplo, distinguir entre fontes de plantas C_3 e C_4 no ambiente (Diefendorf & Freimuth, 2017; Wang et al. 2015). A variação de valores da $\delta^{13}\text{C}$ está ligada diretamente a composição da MO. As subfrações da MO exibem variação na sua assinatura isotópica, uma vez que cada composto tem sua característica isotópica. As proteínas e carboidratos tendem a ter valores mais altos (mais positivos) de $\delta^{13}\text{C}$, enquanto lipídios e lignina geralmente têm valores menores (mais negativos) de $\delta^{13}\text{C}$ (Bianch & Canuel, 2011).

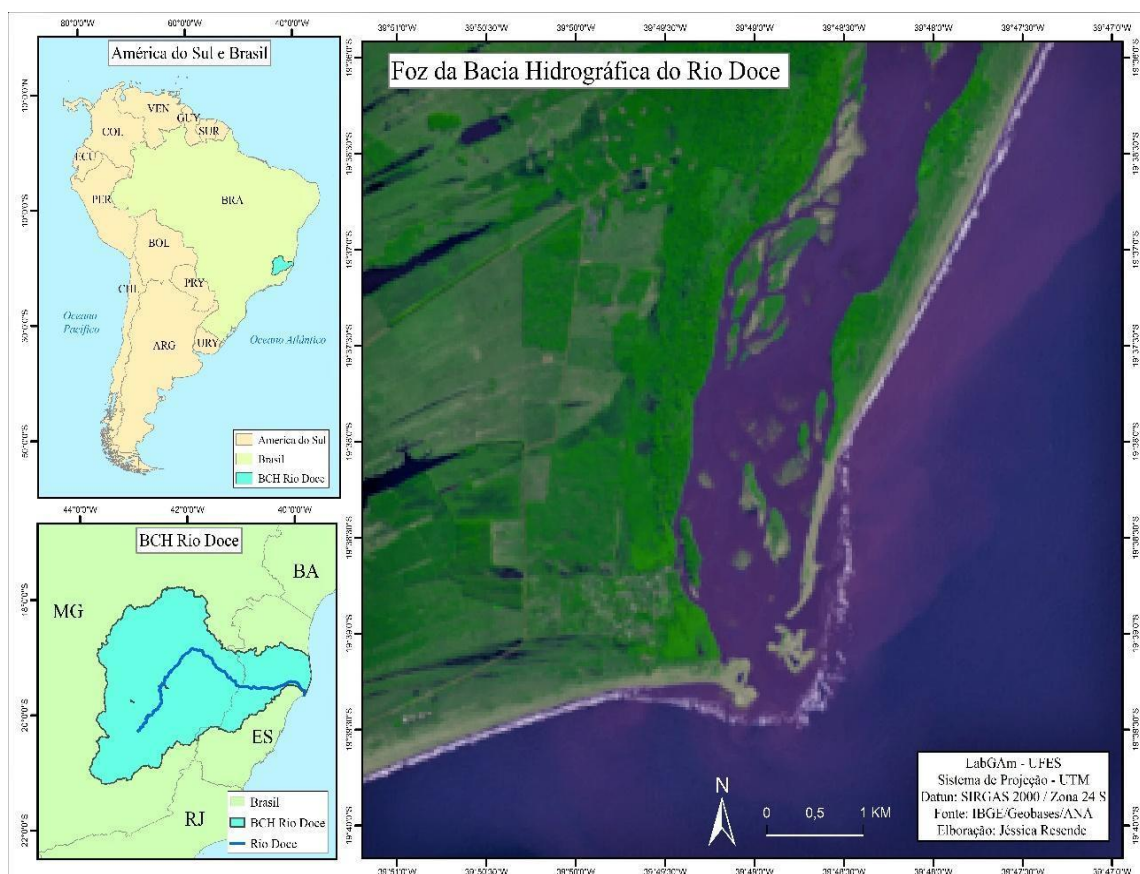
Biomarcadores moleculares, assim como seus respectivos isótopos estáveis de carbono, têm sido amplamente utilizados em conjunto para determinar as fontes de MO nos sedimentos de ambientes costeiros. Estudos prévios fortalecem a importância da associação desses parâmetros para dar maior confiabilidade e precisão quanto à origem desta MO, ratificando-os sua excelência como biomarcadores (Fang et al., 2014; Haggi et al., 2016; Reiffarth et al., 2016; Tao et al., 2016; Tanner et al., 2010).

O uso da $\delta^{13}\text{C}$ em compostos específicos é uma ferramenta importante para entender não apenas a origem da MO, como também os processos geoquímicos responsáveis por sua modificação, preenchendo lacunas deixadas por outros métodos. A assinatura isotópica de carbono é uma ferramenta muito utilizada para distinguir, com mais precisão, as fontes de um mesmo composto (Sikes et al., 2009). A utilização da $\delta^{13}\text{C}$ em compostos individuais de *n*-alcanos (compostos do grupo de HAs), por exemplo, pode indicar que muitos compostos de cadeias longas ímpares, em sua maioria associados à vegetais superiores, podem ser de origem antrópica ou petrogênica (Haggi et al., 2016).

1.1 Área de estudo

Bacia Hidrográfica do Rio Doce, tem sua nascente na Serra da Mantiqueira, Minas Gerais, está localizada entre os estados de Minas Gerais e Espírito Santo nas latitudes 17°45' e 21°15' sul e as longitudes 39°55' e 43°45' oeste, na Região Sudeste do Brasil (Figura 1) (Coelho, 2006). Possui uma extensão total de 853 km e uma área de drenagem com cerca de 83.465 km² e é considerado o rio mais volumoso a desaguar na costa sudeste brasileira, considerando que a vazão média do rio varia em média de 1200 m³/s (entre dezembro e março) a 400 m³/s (maio a outubro) (Coelho, 2006; ANA, 2014). Ele é uma importante fonte de sedimento para a costa leste da América do Sul em razão de transportar sedimentos em suspensão (148 tons/km² ano) (Oliveira et al. 2017).

Figura 1: Bacia do Rio doce com enfoque na região da Foz, onde o estudo foi realizado.



A bacia do Rio Doce é utilizada e impactada por diversas atividades, tais como mineração, irrigação, silvicultura, agricultura, pecuária e abstração de água para atividades industriais e consumo humano, além de abrigar o maior complexo de exploração de minério de ferro na América Latina (Coelho, 2009; Oliveira et al., 2017).

O uso antrópico da bacia do Rio Doce é de 59% para pasto, 5% para agricultura e 4% para silvicultura, enquanto apenas 27% da bacia é coberta pela vegetação nativa (IBIO, 2017; Oliveira et al., 2017). No que condiz à porção da bacia próxima ao litoral do ES, destaca-se uma economia mais diversificada com a indústria, pecuária, a expansão da silvicultura e fruticultura, destacando o mamão, maracujá, abacaxi, coco, cacau e cana-de-açúcar, e junto a linha de costa o crescimento das atividades petrolíferas (Coelho, 2009). Como resultado dessas atividades ao longo de sua bacia hidrográfica ocorrem inúmeros impactos ambientais acarretando desmatamento, emissão de efluentes (domésticos e industriais), inundação, assoreamento, erosão e poluição dos canais e do solo dos rios Oliveira et. al., 2017).

A região da Foz do Rio Doce está situada no distrito de Regência, pertencente a Linhares – ES, entre as latitudes 19°38' a 19°45' S e longitude 39°45' a 39°55' W, estando localizada em uma Ecoregião Marinha na região leste do Brasil (Gomes et al., 2017). A área de estudo tem duas estações bem definidas, com inverno seco (abril a setembro) e verão chuvoso (outubro a março), uma média mensal de precipitação de 145 mm e temperatura média de 24 a 26°C (Gomes et al., 2017). O Rio Doce é caracterizado por um sistema deltáico dominado por ondas, onde as mudanças no nível do mar criaram um delta submerso sobre a plataforma continental (Cagnin et al., 2017; Rossetti et al., 2015).

O distrito de Regência tem uma população de aproximadamente 1.204 habitantes (Brasil, 2010). O meio de sobrevivência dos habitantes se dá pela pesca, sabendo que essa região se caracteriza como a mais importante para a atividade pesqueira litorânea do município de Linhares, tanto pelo quantitativo de barcos pesqueiros quanto pelo volume de pescado desembarcado (Gonçalves, 2014), ambos impactados de maneira negativa após a chegada da lama da barragem de Mariana (MG).

1.2 Importância do estudo e proposta da Tese

No dia 5 de novembro de 2015, a barragem de Fundão localizada no Município de Mariana, na Região Central de Minas Gerais, se rompeu provocando a liberação de cerca de 50 milhões de m³ de rejeito de minério, sendo este considerado o maior desastre ambiental do Brasil (IBAMA, 2015; Minas Gerais, 2016; Queiroz et al., 2018). Os rejeitos liberados pela ruptura da barragem chegaram na foz do Rio Doce no dia 21 de novembro de 2015, atingindo Áreas de Preservação Permanente (APP), provocando alteração na

qualidade dos cursos d'água e a mortalidade de organismos aquáticos (em particular peixes e invertebrados), principalmente pela quantidade de sedimentos que ficaram suspensos na coluna d'água (Minas Gerais, 2016; Bastos et al., 2017).

A região flúvio-estuarina do Rio Doce, situada em Linhares no estado do Espírito Santo, sofreu um impacto significativo devido à chegada da lama oriunda do rompimento desta barragem, causando alterações ambientais (Gomes et al, 2017) com possíveis modificações na Matéria Orgânica (MO). Apesar da preocupação maior ser a contaminação com os metais, os poluentes orgânicos também merecem atenção, pois estes elementos se associam com a MO se tornando biodisponíveis (Bianch & Canuel, 2011).

A chegada da lama de minério oriunda da barragem de Fundão provocou alterações ecológicas (Bastos et al., 2017). Entre elas, variações tanto na composição química (orgânica, metais e nutrientes) quanto na densidade e composição plânctonica, que apresentaram valores mais elevados do que os reportados anteriormente para as mesmas áreas, principalmente logo após o acidente (Bastos et al., 2017). Apesar de ter aumentado a densidade dos plânctons, houve diminuição na diversidade de espécies indicando uma mudança na estrutura da comunidade (Bastos et al., 2017).

Em relação à MO, compostos orgânicos derivados de óleos emulsificadores, por exemplo o óleo diesel, são utilizados com frequência no processo de flotação em barragens de minério (Santos, 2010), contribuindo como uma importante fonte alóctone em ambientes impactados. Além disso, é importante considerar que a força do volume de rejeito lançado no rompimento da barragem provavelmente revolveu e colocou em suspensão os sedimentos de fundo dos cursos d'água afetados, tornando os compostos orgânicos presentes na MO sedimentar biodisponíveis. Assim, a MO sedimentar pode ser utilizada como uma boa indicadora da qualidade ambiental.

Os resultados deste estudo apresentam grande importância determinando a evolução dos lipídios no sedimento do estuário, através da análise de testemunhos nessa matriz. Outro fator relevante envolve acompanhar o impacto que a lama oriunda da Barragem de Fundão está causando no estuário, bem como a atuação dessa classe de contaminantes orgânicos no sedimento, para um maior entendimento das medidas mitigadoras cabíveis. Apresenta ainda um caráter inovador, pois envolve o levantamento de dados de lipídios no sedimento para esse estuário e o acompanhamento sazonal deles.

A hipótese apresentada é que a chegada da lama oriunda da Barragem de Fundão na foz do Rio Doce provocou alterações na composição da Matéria Orgânica Sedimentar (MOS) na foz do rio principalmente em três processos: (i) houve um aporte dos compostos utilizados processos de floculação; (ii) os rejeitos carregaram a matéria orgânica antrópica e natural já adicionada no Rio Doce anteriormente ao desastre até ao estuário; e (iii) os nutrientes e micronutrientes levados pelos rejeitos provocaram um *bloom* fitoplânctônico alterando a deposição de compostos autóctones. Para comprovar esses processos, compostos orgânicos (HAs, HPAs, esteróis e ácidos graxos) foram identificados e quantificados em amostras de sedimentos superficiais e de testemunhos coletados na região estuarina do rio Doce. Além disso, análises elementares e isotópicas também foram realizadas nas mesmas amostras.

1.3 Objetivo Geral

Determinar as alterações da MOS o estuário do rio Doce após a chegada dos rejeitos de minério de ferro do desastre de Mariana-MG, bem como os principais processos responsáveis.

1.3.1 Objetivos Específicos

- Determinar a composição elementar da MOS no sedimento superficial e de testemunho da Foz do Rio doce;
- Identificar e quantificar os HAs no sedimento superficial e de testemunho da Foz do Rio doce;
- Identificar e quantificar os HPAs no sedimento superficial e de testemunho da Foz do Rio doce;
- Identificar e quantificar os esteróis no sedimento superficial e de testemunho da Foz do Rio doce;
- Determinar a composição da MO através da $\delta^{13}C$ de compostos específicos de HAs e ácidos graxos em testemunhos, sedimento superficial da foz do Rio Doce;
- Avaliar a evolução da contaminação por lipídios na Foz do Rio Doce estuário através do sedimento de testemunho.

REFERÊNCIAS

ANA - Agência Nacional das Águas. 2014. Disponível em: www.ana.gov.br

ANKIT, Y., MISHRA, O. K., KUMAR, P., JHA, D. K., KUMAR, V. V., AMBILIE, V., ANOOP, A. Molecular distribution and carbon isotope of n-alkanes from Ashtamudi Estuary, South India: Assessment of organic matter sources and paleoclimatic implications. *Marine Chemistry* 196: 62–70, 2017.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2017.08.002>

BATAGLION, G. A.; KLITZKE, C. F.; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C.; FRENA, M.; MADUREIRA, L. A.; WEBER, R. R.; BÍCEGO, M. C.; EBERLIN, M. N. Fatty acid biomarkers in sediment samples via ultra-high resolution and accuracy time-of-flight mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, n°. 92, p. 24–31. 2016. Barbosa et al., 2016;

BIANCHI, T. S.; CANUEL, E. A. **Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems**. Princeton University Press, 2011.

BIELIŃSKA, J., FUTA, B., UKALSKA-JARUGA, A., WEBER, J., CHMIELEWSKI, S., WESOŁOWSKA, S., MOCEK-PŁÓCINIĄK, A., PATKOWSKI, K., MIELNIK, L. Mutual relations between PAHs derived from atmospheric deposition, enzymatic activity, and humic substances in soils of differently urbanized areas. *J Soils Sediments* 18:2682–2691, 2018.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Censo Demográfico, 2010**. Disponível em:
<<https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/default.shtm>>. Acesso em: 5 de maio de 2019.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Estrutura Territorial, 2018**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/geociencias/organizacao-do-territorio/estrutura-territorial/24072-municipios-defrontantes-com-o-mar.html?=&t=downloads>>. Acesso em: 15 de maio de 2019.

BRITTINGHAM, A.; HREN, M. T.; HARTMAN, G. Microbial alteration of the hydrogen and carbon isotopic composition of n-alkanes in sediments. *Organic Geochemistry*, n° 107, pp. 1-8, 2017. Cagnin et al., 2017

CANUEL, E.A., CAMMER, S.S., MCINTOSH, H.A., PONDELL, C.R. Climate change impacts on the organic carbon cycle an the land–sea interface. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 40, 685–711. 2012.

CARREIRA, R.; CORDEIRO, L.; OLIVEIRA, D.; BAËTA, A.; WAGENER, A. Source and distribution of organic matter in sediments in the SE Brazilian continental shelf influenced by river discharges: An approach using stable isotopes and molecular markers. *Journal of Marine Systems*, 141, p. 80–89, 2015.

CARREIRA, R.; CORDEIRO, L.; BERNARDES, M.; HATJE, V. Distribution and characterization of organic matter using lipid biomarkers: A case study in a pristine tropical bay in NE Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, n°168, pp. 1-9, 2016.

CASTRO, P. E.; HUBER, M. E. **Biologia Marinha**. 8th ed. Amgh Editora Ltda, 2012.

COELHO, A.L.N. 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**, Uberlândia v 6 (19), 56–79, 2006.

COELHO, A. L. N. Bacia Hidrográfica do Rio Doce (MG/ES): uma análise socioambiental integrada. **Geografares**, 7, 131-146, 2009.

CORDEIRO, L. G. S. M.; CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R. Geochemistry of fecal sterols in a contaminated estuary in southeastern Brazil. **Organic Geochemistry**, nº. 39 p. 1097–1103. 2008.

DERRIEN, M.; YANG, L.; HUR, J. Lipid biomarkers and spectroscopic indices for identifying organic matter sources in aquatic environments: A review. **Water Research**, 112, p. 58-71. 2017.

DIEFENDORF, A. F.; FREIMUTH, E. J. Extracting the most from terrestrial plant-derived n-alkyl lipids and their carbon isotopes from the sedimentary record: A review. **Organic Geochemistry**, nº 103, pp. 1-21, 2017.

EGANHOUSE, R. P. **Molecular Markers and Environmental Organic Geochemistry: An Overview**. In *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*; Eganhouse, R.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1997.

FRENA, M.; SANTOS, A. P. S.; SANTOS, E.; SILVA, R. P.; SOUZA, M. R. R.; MADUREIRA, L. A. S.; ALEXANDRE, M. R. Distribution and sources of sterol biomarkers in sediments collected from a tropical estuary in Northeast Brazil. **Environ Sci Pollut Res**, nº. 23, p. 23291–23299. 2016.

GIREESHKUMAR, T. R.; DEEPULAL, P. M.; CHANDRAMOHANAKUMAR, N. Distribution and sources of sedimentary organic matter in a tropical estuary, south west coast of India (Cochin estuary): A baseline study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 66, n. 1-2, p. 239–245, 2013.

GOMES, L. E. O.; CORREA, L. B.; SÁ, F.; RODRIGUES NETO, R.; BERNARDINO, A. F. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 120, p. 28-36, 2017.

GONÇALVES, F. P. Distribuição da população no litoral de Linhares-ES. *Revista Geografares*, nº16, p.94-119, Janeiro-Junho, 2014.

HÄGGI, C.; SAWAKUCHI, A.; CHIESSI, C. M.; MULITZA, S.; MOLLENHAUER, G.; SAWAKUCHI, H. O.; BAKER, P. A.; ZABEL, M.; SCHEFUß, E. Origin, transport and deposition of leaf-wax biomarkers in the Amazon Basin and the adjacent Atlantic. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 192, pp. 149-165, 2016.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Ministério do Planejamento. **Lauda Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais. Novembro de 2015.**

IBIO - **Instituto BioAtlântica**. Retrieved May. Acessado de: <https://www.igeo.org.br/map#>. 2017.

Jaruga, A. U., Debaene, G., Bożena Smreczak, B. Dissipation and sorption processes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to organic matter in soils amended by exogenous rich-carbon material. **Journal of Soils and Sediments** 20, 836–849, 2020.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. **Introduction to Organic Geochemistry**. 2nd ed. Malden, MA, EUA: Logman Scientific & Technical, 2005.

LEMOS, R. T. DE O. **Origem e Distribuição de Hidrocarbonetos na Região do Porto de SUAPE - PE**. Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

Li, Q., Jiayu Zhao, J., Xie, M., Dong, H., Darin, A., Darin, F., Rakshun, Y., Su, Y., Wang, S., Sun, Q., Chu, G. Distribution and carbon isotopic composition of long-chain leaf wax n-alkanes from Holocene lake sediments in the Altai Mountains. **Quaternary International**. 625, 29–37, 2022.

Liu, J., Yao, X., Lu, J., Qiao, X., Liu., Z., Li, S. Distribution and factors affecting adsorption of sterols in the surface sediments of Bosten Lake and Manas Lake, Xinjiang. **Environmental Science and Pollution Research International**. 23.6, 5892–5901, 2016.

LIU, C., LI, Z., CHANG, X., NIE, X., LIU, L., XIAO, H., WANG, D., PENG, H., ZENG, G. Apportioning source of erosion-induced organic matter in the hilly-gully region of loess plateau in China: Insight from lipid biomarker and isotopic signature analysis. **Science of the Total Environment**. 621, 1310-1319, 2018.

MACIEL, D.C., SOUZA, J.R.B., TANIGUCHI, S., BÍCEGO, M.C., ZANARDI-LAMARDO, E. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. V. 101, p. 429–433. 2015.

MAKSYMOWSKA, D.; RICHARD, P. *et al.* Chemical and Isotopic Composition of the Organic Matter Sources In The Gulf Of Gdansk (Southern Baltic Sea). **Estuarine, Coastal And Shelf Science**, V.51, N.5, P.585-598, 2000.

MANJU, M. N., RESMI, P., KUMAR, C. S. R., GIREESHKUMAR, T. R., CHANDRAMOHANAKUMAR, N., MANJU, M. J. Biochemical and stable carbon isotope records of mangrove derived organic matter in the sediment cores. **Environmental Earth Science**, 75: 565, 2016.

MARTINELLI, L. A.; OMETTO, J. P. H. B.; FERRAZ, E. S.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; MOREIRA, M. Z. **Desvendando Questões Ambientais Com Isótopos Estáveis**. 144 p., São Paulo: Oficina De Textos. 2009.

MARTINS, C. C., BÍCEGO, M. C., TANIGUCHI, S., MONTONE, R.C. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science**, 16, pp 117 - 122, 2004.

MINAS GERAIS. Secretaria De Estado De Desenvolvimento Regional, Política Urbana E Gestão Metropolitana. Decreto nº 46.892/2015. **Relatório**: Avaliação dos efeitos e

desdobramentos do rompimento da Barragem de Fundão em Mariana-MG. Belo Horizonte, fevereiro de 2016.

NASCIMENTO, R. A., ALMEIDA, M., ESCOBAR, N. C. F., FERREIRA, S. L. C., MORTATTIE, J., QUEIROZ, A. F. S. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 119, 223–230, 2017.

OLIVEIRA, K.S.S., QUARESMA, V.S. Temporal variability in the suspended sediment load and streamflow of the Doce River. **Journal of South American Earth Sciences**, 78, 101–115, 2017.

PENG, X.; ZHANG, G.; MAI, B.; HU, J.; LI, K.; WANG, Z. Tracing anthropogenic contamination in the Pearl River estuarine and marine environment of South China Sea using sterols and other organic molecular markers. **Marine Pollution Bulletin**, n°. 50, p. 856–865. 2005.

PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M. **The Biomarker Guide**. 2nd ed.: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005.

QUEIROZ, Hermano M.; NÓBREGA, Gabriel N.; FERREIRA, Tiago O.; ALMEIDA, Leandro S.; ROMERO, Thais B.; SANTAELLA, Sandra T.; BERNARDINO, Angelo F.; OTERO, XOSÉ L. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? **Science of the Total Environment**, v. 637-638, p. 498-506, 2018.

RAJAN, R.K., ROUTH, J., KLUMP, J. V., RAMANATHAN, A.L. Sediment biomarker profiles trace organic matter input in the Pichavaram mangrove complex, southeastern India. **Marine Chemistry** 171, 44–57, 2015.

RESENDE, J. S. S. Caracterização de fontes e distribuição de matéria orgânica no sedimento do estuário do Capibaribe (Pernambuco, Brasil) através de marcadores elementares, isotópicos e moleculares. **(Dissertação)** Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

REIFFARTH, D. G.; PETTICREW, E. L.; OWENS, P. N.; LOBB, D. A. Sources of variability in fatty acid (FA) biomarkers in the application of compound-specific stable isotopes (CSSIs) to soil and sediment fingerprinting and tracing: A review. **Science of the Total Environment**, 565, p. 8–27, 2016.

ROSSETTI, D.F.; POLIZEL, S.P.; COHEN, M.C.L.; PESSENDA, L.C.R. Late Pleistocene-Holocene evolution of the Doce River delta, southeastern Brazil: implications for the understanding of wave-influenced deltas. **Mar. Geol.** 367, p. 171–190. 2015.

SANTOS, E. Alternativas para o tratamento de ultrafinos de minério de ferro da mina do Pico/MG por flotação em coluna. **(Dissertação)** Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2010.

SIKES, E.L.; UHLE, M.E.; NODDER, S.D.; HOWARD, M.E. Sources of organic matter in a coastal marine environment: evidence from n-alkanes and their $\delta^{13}\text{C}$ distributions in the Hauraki Gulf, New Zealand. **Mar. Chem.** 113 (3-4), p. 149-163. 2009.

TANNER BR, UHLE ME, MORA CI, KELLEY JT, SCHUNEMAN PJ, LANE CS, et al. Comparison of bulk and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses and determination of carbon sources to salt marsh sediments using n-alkane distributions (Maine, USA). **Estuar Coast Shelf Sci**, 86, p. 283–91. 2010.

TAO, S.; EGLINTON, T. I.; MONTLUÇON, D. B.; McINTYRE, C.; ZHAO, M. Diverse origins and pre-depositional histories of organic matter in contemporary Chinese marginal sea sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 191, p. 70–88, 2016.

WANG, Y., YANG, H., ZHANG, J., XU, M., WU, C. Biomarker and stable carbon isotopic signatures for 100–200-year sediment record in the Chaihe catchment in southwest China. **Science of the Total Environment**, 502, 266–275, 2015.

WANG, R.; WANG, J.; LI, F.; YANG, S.; TAN, L. Vertical distribution and indications of lipids biomarkers in the sediment core from East China Sea. **Continental Shelf Research**, 122, p. 43–50, 2016.

WANG, Y., SONG, J., DUAN, L., YUAN, H., LI, X., LI, N. ZHANG, Q., LIU, J., REN, C. Combining sterols with stable carbon isotope as indicators for assessing the organic matter sources and primary productivity evolution in the coastal areas of the East China Sea. **Continental Shelf Research**, 223, 104446, 2021.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; et al. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 4, p. 489–515, 2002.

CAPÍTULO 2 – ORGANIC MATTER CHANGES AT THE *DOCE* RIVER MOUTH CAUSED BY THE *FUNDÃO* DAM MINE TAILING COLLAPSE.

Resende, J. S. S., Pereira, R., Bernardino, A. F., Longhini, C. M., Lehrback, B. D. C., Silva, C. A., Costa, E. S., Elvert, M., Neto, R. R. Organic matter changes at the Doce river mouth caused by the Fundão Dam mine tailing collapse. **Water, Air, & Soil Pollution**, 234:48. 2023. DOI : 10.1007/s11270-023-06487-2

Abstract

The collapse of the Fundão dam (Southeast, Brazil) on November 5, 2015, released about 60 million m³ of iron ore tailings into the *Doce* river basin (DRB), causing environmental impacts and social impacts. Two sediment cores were collected in August 2017 in the *Doce* River Mouth (DRM) to evaluate the environmental disaster using organic geochemical markers, including concentrations of *n*-alkanes and their respective $\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alk}}$ values, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and sterols as well as bulk parameters (TOC, NT and grain size distribution). *n*-alkane concentrations (*n*-C₂₇ to *n*-C₃₃) ranged from 119.9 to 922.6 $\mu\text{g g}^{-1}\text{TOC}$, PAHs ranged from 149.8 to 1103.5 ng g^{-1} , and sterols ranged from 79.5 to 505.9 $\mu\text{g g}^{-1}\text{TOC}$ for all samples. The vertical distribution and $\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alk}}$ of *n*-alkanes indicated an increase in terrestrial organic matter (OM) contribution with depth from higher plants, grasses, and herbaceous plants. There is no evidence that autochthonous production of OM occurred with the arrival of the tailings. PAHs showed moderate pyrolytic (fossil fuel and biomass combustion) contamination with a predominance of high molecular weight (HMW) compounds such as benzo[*a*]pyrene (BaP) and indeno[1,2,3-*c,d*]pyrene (IP). Fecal sterol concentrations indicated that the surface sediment layers of the cores had a lower sewage signal than

before the Fundão dam disaster, i.e., a dilution of sewage probably occurred by the tailings. Our study shows that the tailings arrival at the DRM changed the composition of OM sedimentation by carrying different organic compounds along the tailing route into the river channel.

Keywords: *Doce* River Mouth, Fundão dam tailings, core sediment, organic matter, organic biomarkers.

1. Introduction

The mining industry is essential to modern society because it provides feedstocks widely used in computers, construction materials, airplanes, ships, and jewelry (Kossoff et al., 2014; Lyu et al., 2019). The companies in this sector have employed, on a global scale, around 40 million people (Azapagic, 2004; Lyu et al., 2019). Nevertheless, this activity has brought massive environmental changes and, consequently, had a deleterious impact on ecosystems and human communities. Mining activities generate a significant amount of waste, which is deposited in dams; it contains pollutants that can affect the biogeochemistry of watersheds and contaminate soil and water systems (Baeten, 2018; Meira et al., 2016).

Brazil has a solid tradition in the mining sector, mainly in Minas Gerais State. This area's significant ore extraction process has resulted in a large quantity of waste stored in hundreds of dams, several in critical condition and at total capacity (Meira et al., 2016). The collapse of the Fundão dam on November 5, 2015, released 40 to 60 million m³ of iron ore tailings into the *Doce* River basin (DRB; SE Brazil) in one of the most significant environmental disasters in Brazil and the greatest involving ore tailings worldwide (Almeida et al., 2018; Gabriel et al., 2020; Queiroz et al., 2021). The iron-

rich mine tailings were carried along the river basin until they reached the *Doce* River mouth (DRM) and the coastal Southeast Atlantic Ocean on November 21, 2015 (Almeida et al., 2018; Gomes et al., 2017).

Besides the sediment alterations, the rupture of the dam negatively affected the quality of the water along in entire route taken by the tailings until its arrival at the DRM, leaving metals available in the water column, such as Fe bioavailability, with possible proliferation of toxic microalgae (Longhini et al., 2019; Segura et al., 2016).

Furthermore, the waters of the *Doce* River basin are used for domestic, agricultural, industrial, and electricity purposes, along its entire length, also receive continuously domestic and industrial waste affecting its quality (Coelho, 2009; Dadalto et al., 2019; Licínio et al., 2015). Therefore, there are the continuous addition of undesirable chemicals in the river, it being not secure for use because of the presence of different toxic pollutants (Ali et al., 2009; Basheer et al., 2018). Studies have confirmed the contaminants of tailings have a negative influence even years after disaster (Bernardino et al., 2019; Fernandes et al., 2020; Gabriel et al., 2020b; Nascimento et al., 2022).

Many different techniques have been applied to evaluate water and sediment quality in different parts of the world, from artificial intelligence (Wong et al., 2021) and indexes based on several physico-chemical parameters (Wong et al., 2020) to more simple methods as pH, biochemical oxygen demand and dissolved oxygen monitoring (Duan et al., 2013; Folster et al., 2014).

Since the collapse of the Fundão Dam, several studies have focused on the impacts of metals on the environment (Bernardino et al., 2019; Fernandes et al., 2020; Gabriel et al., 2020a; Gabriel et al., 2020b; Gomes et al., 2017; Hatje et al., 2017; Longhini et al., 2020; Nascimento et al., 2022; Queiroz et al., 2018; Queiroz et al., 2021; Sá et al., 2021). Due to the tailings being mainly composed of Fe (57.2%), SiO₂ (14.1%), Al

(1.3%) and trace metals (Cr, Cd and Pb; Gomes et al., 2017; Pires et al., 2003). Queiroz et al. (2018) sampled sediment in DRM in 2015, 7 days after the tailing's arrival, and Queiroz et al. (2021) sampled sediment in DRM in 2017, on the same day and month, including the same location sampled for this study, and they characterized the tailings focusing on found metals. According to Queiroz et al. (2018) the iron was the most common metal in the tailing's soils, following metallic contents (decreasing order) Mg, Mn, Cr, Zn, Ni Cu and Co (Table SI1). In the study headed by Queiroz et al. (2021), the results for metal concentrations two years later were lower compared to 2015 samples, with Fe still having the highest concentration, followed by Mn, Zn, Cr, Pb, Ni and Cu (Table SI1).

Although metals are the main subject in studies about environmental impacts involving ore tailings, little is known about changes in organic matter (OM) and its implications. Indeed, organic compounds (e.g., hydrocarbons and amines) are added to the waste stored in dams to promote physicochemical processes such as flocculation in the ore tailings (Alzaga et al., 1999; Araujo et al., 2008). Consequently, the mobilized mud wave may have significantly altered the OM in the main channel of the *Doce* River (Almeida et al., 2018; Longhini et al., 2022).

The OM source in aquatic environments can be considered autochthonous when it is synthesized by local biota (algae, bacteria, animals, etc.) or allochthonous if derived from the surroundings (higher plants, sewage, fossil fuels, and its combustion residues, etc.) (Dashtbozorg et al., 2019; Maciel et al., 2015; Volkman et al., 1992). The Fundão's tailings arrival at the DRM is likely to have carried OM from the channel along the *Doce* River watershed. A substantial quantity of the tailings accumulated in the DRM sediments can help to determine ecosystem environmental quality before and after the disaster (Barbosa et al., 2016; Liu et al., 2018).

The first report released by the Federal University of Espírito Santo (Bastos et al., 2017), with surficial sediment samples collected shortly after the arrival of the tailings found an increase in phytoplanktonic density influenced by high concentrations of nitrate, and the input of metals such as iron in the *Doce* River Mouth, increasing phytoplankton concentrations. Also, Longhini et al. (2019) have reported the influence of available Fe on increase of the phytoplankton community few days the tailing arrival, although Bonecker et al. (2022) and Fernandes et al. (2020) have also found that phyto- and zooplankton diversity has decreased.

The study of molecular (bio)markers is a well-known tool applied in several studies to infer the origin of OM sources and biogeochemical turnover processes during OM diagenesis (Dashtbozorg et al., 2019; Gadelha et al., 2019; Liu et al., 2018). The compounds analyzed in this research, representing aliphatic hydrocarbons (AHs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and sterols, have been applied as organic markers to understand OM sources and environmental quality (Almeida et al., 2018; Hadibarata et al., 2019; Maciel et al., 2016; Portet-Koltalo et al., 2020).

This work aimed to investigate OM alterations that may have occurred at the DRM after the tailing's deposition from the Fundão Dam. The hypotheses are that these changes could have happened in three ways: a) the arrival of the tailing favored autochthonous production of organic matter, as the tailing carried high levels of nutrients and metals, b) the tailing brought OM to the DRM, which was already sedimented in the basin, such as terrestrial OM and sewage, and c) the PAHs in the sediment originate from the Dam, as diesel is used for flocculation of the tailing. To test these hypotheses, we analyzed two sediment cores in the DRM for the concentration of AHs (n-alkanes) and their compound-specific stable carbon isotopes, i.e., $\delta^{13}\text{C}_{n\text{-alk}}$, the concentration of selected

PAHs and sterols, total organic carbon (TOC) and nitrogen content (NT), atomic C/N ratios, and grain size distribution.

2. Material and methods

2.1 Study sites and samples

The *Doce* River extends 853 km and has a drainage area of approximately 83,465 km². It is considered the most voluminous river to flow into the southeastern Brazilian coast. The river's average flow varies from 1200 m³ s⁻¹ (from December to March) to 400 m³ s⁻¹ (from May to October; Coelho, 2006; ANA, 2014).

The *DRB* is affected by several human activities, such as mining, irrigation, deforestation, agriculture, livestock, and water catchment for industrial activities and human consumption, in addition to containing Latin America's most significant iron complex (Coelho, 2009; Oliveira and Quaresma, 2017).

The sediment samples were collected in August 2017 in the *DRM* (19°39' S to 39°49' W, 19°37' S to 39°49' W), located in Espírito Santo State, Southeast Brazil, (Fig.1).

Two sediment cores from the top to 60 cm (core 1) and 55 cm (core 2) depth were sampled in the *DRM* (Fig. 1). The cores were collected in areas exposed during low tide. Core 1 was collected nearest to the *DRM*. During sample collection, higher hydrodynamics were observed at core location 2. Cores were sliced every 1 cm from 1 to 10 cm, every 2 cm from 10 to 30 cm, and every 5 cm from 30 to 60 cm (core 1) and to 55 cm (core 2), making 50 sediment samples (25 from each core). Slice depths were chosen to achieve insight into the potential effect of tailings deposition on the surface layers versus the middle and bottom layers. All samples were homogenized and immediately packed in a pre-calcined aluminum container and pre-washed with acetone.

Afterward, samples were freeze-dried and homogenized, and aliquots were separated for analysis (SI.2).

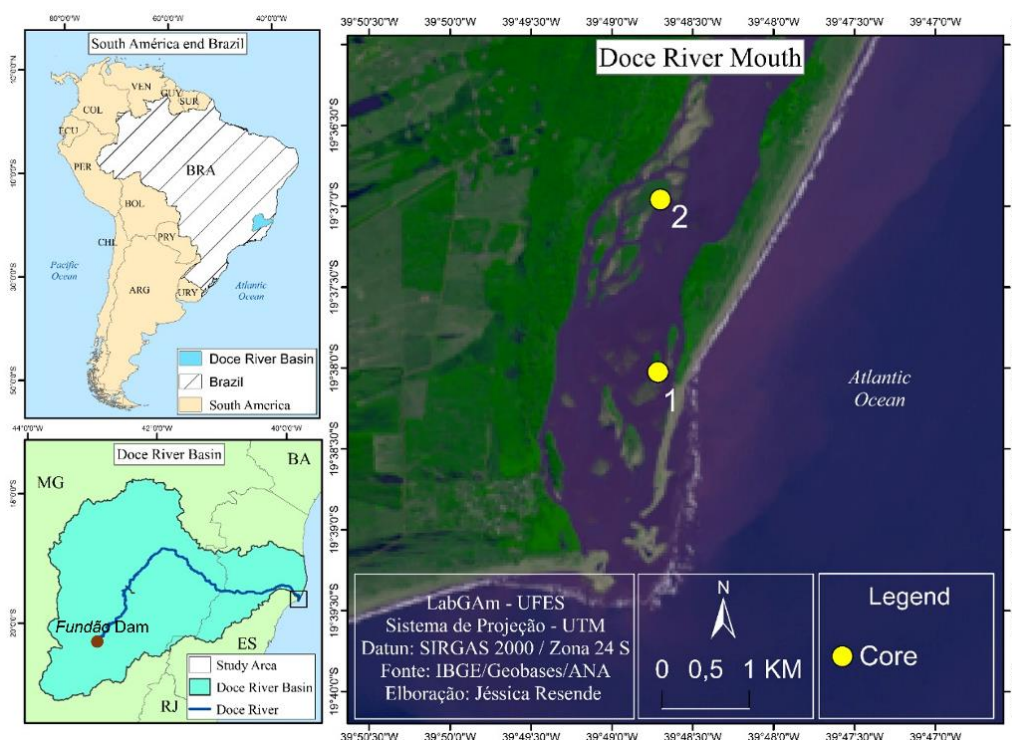


Fig. 1. Location of both sediment cores sampling sites in the *Doce River Mouth* (*Espírito Santo* state, southern Brazil).

2.2. Grain Size, Total Organic Carbon, and Total Nitrogen analyses

The analysis of the grain size distribution was carried out according to Suguio's (1973) methodology. Aliquots of sediment were weighed (~ 10 g). Subsequently, the samples were kept in beakers with a hydrogen peroxide solution (30%, v/v) for 48 hours to remove OM. Then, these samples went through wet sieving to separate the sandy fraction from the fine fraction. These fractions were placed in a drying oven (60° C) for 48 hours. New aliquots of sieved sediment (~0.5 g dry weight, dw) were weighed into centrifuge tubes. Subsequently, 10 mL of HCl (1.0 mol L⁻¹) was added to the sediment tubes and shaken periodically for 24 hours for TOC and NT analyses. These samples were centrifuged at 3,000 rpm for 5 minutes, and the supernatant removed. The samples

were washed with 10 mL of distilled water, followed by centrifugation and supernatant removal. After drying, 10 to 15 mg of the decarbonated sediment was weighed inside a tin capsule. The capsule was closed and inserted into the autosampler to be analyzed via an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer (EA-MS; CHNO EA3000, EUROVECTOR).

2.3. Lipid extraction

Sediment samples (about 1 g) were extracted ultrasonically with a solvent mixture containing 10 mL dichloromethane and methanol (9:1 v/v). The extraction was performed in a Unique® ultrasonic bath, model USC 4800, for 30 min. Fractioning and purification of the extracts were carried out in a glass column packed with 8 g of silica (deactivated at 2%) and 1 g of alumina, both activated at 120 °C. The fractions of AHs (F1), PAHs (F2), and sterols (F3) were eluted in 50 mL of n-hexane, 70 mL of dichloromethane: hexane (1:1 v / v), and 70 mL of ethyl acetate, respectively. The sterol fraction was evaporated to dryness and derivatized to form trimethylsilyl ethers using BSTFA (bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) with 1% TMCS (trimethylchlorosilane) for 60 min at 70 °C. The fractions were concentrated and posteriorly, the internal standards *n*-C₁₆d (5 µg), a mix of deuterated standards (naphthalene-d₈, acenaphthene-d₁₀, phenanthrene-d₁₀, chrysene-d₁₂ and perylene-d₁₂; 100 ng) and α-cholestane (5 µg) were added to fractions F1, F2 and F3, respectively. For each batch of ten extractions, procedure blanks and blank samples containing calcined anhydrous sodium sulfate (10g, heated to 450 °C) were analyzed to indicate the absence of contaminants in the analysis. Recovery values were between 70 and 120% with standard deviation being less than 20%.

2.4. Lipid quantification

Lipid biomarkers and PAHs in the F1, F2, and F3 fractions were quantified using a gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) system (Agilent Technologies; model: GC 7890A/ MS 5975C). The GC was equipped with a DB-5ms column (30 m length, 0.25 mm internal diameter., 0.25 μm film thickness) and He was used as the carrier gas at a 1.2 ml min^{-1} flow. The MS detector was operated in selected ion monitoring mode (SIM) for F1 and F3 and full scan mode for F2. Fractions in F1 and F3 were injected in splitless mode, and F2 was injected in a pulsed splitless mode. GC settings for F1 and F3 were: oven temperature set at 60 $^{\circ}\text{C}$ for 1 min, ramped to 6 $^{\circ}\text{C}$ at 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, then ramped to 300 $^{\circ}\text{C}$, and held for 30 min; for F2: oven temperature set at 40 $^{\circ}\text{C}$ for 2 min, then ramped to 100 $^{\circ}\text{C}$ at 25 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ramped to 230 $^{\circ}\text{C}$ at 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, then ramped to 270 $^{\circ}\text{C}$ for 5 min and ramped to 300 $^{\circ}\text{C}$ at 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and held for 10 min. Sixteen high-priority pollutants, targeting PAHs compounds according to the Environmental Protection Agency (EPA), were determined due to their ecotoxicological and deleterious effects. They included: naphthalene (Na), acenaphthylene (Ayl), acenaphthene (Aen), fluorene (F), phenanthrene (Pn), anthracene (An), fluoranthene (Fl), pyrene (Py), benz[*a*]anthracene (BaA), chrysene (Ch), benzo[*b*]fluoranthene (BbF), benzo[*k*]fluoranthene (BkF), benzo[*a*]pyrene (BaP), benzo[*g,h,i*]perylene (Bghi), indeno[1,2,3-*c,d*]pyrene (ID), and dibenz[*a,h*]anthracene (DhA). Sterols and triterpenoids analyzed were coprostanol, cholesterol, cholestanol, ergosterol, campesterol, stigmasterol, β -sitosterol, taraxerol and stigmastanol. All samples were analyzed for 30 AHs, including linear n-alkanes (n-C11 to n-C40) and two isoprenoids (pristane, Pri, and phytane, Phy). Analytical standards containing the target compounds were also used for identification and quantification. Correlation coefficient values were

greater than 0.99 (injected in triplicate). The method's quantitation limits were 0.05 $\mu\text{g g}^{-1}$, 0.0125 $\mu\text{g g}^{-1}$ and 0.625 ng g^{-1} to HA, sterols, and PAHs, respectively.

To characterize changes in long chain n-alkane lengths, we calculated the average chain length (ACL); it is the weighted average concentration of all the long-chain waxes (Cranwell (1973), Meyers (2003), limited to C₂₇ to C₃₃, defined as:

$$ACL = \left(\frac{27[C27] + 29[C29] + 31[C31] + 33[C33]}{[C27] + [C29] + [C31] + [C33]} \right)$$

The carbon preference index (CPI) was calculated using the abundances of odd and even chain lengths from C₂₃ to C₃₃, following the Marzi et al. (1993) equation:

$$CPI = \left(\frac{(C23 + C25 + C27 + C29 + C31 + C33) + (C25 + C27 + C29 + C31 + C33)}{2 (C24 + C26 + C28 + C30 + C32)} \right)$$

2.5. Compound specific $\delta^{13}\text{C}$ analysis of n-alkanes

The $\delta^{13}\text{C}$ of individual n-alkanes analyses were performed using a GC–isotope ratio-MS system (Trace GC Ultra coupled to a GC-IsoLink and connected to a Delta V Plus isotope ratio mass spectrometer via a ConFlow IV interface, all from Thermo Scientific GmbH) equipped with a Restek Rxi-5MS column (30 m length, 0.25 mm I.D., 0.25 μm film thickness). The oven temperature was set at 60 °C for 1 min, ramped to 150 °C at 10 °C min^{-1} , then ramped to 320 °C at 4 °C min^{-1} , and held for 15 min. The injector was set to 300 °C in splitless mode, with a flow rate of 1.2 mL helium as the carrier gas.

Stable isotopic compositions are expressed in the delta notation relative to VPDB (Vienna Pee Dee belemnite) standard using a calibrated laboratory CO₂ gas standard with a precision of $\leq 0.5\text{‰}$ (1 σ).

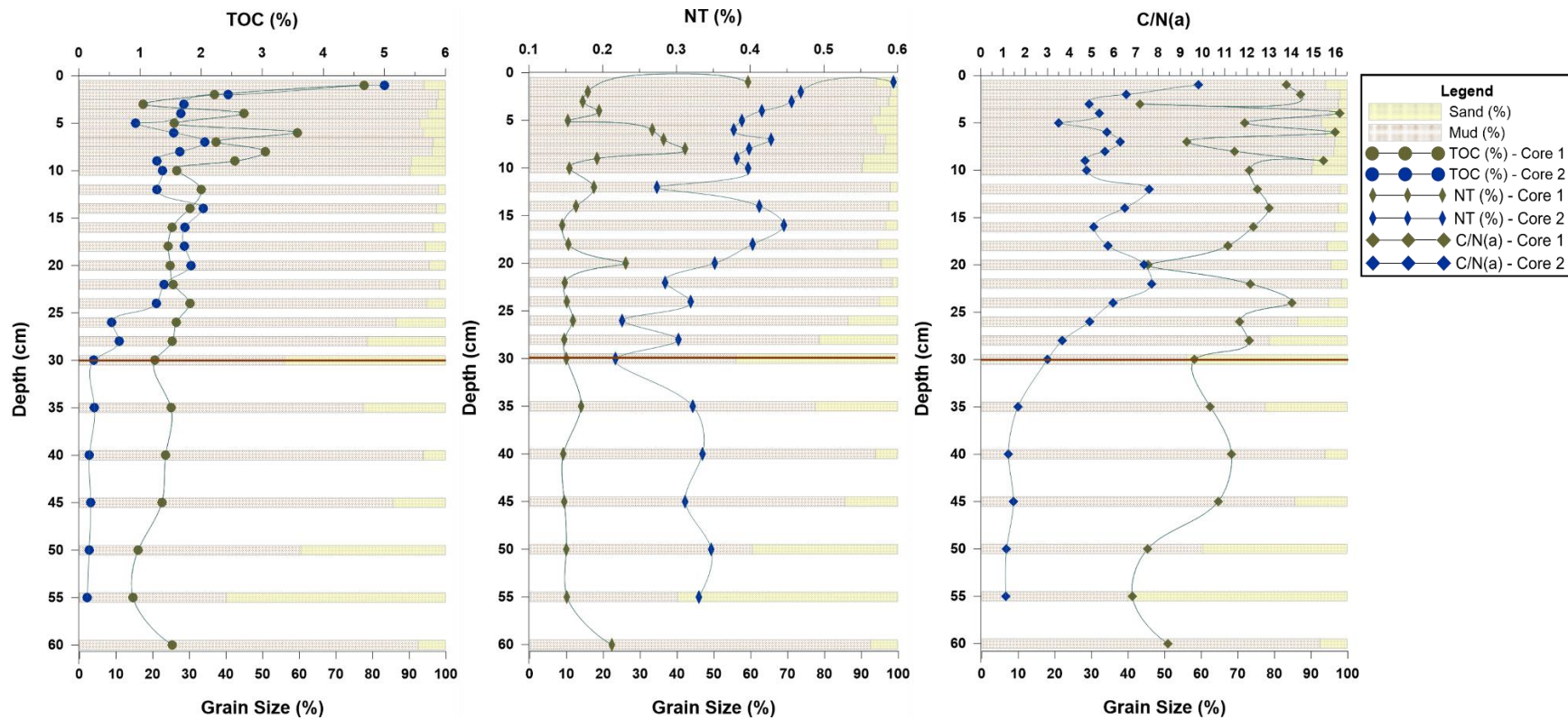
2.6. Statistical analyses

The normality of the variables was tested using the Shapiro-Wilk test, while the correlations among grain size, AHs, PAHs, sterols, TOC and NT contents in the sediment core samples were assessed with a non-parametric Spearman's correlation analysis ($\alpha = 0.05$; PAST (version 4.0)).

3. Results

3.1. Bulk sediment parameters

The finer fraction (<0.63 mm) was predominant in both cores. The percentage of the fine sediment (silt + clay) in cores 1 and 2 showed mean values for all depths of $88.1 \pm 14.6\%$ and $57.0 \pm 30.1\%$, respectively (Table 1). The sand fraction in core 1 was predominant only at 55 cm depth. The sand fraction was prevalent mainly at depths >35 cm in core 2 (Fig. 2).



1

2 Fig. 2. Vertical distribution of the percentage of Total Organic Carbon (%TOC), Total Nitrogen (%NT), and C/N(a) ratio along the sediment samples of core 1 and 2 from
 3 Doce River Mouth. The brown line represents the tailing's influence.

4

5 Table 1. The sediment depth of each aliquot sampling, bulk parameters; and concentrations of lipids biomarkers in sediments of cores sampled in
 6 Doce River Mouth.

Depth	Sand	Mud (silt + clay)	TOC	NT	C/N	Σ n-alkane	ACL ₍₂₇₋₃₃₎	$\delta^{13}\text{C}_{27}$	$\delta^{13}\text{C}_{29}$	$\delta^{13}\text{C}_{31}$	$\delta^{13}\text{C}_{33}$	Σ PAH	Σ sterol
(cm)	(%)	(%)	(%)	(%)		($\mu\text{g g}^{-1}\text{COT}$)		(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(ng g ⁻¹)	($\mu\text{g g}^{-1}\text{COT}$)
Core 1													
1	6.03	93.97	4.67	0.40	13.8	327.3	30.3	-32.7	-33.7	-34.4	-33.6	271.1	112.4
2	2.11	97.89	2.22	0.18	14.4	394.2	30.6	-31.9	-33.2	-33.5	-30.7	265.3	190.4
3	2.60	97.40	1.06	0.17	7.2	511.4	30.6	-30.4	-32.0	-31.6	-27.8	266.6	273.6
4	4.99	95.01	2.70	0.20	16.2	181.8	31.2	-31.3	-33.8	-34.1	-31.2	156.3	108.0
5	7.16	92.84	1.56	0.15	11.9	264.4	31.0	-30.2	-33.2	-32.7	-28.8	401.4	191.1
6	6.09	93.91	3.58	0.27	16.0	176.9	30.8	-29.6	-34.5	-34.2	-31.8	316.6	79.5
7	3.53	96.47	2.25	0.28	9.3	205.5	31.2	-31.0	-34.3	-33.8	-30.9	302.9	88.4
8	3.84	96.16	3.05	0.31	11.4	119.9	31.5	-31.0	-32.8	-32.8	-29.8	373.3	88.6
9	9.46	90.54	2.55	0.19	15.5	154.9	31.3	-30.8	-34.5	-34.2	-31.8	374.3	91.1
10	9.78	90.22	1.60	0.16	12.1	214.9	31.8	-29.9	-33.0	-30.9	-27.8	257.7	97.1
12	2.15	97.85	2.00	0.19	12.5	304.0	31.2	-30.7	-34.3	-32.1	-29.1	295.1	140.1
14	2.59	97.41	1.82	0.16	13.0	228.6	31.5	-32.1	-33.0	-31.4	-28.0	299.1	113.3
16	3.52	96.48	1.53	0.15	12.3	242.4	31.7	-31.4	-33.1	-30.6	-27.3	320.6	146.7
18	5.61	94.39	1.46	0.15	11.1	202.3	31.6	-30.6	-32.4	-30.0	-27.0	313.4	154.6
20	4.62	95.38	1.49	0.23	7.5	267.0	31.6	-30.8	-31.9	-29.1	-25.6	171.9	147.2
22	1.68	98.32	1.55	0.15	12.2	300.6	31.4	-30.3	-31.4	-29.3	-25.7	246.9	145.7
24	5.22	94.78	1.82	0.15	14.0	496.2	30.5	-33.0	-32.3	-31.1	-28.0	288.4	149.0

26	13.64	86.36	1.60	0.16	11.7	315.0	30.9	-33.4	-31.6	-29.7	-26.5	265.7	160.2
28	21.43	78.57	1.53	0.15	12.1	232.9	31.2	-32.5	-35.3	-32.9	-28.5	549.0	167.8
30	44.13	55.87	1.24	0.15	9.6	315.3	31.2	-33.5	-33.0	-31.2	-27.1	246.9	185.3
35	22.50	77.50	1.51	0.17	10.3	541.2	30.5	-32.4	-32.9	-25.2	-26.1	192.2	185.4
40	6.23	93.77	1.42	0.15	11.3	299.8	31.8	-31.4	-32.0	-28.6	-25.6	176.5	257.0
45	14.44	85.56	1.36	0.15	10.7	286.9	31.7	-32.1	-33.5	-30.5	-26.2	212.8	176.1
50	39.65	60.35	0.97	0.15	7.5	375.8	29.6	-29.2	-30.4	-27.8	-24.0	243.2	231.6
55	59.95	40.05	0.88	0.15	6.8	352.4	29.7	-33.4	-31.6	-30.9	-25.5	240.1	234.8
60	7.57	92.43	1.53	0.21	8.4	308.8	29.6	-27.7	-30.0	-26.6	-23.0	185.6	167.2

Core 2

1	16.09	83.91	5.14	0.60	10.1	128.5	31.0	-31.4	-32.7	-32.8	-32.5	160.8	113.7
2	11.16	88.84	2.58	0.45	6.7	185.0	31.2	-30.6	-33.1	-33.4	-29.9	783.5	243.8
3	49.33	50.67	1.86	0.43	5.0	209.7	30.4	ND	ND	ND	ND	397.7	198.9
4	69.83	30.17	1.81	0.38	5.5	212.9	31.5	-32.9	-33.3	-31.9	-29.1	437.2	170.9
5	63.51	36.49	1.07	0.35	3.6	286.3	31.9	-28.7	-33.2	-31.4	-28.2	180.8	331.8
6	44.37	55.63	1.69	0.34	5.8	252.6	31.0	ND	-29.7	-39.9	-40.8	249.3	229.4
7	32.49	67.51	2.20	0.40	6.5	200.2	30.8	-31.5	-32.9	-33.1	-29.5	323.9	187.5
8	48.14	51.86	1.79	0.36	5.8	280.1	30.9	-29.2	-32.2	-30.9	-28.7	1103.5	141.0
9	50.84	49.16	1.42	0.34	4.8	289.9	31.2	-29.1	-31.9	-31.5	-28.3	192.6	257.2
10	38.13	61.87	1.51	0.36	4.9	294.8	31.1	-29.3	-32.2	-32.0	-30.0	351.3	267.9

12	30.88	69.12	1.42	0.21	7.8	310.6	31.4	-28.3	-31.7	-31.0	-27.3	149.8	NA
14	4.34	95.66	2.17	0.38	6.7	215.7	31.1	-30.6	-33.2	-32.5	-30.3	158.5	103.2
16	5.46	94.54	1.88	0.42	5.3	371.2	30.6	-30.8	-32.6	-31.3	-29.9	155.0	232.1
18	5.41	94.59	1.86	0.37	5.9	251.1	31.1	-30.1	-32.3	-30.3	-27.7	374.1	226.7
20	5.50	94.50	1.97	0.31	7.6	255.7	31.3	-30.2	-33.1	-32.4	-30.1	173.7	199.2
22	7.72	92.28	1.53	0.23	7.9	327.7	31.2	-28.5	-31.1	-30.6	-28.5	151.7	231.9
24	23.27	76.73	1.40	0.27	6.1	250.7	31.8	-31.4	-32.2	-31.0	-28.6	218.1	234.3
26	49.33	50.67	0.67	0.16	5.0	458.0	31.9	ND	ND	ND	ND	315.1	340.4
28	28.75	71.25	0.80	0.25	3.8	442.8	31.2	-31.0	-33.0	-32.8	-31.9	245.5	320.8
30	42.06	57.94	0.38	0.15	3.1	693.5	32.2	-27.8	-31.6	-32.3	-29.5	166.1	585.9
35	88.69	11.31	0.39	0.27	1.7	642.5	32.2	-31.3	-30.9	-34.2	-29.9	152.9	500.7
40	88.32	11.68	0.31	0.29	1.3	816.9	32.2	ND	-30.5	-31.6	ND	228.8	484.7
45	85.29	14.71	0.33	0.26	1.5	768.3	32.2	ND	ND	ND	ND	157.2	457.4
50	93.32	6.68	0.31	0.30	1.2	832.0	32.2	ND	ND	ND	ND	253.5	493.0
55	91.91	8.09	0.28	0.28	1.2	922.5	32.2	ND	ND	ND	ND	150.5	528.7

7 NA: Not analyzed; ND: Not detected; TOC: total organic carbon; NT: total nitrogen; C/N(a): atomic carbon/nitrogen ratio; $\Sigma n\text{-alkane}$: sum of concentration of *n*-alkanes in the
8 sediment sample; ACL: average chain length; $\delta_{13}\text{C}$: isotopic ^{13}C ratio; Σ PAHs: sum of concentration of sixteen individual polycyclic aromatic hydrocarbons; and Σ sterol: sum
9 of concentration of sterols.

10 The %TOC (given as % dw) in the sediment varied from 1.53 (at 55 cm) to 4.67% (at 1
11 cm) (mean = 1.88 ± 0.85) for core 1 and from 0.28 (55 cm) to 5.14% (1 cm) (mean =
12 $1.47 \pm 1.04\%$) for core 2 (Table 1).

13 Sedimentary %NT contents in core 1 ranged from 0.15 (16 cm) to 0.40% (1 cm) (mean
14 = 0.19 ± 0.06) and from 0.15 (30 cm) to 0.60% (1 cm) (mean = $0.33 \pm 0.10\%$) in core 2
15 (Table 1).

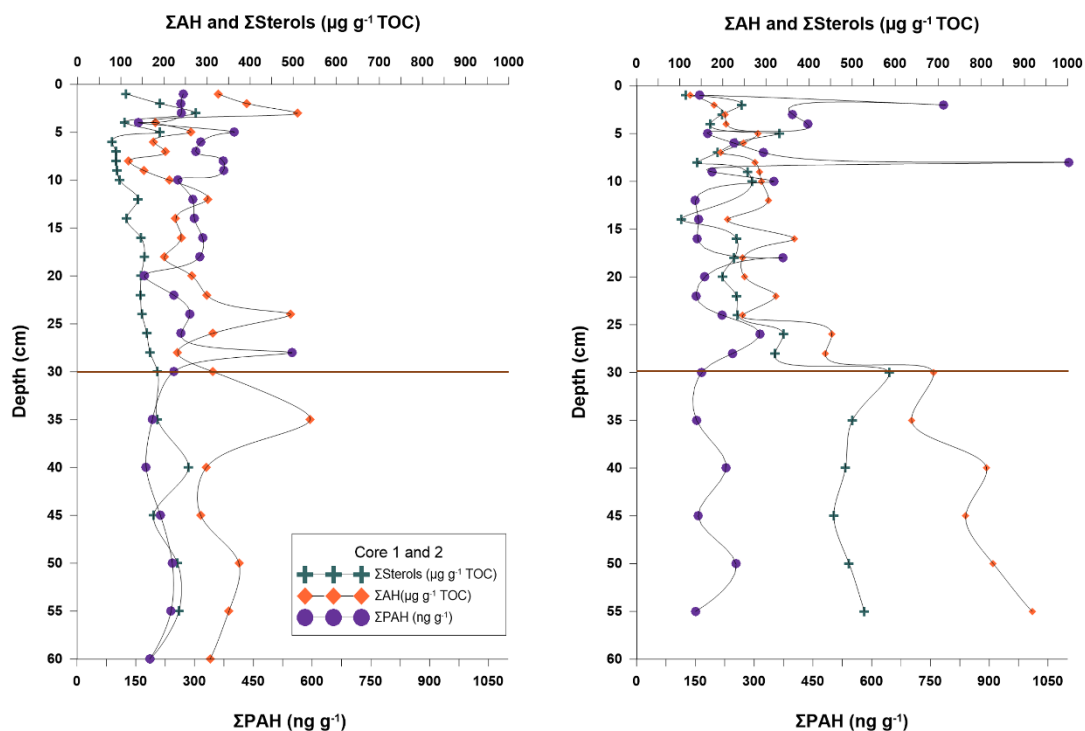
16 The TOC/NT(a) ratio (or only C/N(a) is often used to infer potential source materials,
17 C/N(a) ratio values <8 suggest aquatic end-member origin (autochthonous), while levels
18 >12 indicate terrestrial sources (allochthonous), and a ratio between 8 and 12 is
19 considered a mix of sources (Gao et al., 2012; Gireeshkumar et al., 2013; Ku et al.,
20 2007; Rumolo et al., 2011; Volvoikar et al., 2014). C/N(a) ratio presented values from
21 6.8 (55 cm) to 16.2 (4 cm) in core 1 and from 1.2 (55 cm) to 10.1 (1 cm) in core 2
22 (Table 1). Core 1 indicated a predominance of allochthonous terrestrial sources,
23 although 10 aliquots suggested a mix of sources (5, 7, 8, 18, 26, 30, 35, 40, 45, and 60
24 cm), and four aliquots suggested autochthonous marine sources (3, 20, 50 and 55 cm)
25 (Fig. 2). Regarding core 2, only the top showed results corresponding to a mix of
26 sources (10.1), whereas all other depths were <8.0, indicating an autochthonous
27 deposition of algae, they ranged between 1.0 and 2.0 from the bottom to 30 cm, and
28 ranging between 3.0 and 8.0 from 30 to 2 cm (Fig. 2).

29

30 ***3.2.n-alkanes in the sediment***

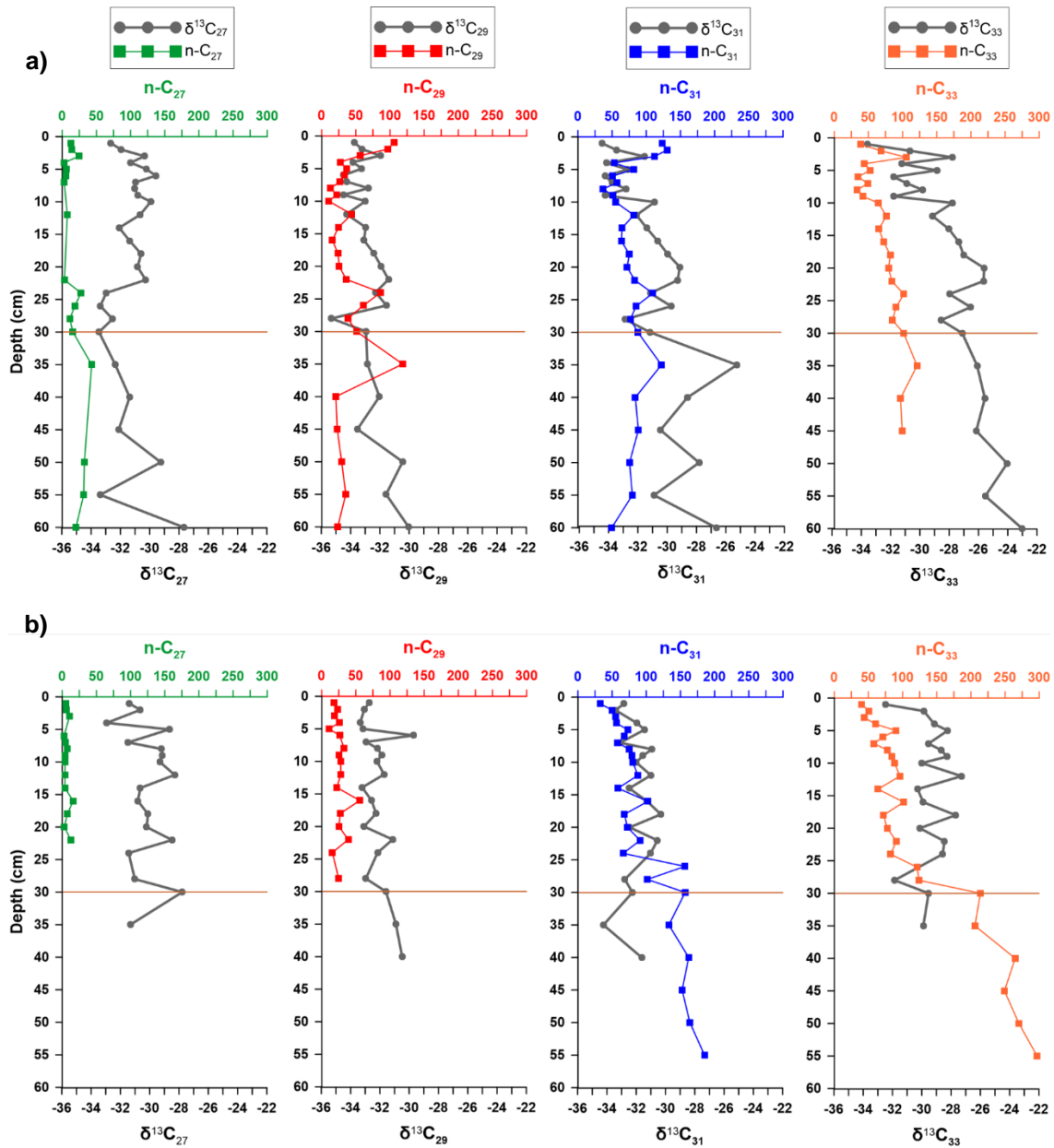
31 All samples in both cores have a high number of carbon chains ranging from n-C₂₇ to n-
32 C₃₃, with an odd over even dominance of n-alkanes and isoprenoids. Total n-alkanes
33 concentrations in core 1 ranged from 119.9 (08 cm) to 541.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ TOC (03 cm) (mean

34 = 396.0 ± 235.9), and core 2 showed variation from 128.5 (1 cm) to 922.6 $\mu\text{g g}^{-1}$ TOC
 35 (55 cm) (mean = 293.1 ± 106.3) (Table 1, Fig. 3).



36
 37 Fig. 3. Vertical distribution of concentrations of the sum of n-alkanes (Σ AHs; $\mu\text{g g}^{-1}$ TOC), sum of
 38 individual Polycyclic Aromatics Hydrocarbons (Σ PAHs; ng g^{-1}), and Σ Sterols ($\mu\text{g g}^{-1}$ TOC) for the
 39 sediment samples of core 1 and 2 from Doce River Mouth. a): core 1; b): core 2. The brown line
 40 represents the tailing's influence.

41 As they were the main compounds found, this study focused on the odd chain values
 42 assigned to specific carbon chains such as n-C₂₇, n-C₂₉, n-C₃₁ and n-C₃₃. The
 43 concentrations of each compound in core 1 are as follows: < QL (Quantification Limit)
 44 – 43.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ TOC, 10.58 – 118.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ TOC, 36.7 – 130.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ TOC and < QL –
 45 121.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ TOC. The levels in core 2 are < QL – 15.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ TOC, < QL – 55.8 $\mu\text{g g}^{-1}$
 46 TOC, 32.9 – 185.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ TOC and 40.2 – 296.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ TOC, respectively. In both cores
 47 n-C₃₁ was the most abundant (Fig. 4).



48

49 Fig. 4. Vertical distribution of concentrations of $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{31}$, $n\text{-C}_{33}$ ($\mu\text{g g}^{-1}$ TOC), and then
 50 respective compound specific $\delta^{13}\text{C}$ with depth among the sediment samples of core 1 and 2 from *Doce*
 51 River Mouth. a): core 1; b): core 2. The brown line represents the tailing's influence.

52 3.3. Compound specific $\delta^{13}\text{C}$ values of selected n -alkanes

53 The compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ values of the long-chain n -alkanes ($\delta^{13}\text{C}_{27-33}$) in core 1
 54 ranged from -33.5 (30 cm) to -27.7‰ (60 cm) (mean = -31.3) to $n\text{-C}_{27}$, -35.3 (28 cm) to
 55 -30.0‰ (60 cm) (mean = -32.8) for $n\text{-C}_{29}$; -34.4 (1 cm) to -25.2‰ (35 cm) mean = -
 56 31.1) $n\text{-C}_{31}$ and -33.6 (1 cm) to -23.0‰ (60 cm) (mean = -28.0) for $n\text{-C}_{33}$ (Table 1). The

57 values in core 2 ranged from below quantitation limit (< QL; 3, 6, 26, 40, 45, 50 and 55
58 cm) to -27.8‰ (30 cm) (mean = -30.2), < QL (3, 26, 45, 50 and 55 cm) to -29.7‰ (06
59 cm) (mean = -32.2), < QL (3, 26, 45, 50 and 55 cm) to -30.3‰ (18 cm) (mean = -32.4)
60 and < QL (3, 26, 40, 45, 50 and 55 cm) to -27.3‰ (12 cm) (mean = -30.0‰) for *n*-C₂₇,
61 *n*-C₂₉, *n*-C₃₁, *n*-C₃₃, respectively (Table 1). Overall, all compounds have shown
62 decreased values at the top sections of both cores.

63

64 ***3.4. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in the sediment***

65 The sum of the sixteen priority PAHs (Σ PAHs) ranged from 156.3 (4 cm) to 549.0 ng g⁻¹
66 (28 cm) (mean = 278.2 ± 83.7) in core 1 and from 149.8 (12 cm) to 1103.5 ng g⁻¹ (8
67 cm) (mean = 289.3 ± 220.1 ng g⁻¹) in core 2 (Table 1). The concentration along core 1
68 ranges from 156.3 to ~ 400 ng g⁻¹, except for the 28th cm (549.0 ng g⁻¹). Σ PAHs in core
69 2 are separated into 2 groups: with values < 300 ng g⁻¹ from the bottom to 12 cm, except
70 for 18 cm (374.1 ng g⁻¹) and 26 cm (315.1 ng g⁻¹), and values > 300.0 ng g⁻¹ from 10 to
71 2 cm, except for 5 cm (180.8 ng g⁻¹) and 9 cm (192.6 ng g⁻¹); Fig. 3). The high
72 molecular weight PAHs are the main compounds in both cores. The B[a]P has the
73 highest concentrations in both cores.

74

75 ***3.5. Sterol and triterpenoid biomarkers in the sediment***

76 Eight sterols and one triterpenoid were analyzed in this study (coprostanol, cholesterol,
77 cholestanol, ergosterol, campesterol, stigmasterol, β -sitosterol, taraxerol and
78 stigmastanol). β -sitosterol had the highest concentration in both cores. The
79 concentrations of sterols in the profile of core 1 ranged from 79.5 (6 cm) to 273.6 μ g g⁻¹
80 TOC (3 cm) (mean = 157.0 ± 52.9) and from 585.9 μ g g⁻¹ TOC (30 cm) to 113.7 (14
81 cm) (mean = 284.9 ± 140.1) in core 2 (Table 1). The concentrations of sterols along

82 core 1 had no significant changes, while the results reported for sterols in core 2 were
83 separated into 2 groups. From the bottom (55 cm) up to 26 cm, concentrations were
84 higher than $400.0 \mu\text{g g}^{-1}$ TOC (except for 26 cm with $340.4 \mu\text{g g}^{-1}$ TOC and 28 cm with
85 $320.8 \mu\text{g g}^{-1}$ TOC), while the from 24 to 1cm, values ranged from 100.0 to $300.0 \mu\text{g g}^{-1}$
86 TOC, (Fig. 3).

87

88 **4. Discussion**

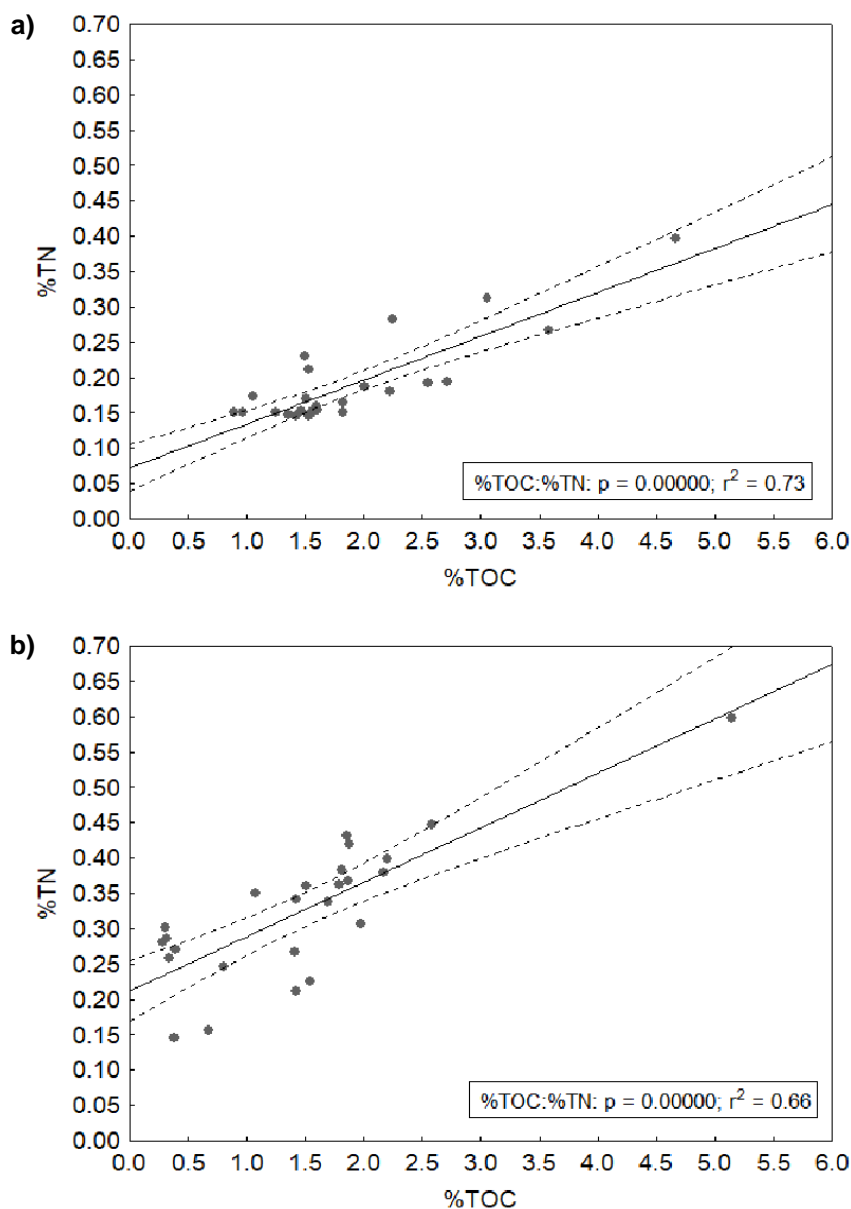
89 ***4.1. Grain size, TOC, NT, and C/N(a) in the sediment core***

90 The grain size and OM distribution in the two cores indicated temporal changes in
91 sediment deposition and OM sources in the estuary. Core 1 and core 2 have changes in
92 several parameters between 25-30 cm; they are more expressive in core 2 than core 1, in
93 which the change is more subtle. Accordingly, the grain size of core 1 was more
94 influenced by the fine, while core 2 was strongly impacted from 25-30 cm to the top.
95 The results of core 1 revealed a high predominance of the muddy fraction, suggesting an
96 area of weak to moderate hydrodynamic conditions, as well as being in contact with the
97 saline coastal waters, hence an increase in salinity seems to play an essential role in
98 flocculation, accumulation, and sedimentation of fine sediments in this area
99 (Dashtbozorg et al., 2019; Hatje et al., 2017; Quaresma et al., 2020; Rudorff et al.,
100 2018). The arrival of mine tailings leads to a rapid increase in the muddy fraction
101 (Gomes et al., 2017; Oliveira and Quaresma, 2017; Quaresma et al., 2020; Queiroz et
102 al., 2018). In this study was possible to notice the mine tailing in the sediment sample
103 from a distinctive mud aspect combined with a specific orange color from 30 cm to 1
104 cm, mainly in the upper cm in both cores. The bottom sediments did not show grain
105 sizes indicating an effect from the Samarco mine disaster. In addition, crystalline iron

106 forms were found from 30 – 1 cm depth, which also were present in Queiroz et al.
107 (2018) results supporting the influence of the tailings in our study.

108 Core 2 is located farther from the DRM and revealed slightly more than half of the
109 predominance of the muddy fraction. The hydrodynamic influence in this area is also
110 more significant and more susceptible to direct anthropogenic impact. Therefore, the
111 %TOC is more correlated with the mud fraction in core 2 than in core 1 (core 1: $r =$
112 0.44 , $p = <0.05$, $n = 26$; core 2: $r = 0.72$, $p = <0.05$, $n = 25$). Although a high percentage
113 of the fine fractions appears throughout the cores, the highest %TOC values in both
114 cores are in 1 cm (4.67 and 5.14, for core 1 and 2 respectively), while the other samples
115 had values ~2.0. Regions near the coast tend to have %TOC of around 1% (Rullkötter,
116 2005).

117 The NT in the coastal environment may be derived from organic and inorganic sources
118 (Garzon-Garcia et al., 2017; Quinton et al., 2010). Correlation between %NT and
119 %TOC (core 1: $r = 0.66$; $p = <0.05$; $n = 26$ and core 2: $r = 0.76$; $p = <0.05$; $n = 25$)
120 suggests that most of the nitrogen (N) is found in the organic fraction (Fig 5). Several
121 studies have shown that %NT values in the coastal environments under low or
122 moderated anthropogenic intervention are lower than those found in both studied cores
123 (0.05 to 0.20%, Monju et al., 2016; 0.02 to 0.13% Volvoikar et al., 2014; 0.06 to 0.08%,
124 Wang et al., 2016).



125

126 Fig 5. Scatterplot diagrams between %TOC and %NT concentrations in sediment samples in core 1 and 2

127 ($r = 0.66$; $p < 0.05$; $n = 26$; and core 2: $r = 0.76$; $p < 0.05$; $n = 25$). Dashed lines represent the upper

128 and lower 95% confidence limit ($\alpha = 0.05$). TOC: Total Organic Carbon; NT: Nitrogen Total. a): core 1;

129 b): core 2.

130

131 The C/N(a) in core 1 exhibited values indicating mixed sources at most depths. The

132 influence of hydrodynamics, sediment transport, and the arrival of the Fundão's tailing

133 dam may affect the OM (Almeida et al., 2016; Bastos et al., 2017; Queiroz et al., 2021),

134 as is shown in the %TOC %NT and C/N(a) values, as these parameters showed

135 alteration in sediment samples affected by tailings (Fig. 2). Core 2 showed values
136 predominantly indicating autochthonous sources, except for 1 cm (10.1). However, it is
137 known that C/N(a) is also affected by microbial degradation, and low C/N(a) values
138 may suggest OM degradation (Rajan et al., 2015; Wang et al., 2015). The lowest values
139 may have been affected by the substantial input of N-rich compounds (amines, nitrite,
140 and nitrate) from DRB, together with the arrival of Fundão's tailing, indicating that
141 even with a greater contribution from organic N there is an important contribution of
142 inorganic N, perhaps related to the low C/N(a) values below 25 cm (Bastos et al., 2017;
143 Filippov et al., 2014; Longhini et al., 2019, 2021, 2022), corroborated by the moderate
144 linear correlation of %TOC and %NT in core 2 (r^2 : 0.66; Fig.5). The C/N(a) values
145 increased from the bottom (~1) to the top of the core (Fig. 2), possibly due to domestic
146 sewage in the area. It is essential to mention that more than 3.5 million people live in
147 the DRB with little sewage treatment availability. Interestingly, C/N(a) values increased
148 from the base to the top of core 2, possibly indicating a sewage dilution by the ore
149 tailing, also shown by specific sterols and ratios (see discussion below).

150

151 ***4.2. Aliphatic hydrocarbons in the sediment***

152 *4.2.1. n-alkanes*

153 The high predominance of long-chain *n*-alkanes with an odd number of C atoms (*n*-C₂₇,
154 *n*-C₂₉, *n*-C₃₁, and *n*-C₃₃) in combination with Carbon Preference Index (CPI) values
155 (>2), high Average Chain Length (ACL₂₇₋₃₃) values (>29.0), and triterpenoid (taraxerol)
156 presence suggests a predominance of allochthonous inputs from terrestrial higher plants
157 in both cores (Table 1; Andrea et al., 2018; Bush and Mcinerney, 2013; Gadelha et al.,
158 2019; Katrantsiotis et al., 2018; Mathews et al., 2018; Shirneshan et al., 2017). These
159 results agree with the highest concentrations of the major *n*-alkanes *n*-C₃₁ and *n*-C₃₃ in

160 both cores, indicating a strong contribution of terrestrial OM from higher plants,
161 grasses, and herbaceous plants (Meyers, 2003; Zhang et al., 2017). In basins where
162 grasses predominate, the main *n*-alkane present in the sediment is *n*-C₃₁ and *n*-C₃₃,
163 while *n*-C₂₇ and *n*-C₂₉ are more abundant in sediments where vascular plants and
164 emergent macrophytes dominate (Liu et al., 2018; Meyers, 2003; Zech et al., 2013).
165 Higher values of $n\text{-C}_{31} + n\text{-C}_{33} / n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29}$ suggest a substantial contribution from
166 terrestrial grasses, which is corroborated by values > 1 for the $n\text{-C}_{31} / n\text{-C}_{29}$ ratio in both
167 cores (Collister et al., 1994; Ficken et al., 2000; Liu et al., 2018; Rommerskirchen et al.,
168 2003; Zech et al., 2013; Zhang et al., 2019). There is a very high concentration of *n*-C₃₁
169 and *n*-C₃₃ at the bottom of core 2, which is a strong indication of changing OM quality
170 that could be affected by the tailing arrival, thus diluting the terrestrial grasses signal at
171 the top of the core. It is essential to mention that grasses cover 33.4% of the Espirito
172 Santo Basin (Sossai, 2018).

173 4.2.2. Compound specific $\delta^{13}\text{C}$ values of selected *n*-alkanes

174 The abundance of *n*-alkanes, in combination with the analysis of their respective
175 compound specific $\delta^{13}\text{C}$, indicates the source of OM more accurately, as the $\delta^{13}\text{C}$ values
176 are different depending on the environmental conditions (e.g., salinity, temperature,
177 light, and water exposure) and, mainly, oxygen fixation mechanism (C3/C4 or CAM
178 plants; Ceccopieri et al., 2021; Katrantsiotis et al., 2018; Liu and An, 2020; Wu et al.,
179 2017). Liu and An (2020) reported values between -45.4 and -20.1‰ (mean = -34.9‰),
180 -27.4 and -15.3 ‰ (mean = -22.0‰), and -42.9 and -17.7‰ (mean = -26.7‰), for C₃,
181 C₄, and CAM plants, respectively, in a review using 798 terrestrial higher plants species
182 from Africa, America, Asia, Europe, and Oceania. The mean values of $\delta^{13}\text{C}_{27-33}$ odd-
183 chain *n*-alkanes (Fig. 3) in core 1 (-31.3, -32.8, -31.1 and -28.0‰) and core 2 (-30.2, -
184 32.2, -32.4 and -30.0‰) are within the range of usually reported $\delta^{13}\text{C}$ values for C₃

185 plants, except for the $\delta^{13}\text{C}_{33}$ value in core 1 showing a ^{13}C -enriched signal, suggesting
186 another source of sedimentary organic matter (SOM) (Badewien et al., 2015; He et al.,
187 2020; Liu and An, 2020).

188 The primary land use in the lower DRB is 33% for cattle raising, 14% for coffee
189 growing, 5.2% for eucalyptus plantations, and 16.8% for the native vegetation of the
190 Atlantic rainforest (Coelho, 2009; SEAMA, 2018). Coffee (*Coffea sp.*) is a shrub
191 presenting leaves with mean values between -35.1 ($\delta^{13}\text{C } n\text{-C}_{29}$) and -34.6 ‰ ($\delta^{13}\text{C } n\text{-}$
192 C_{31}) (Liu and An, 2020). Eucalyptus (*Eucalyptus sp.*) is a woody plant with a substantial
193 presence of lignin depleted in ^{13}C (Benner et al., 1987; Machado et al., 2011). Indeed,
194 Eucalyptus has values ranging from -35.0 ($\delta^{13}\text{C } n\text{-C}_{31}$) to -30.6‰ ($\delta^{13}\text{C } n\text{-C}_{27}$) (Grilo,
195 2014).

196 Despite literature reports on values for distinct types of plants based on their
197 metabolism, it is known that interferences of several environmental factors may alter the
198 $\delta^{13}\text{C}$. Also, different tissues of the same plant may have distinct ^{13}C values (Badewien et
199 al., 2015; Benner et al., 1987; Machado et al., 2011). Therefore, the results observed in
200 *n*-alkane isotopes do not support that these compounds are from a single source since
201 the $\delta^{13}\text{C}$ values that fit in the low range of higher plants suggest a mixed OM source.
202 However, the data along the cores show that there is a decrease in *n*-alkane abundance
203 (more evident in core 2) and a decrease in the corresponding $\delta^{13}\text{C}$ values (note for core
204 1: although high concentrations were detected, some isotope analyses were not possible
205 due to contamination of the fractions; Fig. 3). It seems, thus, that there is a change in the
206 terrestrial OM source from grasses (C4) to higher plants (C3), which is corroborated by
207 a decrease in ACL_{27-33} values (Table 1).

208

209 **4.3. Total Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations**

210 The Σ PAHs results (Fig. 4) showed a moderated level of contamination (except for 8
211 cm depth in core 2: 1103.5 ng g⁻¹) when compared to the four categories of
212 contamination: low (< 100 ng g⁻¹), moderate (100-1,000 ng g⁻¹), high (1,000-5,000 ng g⁻¹) and very high (>5,000 ng g⁻¹) (Baumard et al., 1998; He et al., 2016; Niu et al., 2021).
213
214 Core 1 has moderate contamination, with values becoming slightly lower near the
215 bottom, mainly below 28 cm depth. This suggests an influence on the PAHs source,
216 probably before the tailing arrival but in a smaller proportion. Also, these samples have
217 a sand particle predominance and low %TOC. PAHs in core 1 present a positive
218 correlation with %TOC ($r = 0.49$, $p < 0.05$, $n = 26$). Several studies have reported the
219 importance of these parameters for the concentration of these compounds in sediments
220 (Almeida et al., 2018; Hassan et al., 2017; Oliva et al., 2015; Portet-Koltalo et al.,
221 2020). Both core 1 and core 2 had the lowest values at the base with an increase
222 upwards, mainly above 30 cm depth. The top of the cores had the highest
223 contamination, levels probably influenced by the sediments from other parts of the river
224 basin that had arrived with the tailings. Although PAHs molecules are influenced by
225 parameters like particle size and %TOC, core 2 is not correlated with any of the
226 mentioned parameters (%TOC, %NT, *n*-alkanes, sterols) as found in other regions
227 (Araghi et al., 2014; Chen & Chen, 2011; Maciel et al., 2015; Nascimento et al., 2017;
228 Oliva et al., 2015). The monitoring report by Bastos et al. (2017) presents results of a
229 few days before and after the tailing's arrival at the DRM. It shows low PAH
230 concentrations in the superficial sediment before the tailing interference, ranging from
231 9.6 to 55.0 ng g⁻¹ (mean = 26.2 ± 24.6), and days after showing a maximum of 602.7
232 and 651.7 ng g⁻¹, with mean values of 498.5 ± 224.4 ng/g. Days after the tailing arrival,
233 the PAH concentration increased about 20 times compared to levels in the days before

234 (Bastos et al., 2017; Table 2). Also, 1 year later, these authors collected more samples
 235 from superficial sediments and noted that the concentrations were even more
 236 significant, from 113.3 to 378.6 ng g⁻¹. The levels in the top sections of the cores in this
 237 study (core 1: 542.2 ng g⁻¹; core 2: 160.9 ng g⁻¹) could be considered moderate
 238 contamination.

239

240 Table 2. Comparison between AHs and PAHs concentrations before and after tailing impact in
 241 surface sediment samples.

Samples	3 days pre-impact (Bastos et al. 2017)				Day after impact (Bastos et al. 2017)				This study	
	M1	M2	J1	J2	M1	M2	J1	J2	Core 1	Core 2
AHs (µg g ⁻¹)	1.73	1.63	1.19	2.17	5.72	4.25	5.87	6.15	15.29	6.61
PAHs (ng g ⁻¹)	14.81	9.55	54.46	-	240.92	-	651.71	602.73	542.16	160.8

242 AHs: Aliphatic hydrocarbons; PAHs: concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons.

243

244 The PAHs with high molecular weight were predominant in both cores, as confirmed by
 245 the Low Molecular Weight/ High Molecular Weight ratio (LMW/HMW) of <1 (Table
 246 3; Yunker et al., 2002). The most representative PAHs were those with four and five
 247 aromatic rings, thus suggesting a predominance of pyrolytic origin, while the less
 248 representative ones were those with three aromatic rings, common in petroleum
 249 (Almeida et al., 2018; Boehm, 2015; Soclo et al., 2000; Yunker et al., 2002).

250 Anthracene also has been related to combustion processes involving man-made actions,
 251 such as, coal-tarpitch, petrochemical and oil refinement industries (Farraj et al., 2021;
 252 Tarafdar et al., 2017). Our results for both cores revealed the highest concentration of
 253 BaP followed by IP. BaP is commonly produced during pyrolysis by vehicular
 254 emission, fossil fuel combustion, while IP is typical of biomass and coal combustion

255 (Liu et al., 2020; Yunker et al., 2002; Zhang et al., 2004). Conversely, the compounds
256 with the lowest concentration along both cores are Na and Ayl, indicating petrogenic
257 sources (Froehner et al., 2010).

258 Table 3 Diagnostic ratios for identification of the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and sterols in core sediments from the *Doce* River Mouth.

Ratio	Range	Source	This study		Reference
			Core 1 (Depth cm)	Core 2 (Depth cm)	
$\frac{\text{LMW}}{\text{HMW}}$	< 1	Pyrolytic	All samples	All samples	Yunker et al. (2002)
	>1	Petrogenic	—	—	
BaA/228	< 0.2	Combustion (vehicle emissions)	—	—	Yunker et al. (2002)
	0.2–0.35	Mixed sources	5, 14, 18, 20, 24, 30, 50, 55 and 60	2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 18, 20 and 26	
	> 0.35	Petrogenic	1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 16, 22, 26, 28, 40 and 45	4, 24 and 28	
$\frac{\text{IP}}{\text{IP} + \text{Bghi}}$	< 0.2	Petrogenic	—	—	Yunker et al. (2002)
	0.2–0.5	Petroleum combustion	4, 7, 9, 16, 18 and 28	2, 3, 7, 8 and 10	
	> 0.5	Grass, wood and coal combustion	1, 2, 3, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 20, 22, 24, 26, 30, 35, 40, 45, 50, 55 and 60	1, 4, 5, 6, 9, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 35, 40, 45, 50, and 55	

$\frac{COP}{CHOA + CHOE}$	< 0.15	No pollution by sewage	—	—	Chan et al. (1998)
	> 0.15	Pollution by sewage	All samples	All samples	
$\frac{COP}{COP + CHOA}$	< 0.3	No faecal pollution	2	1, 2, 3, 6, 7, 10, 16, 18, 20 and 22	Grimalt et al. (1990)
	0.3–0.7	Mixed sources (originate from biogenic and anthropogenic processes)	1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 12, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 35, 40, 45, 50 and 60	4, 5, 8, 9, 12, 14, 16, 24, 26 and 28	
	> 0.7	Faecal pollution	7, 10, 14 and 55	30, 35, 40, 45, 50 and 55	
$\frac{CHOE}{CHOE + CHOA}$	< 0.5	Degradation of sterols	2, 3, 4, 5, 8, 26, 28, 35, 40 and 60	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 16, 18, 20, 22, 24 and 28	Reeves & Patton (2005)
	> 0.5	Recent origin	1, 6, 7, 9, 10, 12, 16, 18, 20, 22, 24, 30, 45, 50 and 55	26, 30, 35, 40, 45, 50 and 55	

259 LMW: Low Molecular Weight; High Molecular Weight: HMW; BaA: benzo[a]anthracene; 228: BaA plus chrysene; IP: indeno[1,2,3-c,d]pyrene; Bghi:

260 benzo[g,h,i]perylene; COP coprostanol; CHOA: cholestanol; CHOE: cholesterol.

261 ***4.4 Polycyclic Aromatic hydrocarbon ratios***

262 Diagnostic ratios using isomeric PAHs have been widely used in geochemistry studies
263 to identify the primary sources of PAHs in Brazilian coast sediment (Almeida et al.,
264 2018; Andrade et al., 2019; Arruda-Santos et al., 2018; Camargo et al., 2017; Franco et
265 al., 2017; Lima et al. 2021; Maciel et al., 2015; Nascimento et al., 2017; Neves et al.,
266 2023; Rodrigues et al., 2018; Santos et al., 2018; Sola et al., 2022). In this study, the
267 BaA/228 and IP/IP +Bghi diagnostic ratios were applied, where BaA/228 values
268 below 0.20 characterize petrogenetic sources, values between 0.20 and 0.35 point to
269 multiple sources and values above 0.35 indicate pyrolytic sources (Yunker et al., 2002).
270 The IP/IP +Bghi ratio assumes that values less than 0.20 are typical for petrogenic
271 sources, values between 0.20 and 0.50 for pyrolytic sources from the combustion of oil
272 and derivatives, and values greater than 0.50 for pyrolytic sources derived from biomass
273 combustion and coal. The results for BaA/228 in samples in which it was possible to
274 have the ratio showed values ranging from 0.34 to 0.40 and 0.34 to 0.38 in cores 1 and 2,
275 respectively. Although some aliquots have values of 0.34, this value is at the limit of the
276 mixture of sources and at the minimum limit to indicate the pyrolytic origin.
277 Nonetheless, it is possible to deduce the predominance of pyrolytic sources for both
278 cores (Table 3). The values of IP/IP +Bghi ratio in core 1 suggest a significant input of
279 pyrolytic sources from biomass and coal combustion. For core 2, the samples from the
280 top 10 cm indicate a pyrolytic source dominated by the combustion of oil and by-
281 products (Table 3). All other calculated values also suggest pyrolytic sources from
282 biomass and coal combustion (Table 3).
283 The PAHs do not correlate with the other lipid groups in the present study, indicating
284 that PAHs are dominant for pyrolytic origin, while the *n*-alkanes and sterols (see
285 discussion below) are mainly derived from terrestrial higher plants. The concentration

286 difference between cores can be explained by the change of the sedimentation pattern
287 after the mine tailings, including more rapid sedimentation, increased deposition, altered
288 patterns of erosion in the DRM, and the increase of river flow with the tailing's arrival
289 (Gomes et al., 2017; Quaresma et al., 2020).

290

291 **4.5. Sterol biomarkers in the sediment**

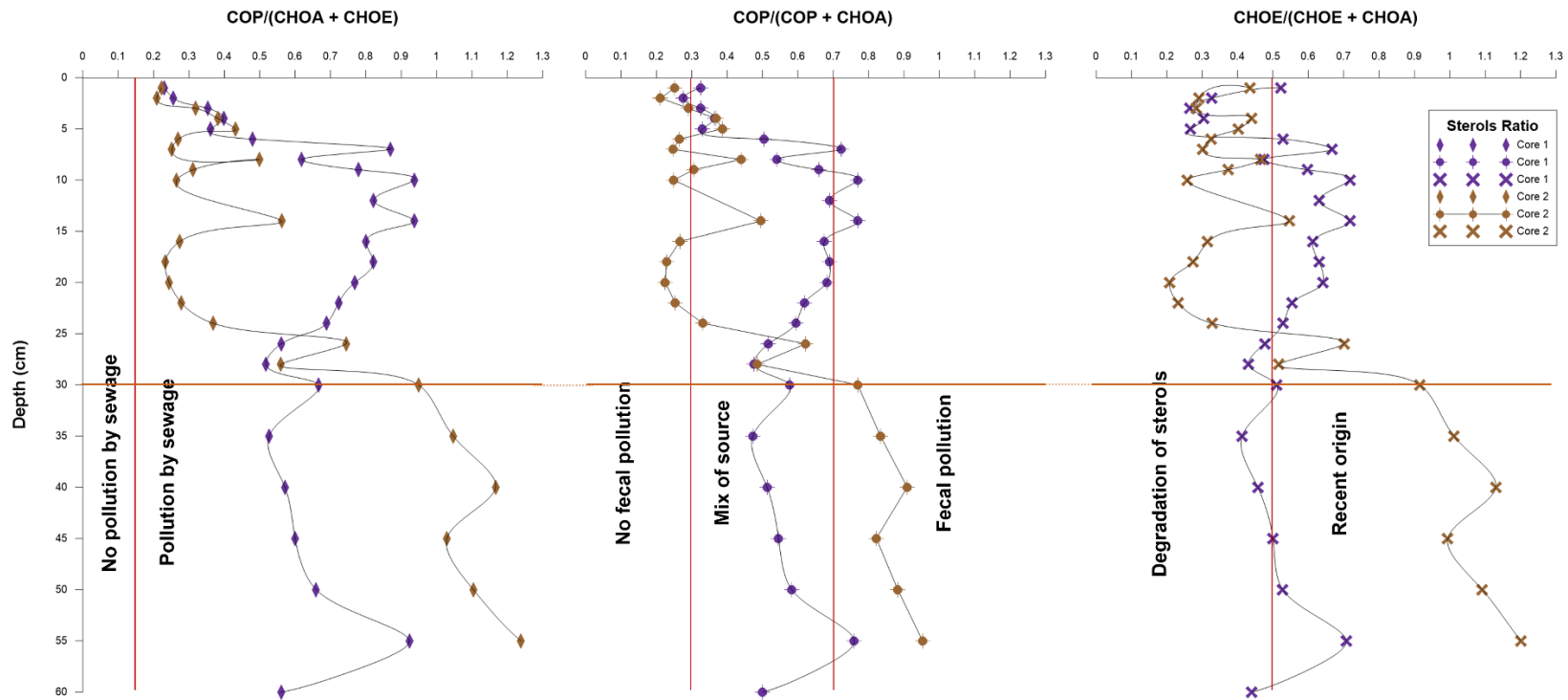
292 No remarkable change could be found for the sterols at core location 1. The sterols with
293 the highest concentrations were β -sitosterol (STI) followed by ergosterol. The Σ sterols +
294 taraxerol show a substantial change in core 2, where the highest concentrations are
295 below 26 cm (Fig. 5). The most abundant sterols above that horizon were cholestanol
296 (CHOA) and β -sitosterol. In contrast, below 26 cm, coprostanol (COP) was the most
297 abundant. STI, the sterol with the highest concentration in both cores, is an important
298 constituent of plants, especially terrestrial vascular plants (Duan et al., 2017; Wang et
299 al., 2021). The COP, which presented the highest concentration from 26 cm and below
300 in core 2, is used as a specific sewage marker as it is produced in the vertebrates'
301 intestine by converting cholesterol molecules through bacterial reduction (Grimalt et al.,
302 1990;). These results also explain the low C/N(a) in core 2 below 26 cm, as the sewage
303 input carries nitrogen compounds, in addition the low %TOC. CHOA, on the other
304 hand, is a compound derived from *in situ* microbial reductions of cholesterol (CHOE),
305 which is the main sterol of animal origin, although it is also produced by other
306 organisms, including algae, diatoms, macrophytes, phytoplankton, and zooplankton
307 (Sojину et al., 2012; Speranza et al., 2018). Although the changes in core 1 are not as
308 expressive as in core 2, there is a stronger correlation of sterols with *n*-alkanes in core 1
309 than in core 2 (core 1, $r = 0.87$, $p < 0.05$, $n = 26$; core 2, $r = 0.67$, $p < 0.05$, $n = 25$),
310 indicating a similar deposition process.

311 **4.6. Sterol ratios as sewage and degradation indicators**

312 We used diagnostic ratios to guide the interpretation of the origin of different sterols:
313 coprostanol/(cholestanol + cholesterol) ($COP/(CHOA + CHOE)$),
314 coprostanol/(coprostanol + cholestanol) ($COP/(COP + CHOA)$), cholesterol/(cholesterol
315 + cholestanol) ($(CHOE/(CHOE + CHOA))$).

316 The ratio $COP/(CHOA + CHOE)$ is widely used to identify sources of sewage pollution,
317 as COP constitutes 60% of human feces (Liu et al., 2016). According to the $COP/(CHOA$
318 $+ CHOE)$ index, values less than 0.15 suggest no sewage pollution (Chan et al., 1998; Liu
319 et al., 2016; Muniz et al., 2015). This index shows values higher than 0.15 in both cores,
320 suggesting sewage contamination throughout the cores (Fig. 6a). However, core 2
321 exhibited values remarkably higher below 26 cm, ranging between 0.55 and 1.22 (Table
322 3).

323 The second diagnostic ratio $COP/(COP + CHOA)$ is used to identify sources of fecal
324 pollution. Values above 0.7 indicate fecal pollution and below 0.3 suggest that the
325 environment does not have fecal contamination (Grimalt et al., 1990; Liu et al., 2016;
326 Muniz et al., 2015). In core 1, values of the $COP/(COP + CHOA)$ index fall between 0.3
327 and 0.7, except at some depths, i.e. 8, 10, 14 and 55 cm where values are slightly above
328 0.7, pointing towards some fecal contamination (Fig. 6b). For core 2, the index varied
329 from not being calculated (NC) to > 0.7 with five samples showing values below 0.3 (2,
330 7, 10, 18, and 20 cm), indicating that there is no fecal contamination (Fig. 6b). All
331 values for samples below 26 cm are continuously above 0.7 and thus, highly indicative
332 of sediments contaminated with feces, while the other depths showed a slight influence
333 of fecal contamination.



334

335 Fig. 6. Vertical distribution of diagnostic sterol ratio along the sediment samples of core 1 and 2 from *Doce* River Mouth. COP/(CHOA + CHOE): coprostanol/(cholestanol +
 336 cholesterol); COP/(COP + CHOA): coprostanol/(coprostanol + cholestanol); CHOE/(CHOE + CHOA): cholesterol/(cholesterol + cholestanol). The brown line represents the
 337 tailing's influence.

338 The reduction of sterols by bacterial action can significantly affect the signature of this
339 group in the environment. Therefore, the $\text{CHOE}/(\text{CHOE} + \text{CHOA})$ ratio is used to
340 examine the degradation state of sterols (Reeves & Patton, 2005). Values < 0.5 indicate
341 degradation of sterols and values > 0.5 show that the sedimentary sterols are of recent
342 origin. The ratio values varied around 0.5 in core 1 but changed from >0.5 below 25-30
343 cm to <0.5 at the top. These may indicate that the sterols in the top sediment of core 2
344 are from old deposition in the channel.

345

346 **5. Conclusions**

347 According to the studied geochemistry parameters, it was possible to verify the
348 hypotheses outlined. The first hypothesis tested was that the arrival of the tailing led to
349 an autochthonous production of OM, as the tailing had high levels of nutrients and
350 metals. The main alteration due to the arrival of the tailing is seen in core 2. This was
351 from an autochthonous deposition to a mixed source. If the hypothesis were true, the
352 $\text{C}/\text{N}(\text{a})$ signal would be lower at the top of the cores, but on the contrary, the values
353 were lower in the deepest parts, mainly in core 2. The hypothesis was either invalid or
354 the algae bloom was insufficient to deposit such OM into the sediment. Higher plant
355 remains were brought into the sediment, thus increasing the $\text{C}/\text{N}(\text{a})$ values. To confirm
356 this, the distribution of *n*-alkanes showed a predominance of odd long-chain *n*-alkanes
357 in the range from *n*- C_{27} to *n*- C_{33} (terrestrial higher plant biomarkers), CPI values above
358 2, and the absence of short-chain *n*-alkanes (aquatic algal biomarkers), that can also be
359 associated to the lability these compounds. This is supported by the main sterol found in
360 both cores, β -sitosterol, which is also a higher plant biomarker. The compound-specific
361 isotope *n*-alkanes values match the basin's main plants (Eucalyptus, coffee, and

362 grasses). Thus, these lipid biomarkers are predominantly sourced from higher plant
363 inputs.

364 The three different diagnostic ratios for sterols and the high concentration of NT, along
365 with low C/N(a) ratios at the bottom to ~30 cm of core 2 are a strong indicator of
366 sewage input before the accident. The arrival of the tailings substantially alters this
367 signal. This suggests that our second hypothesis about the tailing pushing OM material
368 into the river channel is partly invalid. It seems that the material from the Fundão dam
369 has diluted the sewage signal.

370 The third hypothesis tested was that the PAHs in the sediment originated from the Dam.
371 It was also not true, as the results showed that the main compounds are mainly from
372 pyrolytic sources.

373 Thus, we expect that this study presented here, as the first one involving OM and
374 biomarkers in the DRM, may assist future monitoring and studies in this area, and other
375 impacted areas by ore tailing.

376

377 **Acknowledgments**

378 This work was funded by grants to AFB from *Fundação de Amparo à Pesquisa e*
379 *Inovação do Espírito Santo (FAPES Rio Doce 77683544/2017)*, *CAPES*, and *CNPq*.

380 The authors declare no conflicts of interest. The authors wish to thank all their
381 colleagues involved in the project. The authors thank the Organic Geochemistry Group
382 in the Kai-Uwe Hinrichs Lab at MARUM for supporting the compound specific $\delta^{13}\text{C}$ *n*-
383 alkane analysis.

384 **Supplementary Information**

385

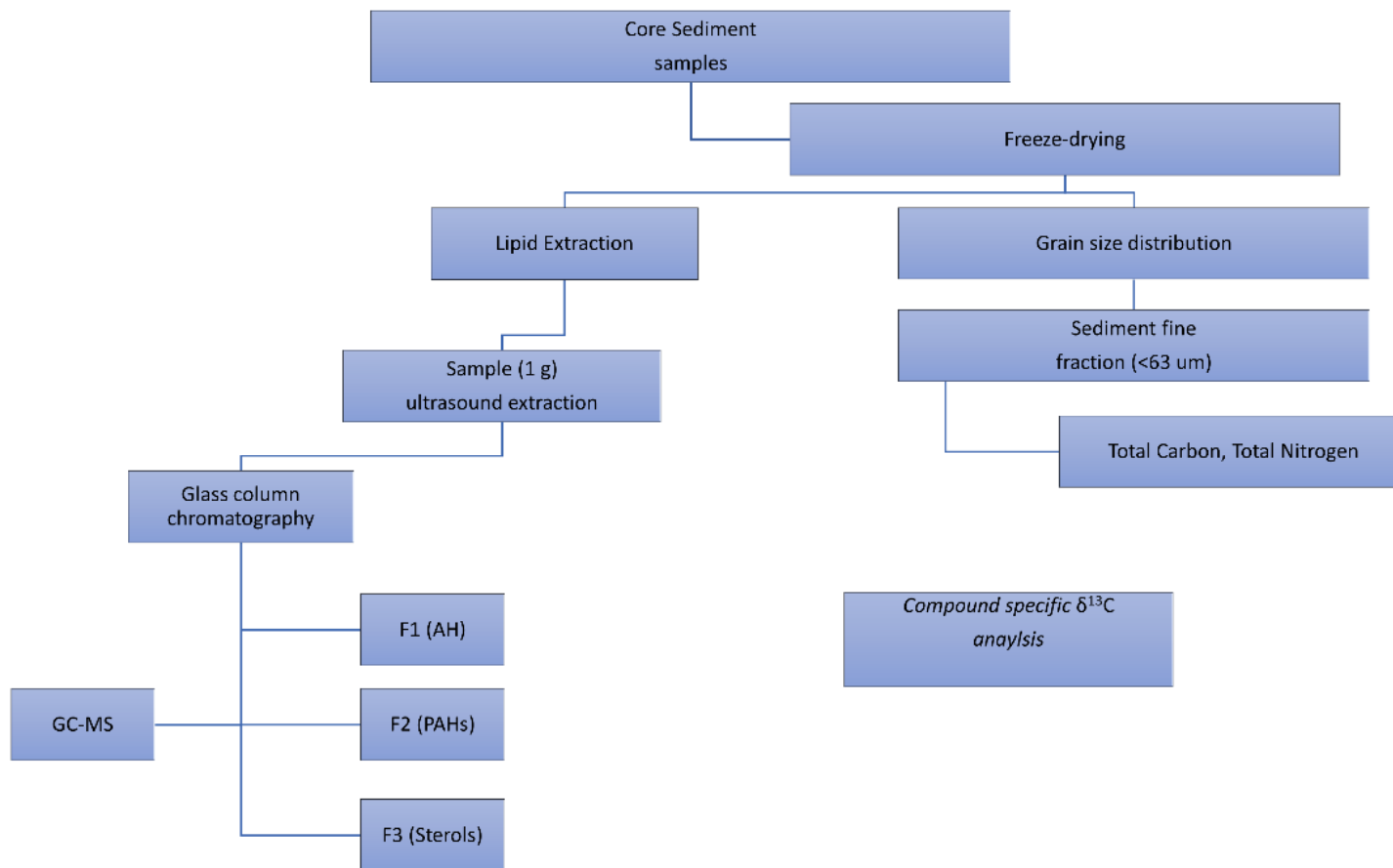
386 **SI1.** Total metal contents (mg kg⁻¹) in sampled sites at the Doce River Mouth in 2015, and Means Total Fe, total contents of Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn in
 387 2015 and 2017.

Variable (mg kg ⁻¹)	References		
	Queiroz et al. (2018)	Queiroz et al. (2021)	
	2015	2015	2017
	Total	Avarage + SD	
Total Fe	45,000 ±2850	71923 ± 67446	21466 ± 12086
Mn	433±110	547 ± 498	145 ± 95
Cr	63.9±15.1	44 ± 30	7 ± 4
Zn	62.4±28.4	41 ± 30	14 ± 7
Ni	24.7±10.4	17 ± 14	2 ± 2
Cu	21.3±5.5	16 ± 13	2 ± 2
Pb	20.2±4.6	14 ± 10	4 ± 2
Co	10.7±4.8	—	—

388 SD: standard deviation.

389

390 **SI2.** Flowchart for Doce river Mouth data processing.



Data Availability Statement

The datasets generated and analyzed during the current study are available from the corresponding author upon reasonable request.

References

Ali, I., Singh, P., Aboul-Enein, H. Y., Sharma, B. (2009). Chiral Analysis of Ibuprofen Residues in Water and Sediment. *Analytical Letters*, 42: 1747–1760. [doi: 10.1080/00032710903060768](https://doi.org/10.1080/00032710903060768).

Almeida, C.A., Oliveira, A.F., Pacheco, A.A., Lopes, R.P., Neves, A.A., Queiroz, M.E.L.R. (2018). Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in *Doce* river basin—Brazil. *Chemosphere* 209:411–420. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.071>.

Almeida, M., Nascimento, D. V., Mafalda Jr, P. O., Patire, V. F., Albergaria-Barbosa, A. C. R. (2018). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). *Marine Pollution Bulletin* 137, 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.040>.

Alzaga, R., Mesas, A., Ortiz, L., Bayona, J., (1999). Characterization of organic compounds in soil and water affected by pyrite tailing spillage. *Sci.Total Environ.* 242, 167–178. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00382-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00382-4).

ANA - Agência Nacional das Águas. 2014. Disponível em: www.ana.gov.br

Andrade, M. V. F., Santos, F. R., Oliveira, A. H. B., Nascimento, R. F., Cavalcante, R. M. (2019). Influence of sediment parameters on the distribution and fate of PAHs in an estuarine tropical region located in the Brazilian semi-arid (Jaguaribe River, Ceará coast). *Marine Pollution Bulletin* 146, 703–710. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.027>.

Andrae, J. W., McInerney, F. A., Polissar, P. J., Sniderman, J. M. K., Howard, S., Hall, P. A., Phelps, S. R. (2018). Initial Expansion of C₄ Vegetation in Australia During the Late Pliocene. *Geophysical Research Letters*, 45, 4831–4840. <https://doi.org/10.1029/2018GL077833>.

Araghi, P. E., Bastami, K. D., Rahmanpoor, S. (2014). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of Gorgan Bay, Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.001>.

Araujo, D. M., Yoshida, M. I., Carvalho, C. F., & Stapelfeldt, F. (2008). Recycling of amines present in the residues from the reverse flotation of iron ore. *REM-Rev. Esc. Minas*, 61(4), 455-460. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672008000400008>.

Arruda-Santos, R. H., Schettini, C.A.F., Yogui, G.T., Maciel, D.M., Zanardi-Lamardo, E. (2018). Sources and distribution of aromatic hydrocarbons in a tropical marine protected area estuary under influence of sugarcane cultivation. *Science of the Total Environment* 624, 935–944. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.174>.

Atlas da Mata Atlântica do Estado do Espírito Santo: 2007-2008/2012-2015/ Sossai, Marcos Franklin (coord.). (2018) Cariacica-ES: IEMA.

Azapagic, A. (2004). Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry. *Journal of Cleaner Production* 12, nº. 6, 639–662.

[https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(03\)00075-1](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(03)00075-1).

Badewien, T., Vogts, A., Jürgen Rullkötter, J. (2015). n-Alkane distribution and carbon stable isotope composition in leaf waxes of C3 and C4 plants from Angola. *Organic Geochemistry* 89–90, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.09.002>.

Baeten, J. (2018). A century of red water: mine waste, legacy contamination, and institutional amnesia in Minnesota's Mesabi Iron Range. *Water History* 10, 245–266.

<https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s12685-018-0220-y>.

Barbosa, J.C.S., Santos, L.G.G.V., Sant'Anna, M.V.S., Souza, M.R.R., Damasceno, F.C., Alexandre, M.R. (2016). Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza Barris Estuarine System, Sergipe, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 104, 343–346.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.037>.

Basheer, A. A. (2018). New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. *Journal of Molecular Liquids*, 261, 583-593.

[doi:10.1016/j.molliq.2018.04.021](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.021).

Bastos, A.C., Oliveria, K.S.S., Fernandes, L.F., Pereira, J.B., Demoner, L.E., Neto, R.R., et al. (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 [online]. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, Brazil. 254p. Available from

http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/Rio_Doce/relatorio_consolidado_ufes_rio_doce.pdf [accessed 04 May 2022]. [In Portuguese.]

Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq, J. (1998). Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 47, n. 1, p. 77–90.

<https://doi.org/10.1006/ecss.1998.033>.

Benner, R., Fogel, M.L., Sprague, E.K., Hodson, R.E. (1987). Depletion of ¹³C in lignin and its implications for stable carbon isotope studies. *Nature*, 329:708-710. <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1038/329708a0>.

Bernardino, A.F., Pais, F.S., Oliveira, L.S., Gabriel, F.A., Ferreira, T.O., Queiroz, H.M., Mazzuco, A.C.A. (2019). Chronic trace metals effects of mine tailings on estuarine assemblages revealed by environmental DNA. *PeerJ*.8042.

<https://doi.org/10.7717/peerj.8042>

Boehm, P.D. (2005). 15 — Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). In: Morrison, R.D., Murphy, B.L. (Eds.), *Environmental Forensics*. Academic Press, Burlington, pp. 313–337. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-012507751-4/50037-9>.

Bonecker, A. C. T., Castro, M. S., Dias, C. O., Sá, F., Mill, G. N., Ghisolfi, R. D., Bonecker, S. L. C. (2022). Monitoring of ichthyoplanktonic community at the Doce River mouth and adjacent marine region in Southeast Brazil after Fundão dam collapse. *Journal of Sea Research* 189, 102284.

Bush, R.T., McInerney, F.A. (2013). Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: implications for paleoecology and hemotaxonomy. *Geochem. Cosmochim. Acta* 117, 161e179. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.016>.

Camargo, M. Z., Sandrini-Neto, L., Carreira, R. S., Camargo, M. G. (2017). Effects of hydrocarbon pollution in the structure of microbenthic assemblages from two large estuaries in Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 125, 66–76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.074>.

Ceccopieri, M., Scofield, A.L., Lilian Almeida, L., Araújo, M.P., Hamacher, C., Farias, C.O., Soares, M.L.G., Carreira, R.S., Wagener, A.L.R. (2021). Carbon isotopic composition of leaf wax n-alkanes in mangrove plants along a latitudinal gradient in Brazil. *Organic Geochemistry* 161, 104299. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104299>.

Chan, K. H., Lam, M. H., Poon, K. F., Yeung, H. Y., Chiu, T. K. (1998). Application of sedimentary fecal stanols and sterols in tracing sewage pollution in coastal waters. *Water Science and Engineering* 32, 225–235. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00175-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00175-9).

Chen, C.-W.; Chen, C.-F. (2011). Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Marine pollution bulletin*, v. 63, n. 5-12, p. 417–23. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.04.047>.

Coelho, A.L.N., (2006). 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, Uberlândia* v 6 (19), 56–79. <https://doi.org/10.14393/RCG>.

Coelho, A. L. N. (2009). Bacia Hidrográfica do Rio *Doce* (MG/ES): uma análise socioambiental integrada. *Geografares*, 7, 131-146. <https://doi.org/10.7147/GEO7.156>.

Collister, J. W.; Lichtfouse, E.; Hieshima, G.; Hayes, J. M. (1994). Partial resolution of sources of n-alkanes in the saline portion of the Parachute Creek Member, Green River Formation (Piceance Creek Basin, Colorado). *Organic Geochemistry*, v. 21, n. 6/7, p. 645-659. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90010-8).

Cranwell, P.A., 1973. Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology* 3, 259–265.

Dadalto, M. C., Rodrigues, I., Claudino, J., Fernandes, L. F. L. (2019). Changes perceived by traditional fishing communities after a major dam disaster in Brazil. *International Journal of Environmental Studies*, 77, 412 – 420. <https://doi.org/10.1080/00207233.2019.1663628>.

Dashtbozorg, M., Bakhtiari, A.R., Shushizadeh, M.R., Taghavi, L. (2019). Quantitative evaluation of n-alkanes, PAHs, and petroleum biomarker accumulation in beach-stranded tar balls and coastal surface sediments in the Bushehr Province, Persian Gulf (Iran). *Marine Pollution Bulletin* 146, 801–815. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.023>.

Duan, W., Takara, K., He, B., Luo, P., Nover, D., & Yamashiki, Y. (2013). Spatial and temporal trends in estimates of nutrient and suspended sediment loads in the Ishikari River, Japan, 1985 to 2010. *Science of the Total Environment*, 461–462, 499–508. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.022>

Duan, L., Song, J., Yuan, H., Li, X., Li, N., Peng, Q., (2017). The use of sterols combined with isotope analyses as a tool to identify the origin of organic matter in the East China Sea. *Ecological Indicators*. 83, 144–157. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.07.042>.

Deng, W., Li, X.G., Li, S.Y., Ma., Y.Y., Zhang, D.H. (2013). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment of mud areas in the East China Sea using diagnostic ratios and factor analysis. *Marine Pollution Bulletin* 70, 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.032>.

Farraj, D. A. A., Alkufeidy, R. M., Alkubaisi, N. A., Alshammari, M. K. (2021) Polynuclear aromatic anthracene biodegradation by psychrophilic *Sphingomonas* sp., cultivated with tween-80, *Chemosphere*, Vol. 263, 128115. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128115>.

Fernandes, L.F.L., Paiva, T.R.M., Longhini, C.M., Pereira, J.B., Ghisolfi, R.D., Lázaro, G.C.S., Demoner, L.E., Laino, P.S., Conceição, L.R., Sá, F., Neto, R.R., Dias-Junior, C., Lemos, K.N., Quaresma, V.S., Oliveira, K.S., Grilo, C.F., Rocha, G.M. (2020). Marine zooplankton dynamics after a major mining dam rupture in the *Doce* River, southeastern Brazil: rapid response to a changing environment. *Sci. Science of The Total Environment* 736, 139621. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139621>.

Ficken, K. J., LI, B., Swain, D. L., EglintoN, G. (2000). An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, v. 31, n. 7/8, p. 745–749. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00081-4).

Filippov, L.O., Severov, V.V., Filippova, I.V. (2014). An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *International Journal of Mineral Processing* 127, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.01.002>.

Fölster, J., Johnson, R. K., Futter, M. N., & Wilander, A. (2014). The Swedish monitoring of surface waters: 50 years of adaptive monitoring. *Ambio*, 43(1), 3–18. [DOI 10.1007/s13280-014-0558-z](https://doi.org/10.1007/s13280-014-0558-z).

Franco, C. F. J., Resende, M. F., Furtado, T. F. B., Brasil, T. F., Eberlin, M. N., Netto, A. D. P. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Rio de Janeiro and Niterói, Brazil: Particle size distribution, sources and cancer risk assessment. *Science of the Total Environment* 599–600, 305–313. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.060>.

Froehner, S., Maceno, M., Luz, E. C., Souza, D. B., Machado, K. S. (2010). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments and their potential toxic effects. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 168, n. 1-4, 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.04.032>.

Gabriel, F.A., Silva, A.G., Queiroz, H.M., Ferreira, T.O., Hauser-Davis, R.A., Bernardino, A.F. (2020a). Ecological risks of metal and metalloid contamination in the Rio *Doce* estuary. *Integrated Environmental Assessment and Management* 16(5):655–660. <https://doi.org/10.1002/ieam.4250>.

Gabriel, F.A., Hauser-Davis, R.A., Soares, L., Mazzuco, A.C.A., Rocha, R.C.C., Saint Pierre, T.D., Saggiaro, E., Correia, F.V., Ferreira, T.O., Bernardino, A.F. (2020b). Contamination and oxidative stress biomarkers in estuarine fish following a mine tailing disaster. *Environmental Science* 8, 10266. <https://doi.org/10.7717/peerj.10266>.

Gadelha, L.G., Frena, M., Damasceno, F.C., Santos, E., Sant`Anna, M.V.S., Vinhas, M.A., Barreto, T.S.A., Alexandre, M.R. (2019). Distribution patterns of aliphatic

hydrocarbons in sediments from a tropical estuarine system. *Marine Pollution Bulletin* 149, 110607. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110607>.

Gao, X.; Yang, Y.; Wang, C. (2012). Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 6, p. 1148–1155.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.03.028>.

Garzon-Garcia, A., Lacey, J. P., Olley, J.M., Bunn, S.E. (2017). Differentiating the sources of fine sediment, organic matter and nitrogen in a subtropical Australian catchment. *Science of the Total Environment* 575, 1384–1394.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.219>.

Gireeshkumar, T.R., Deepulal, P.M., Chandramohanakumar, N. (2013). Distribution and sources of sedimentary organic matter in a tropical estuary, southwest coast of India (Cochin estuary): A baseline study. *Marine Pollution Bulletin* 66, 239 – 245.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.10.002>.

Gomes, L.E., Correa, L.B., Sá, F., Neto, R.R., Bernardino, A.F. (2017). The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio *Doce* estuary, Eastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 120(1–2):28–36. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.056>.

Grilo, C. F. (2014). Lipídeos na Avaliação de um Estuário Tropical Preservado Contornado por Monocultura de Eucalipto. PhD Thesis. Universidade Federal do Espírito Santo.

Grimalt, J. O., Fernández, P., Bayona, J. M., Albaigés, J. (1990). Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental*

Science and Technology, Vol. 24 No. 3, pp. 357-363. <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1021/es00073a0>.

Hadibarataa, T., Syafiuddinb, A., Ghfar, A. A. (2019). Abundance and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the Mahakam River. *Marine Pollution Bulletin* 149,110650. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110650>.

Hassan, H.M., Castillo, A.B., Yigiterhan, O., Elobaid, E.A., Al-Obaidly, A., Al-Ansari, E., Obbard, J.P. (2017). Baseline concentrations and distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in surface sediments from the Qatar marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 126, 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.093>.

Hatje, V., Pedreira, R.M.A., de Rezende, C.E., Schettini, C.A.F., de 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), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11143-x>.

He, D., Nemiah Ladd, S., Saunders, C.J., Mead, R.N., Jaff'e, R. (2020). Distribution of n-alkanes and their $\delta^{2}\text{H}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values in typical plants along a terrestrial-coastal-oceanic gradient. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 281, 31–52. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.05.003>.

Katrantsiotis, C., Kylander, M.E., Smittenberg, R., Yamoah, K.K.A., Martina Hättestrand, M., Avramidis, P., Strandberg, N.A., Elin Norström, E. (2018). Eastern Mediterranean hydroclimate reconstruction over the last 3600 years based on sedimentary n-alkanes, their carbon and hydrogen isotope composition and XRF data from the Gialova Lagoon, SW Greece. *Quaternary Science Reviews*, 77-93. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.07.008>.

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.

<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.010>.

Ku, H.-W., Chen, Y.-G., Chan, P.-S., Liu, H.-C., Lin, C.-C. (2007). Paleo-environmental evolution as revealed by analysis of organic carbon and nitrogen: a case of coastal Taipei Basin in Northern Taiwan. *Geochem. J.* 41, 111e120.

<https://doi.org/10.2343/geochemj.41.111>.

Licínio, M. V. V. J., Leão, R. T., Gaudereto, F. G., Costa-Gonçalves, A., Patchneelan, S. R., Vidal, M. S. M., Carneiro, M. T. W. D., Freitas, A. C., Evangelista, H. S., Ribeiro, J. N., Pereira, M. G., Ribeiro, A. V. F. N. (2015). Historical Trends in Sedimentation Rates and Trace Elements Accumulation in 'Doce' River, Espírito Santo State, Brazil. “*Cadernos de Geociências*”, v. 12, n. 1-2.

Lima, E. A. R., Neves, P. A., Patchineelam, S. R., Silva, J. F. B. R., Takiyama, L. R., Martins, C. C., Lourenço, R. A., Taniguchi, S., Elias, V. O., Bicego, M. C. (2021). Anthropogenic and natural inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of three coastal systems of the Brazilian Amazon. *Environmental Science and Pollution Research* 28, 19485–19496. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12010-5>.

Liu, J., Yao, X., Lu, J., Qiao, X., Liu, Z., Li, S. (2016). Distribution and factors affecting adsorption of sterols in the surface sediments of Bosten Lake and Manas Lake, Xinjiang. *Environmental Science and Pollution Research International* 23.6, 5892–5901.

<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5807-6>.

Liu, C., Li, Z., Chang, X., Nie, X., Liu, L., Xiao, H., Wang, D., Peng, H., Zeng, G. (2018). Apportioning source of erosion-induced organic matter in the hilly-gully region of loess plateau in China: Insight from lipid biomarker and isotopic signature analysis. *Science of the Total Environment* 621, 1310-1319. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.097>.

Liu, J. and An, Z. (2020). Leaf wax n-alkane carbon isotope values vary among major terrestrial plant groups: Different responses to precipitation amount and temperature, and implications for paleoenvironmental reconstruction. *Earth-Science Reviews* 202, 103081. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103081>.

Longhini, C.M., Sá, F., Neto, R.R. (2019). Review and synthesis: iron input, biogeochemistry, and ecological approaches in seawater. *Environ. Rev.* 27, 125–137. <https://doi.org/10.1139/er-2018-0020>.

Longhini, C.M., Mahieu, L., Sá, F., van den Berg, C.M.G., Salaün, P., Neto, R.R. (2020). Coastal waters contamination by mining tailings: what triggers the stability of iron in the dissolved and soluble fractions? *Limnology and Oceanography* 9999, 1–17. <https://doi.org/10.1002/lno.11595>.

Longhini, C.M., Rodrigues, S. K., Costa, E. S., *et al.* (2022). Environmental quality assessment in a marine coastal area impacted by mining tailing using a geochemical multi-index and physical approach. *Science of the Total Environment* 803, 149883. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149883>.

Lyu, Z., Chai, J., Xu, Z., Qin, Y., Cao, J. (2019). A Comprehensive Review on Reasons for Tailings Dam Failures Based on Case History. *Advances in Civil Engineering* Volume 2019, Article ID 4159306, 18 pages. <https://doi.org/10.1155/2019/4159306>.

Machado, D.N., Novais, R.F., Silva, I.R., Loureiro, M.E., Milagres, J.J., Soares, E.M.B. (2011). Enriquecimento a Alocação de ^{13}C em Plantas de Eucalipto. *Revista Brasileira Ciência do Solo* 35, 857-866. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832011000300020>.

Maciel, D. C.; Souza, J. R. B.; Taniguchi, S.; Bicego, M. C.; Zanardi-Lamardo, E. (2015). Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a na urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 101, 429-433. <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.marpolbul.2015.09.051>

Maciel, D. C.; Souza, J. R. B.; Taniguchi, S.; Bicego, M. C.; Schettini, C. A. F.; Zanardi-Lamardo, E. (2016). Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: Sources and spatial distribution. *Marine Pollution Bulletin* 113, 566-571. <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.marpolbul.2016.08.048>.

Marzi, R., Torkelson, B. E., Olson, R. K. (1993). A revised carbon preference index. *Organic Geochemistry* 20, n 8, 1303-1306.

Mathews, R.P., Singh, B.D., Singh, V.P. (2018). Evaluation of Organic Matter, Hydrocarbon Source, and Depositional Environment of Onshore Warkalli Sedimentary Sequence from Kerala-Konkan Basin, South India. *Journal Geological Society of India* 92, 407-418. <https://doi.org/10.1007/s12594-018-1035-2>.

Meira, R. M. S. A., Peixoto, A. L., Coelho, M. A. N., Ponzó, A. P. L., Esteves, V. G. L., Silva, M. C., Câmara, P. E. A. S., Meira-Neto, J. A. A. (2016). Brazil's mining code under attack: giant mining companies impose unprecedented risk to biodiversity. *Biodivers Conserv* 25, 407-409. <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.marpolbul.2016.08.048>

Meyers, P.A. (2003). Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org. Geochem.* 34, 261–289. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00168-7).

Manju, M. N., Resmi, P., Kumar, C. S. R., Gireeshkumar, T. R., Chandramohanakumar, N., Manju, M. J. (2016). Biochemical and stable carbon isotope records of mangrove derived organic matter in the sediment cores. *Environmental Earth Science*, 75: 565. [doi 10.1007/s12665-016-5245-x](https://doi.org/10.1007/s12665-016-5245-x).

Muniz, P., Silva, D.A.M., Bicego, M.C., Bromberg, S., Pires-Vanin, A.M.S. (2015). Sewage contamination in a tropical coastal area (São Sebastião Channel, SP, Brazil). *Marine Pollution Bulletin* 99, 292–300. [https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.marpolbul.2015.07.046](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.046).

Nascimento, R. A., Almeida, M., Escobarb, N. C. F., Ferreira, S. L. C., Mortattie, J., Queiroz, A. F. S. (2017). Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 119, 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.069>.

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., Neto, R. 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* 838,156205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156205>.

Neves, P. A., Costa, P. G., Portz, L. C., Garcia, M. R., Fillmann, G. (2023). Levels and sources of hydrocarbons in the Patos Lagoon estuary and Cassino Beach mud bank (South Atlantic, Brazil): evidence of transference between environments. *Environmental Monitoring and Assessment* 195, 484. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11074-3>.

Niu, L., Luo, X., Cai, X., Liu, F., Zhang, T., Yang, Q. (2021). Seasonal dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons between water and sediment in a tide-dominated estuary and ecological risks for estuary management. *Marine pollution bulletin* 162: 111831. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111831>.

Oliva, A.L., Quintas, P.Y., Colla, N.S.L., Arias, A.H., Marcovecchio, J.E. (2015). Distribution, Sources, and Potential Ecotoxicological Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Arch Environ Contam Toxicol* 69, 163–172. [https://doi-
org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.marpolbul.2017.03.069](https://doi.org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.marpolbul.2017.03.069)

Oliveira, K.S.S., Quaresma, V.S. (2017). Temporal variability in the suspended sediment load and streamflow of the *Doce* River. [https://www-
sciencedirect.ez43.periodicos.capes.gov.br/journal/journal-of-south-american-earth-
sciences](https://www-sciencedirect.ez43.periodicos.capes.gov.br/journal/journal-of-south-american-earth-sciences). <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2017.06.009>.

Portet-Koltalo, F., Gardesa, T., Debretb, M., Copardb, Y., Marcottea, S., Morina, C., Laperdrix, Q. (2020). Bioaccessibility of polycyclic aromatic compounds (PAHs, PCBs) and trace elements: Influencing factors and determination in a river sediment core. *Journal of Hazardous Materials* 384, 121499. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121499>.

Quaresma, V.S., Bastos, A.C., Leite, M.D., Costa, 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. *Cont. Shelf Res.* 205.

<https://doi.org/10.1016/j.csr.2020.104172>.

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.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>

Queiroz, H.M., Ferreira, T.O., Barcellos, D., Nóbrega, G.N., Antelo, J., Otero, X.L., Bernardino, A.F. (2021). From sinks to sources: The role of Fe oxyhydroxide transformations on phosphorus dynamics in estuarine soils. *Journal of Environmental Management* 278, 111575. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111575>.

Quinton, J.N., Govers, G., Van Oost, K., Bardgett, R.D. (2010). The impact of agricultural soil erosion on biogeochemical cycling. *Nature Geoscience* 3, 311–314.

<https://doi.org/10.1038/ngeo838>.

Rajan, R.K., Routh, J., Klump, J. V., Ramanathan, A.L. (2015). Sediment biomarker profiles trace organic matter input in the Pichavaram mangrove complex, southeastern India. *Marine Chemistry* 171, 44–57. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.02.001>.

Reeves, A.D., Patton, D. (2005). Faecal sterols as indicators of sewage contamination in estuarine sediments of the Tay Estuary, Scotland: an extended baseline survey. *Hydrology and Earth System Sciences* 9, 81–94. <https://doi.org/10.5194/hess-9-81-2005>.

Rodrigues, C. C. S., Santos, L. G. G. V., Santos, E., Damasceno, F. C. D., Corrêa, J. A. M. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Amazon River Estuary

(Amapá, Northern Brazil): Distribution, sources and potential ecological risk. *Marine Pollution Bulletin* 135, 769–775. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.053>.

Rommerskirchen, F., Eglinton, G.; Dupont, L., Güntner, U., Wenzel, C., Rullkötter, J. (2003). A north to south transect of southeast Atlantic continental margin sediments: relationship between aerosol transport and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ plant biomarker and pollen records. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 4, n. 12. <https://doi.org/10.5194/hess-9-81-2005>.

Rudorff, N., Rudorff, C.M., Kampel, M., Ortiz, G. (2018). Remote sensing monitoring of the impact of a major mining wastewater disaster on the turbidity of the *Doce* River plume off the eastern Brazilian coast. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing* 145, 349–361. <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.isprsjprs.2018.02.013>.

Rullkötter, J. (2005). Organic Matter: the driving, force for early diagenesis. In: SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. (Ed.). *Marine Geochemistry*. 2nd Ed. Berlin: Springer, p. 125-146.

Rumolo, P., Barra, M., Gherardi, S., Marsella, E., Sprovieri, M. (2011). Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact. *Journal of Environmental Monitoring* 13 (12), 3399–33408. <https://doi.org/10.1039/C1EM10568J>.

Sá, F., Longhini, C.M., Costa, E.S., da Silva, C.A., Cagnin, R.C., Lima, A.T., Bernardino, A.F., Neto, R.R., Gomes, L.E.de O. (2021). Time-sequence development of metal(loid)s following the 2015 dam failure in the *Doce* river estuary, Brazil. *Science of The Total Environment* 769, 144532. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144532>.

SEAMA, (2018). Cobertura Vegetal por Bacia Hidrográfica. Available from :

<https://seama.es.gov.br/Media/seama/Documentos/Reflorestar/Atlas/Cobertura%20Floresta%20por%20Bacias%20Hidrográficas.pdf> [accessed 20 November 2021]. [In Portuguese.]

Santos, E., Souza, M. R. R., Junior, A. R. V., Soares, L. S., Frena, M., Alexandre, M. R.

(2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in superficial water from a tropical estuarine system: Distribution, seasonal variations, sources and ecological risk assessment. *Marine Pollution Bulletin* 127, 352–358. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.014>.

Segura, F. R., Nunes, E. A., Paniz, F. P., Paulelli, A. C. C., Rodrigues, G. B., Braga, G. U. L., Pedreira Filho, W. R., Barbosa Jr., F., Cerchiaro, G., Silva, F. F., Batista, B. L. (2016). Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environmental Pollution*, 218, 813-825. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.005>.

Shirneshan, G., Bakhtiari, A.R., Memariani, M. (2017). Identifying the source of petroleum pollution in sediment cores of southwest of the Caspian Sea using chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. *Marine Pollution Bulletin* 115, 383–390. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.022>.

Soclo, H.H., Garrigues, P.H., Ewald, M. (2000). Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Marine pollution bulletin* 40(5), 387–396. [https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/S0025-326X\(99\)00200-3](https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/S0025-326X(99)00200-3).

Sojину, S.O., Sonibare, O.O., Ekundayo, O., Zeng, E.Y. (2012). Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and n-alkanes

as indicators. *Science of the Total Environment* 441, 89–96.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.015>.

Speranza, E.D., Colombo, M., Skorupka, C.N., Colombo, J.C. (2018). Early diagenetic alterations of sterol biomarkers during particle settling and burial in polluted and pristine areas of the Rio de la Plata Basin. *Organic Geochemistry* 117, 1–11.

<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.11.013>.

Suguio, K. (1973). *Introdução à Sedimentologia*. Edgard Buckler. Universidade de São Paulo, São Paulo, pp. 317p.

Tarafdar, A., Sinha, A., Masto, R.E. (2017). Biodegradation of anthracene by a newly isolated bacterial strain, *Bacillus thuringiensis* AT.ISM.1, isolated from a fly ash deposition site. *Journal of Applied Microbiology*, v. 65, issue 4, 327 – 334.

<https://doi.org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1111/lam.12785>.

Volkman, J. K., Holdsworth, D. G., Neill, G. P., Bavor, H. J. (1992). Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of the total environment*, v. 112, n. 2-3, 203–219. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90188-X](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90188-X).

Volvoikar, S. P., Nayak, G. N., Mazumdar, A., Peketi, A. (2014). Reconstruction of depositional environment of a tropical estuary and response of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and TOC/TN signatures to changing environmental conditions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 139, 137-147. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.01.001>.

Wang, Y., Yang, H., Zhang, J., Xu, M., Wu, C. (2015). Biomarker and stable carbon isotopic signatures for 100–200-year sediment record in the Chaihe catchment in southwest

China. *Science of the Total Environment* 502, 266–275.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.017>.

Wang, R., Wang, J., Li, F., Yang, S., Tan, L. (2016). Vertical distribution and indications of lipids biomarkers in the sediment core from East China Sea. *Continental Shelf Research* 122, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2016.03.027>.

Wang, Y., Song, J., Duan, L., Yuan, H., Li, X., Li, N. Zhang, Q., Liu, J., Ren, C. (2021). Combining sterols with stable carbon isotope as indicators for assessing the organic matter sources and primary productivity evolution in the coastal areas of the East China Sea. *Continental Shelf Research* 223, 104446. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2016.03.027>.

Wong, Y. J., Shimizu, Y., He, K., Sulaiman, N. M. N. (2020). Comparison among different ASEAN water quality indices for the assessment of the spatial variation of surface water quality in the Selangor river basin, Malaysia. *Environmental Monitoring Assessment* 192, 644. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08543-4>.

Wong, Y. J., Shimizu, Y., Kamiya, A., Maneechot, L., Bharambe, K. P., Fong, C. S., Sulaiman, N. M. N. (2021). Application of artificial intelligence methods for monsoonal river classification in Selangor river basin, Malaysia. *Environmental Monitoring Assessment* 193, 438. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09202-y>.

Wu, M. S., Feakins, S. J., Martin, R. E., Shenkin, A., Bentley, L. P., Benjamin Salinas, B. N., Asner, G. P., alhi, Y. (2017). Altitude effect on leaf wax carbon isotopic composition in humid tropical forests. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 206, 1–17.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2017.02.022>.

Xue, R., Chen, L., Lu, Z., Wang, J., Yang, H., Zhang, J., Cai, M. (2016). Spatial distribution and source apportionment of PAHs in marine surface sediments of Prydz Bay, East Antarctica. *Environmental Pollution* 219, 528–536. <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.envpol.2016.05.084>

Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489–515. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5).

Zech, M., Krause, T., Meszner, S., Faust, D. (2013). Incorrect when uncorrected: reconstructing vegetation history using n-alkane biomarkers in loess-paleosol sequences - a case study from the Saxonian loess region, Germany. *Quaternary International* 296, 108–116. <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.quaint.2012.01.023> .

Zhang, Z., Huang, J., Yu, G., Hong, H. (2004). Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environmental Pollution* 130, 249–261. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.12.002>.

Zhang, Y., Su, Y., Liu, Z., Yu, J., Jin, M. (2017). Lipid biomarker evidence for determining the origin and distribution of organic matter in surface sediments of Lake Taihu, Eastern China. *Ecological Indicators*, 77, 397-408. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.02.031>.

Zhang, Y., Su, Y., Yu, J., Liu, Z., Du, Y., Jin, M. (2019). Anthropogenically driven differences in n-alkane distributions of surface sediments from 19 lakes along the middle Yangtze River, Eastern China. *Environmental Science and Pollution Research* 26, 22472–22484. <https://doi-org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.ecolind.2017.02.031>

CAPÍTULO 3 – INFLUÊNCIA DA SAZONALIDADE NA BIOGEOQUÍMICA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS APÓS CHEGADA DE REJEITO NA FOZ DO RIO DOCE

Abstract

After the rupture of the Fundão's Dam, on November 5, 2015, studies involving the impact caused by approximately 60 million m³ of ore tailings, which arrived at Doce River Mouth (DRM) and then the Atlantic Ocean, became frequent focus on metals. There are very few studies focusing on the origin of organic matter (OM), an important instrument for knowing a specific geochemical process occurs in the environment, it may be of allochthonous or autochthonous origin. This work aimed to investigate the source and distribution of OM in surface sediment collected at 15 stations at DRM, in 4 seasonal campaigns. In this regard, elemental, isotopic, and molecular geochemical markers were used. The results of the granulometric analysis showed a predominance of the sandy fraction in all DRM campaigns. Also, in all campaigns, the average percentage of carbon is reported on deltaic environments, whereas nitrogen presented values above those reported for other impacted environments, this may be associated with the arrival of nitrogenous material in conjunction with the tailings. The elemental composition showed origin from marine sources. The concentration of sterols and total aliphatic hydrocarbons (AHs), in conjunction with respective $\delta^{13}\text{C}$ of the individual n-alkane chains indicate a strong presence of higher C₃ plants of terrestrial source in the 4 campaigns. In terms of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), there was a predominance of high molecular weight compounds from pyrolytic sources of combustion of petrogenic sources in the campaigns. It can be observed that the seasonal factor influenced some variables in some campaigns.

Keywords: *Doce* River Mouth. Fundão dam tailings. Surface sediment. Oorganic matter. Organic biomarkers.

1. Introdução

As zonas costeiras abrigam mais de 50% da população mundial, e desde a década de 1950 a ação humana tem contribuído para o aumento do impacto em relação à erosão costeira, de forma que essas interferências antrópicas que vão desde construções, destruindo habitats naturais, à geração de efluentes domésticos e industriais, entram no meio ambiente contaminando as águas, solos e organismos (Pagán et al., 2020). A atividade antrópica intensa pode resultar na descarga de muitas substâncias tóxicas no ecossistema aquático, aumentando as concentrações de compostos já existentes no meio e introduzindo novos

compostos poluentes, incluindo metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), (Resende, 2015; Vannuci-Silva et al., 2017).

Os ambientes costeiros estão mais suscetíveis a acidentes ambientais causados pelo uso indevido de áreas ambientais e negligência humana. O impacto ambiental que as atividades de minas provocam são amplamente discutidas, considerando as falhas que as barragens causam em todo mundo e suas implicações que também estão relacionadas, além do setor ambiental, aos setores sociais e econômicos (Lima et al., 2020; Sá et al., 2021). Nesses grandes aterros artificiais, chamados de barragens, ficam os rejeitos, materiais finos em suspensão, que são geralmente armazenados na forma de lama para proteger o ambiente natural de suas características tóxicas (Lyu et al., 2019). Comumente chamada de “barragem de rejeitos”, elas representam uma das principais estratégias para lidar com os rejeitos nas atividades de mineração em todo o mundo e, apesar de serem globalmente utilizadas, são conhecidas por apresentarem um potencial e grave risco ambiental, quando ocorrem falhas em suas estruturas (Nascimento et al., 2022).

No dia 5 de novembro de 2015, houve o rompimento da Barragem de Fundão, localizada no município de Mariana (Minas Gerais - Brasil), conhecido como o maior acidente ambiental envolvendo rejeito de minério, onde foram liberados cerca de 40 à 60 milhões de m³. O rejeito percorreu cerca de 600 km pelo Rio Doce até chegar à Foz no dia 21 de novembro, e assim ao Oceano Atlântico (Escobar, 2015; Gabriel et al., 2020a; Nascimento et al., 2022; Quaresma et al., 2020; Sá et al., 2021). Desde o momento do rompimento da barragem de Fundão, até sua chegada na costa do Espírito Santo - Brasil, ao longo do caminho o rejeito de minério de ferro, ou, como também é chamado, a lama, acarretou estragos por onde passou como 19 vítimas fatais, destruição parcial ou total de várias vilas e provocando vastos danos socioeconômicos e ecológicos (Bernardino et al., 2019; Gabriel et al., 2020; Marta-Almeida et al., 2016; Queiroz et al., 2021).

Devido à proporção ambiental que o rompimento da barragem de Fundão tomou, diversos estudos multidisciplinares foram realizados no intuito de entender como a lama impactou os ambientes por onde passou e se depositou. Os estudos são principalmente focados nos metais que vieram como componente do rejeito da mineração do ferro tais como: Barcellos et al., 2022; Gabriel et al., 2020^a; Grilo et al., 2019; Grilo et al., 2020; Hatje et al., 2017; Longhini et al., 2020; Nascimento et al., 2022; Quaresma et al., 2020; Queiroz et al., 2018; Queiroz et al., 2021a,; Queiroz et al., 2021b; Queiroz et al., 2022; Sá et al., 2020.

Existem estudos que focam mais no efeito da lama no sedimento e sedimentação na Foz do Rio Roce (FRD) e costeira, tais como: Almeida et al., 2018; Oliveira & Quaresma, 2017; Orlando et al., 2020; Quaresma et al., 2020; Rudorff et al., 2018. Há também os que evidenciam como os rejeitos influenciam os organismos na região impactada, tais como: Bernardino et al., 2019; Bonecker et al., 2021; Bonecker et al., 2022; Dadalto et al., 2019; Fernandes et al., 2020; Ferreira et al., 2022; Gabriel et al., 2020b; Gomes et al., 2017; Nascimento et al., 2022. Dentre outros, que também abordam a temática do rejeito de Fundão, tais como: Carmo et al., 2017; Costa et al., 2021; Longhini et al., 2022; Marta-Almeida et al., 2016; Segura et al., 2016.

O sedimento no ambiente aquático é considerado um importante depósito detentor de informações sobre a combinação da poluição local e processos geoquímicos ocorridos na coluna d'água (origem autóctone - produzido no local) ou mesmo no sedimento (Assunção et al., 2019; Zaghden et al., 2017). Deste modo, estão armazenadas informações importantes sobre o processo de deposição de compostos, já que uma grande variedade de contaminantes orgânicos, além dos de origem alóctone (origem externa ao ambiente), atingem a camada sedimentar por meio de sua adsorção em partículas na coluna d'água (Zaghden et al., 2017). A importância de estudar os sedimentos nos ambientes aquáticos é que, quando comparado com a água, essa matriz funciona como sumidouro e um repositório de compostos poluentes, e atinge, na maioria das vezes, elevadas concentrações de contaminantes, uma vez que a movimentação dos sedimentos superficiais no fundo dos ambientes aquáticos, quando comparado aos sedimentos suspensos na coluna d'água, são mais lentos, restando MO por um tempo maior em um mesmo local (Garcia et al., 2019; Tarnawski and Baran 2018).

Para ter acesso mais preciso às informações sobre a composição da matéria orgânica sedimentar (MOS) são comumente utilizadas em estudos ambientais ferramentas geoquímicas conhecidas por marcadores moleculares, caracterizados por terem uma alta resistência à degradação natural, além de serem oriundos de uma fonte específica (Eglinton and Eglinton, 2008). Também conhecidos como biomarcadores, um grupo de compostos orgânicos denominados lipídios, reconhecidos, principalmente por suas características hidrofóbicas, tem se provado um excelente meio para acessar as vias metabólicas e origens da MO nos ambientes aquáticos/marinhos (Chen et al., 2021). Os principais biomarcadores dos lipídios, como os hidrocarbonetos alifáticos (HAs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e esteróis, por serem abundantes em áreas costeiras, têm sido

consolidados como ferramentas eficientes para determinar a origem da matéria orgânica (OM) nesses ambientes, e como marcadores de atividades humanas e industriais (Bet et al., 2015; Martins et al., 2018; Zaghden et al., 2017). A boa utilização desses compostos como marcadores biogeoquímicos está associada ao seu comportamento de adsorção altamente relacionado ao sedimento (ex: maior adsorção aos finos), à sua persistência e característica hidrofóbica nos ambientes aquáticos (Andrade et al., 2019; Dauner et al., 2018; Lamichhane et al., 2016; Santos et al., 2019). Cada um desses grupos compostos auxilia na identificação de fontes específicas de MO, a fim de amplificar as possibilidades nas descobertas das suas origens.

Os HAs são compostos que podem apresentar ligações simples, duplas ou triplas entre os átomos de carbono (Resende, 2015). No ambiente aquático, tem uma predominância de fontes biogênicas, podendo ser produzido por fitoplâncton ou inserido no ambiente através da MO lixiviada do ambiente terrestre, mas também há a contribuição de fontes petrogênicas, pirolíticas e de esgotos domésticos através da atividade humana (Cardoso et al., 2016; Garcia et al., 2019).

HPAs são grupos de compostos que contêm dois ou mais anéis aromáticos, que são comumente encontrados nos ambientes. Recebem atenção especial nos estudos ambientais devido à sua persistência no meio, à sua carcinogenicidade, toxicidade e mutagenicidade nos organismos, sendo regulamentados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês - *United States Environmental Protection Agency* – *USEPA*) (Resende, 2015).

Os esteróis são persistentes no ambiente e conseqüentemente também são considerados bons biomarcadores, principalmente para distinguir com melhor precisão a MO de fontes autóctones e/ou alóctone no ambiente (Pang et al., 2020).

Os isótopos estáveis mais comuns utilizados em estudos com foco em ambientes costeiros são os ^{18}O , ^2H , ^{13}C , ^{15}N e ^{34}S (Bianch & Canuel, 2011). Porém, há uma preferência pelo isótopo ^{13}C em estudos ambientais, pois este é mais preciso para distinguir MO autóctone de alóctone. Ele pode, por exemplo, distinguir entre fontes de plantas C3 e C4 no ambiente (Ardenghi et al., 2017; Wang et al. 2015). A variação de valores da $\delta^{13}\text{C}$ está ligada diretamente a composição da MO, já as subfrações da MO exibem variação na sua assinatura isotópica, uma vez que cada composto tem sua característica isotópica. As proteínas e

carboidratos tendem a ter valores mais altos (mais positivos) de $\delta^{13}\text{C}$, enquanto lipídios e lignina geralmente têm valores menores (mais negativos) de $\delta^{13}\text{C}$ (Bianchi & Canuel, 2011).

Biomarcadores moleculares, assim como seus respectivos isótopos estáveis de carbono, têm sido amplamente utilizados para determinar as fontes de MO nos sedimentos de ambientes costeiros. Estudos prévios fortalecem a importância da associação desses parâmetros para dar maior confiabilidade e precisão quanto à origem desta MO, ratificando-os com sua excelência como biomarcadores (Brittingham et al., 2017; Haggi et al., 2016; He et al., 2021; Katrantsiotis et al., 2018; Liu et al., 2018; Li et al., 2022; Magill et al., 2019; Reiffarth et al., 2016).

Diante do apresentado, este capítulo tem como objetivo determinar a composição elementar da MOS no sedimento, assim como identificar e quantificar os lipídios, (HAs, HPAs e esteróis) e dessa forma inferir como a chegada da lama da barragem de Fundão influenciou o ambiente fluviomarinho da FDR, tanto no contexto espacial quanto no contexto sazonal. Além disso, será utilizada a análise de $\delta^{13}\text{C}$ de compostos específicos de HAs para corroborar com a determinação da fonte da MO no sedimento superficial da FDR. Com isso, através dos resultados obtidos espera-se responder as seguintes hipóteses levantadas nesse estudo: (i) houve um aporte de compostos, com hidrocarbonetos em sua composição, utilizados em processos de floculação; (ii) os rejeitos carregaram a matéria orgânica antrópica e natural já adicionada no Rio Doce anteriormente ao desastre até à Foz do Rio Doce; e (iii) a sazonalidade afeta a distribuição dos compostos orgânicos na Foz do Rio Doce.

2. Materiais e métodos

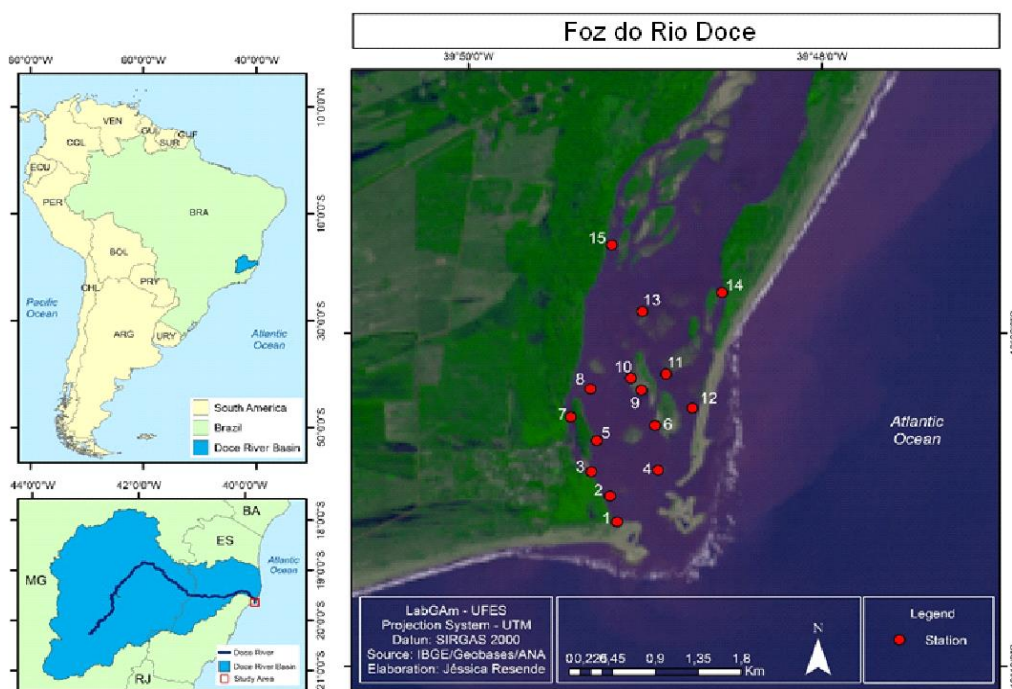
2.1 Área de estudo e coletas de sedimento

A bacia do Rio Doce localiza-se na região Sudeste do Brasil, onde 86% pertencem ao Estado de Minas Gerais e 14% ao Estado do Espírito Santo, possuindo uma área de drenagem de aproximadamente 83.400 km². O Rio Doce nasce nas Serras da Mantiqueira e Espinhaço, em Minas Gerais, e após percorrer 853 km chega ao povoado de Regência, no Espírito Santo, onde desagua no oceano Atlântico (CPRN, 2020). O Rio Doce é considerado o rio com o fluxo mais volumoso na costa sudeste do Brasil, levando em consideração o

fluxo médio do rio que varia de 1200 m³/s (de dezembro a março) a 400 m³/s (de maio a outubro; COELHO, 2006; ANA, 2014).

Foram realizadas coletas de sedimento superficial (0-10 cm) ao longo de 15 estações do Rio Doce (Figura 01; Tabela 01), durante quatro campanhas sazonais (campanha 1: agosto/2017, campanha 2: janeiro/2018, campanha 3: agosto/2018 e campanha 4 :janeiro de/2019; Figura 02). Os sedimentos superficiais foram coletados com auxílio de um amostrador de fundo (Van Veen) e armazenados em recipientes de alumínio previamente limpos por combustão em uma mufla (450°C, 2h). Em laboratório, as amostras foram liofilizadas, homogeneizadas e armazenadas em freezer para a realização de todas as análises, totalizando 60 amostras de sedimento superficial.

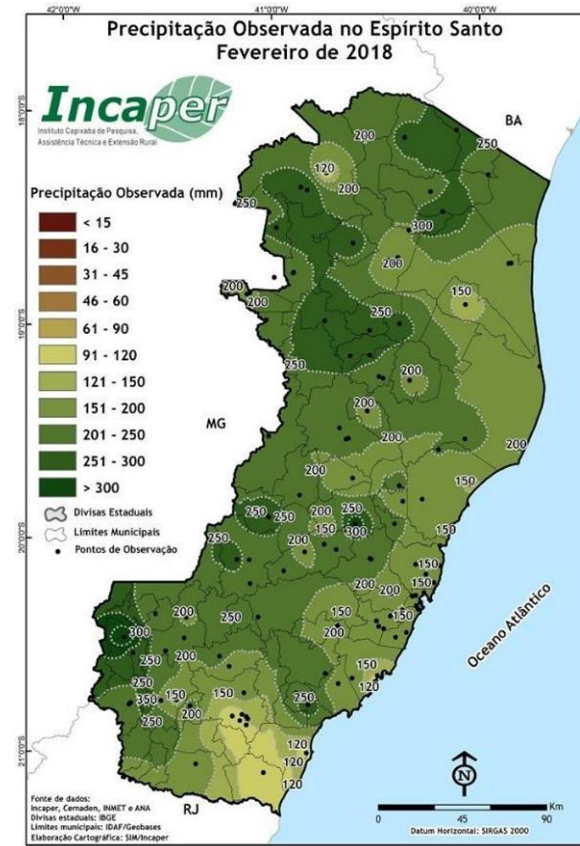
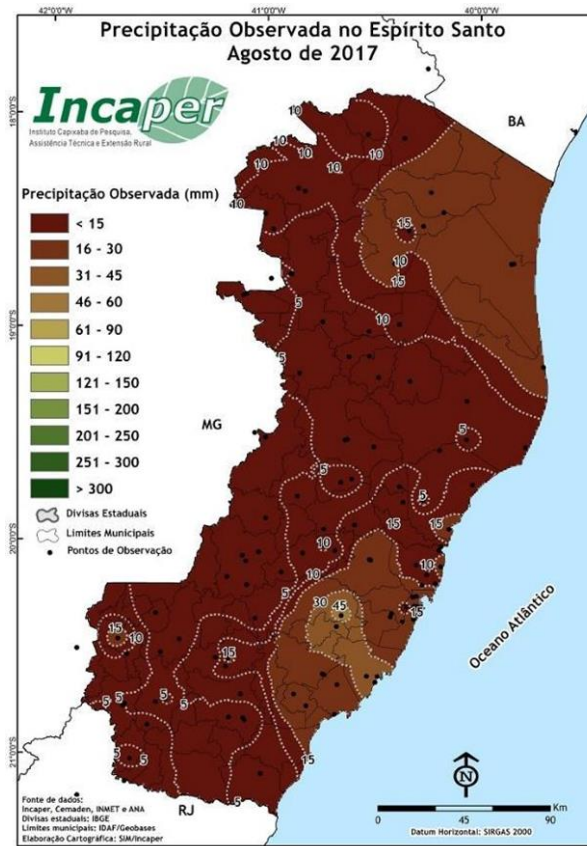
Figura 01- Localização das 15 estações de amostragem de sedimento ao longo Foz do Rio Doce.

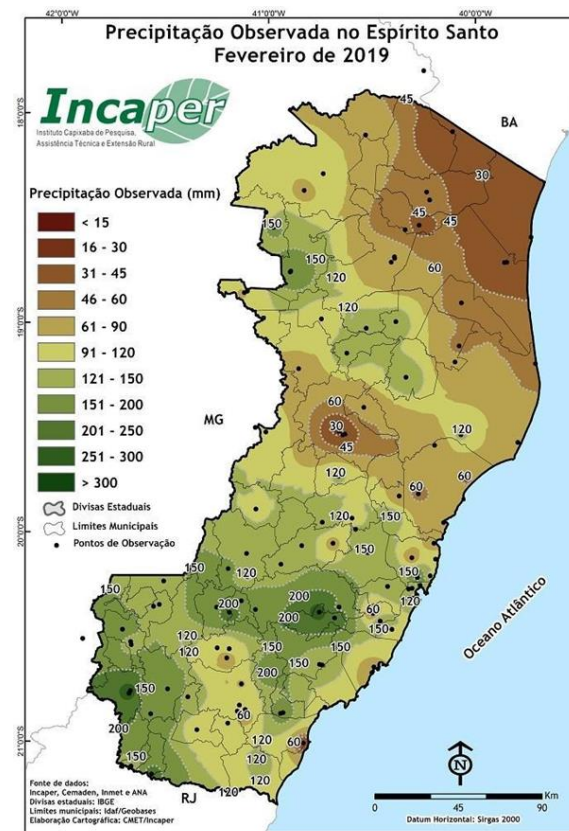
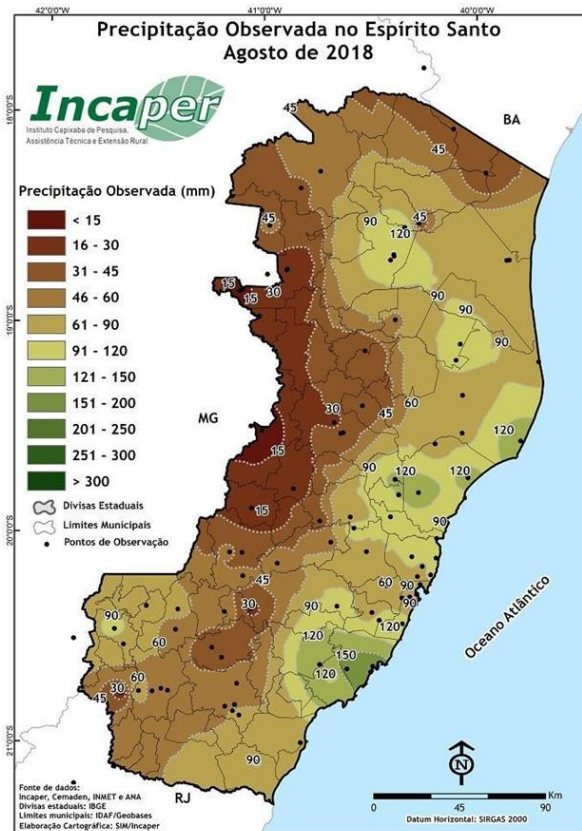


COORDENADAS COLETA FOZ DO RIO DOCE		
Estação	Latitude	Longitude
1	19° 39' 08.0" S	39° 49' 09.5 W
2	19° 38' 58.70" S	39° 49' 11.90" W
3	19° 38' 50.01" S	39° 49' 18.23" W
4	19° 38' 49.40" S	39° 48' 55.59" W
5	19° 38' 38.80" S	39° 49' 16.40" W
6	19° 38' 33.30" S	39° 48' 56.60" W
7	19° 38' 30.31" S	39° 49' 25.20" W
8	19° 38' 20.20" S	39° 49' 18.50" W
9	19° 38' 20.60" S	39° 49' 2.00" W
10	19° 38' 16.30" S	39° 49' 4.80" W
11	19° 38' 14.83" S	39° 48' 52.86" W
12	19° 38' 27.10" S	39° 48' 44" W
13	19° 37' 52.3" S	39° 49' 00.9" W
14	19° 37' 45.50" S	39° 48' 33.90" W
15	19° 37' 28.4" S	39° 49' 11.3 " W

Tabela 1. Latitudes e longitudes para as estações de coleta deste estudo.

Figura 02- Gráfico de precipitação observada no Estado do Espírito Santo nos meses de agosto/2017, fevereiro/2018, agosto/2018 e fevereiro/2019.





Fonte: Incaper (<https://incaper.es.gov.br>)

2.2 Granulometria

A análise granulométrica, realizada nas amostras dos testemunhos e em três campanhas de sedimento superficiais (anexo), foi realizada conforme a metodologia descrita por Suguio (1973). Alíquotas de 10 g de sedimento liofilizado foram pesadas em balança semi-analítica. Posteriormente, as amostras foram mantidas em béqueres com solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%, v/v) durante 48 horas para remoção da matéria orgânica. A solução de H_2O_2 com sedimento foi agitada periodicamente ao longo das 48 horas. Em seguida, essas amostras passaram por peneiramento úmido com o objetivo de separar a fração grossa da fração lamosa. Após o peneiramento, as frações de grossos e de finos foram levados à estufa (60 °C) para secarem por 48 horas e em seguida pesadas em balança semi-analíticas e feito o cálculo para estimar o percentual de finos e grossos da alíquota.

2.3 Análise Elementar

Alíquotas de aproximadamente 0,5 g de sedimento seco de cada profundidade dos testemunhos (ver Figura 1) foram pesadas em tubos de centrífuga com capacidade para 10 mL. Para descarbonatar as amostras, adicionou-se 10 mL de HCl (1,0 M) nos tubos com sedimento, agitando periodicamente durante 24 horas. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 5 minutos e o sobrenadante foi retirado. O procedimento de descarbonatação foi repetido mais duas vezes. Em seguida, as amostras foram lavadas com 10 mL de água destilada, centrifugadas e o sobrenadante retirado. As amostras de sedimento úmido foram levadas ao liofilizador por 48 horas para secagem. Por fim, elas foram maceradas e homogeneizadas antes de realizar as análises elementar. Cerca de 10 a 15 mg do sedimento descarbonatado foi pesado dentro de uma cápsula de estanho em balança microanalítica. A cápsula foi fechada e depois acondicionada no autoamostrador para ser analisada no analisador elementar acoplado a espectrômetro de massas (EA-MS).

2.4 Análise de Lipídios

Para a análise de lipídios em sedimentos superficiais foi pesado em balança semi-analítica 10 g de sedimento, juntamente com um grama de cobre ativado (para a remoção de enxofre molecular), em seguida foram adicionados surrogates às alíquotas, e submetidas à

extração em extrator Buchi (modelo Extration Unit E – 816) com 90 ml de uma mistura de diclorometano:metanol (9:1 v/v) por 8 ciclos.

O fracionamento e purificação dos extratos foram realizados em coluna cromatográfica de vidro empacotada com 8 g de sílica e 1 g de alumina. A sílica e alumina foram ativadas em estufa por 12 horas a 120 °C, posteriormente a sílica foi desativada a 2% (em massa de água). As frações dos hidrocarbonetos alifáticos (F1), dos aromáticos (F2) e dos esteróis (F3) foram eluídas em 50 mL de hexano, 70 mL de diclorometano:hexano (1:1 v/v) e 70 ml de acetato de etila, respectivamente. As frações foram concentradas em evaporador rotativo e o solvente trocado por hexano a ~1 mL, com adição dos padrões internos adequado para cada fração, no caso da F1 foi n-C_{16d} (5 µg / mL), na F2 foi usado um mix de padrões delterados (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12; 100 ng/mL) e na F3 foi utilizado o α-colestano (5 µg / mL).

A identificação dos analitos de interesse foi baseada em seus respectivos tempos de retenção em padrões analíticos disponíveis comercialmente e no íon molecular de cada composto em questão. A quantificação será feita com base nas áreas de picos no cromatograma e calculada através do método de padronização interna.

2.5 Análise Isotópica

A análise da composição isotópica de carbono estável de HAs foi realizada no Centro de Ciências Ambientais Marinhas da Universidade de Bremen (MARUM) na Alemanha. A $\delta^{13}\text{C}$ foi determinada utilizando o sistema de razão isotópica GC-IRMS (Cromatógrafo Gasoso - GC Ultra Traço acoplado a um GC-IsoLink, interface ConFlow IV e um Espectrômetro de Massa de Razão Isotópica - IRMS DeltaV Plus, todos da Thermo Scientific GmbH), com coluna Restek Rxi-5MS (30 m, 0,25 mm I.D., 0,25 µm de espessura de filme). A temperatura do forno foi ajustada para 60 °C por 1 min, aumentada para 150 °C a 10 °C/min, então aumentada para 320 °C a 4 °C/min e mantida por 15 min. O injetor foi ajustado para 300 °C no modo splitless e o hélio foi usado como gás de arraste com um fluxo de 1,2 mL/min. A composição isotópica estável é expressa em notação delta padrão em relação ao VPDB.

2.6 Análise Estatística

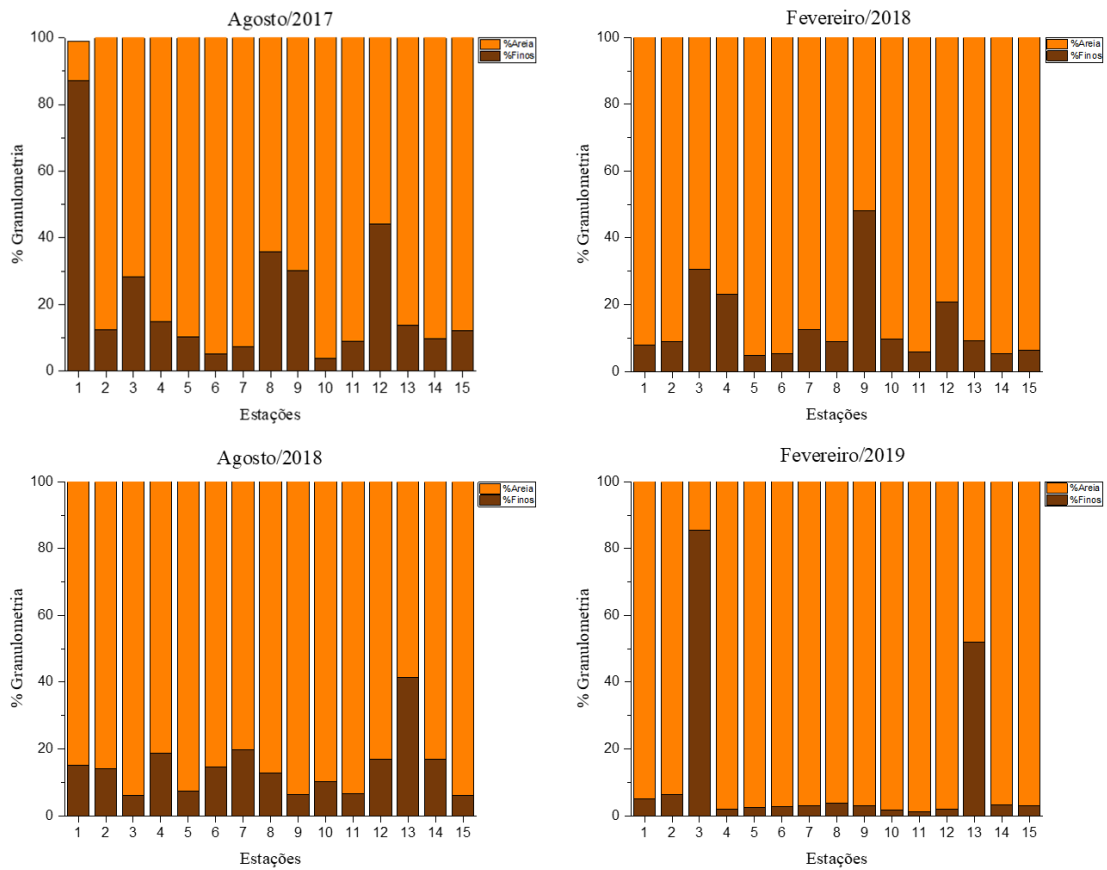
Os resultados obtidos nas análises foram agrupados e organizados em planilhas eletrônicas no programa Microsoft Excel. Para avaliar estatisticamente o conjunto de dados apresentados neste relatório foi utilizado um teste não paramétrico (análise de correlação de Spearman). A normalidade das variáveis foi testada através do teste de Shapiro-Wilk. O nível de significância para todos os testes foi $\alpha = 0,05$ (para aceitar H0). Para comparar se houve diferença significativa entre as variáveis entre as estações distribuídas na Foz Interna do Rio Doce e entre as campanhas (2 no período chuvoso e 2 no período seco) foi realizada o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis. O teste a posteriori utilizado foi o Comparação par a par.

3. Resultados e Discussão

3.1 Granulometria

A análise granulométrica foi efetuada nas amostras de sedimento superficial coletadas nas 4 campanhas realizadas na FDR, e mostrou distribuição predominante da fração de grossos para todas as campanhas (Figura 03; Tabela 02). Mediante a FDR ter alta hidrodinâmica, e ser um ambiente deltaico, que tem como característica o acúmulo de sedimento formando banco de areias, é esperado que a fração arenosa se sobressaia à fração de finos (Quaresma, et al., 2015). É importante observar que o local de coleta influencia na distribuição dos sedimentos, pois os testemunhos que foram coletados na FRD, em uma área que fica exposta na maré baixa, apresentaram predominância de granulometria da fração de finos (Resende et al., 2023). Quando comparado aos sedimentos dos testemunhos, no sedimento superficial, o material mais fino pode ter sido mobilizado e transportado para a porção marinha, área já apontada em alguns estudos com a predominância de finos (Grilo et al., 2018; Nascimento et al., 2022; Quaresma et al., 2020). Além disso, outro fator que pode ter contribuído, é a possibilidade de não ter havido aporte sedimentar continental significativo no período que antecedeu as coletas, simultaneamente, com a amostragem ter sido realizada em uma região com mais energia hidrodinâmica, o que propicia a predominância de grãos mais grossos, uma vez que o aumento da deposição dos finos é favorecido pela baixa hidrodinâmica (Grilo et al., 2018, Nascimento et al., 2022).

Figura 03 - Distribuição do percentual de tamanho de grão nas amostras de sedimento superficial da Foz do Rio Doce.



Legenda: Amostras coletadas em: agosto de 2017, fevereiro de 2018, agosto de 2018 e fevereiro de 2019. Os pontos numerados de 1 a 15 representam as estações de coleta de sedimento superficial.

Estações	Areia	Finos (silte + argila)	TOC	NT	C/N(a)	Σ n-alcenos	ACL₍₂₃₋₃₃₎	Σ HPA	ΣEsterol + ΣTriterpenóides
0 - 5 cm	(%)	(%)	(%)	(%)		(μg g⁻¹COT)		(ng g⁻¹)	(μg g⁻¹COT)
Ago/17									
1	11.80	87.20	0.53	0.06	9.7	1.23	26.4	290.74	3.70
2	87.60	12.40	0.58	0.07	9.2	0.71	25.4	800.05	2.58
3	71.80	28.20	1.75	0.20	10.1	1.07	28.1	167.01	2.44
4	85.20	14.90	0.09	0.03	3.6	4.68	24.0	41.07	9.82
5	89.80	10.20	0.12	0.03	4.0	4.35	24.0	400.50	9.43
6	94.80	5.20	0.12	0.04	3.4	3.65	24.3	31.56	8.38
7	92.80	7.20	0.06	0.03	2.5	11.30	23.8	50.39	20.53
8	64.20	35.80	0.17	0.04	4.5	2.17	23.9	36.46	8.40
9	69.80	30.30	0.62	0.10	7.0	1.91	28.1	200.03	7.02
10	96.20	3.80	0.03	0.02	1.9	25.69	24.0	37.66	25.85
11	91.10	9.00	0.35	0.07	6.3	2.21	26.6	39.17	3.73

12	55.90	44.10	0.60	0.10	7.3	1.24	28.4	40.16	7.82
13	86.30	13.80	0.46	0.07	7.2	1.57	27.7	101.72	4.39
14	90.30	9.70	0.06	0.03	2.6	12.49	25.0	53.98	27.61
15	87.80	12.20	0.27	0.05	6.7	2.12	25.6	35.33	4.77
Média	78.36	21.60	0.39	0.06	5.7	5.09	25.7	155.06	9.76
Mediana	87.60	12.40	0.27	0.05	6.3	2.17	25.4	50.39	7.82
DP	21.99	21.77	0.44	0.05	2.7	6.73	1.7	210.09	8.20
<hr/>									
Fev/18									
1	92.30	7.80	0.09	0.03	3.4	39.68	29.0	69.38	49.35
2	91.20	8.80	0.07	0.03	3.0	41.92	25.6	32.30	11.66
3	69.40	30.60	0.40	0.07	7.0	8.98	27.5	253.37	6.40
4	77.10	23.00	0.10	0.03	3.9	38.56	25.6	39.12	12.50
5	95.30	4.70	0.07	0.02	3.3	22.15	24.8	29.44	9.16
6	94.70	5.30	0.04	0.02	2.1	41.70	25.3	35.22	24.46

7	87.50	12.50	0.12	0.03	4.3	13.32	26.6	45.06	8.81
8	91.10	8.90	0.09	0.03	3.7	26.31	26.2	30.82	10.11
9	51.90	48.10	0.65	0.09	8.2	5.22	28.8	33.72	1.68
10	90.40	9.60	0.06	0.03	2.8	16.52	24.7	30.45	18.00
11	94.2	5.8	0.04	0.02	2.1	56.88	25.4	29.29	29.44
12	79.2	20.8	0.27	0.06	5.5	7.72	27.1	33.61	5.67
13	90.80	9.20	0.18	0.04	4.9	16.82	26.0	39.94	7.36
14	94.80	5.20	0.05	0.02	2.4	31.38	25.7	31.53	18.11
15	93.70	6.30	0.04	0.02	2.2	35.48	24.6	31.76	16.20
Média	86.24	13.77	0.15	0.04	3.9	26.84	26.2	51.00	15.26
Mediana	91.10	8.90	0.09	0.03	3.4	26.31	25.7	33.61	11.66
DP	12.15	12.15	0.17	0.02	1.8	15.38	1.4	56.89	11.98
<hr/>									
Ago/18									
1	84.80	15.20	1.6	0.19	10.1	3.29	28.3	84.00	2.43

2	86.00	14.00	0.3	0.06	6.2	6.17	27.5	100.35	5.26
3	93.90	6.10	0.2	0.05	4.3	16.45	25.5	39.88	3.05
4	81.20	18.80	0.1	0.03	1.9	19.64	25.1	31.05	16.66
5	92.50	7.50	0.1	0.04	4.0	14.16	26.8	40.06	10.55
6	85.50	14.50	0.1	0.03	2.3	31.83	25.9	37.06	15.54
7	80.30	19.70	0.2	0.05	5.0	8.10	27.1	43.91	6.62
8	87.20	12.80	0.1	0.03	2.3	20.95	26.9	37.96	12.60
9	93.60	6.40	0.1	0.04	2.8	24.04	27.0	36.23	0.00
10	89.80	10.30	0.0	0.03	1.7	14.85	25.2	34.21	21.61
11	93.5	6.6	0.1	0.05	3.6	19.14	26.2	29.71	9.20
12	83	17	0.1	0.04	3.2	22.77	26.4	39.50	12.61
13	58.60	41.40	0.1	0.04	2.5	28.55	27.4	46.63	15.01
14	83.30	16.80	0.0	0.03	1.8	34.83	26.0	40.77	23.70
15	94.10	6.00	0.1	0.04	3.4	16.30	26.7	50.37	5.71
Média	85.82	14.21	0.2	0.05	3.7	18.74	26.5	46.11	10.70
Mediana	86.00	14.00	0.1	0.04	3.2	19.14	26.7	39.88	10.55

DP	8.96	8.95	0.4	0.04	2.2	9.00	0.9	19.70	7.01
Fev/19									
1	95.0	5.0	2.3	0.25	10.7	1.47	27.1	32.95	2.21
2	93.6	6.4	0.1	0.04	3.3	20.64	26.8	49.92	3.84
3	14.6	85.4	0.1	0.04	2.9	27.55	25.4	32.69	6.58
4	98.0	2.0	0.1	0.04	3.1	45.52	28.5	32.63	52.70
5	97.6	2.4	0.1	0.04	3.1	21.32	27.0	31.47	12.33
6	97.3	2.7	0.2	0.05	4.5	8.84	25.8	34.03	4.76
7	97.1	2.9	0.1	0.03	2.0	51.61	26.0	44.84	23.97
8	96.2	3.9	0.1	0.03	2.6	27.44	26.5	37.31	16.59
9	97.0	3.0	0.1	0.04	3.4	2.57	23.9	30.32	9.69
10	98.2	1.8	1.8	0.23	9.0	0.90	27.5	31.51	0.72
11	98.69	1.31	2.1	0.28	8.9	1.02	26.7	31.98	0.30
12	98.02	1.97	0.1	0.05	3.6	11.06	25.8	30.04	8.13
13	47.9	52.1	0.2	0.05	4.1	10.12	26.7	30.19	8.51

14	96.8	3.2	0.0	0.03	1.8	27.43	24.7	33.70	17.38
15	97.0	3.0	0.2	0.04	4.1	16.16	25.2	NA	7.54
Média	88.2	11.8	0.5	0.08	4.5	18.24	26.2	34.54	11.68
Mediana	97.0	3.0	0.1	0.04	3.4	16.16	26.5	32.66	8.13
DP	24.0	24.0	0.8	0.09	2.7	15.73	1.2	5.84	13.12

Tabela 2. Valores de parâmetros analisados em sedimentos coletados na Foz do Rio Doce em quatro campanhas amostrais entre os anos de 2017 e 2019. Ago: agosto; Fev: fevereiro; DP: desvio padrão; COT: carbono orgânico total; NT: nitrogênio total; C/N(a): razão atômica carbono/nitrogênio; ΣHPA: soma do total de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Estudos, como os de Bastos et al. (2017), Gomes et al. (2017), Hatje et al. (2017) e Queiroz et al. (2018), mostram que os sedimentos superficiais da FDR apresentavam grãos maiores antes do acidente relacionado ao rompimento da barragem de Fundão. As amostras dos estudos citados acima foram coletadas logo após o acidente, enquanto os dados aqui apresentados são de amostras coletadas após ~2-3 anos do desastre, o que pode mostrar uma variação temporal. No entanto, como já exposto, o local de coleta, se na calha ou em planícies de maré, pode fazer diferença nos resultados. Para comparação, as coletas realizadas em sedimentos superficiais da plataforma externa à FDR em agosto de 2018, indicam a predominância de sedimentos de grãos finos (UFES, 2020), diferentemente das feitas nesse estudo, no mesmo mês e ano, para os sedimentos superficiais na parte interna do estuário.

Foi observada uma redução temporal do percentual de finos durante as campanhas realizadas no período seco (Ago/2017 e Ago/2018; Fig. 3). Como pode ser observado na figura 02, a precipitação foi aproximadamente 3-4 vezes menor em agosto de 2017 do que no mesmo mês do ano seguinte, o que pode contribuir para a mudança da distribuição granulométrica, uma vez que, um ambiente com uma hidrodinâmica mais alta tende a reduzir a taxa de deposição de partículas finas (fração de finos) e promover a ressuspensão do sedimento (Gadelha et al., 2019; Melo-Magalhães et al., 2016). Como a precipitação é baixa nesses períodos, seria esperado que os maiores percentuais de finos nas estações fossem encontrados no período de seco (Ago/2017 e 2018), porém, por ser um ambiente de foz é comum que haja a predominância de deposição de areia (Gong & Zhang, 2015). Apesar disto, não houve variação significativa no tamanho dos grãos da campanha 1 (Ago/2017) para a 3 (Ago/2018; Kruskal-Wallis, $p > 0,05$). Comparando as coletas realizadas no período chuvoso (Fev/2018 e 2019) pode-se observar uma diminuição nos percentuais de finos na coleta de fevereiro de 2018 em comparação ao mesmo mês do ano seguinte (Fig. 02 e 03). Como reportado acima, o aumento de chuvas no ano de 2018, aumentou a vazão do Rio Doce na sua Foz e, com isso, pode ter influenciado na ressuspensão e, conseqüentemente, a redistribuição dos grãos, diminuindo o percentual dos finos (com exceção das Est. 3 e 13).

3.2 Análise de Carbono Orgânico Total, Nitrogênio e C/N(a)

3.2.1 Carbono Orgânico Total (COT)

O percentual de carbono orgânico total (% COT) nas amostras das 4 campanhas de coleta variou de 0,03% (Est. 10, Ago/2017) a 2,14 % (Est. 11, Fev/2019), com médias de 0,39% (DP 0,44%), 0,15% (DP 0,17%), 0,22% (DP 0,40%) e 0,51% (DP 0,82%) nas coletas correspondentes à 1^a, 2^a, 3^a e 4^a campanhas (Figs. 04 e 05; Tabela 2). As concentrações de %COT encontradas nesse estudo estão abaixo dos limites preconizados pela Resolução n° CONAMA 454/2012 (10%), indicando baixa probabilidade de potencial nocivo para a biota. Importante destacar que, apesar das concentrações apresentarem variações, não houve nenhuma diferença significativa entre as campanhas em relação ao %COT (Kruskal-Wallis, $p > 0,05$).

Figura 04. Valores de %COT e %NT analisados em sedimentos coletados na foz do rio Doce em quatro campanhas amostrais entre os anos de 2017 e 2019.

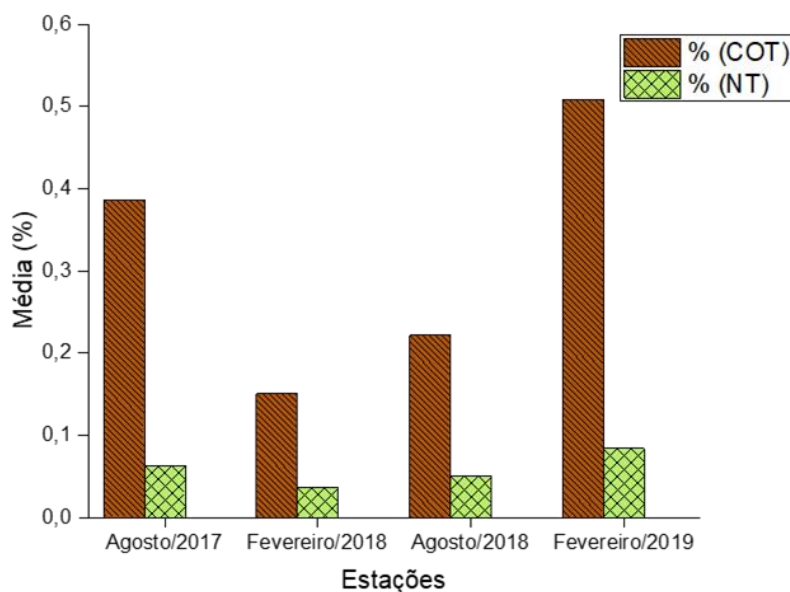
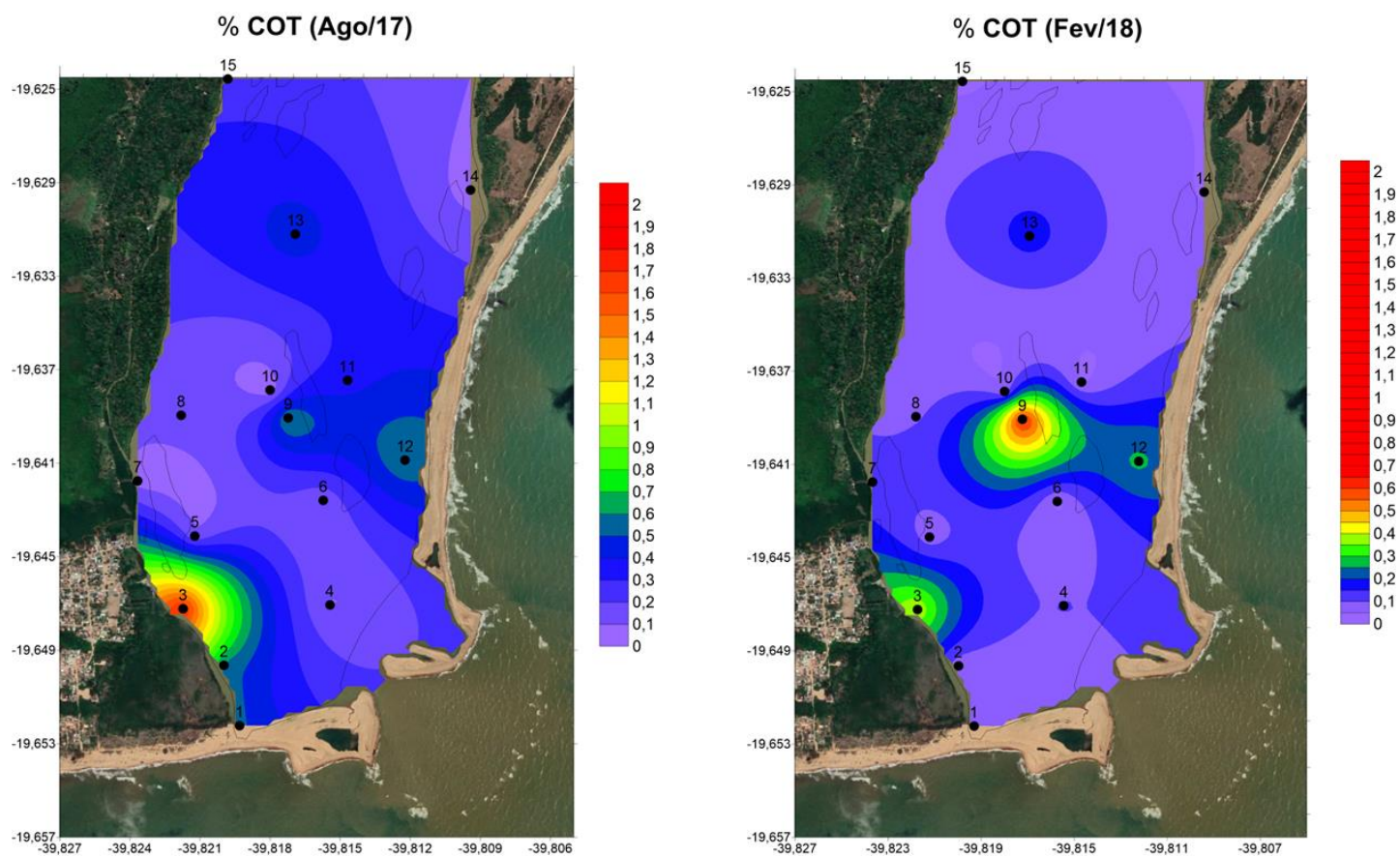
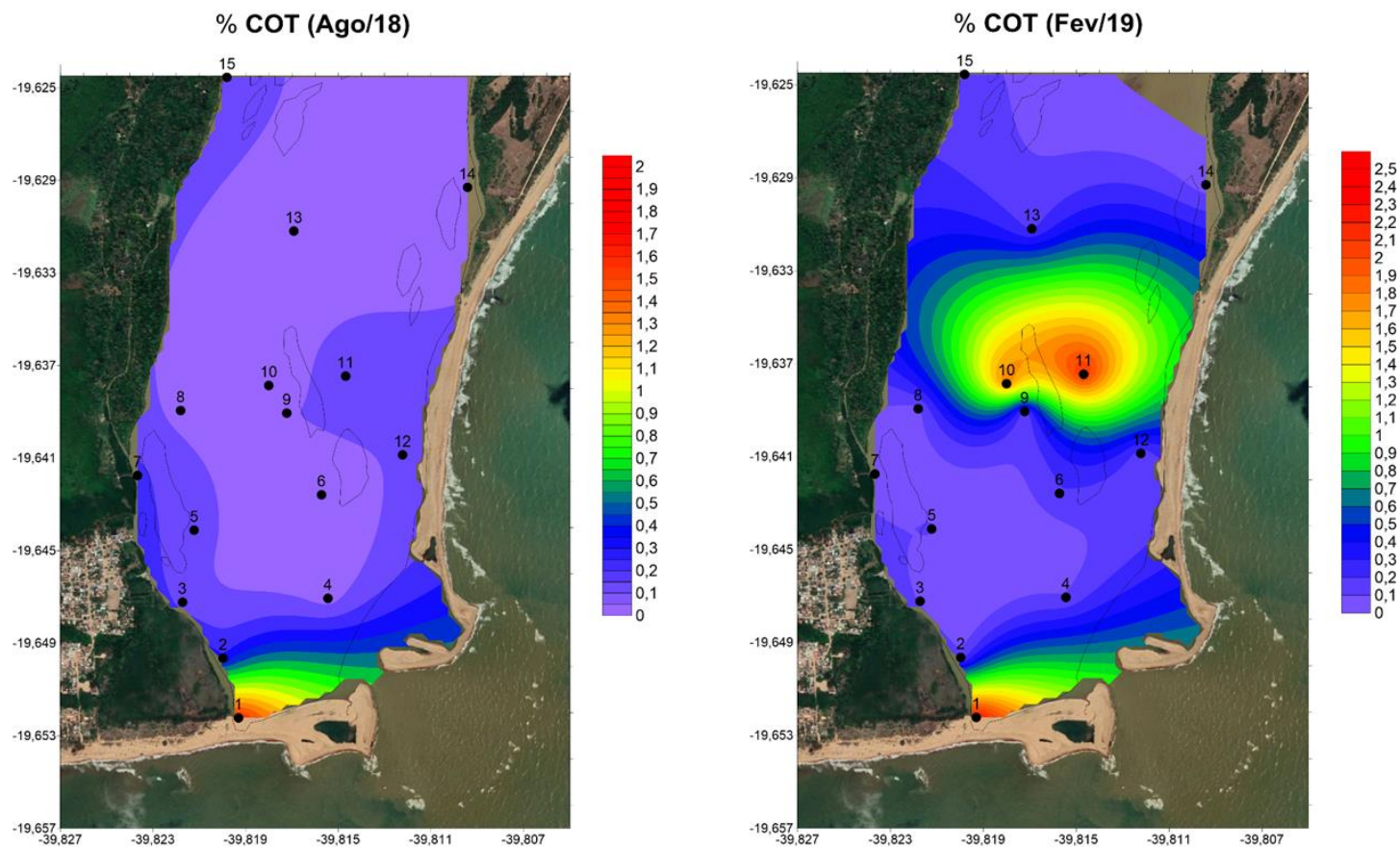


Figura 05 - Distribuição do percentual de carbono orgânico total (% COT) no sedimento da Foz do Rio Doce.





Legenda: Amostras coletadas em: agosto de 2017, fevereiro de 2018, agosto de 2018 e fevereiro de 2019. Os pontos numerados de 1 a 15 representam as estações de coleta de sedimento superficial. Os valores reportados são correspondentes ao encontrado em cada estação nas respectivas campanhas de coleta.

As concentrações médias de %COT reportadas no presente estudo, estão dentro do esperado para um ambiente deltaico e/ou costeiro, com forte hidrodinâmica e predominância de sedimentos grossos, não colaborando para o acúmulo de COT, já que normalmente é esperado teores mais elevados onde há predominância dos finos, uma vez que a MO tem maior afinidade com sedimentos finos, devido ao fato deles possuírem uma maior área de adsorção (Carvalho et al., 2021; Dauner et al., 2018; Zhang et al., 2021).

Porém, por se tratar de um ambiente que sofreu um impacto ambiental com o aporte de material sedimentar predominantemente lamoso, seria esperado encontrar amostras ricas em sedimentos finos (Gomes et al., 2017; Queiroz et al., 2018). Entretanto, esses grãos são levados com maior facilidade e redistribuídos pela correnteza para a plataforma externa da FDR, sendo importante ressaltar que, mesmo com uma elevada entrada de MO com a lama, após 1 ano e 9 meses do acidente para a realização da primeira campanha, é esperado que o nível de MO seja menor devido aos processos de decomposição existentes (Aguiar et al., 2020; Queiroz et al., 2018).

As análises estatísticas mostraram que nas duas primeiras campanhas o %COT apresentou correlação forte com os finos ($r= 0,69$, campanha 1 – Ago/2017; $r= 0,82$, campanha 2 – Fev/2018; Spearman, $p < 0,05$), o que não ocorreu nas duas últimas campanhas ($r= -0,15$, campanha 3 – Ago/2018; $r= -0,26$, campanha 4 – Fev/2019; Spearman, $p > 0,05$). A ausência de correlação entre essas variáveis significa que a MO sedimentar não está associada à composição da fração fina nesse sedimentos, e pode indicar a influência de outros fatores na distribuição da MO, como processos de transportes, a deposição ou fontes alóctones (Burdige, 2007).

3.2.2 Nitrogênio Total (NT)

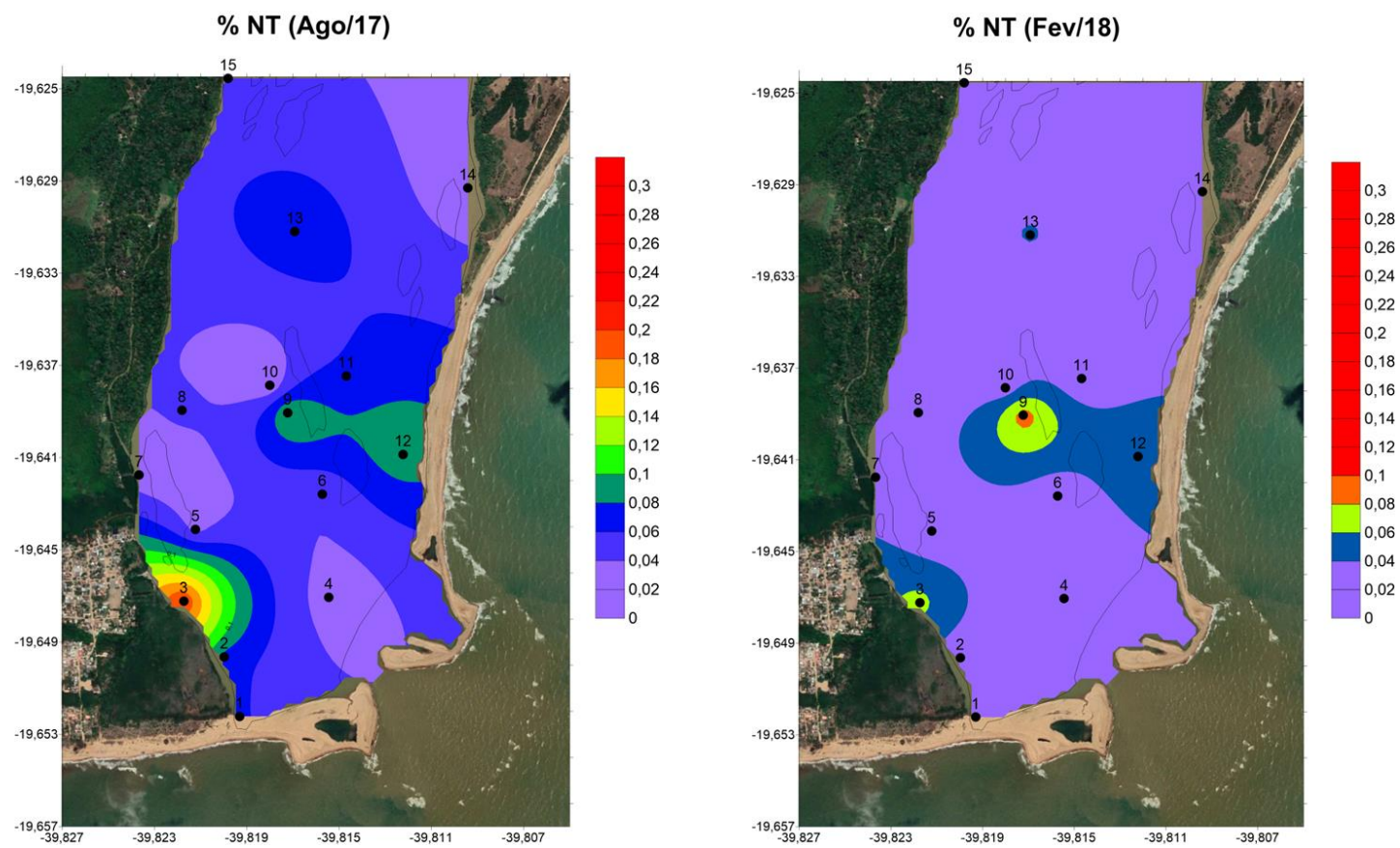
O percentual de nitrogênio total (%NT) nas amostras de sedimento superficial das 4 campanhas na FDR variou entre 0,02% (Est. 10, Ago/2017) e 0,28 % (Est. 11, Fev/2019), com médias de 0,06% (DP 0,05), 0,04% (DP 0,02), 0,05% (DP 0,04), e 0,08% (DP 0,09) nas coletas correspondentes à 1^a, 2^a, 3^a e 4^a campanhas (Figuras 05 e 06; Tabela 2). Observou-se que não houve diferença significativa entre as amostras coletadas durante cada campanha (Kruskal-Wallis, $p > 0,05$), mas houve diferenças significativas entre campanhas, sendo

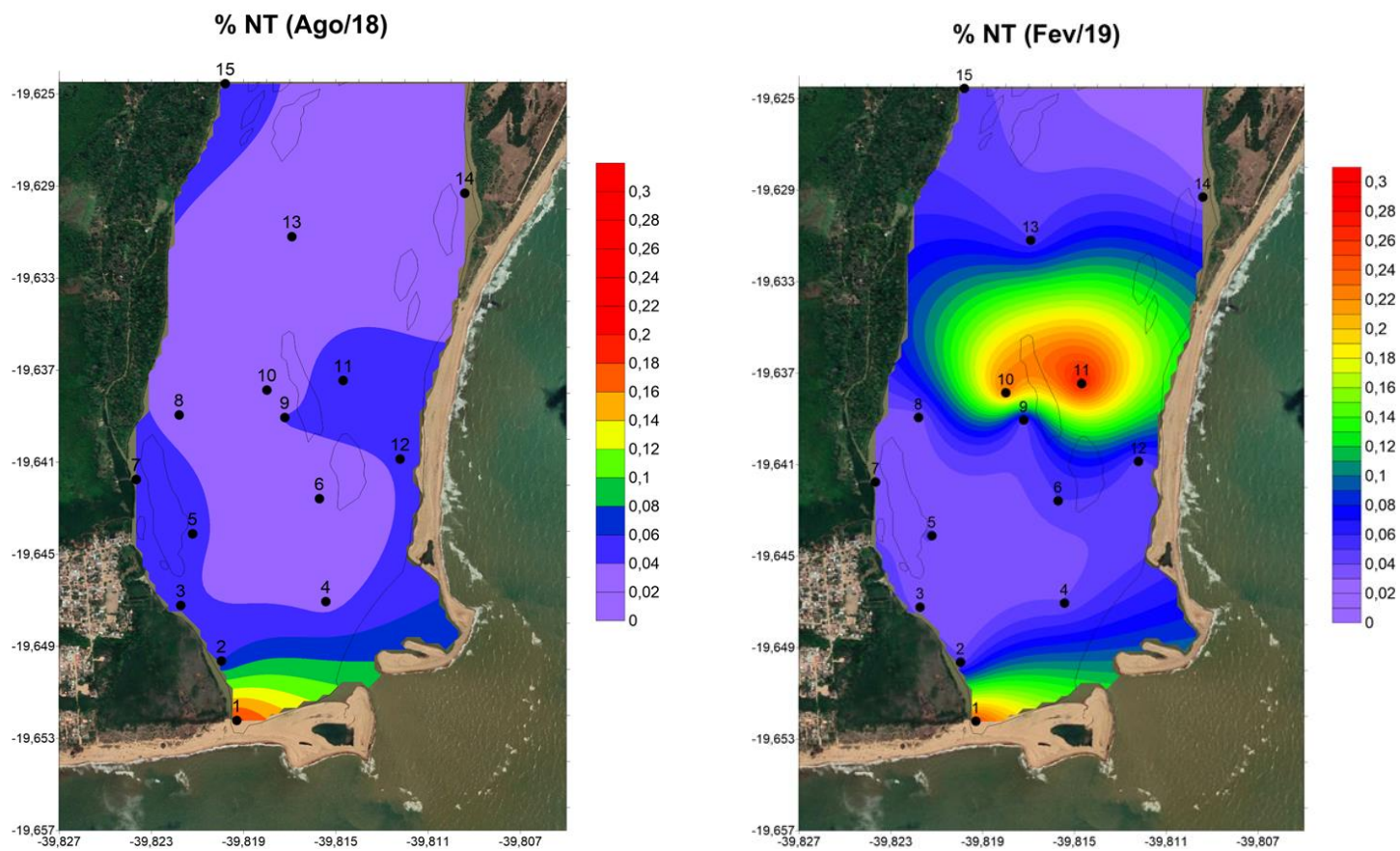
estas as 2 (Fev/2018) e 4 (Fev/2019; Pairwise comparison, $p < 0,05$), correspondente às coletas do no período chuvoso (Fev/2018 e 2019).

O %NT é mais elevado em estações onde ocorrem valores mais altos de %COT, provavelmente porque o N presente nas amostras está associado à fração orgânica do sedimento, uma vez que essas duas variáveis estão fortemente correlacionadas positivamente ($r = 0,97$ na campanha 1 – Ago/2017; $r = 0,92$ na campanha 2 – Fev/2018; $r = 0,95$ na campanha 3 – Ago/2018; $r = 0,94$ na campanha 4 – Fev/2019; Spearman, $p < 0,05$), indicando predominância de nitrogênio orgânico no %NT. Os valores relatados são considerados altos em relação às regiões de deltas e sob ação antrópica (Volvoikar et al., 2014; Wang et al., 2016). Esta condição pode estar diretamente ligada à entrada de compostos nitrogenados na plataforma interna da Foz, e/ou vestígios destes, advindos dos rejeitos do desastre da barragem de Fundão (Bastos et al., 2017; Costa et al., 2021; Longhini et al., 2022). De fato, a concentração de nutrientes aumentou com a passagem dos rejeitos, pois além dos compostos nitrogenados como nitritos, nitratos e amônias, os compostos orgânicos nitrogenados, como as aminas, também foram detectados nos rejeitos, devido à sua utilização como flocculantes nas barragens de minério (Almeida, et al., 2018).

Pode-se observar na figura 2 que o regime de chuva em fevereiro de 2018 foi mais intenso do que para o mesmo mês de 2019, o que pode influenciar na entrada de nutrientes e na redistribuição dos mesmos (Costa et al., 2021). Conforme discutido anteriormente, os sedimentos finos têm afinidade com a MO e como o %NT tem sua fração majoritariamente orgânica, o tamanho dos grãos pode afetar essa variável. Porém, a granulometria da campanha 4 (Fev/2019) não teve correlação entre finos e %NT (Spearman, $p > 0,05$), o que indica que o nitrogênio não está associado à composição da fração fina dos sedimentos. Ghisolfi et al. (2019) reportaram que em janeiro de 2019 o Rio Doce teve alta vazão ($> 1.742 \text{ m}^3/\text{s}$) com pico de $> 2.300 \text{ m}^3/\text{s}$, o que influencia na entrada de compostos, como por exemplo, os compostos nitrogenados. Os maiores valores de %NT foram encontrados na campanha de Fev/2019 (Est. 11: 0,28%; Est. 01: 0,25; Est. 10: 0,23%; Fig. 06; Tabela 01), que deve ter recebido influência do fluxo de água na FRD.

Figura 06 - Distribuição do percentual de nitrogênio total (% N_{total}) no sedimento da Foz do Rio Doce.





Legenda: Amostras coletadas em agosto de 2017, fevereiro de 2018, agosto de 2018 e fevereiro de 2019. Os pontos numerados de 1 a 15 representam as estações de coleta de sedimento superficial.

3.2.3 Razão C/N(a)

Os resultados detectados neste estudo, para a razão atômica entre carbono e nitrogênio (C/N(a)) nas amostras de sedimento superficial, mostraram valores que variaram de 1,7 (Est. 10, Ago/2018) a 10.1 (Est. 01, Ago/2018), com médias de 5,7 (DP 2,7), 3,9 (DP 1,8), 3,7 (DP 2,2), e 4,5 (DP 2,7) nas coletas correspondentes à 1^a, 2^a, 3^a e 4^a campanhas (Figuras 07 e 08; Tabela 2). Observou-se não haver diferença significativa nos valores da razão C/N(a) entre as estações coletadas e nem entre as campanhas (Kruskal-Wallis, $p > 0,05$). Os valores menores que 8 estão relacionados à MO autóctones, valores entre 8 e 12 indicam mistura de fontes e valores maiores que 12 têm sido atribuídos à MO de origem alóctone (Rumolo et al., 2011; Gao et al., 2012; Gireeshkumar et al., 2013). As médias reportadas para a razão C/N em todas as campanhas possuem valores $< 8,0$ inferindo MO com contribuição majoritariamente autóctone. Ambientes costeiros que recebem influência da entrada da água do mar tendem a ter valores de razão C/N(a) reduzidos, uma vez que a composição do fitoplâncton e zooplâncton, possuem quantidades elevadas do elemento N na composição celular, reduzindo os valores da razão (Costa et al., 2021; Resende, 2015; Zúñiga et al., 2019).

Figura 07- Valores da razão C/N médios para os sedimentos superficiais coletados nas quatro campanhas realizadas entre agosto de 2017 a fevereiro de 2019.

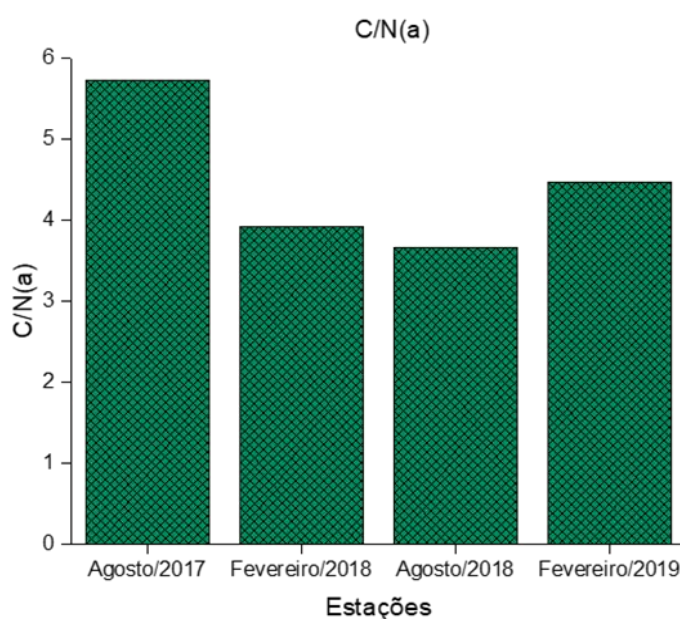
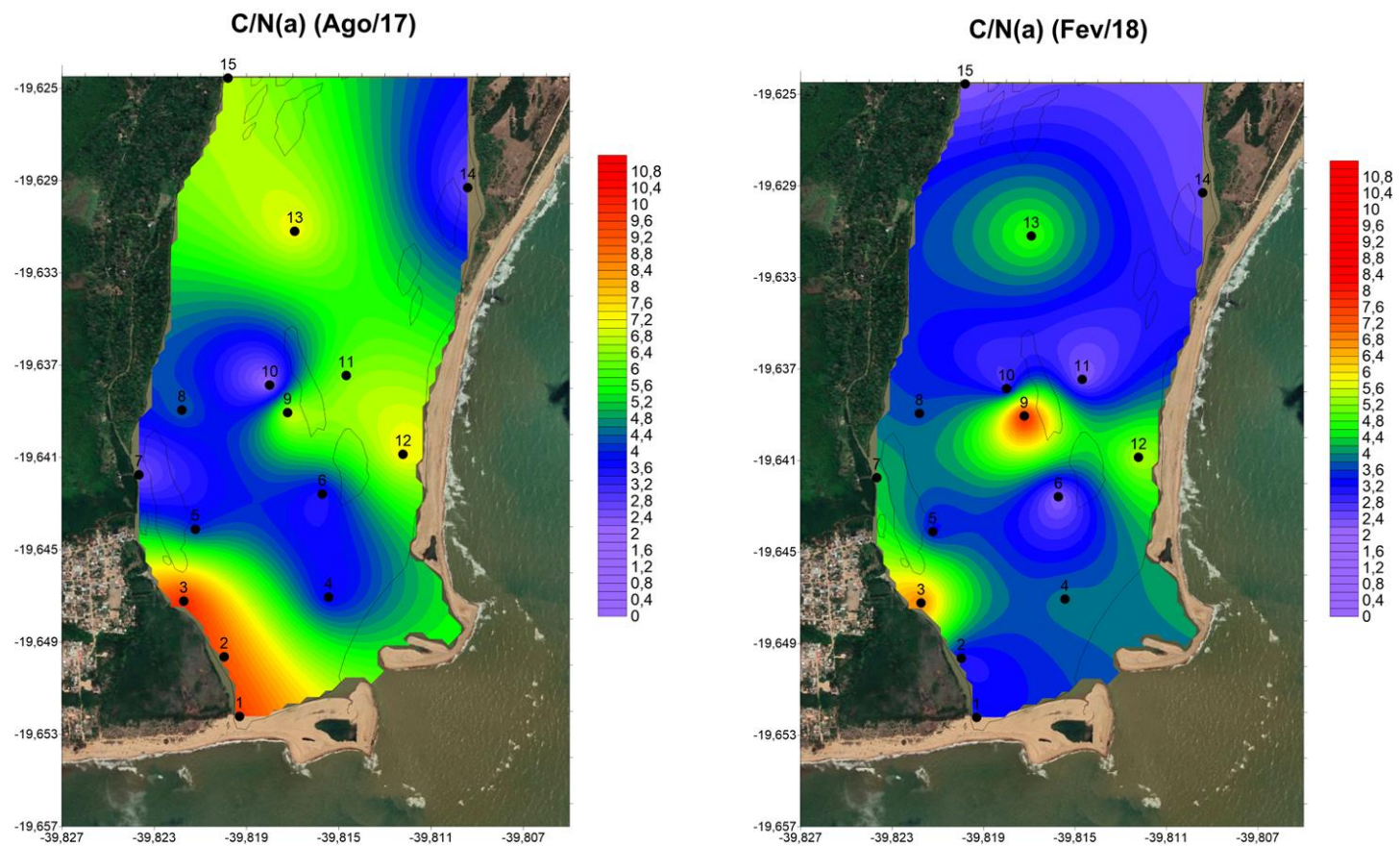
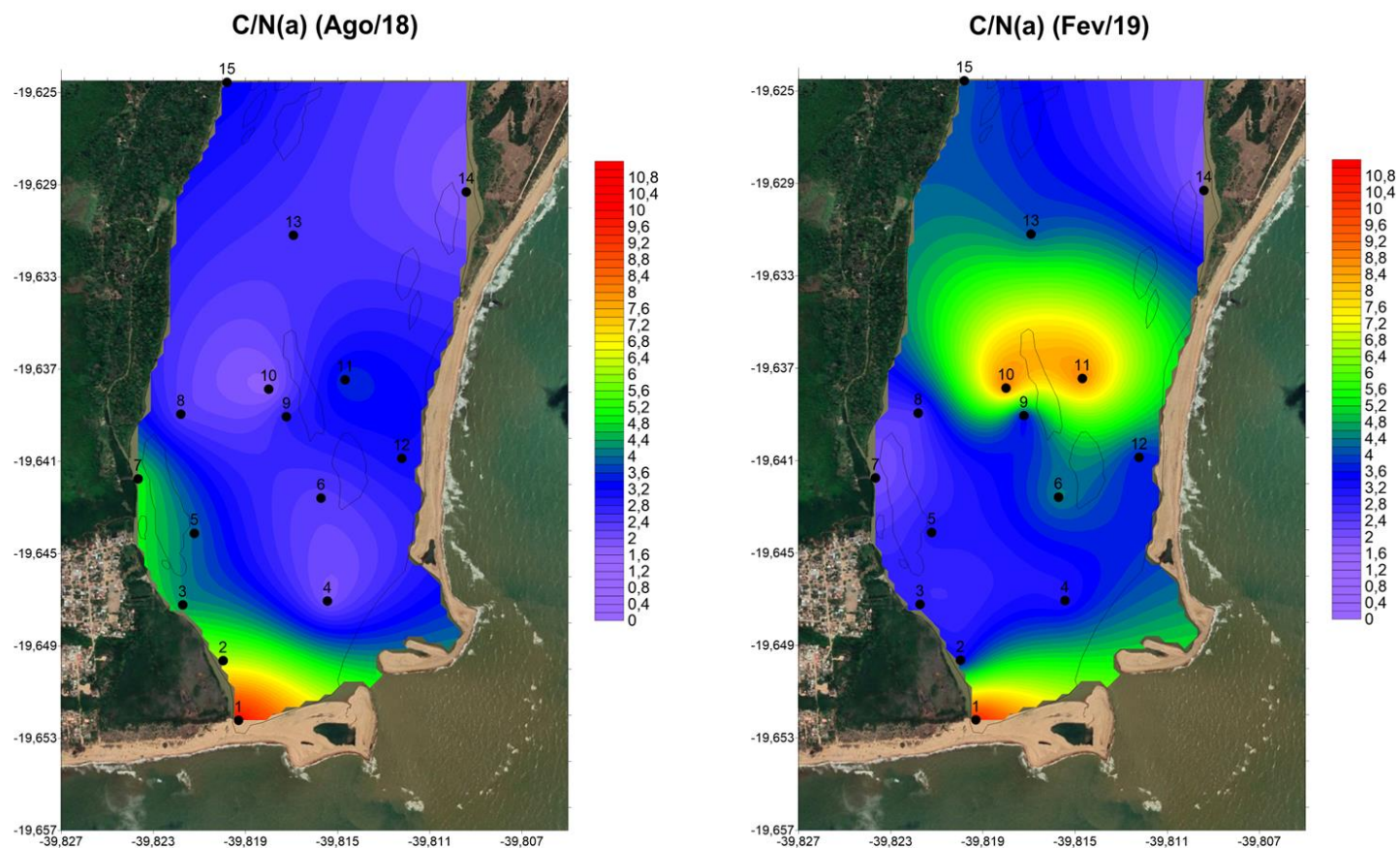


Figura 08 - Distribuição da razão atômica entre carbono orgânico e nitrogênio total (razão C/N) no sedimento da Foz do Rio Doce.





Legenda: Amostras coletadas em agosto de 2017, fevereiro de 2018, agosto de 2018 e fevereiro de 2019. Os pontos numerados de 1 a 15 representam as estações de coleta de sedimento superficial. A linha vermelha delimita o limite do valor correspondente a origem da fonte da MO (< 8: fontes autóctones, ≥ 8: mistura de fontes e > 8: fontes alóctones).

Ambientes costeiros, semelhantes ao estudado, também apresentam ampla influência de fontes autotróficas (Barcelos et al., 2016; Bueno et al., 2018; Dashtbozorg et al., 2019; Suello et al., 2022). É importante lembrar que devido à chegada da lama de minério, houve também a entrada de compostos ricos em N, como nitrito, nitrato e aminas influenciando a concentração desses compostos no ambiente e nos organismos (Costa et al., 2021; Longhini et al., 2021). Além disso, há a presença de ação antrópica na FDR, a entrada de efluentes domésticos, o que leva ao aumento nas concentrações de N no meio (Oliveira & Quaresma et al., 201; Resende, 2015). Assim, o %NT mais elevado do que o esperado em um ambiente deltaico, e o %COT baixos, geram uma razão C/N(a) ainda menor do que geralmente é reportado para esses ecossistemas.

Estudos realizados antes e após o desastre de Fundão constataram decréscimo dos valores da razão C/N na porção central da Foz do Rio Doce, cerca de 1 ano e 6 meses após o desastre, sugerindo influência de MO de origem marinha (Aguiar et al., 2020).

3.2.4 Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs) e $\delta^{13}C$ de cadeias específicas de n-alcenos

A concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais (Σ HAs) nos sedimentos superficiais da FDR foi obtida a partir da soma dos n-alcenos encontrados nas amostras. Os valores de Σ HAs variaram de 0,71 (Est. 02, Ago/2017) a 51,61 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$ peso seco (Est. 07, Fev/2019) nas 4 campanhas na FDR. As médias para cada campanha, em ordem coletada, foram 5,09 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$ (DP de 6,73 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$), 26,84 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$ (DP de 15,38 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$), 18,74 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$ (DP de 9,00 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$), e 18,24 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$ (DP de 15,73 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$; Figuras 09 e 10; Tabela 2). Observou-se que não houve diferença significativa entre as amostras coletadas durante cada campanha (Kruskal-Wallis, $p > 0,05$), porém, houve diferenças significativas entre as campanhas (Pairwise comparison, $p < 0,05$), onde a campanha 1 (Ago/2017) diferenciou das campanhas 2 (Fev/2018) e 3 (Ago/2018). Segundo Bastos et al. (2017), os valores de n-alcenos em sedimentos superficiais no setor flúvio-estuarino aumentaram cerca de 3 vezes com a chegada do lama da barragem, e após cerca de 1 ano, as concentrações apresentaram um aumento de ~70% quando comparado às condições pré-desastre. Observando esses dados, é possível identificar a influência da chegada do rejeito na FRD, sabendo que com a lama revolvendo o sedimento ao lodo da calha do rio em direção à Foz, trouxe MO de outros locais, além do aumento das concentrações de n-alcenos serem perceptíveis, apesar disso, houve diferença significativa

entre as concentrações antes e logo após a chegada da lama (Kruskal-Wallis; $p < 0,05$; Bastos et al., 2017).

Figura 09 - Valores totais de hidrocarbonetos alifáticos e esteróis médios para os sedimentos superficiais coletados nas quatro campanhas realizadas entre agosto de 2017 a fevereiro de 2019.

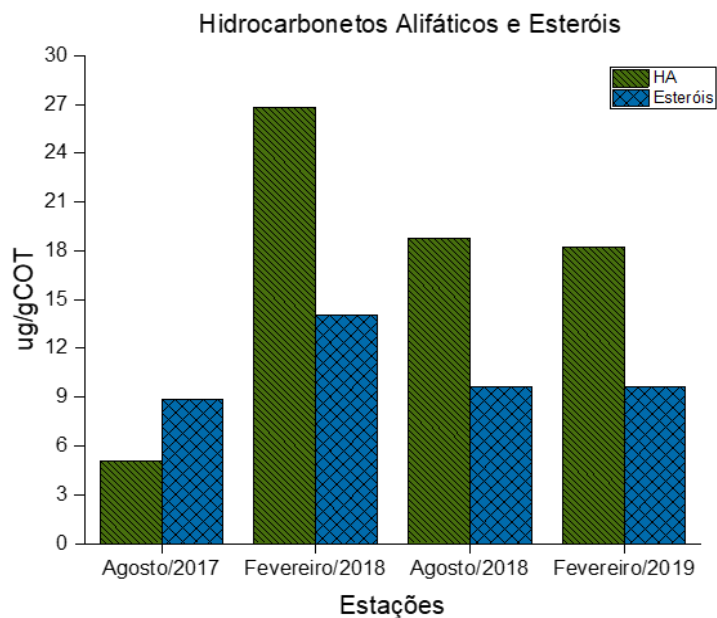
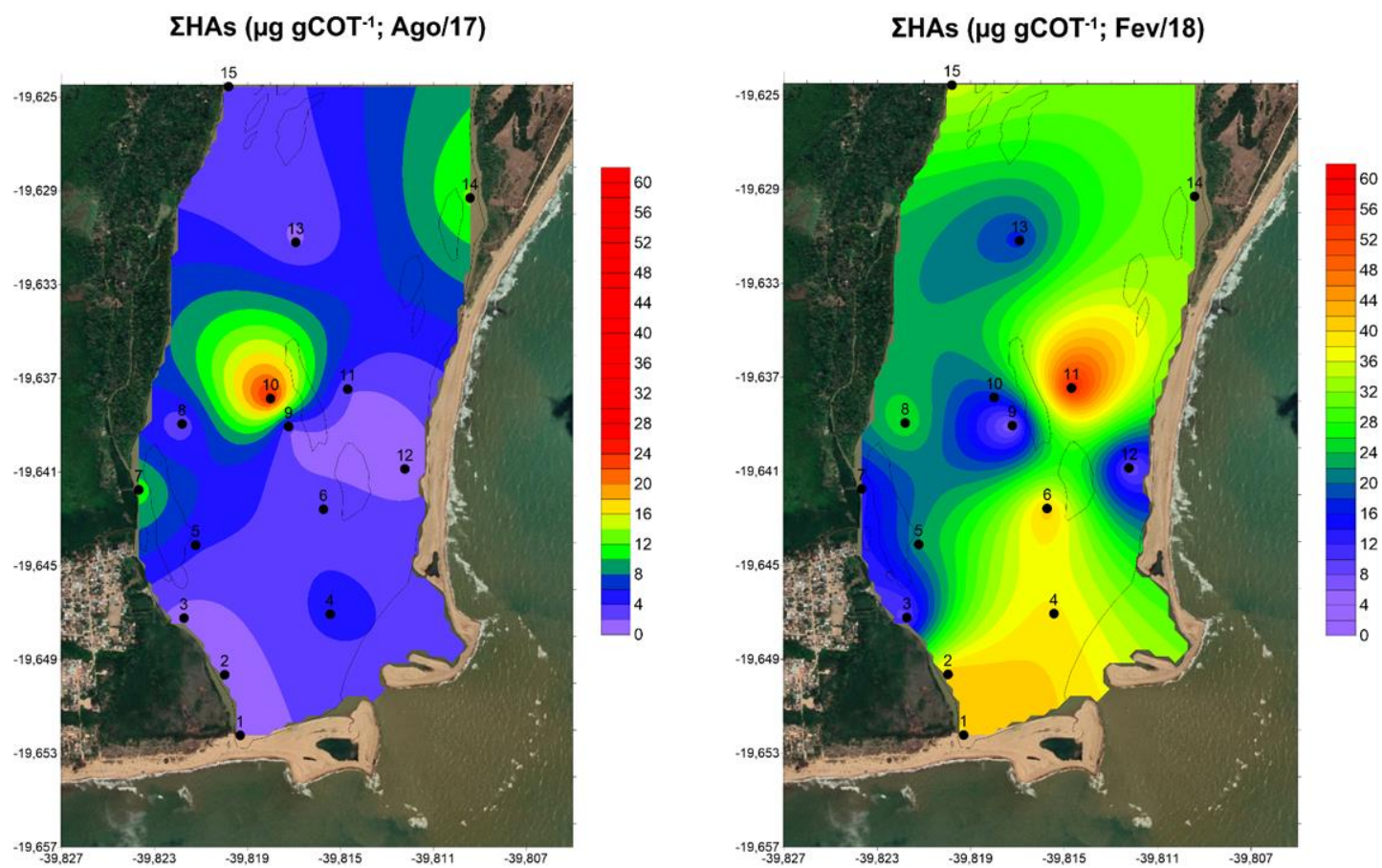
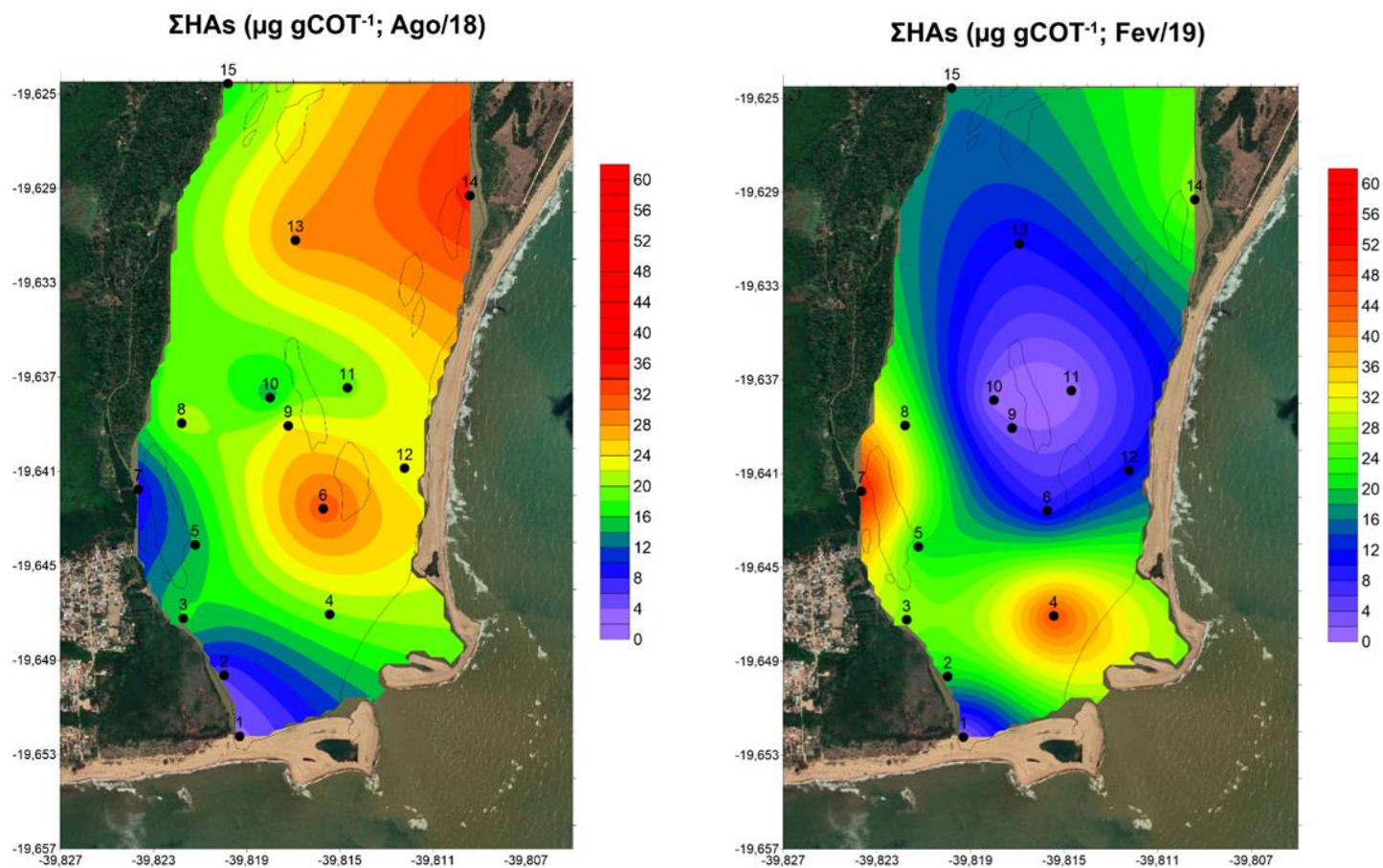


Figura 10 - Distribuição da soma da concentração total dos n-alcenos (Σ HAs) nas amostras no sedimento da Foz do Rio Doce.





Legenda: Amostras coletadas em agosto de 2017, fevereiro de 2018, agosto de 2018 e fevereiro de 2019. Os pontos numerados de 1 a 15 representam as estações de coleta de sedimento superficial.

A cadeia de n-alcano predominante nos sedimentos superficiais da FDR neste estudo foi a n-C₂₄, seguida pela n-C₂₃ em todas as 4 campanhas. Sabe-se que quando as concentrações de n-alcenos de cadeias pares se sobressaem às de cadeias ímpares, denota a predominância de fontes pirogênicas desses compostos no ambiente (Gadelha et al., 2019). Foi observado que as concentrações mais elevadas se encontram entre as cadeias médias n-C₁₉ e n-C₂₆, com valores máximos em n-C₂₄, sendo um possível indicativo de uma maior influência de fontes marinhas, devido à contribuição de fitoplâncton e de algumas espécies de algas com cadeias de n-alcano no intervalo de C₁₅ a C₂₄, sem nenhuma preferência entre cadeias ímpares ou pares (Peters & Moldowan, 1993). Entretanto, apesar de mais relacionado a cadeias de n-alcenos \leq C₂₁, é reportado na literatura trabalhos que associam a presença de cadeias ímpares de tamanho médios à organismos planctônicos. Contudo, é importante destacar que o predomínio de cadeias pares n-C₁₆₋₂₄ pode estar, também, relacionado à presença de bactérias ou MO resultante da biodegradação de bactérias (Albaiges et al., 1984; Carrascoza, 2011). Assim, como nesse estudo, Bastos et al., (2017) também obtiveram destaque para n-alcenos de cadeias médias, com altas concentrações recorrentes para as cadeias n-C₂₃ e n-C₂₄. A predominância das cadeias pares em relação às ímpares pode igualmente ser influenciado pelo aporte de efluentes domésticos, industriais, derivados de petróleo, que vieram carregados com a lama em direção à FRD (Bastos et al., 2017).

Os HAs apresentaram correlação negativa nas duas primeiras campanhas, com a fração de finos ($r = -0,69$ na campanha 1 – Ago/2017; $r = -0,64$ na campanha 2 – Fev/2018; Spearman, $p < 0,05$) e com o % COT ($r = -0,93$ na campanha 1-Ago/2017; $r = 0,74$; na campanha 2 – Fev/2018; Spearman, $p < 0,05$). O ano de 2018 teve maiores índices de precipitação, o que provavelmente contribuiu para que ocorresse um aumento na concentração de HAs no sedimento da FRD, possibilitando entrada dos compostos de origem alóctones e, também, a redistribuição dos já presentes no ambiente.

Para auxiliar de forma mais precisa as origens dos n-alcenos no sedimento superficial da FDR, foi utilizado o Índice Preferencial de Carbono (IPC), que tem como objetivo obter um valor médio para avaliar a predominância das cadeias ímpares sobre aos pares em hidrocarbonetos alifáticos em uma determinada faixa de número de carbono (Assunção et al., 2019; Bray and Evans, 1961). Os valores de $IPC_{n-C_{23-33}} > 2$ indicam predominância de fontes naturais, enquanto valores < 2 , correspondem à presença de compostos de origem

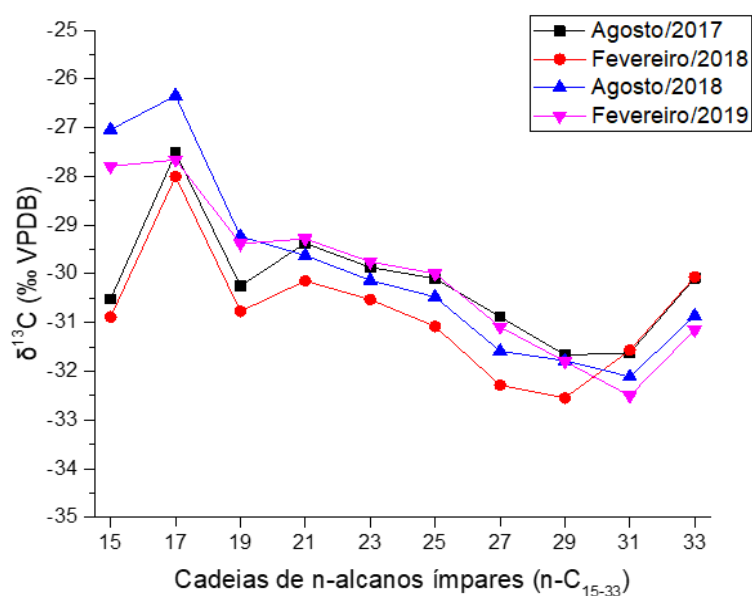
petrogênica e de seus derivados (Readman et al., 2002). Apenas na 1ª coleta (Ago/2017), as estações 12 e 13 apresentaram valores > 2 , enquanto em todas as outras estações desta e das outras campanhas, os valores foram < 2 , indicando fontes de origem petrogênica e derivados (Assunção et al., 2019; Bray and Evans, 1961). Esses valores podem encobrir resultados referentes à contribuição por determinados organismos planctônicos e bactérias, em razão desses organismos não apresentarem preferência entre cadeias ímpares sobre as pares e vice e versa, por este motivo a razão terrestre/aquática - TAR (do inglês: *Terrestrial/Aquatic Ratio*; Assunção et al., 2019; Silliman et al., 1996) foi utilizada no auxílio da origem da fonte de HAs. No presente estudo, foram dominantes estações com valores $> 1,0$ nas campanhas 1 (Ago/2017), 2 (Fev/2018) e 4 (Fev/2019), sugerindo de uma maneira geral a entrada principal de hidrocarbonetos naturais de origem terrestre, enquanto na campanha 3 (Ago/2018), 7 estações (Est. 03, 04, 05, 06, 08, 10 e 11) apresentaram valores $< 1,0$, indicando a influência de fontes marinhas na FRD.

O ACL (do inglês: *Average Chain Length*), ou comprimento médio da cadeia de n-alcenos, é um índice que pode ser utilizado para caracterizar respostas fisiológicas das plantas a fatores ambientais, e como a própria denominação sugere, utiliza-se de compostos de cadeias médias ou de maior peso molecular, geralmente compostos entre n-C₂₃ a n-C₃₃. Os valores encontrados para esse índice sugerem possíveis fontes da MO sedimentar, valores entre 23,0 e 25,0 indicam uma maior contribuição de macrófitas, 27,0 e 29,0 indicam maior contribuição de plantas superiores de origem terrestre do tipo C₃, já resultados entre 31,0 e 33,0 mostram uma contribuição majoritária de vegetação do tipo C₄ (Collister et al., 1994; Ficken et al., 2000; Rommerskirchen et al., 2006). Os valores de ACL para as 4 campanhas realizadas foram de 23,80 (Est. 07) a 28,39 (Est. 12), com média de 25,7 (DP = 1,7), entre 24,63 (Est. 15) e 28,98 (Est. 01), com média de 26,2 (DP = 1,4), de 25,07 (Est. 04) à 28,30 (Est. 01), com média de 26,5 (DP = 0,9) e entre 23,92 (Est. 09) e 28,47 (Est. 04), com média de 26,2 (DP = 1,2), respectivamente. Os valores médios encontrados estão entre os reportados para MO originadas de macrófitas e plantas terrestres com metabolismo C₃, indicando uma mistura entre essas duas fontes.

Os HAs podem ser biodegradados no sedimento, mas seus valores de razão isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) são minimamente afetados pela degradação e, assim, não influenciam sobre a assinatura de $\delta^{13}\text{C}$ dos seus compostos (Haggi et al., 2016; Tanner et al., 2010). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de cadeias específicas de n-alcenos foram obtidos no sedimento superficial

da FDR a partir da razão entre os isótopos estáveis de C. Foram analisados os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das cadeias ímpares de n-alcenos da n-C₁₇ à n-C₃₃ para cada campanha coletada (Tabela 3). As médias dos resultados de $\delta^{13}\text{C}_{17-33}$ apresentaram valores máximos e mínimos de: para o $\delta^{13}\text{C}_{17}$ variaram de -26.3 ‰ (Ago/2018) a -28.0 ‰ (Fev/2018); o $\delta^{13}\text{C}_{19}$ de -29.2 ‰ (Ago/2018) a -30.8 ‰ (Fev/2018); para $\delta^{13}\text{C}_{21}$ entre -29.3 (Fev/2019) e -30.1 ‰ (Fev/2018); o $\delta^{13}\text{C}_{23}$ de -29.8 ‰ (Fev/2019) a -30.5 ‰ (Fev/2018); para $\delta^{13}\text{C}_{25}$ variaram entre -30.0 ‰ (Fev/2019) e -31.1 ‰ (Fev/2018); o $\delta^{13}\text{C}_{27}$ de -30.9 ‰ (Ago/2017) a -32.3 ‰ (Fev/2018); para o $\delta^{13}\text{C}_{29}$ foram entre -31.7 ‰ (Ago/2017) e -32.5 ‰ (Fev/2018); o $\delta^{13}\text{C}_{31}$ de -31.6 ‰ (Ago/2017 e Fev/2018) e -32.5 ‰ (Fev/2019); e o $\delta^{13}\text{C}_{33}$ com médias entre -30.1 ‰ (Ago/2017 e Fev/2018), e -31.2 ‰ (Fev/2019; Figura 11; Tabela 3).

Figura 11 - Distribuição da média dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ de cadeias específicas de cadeias ímpares nas amostras de sedimento da Foz do Rio Doce.



Estações	$\delta^{13}\text{C}_{17}$	$\delta^{13}\text{C}_{19}$	$\delta^{13}\text{C}_{21}$	$\delta^{13}\text{C}_{23}$	$\delta^{13}\text{C}_{25}$	$\delta^{13}\text{C}_{27}$	$\delta^{13}\text{C}_{29}$	$\delta^{13}\text{C}_{31}$	$\delta^{13}\text{C}_{33}$
0 - 5 cm	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)
Ago/17									
1	-26.2	-30.1	-29.1	-30.4	-30.8	-31.5	-33.3	-32.5	-30.0
2	-27.5	-29.6	-29.0	-29.5	-30.1	-31.1	-32.3	-31.4	-30.3
3	-28.2	-29.7	-28.6	-29.3	-29.9	-30.2	-31.9	-30.2	-27.0

4	-27.3	-32.5	-29.7	-29.7	-29.9	-30.2	-30.6	-31.4	-29.3
5	-24.2	-28.9	-28.9	-29.7	-30.2	-30.7	-31.5	-31.3	-31.3
6	-27.0	-29.9	-30.5	-30.1	-30.9	-30.7	-30.9	-31.2	-30.0
7	<LD	-33.6	-30.3	-29.7	-30.3	-30.8	-31.3	-33.4	-32.1
8	-29.0	-29.9	-28.4	-28.7	-29.6	-31.3	-31.2	-31.1	-29.6
9	-27.9	-28.7	-28.2	-30.5	-28.5	-30.2	-31.3	-31.0	-27.8
10	-25.6	-29.2	-29.2	-29.4	-29.8	-30.0	-30.5	-30.7	-31.1
11	-27.2	-29.1	-28.4	-28.5	-29.7	-30.4	-31.0	-31.2	-29.5
12	-29.3	-29.1	-32.2	-31.3	-31.1	-30.2	-31.3	-31.0	-29.5
13	-30.1	-34.0	-29.9	-30.7	-30.1	-31.6	-33.4	-33.2	-31.0
14	<LD	-29.4	-29.0	-29.9	-30.4	-30.9	-31.4	-32.1	-31.5
15	-28.4	-29.8	-29.3	-30.4	-30.2	-33.4	-32.9	-32.7	-31.3
Média	-27.5	-30.2	-29.4	-29.9	-30.1	-30.9	-31.7	-31.6	-30.1
Mediana	-27.5	-29.7	-29.1	-29.7	-30.1	-30.7	-31.3	-31.3	-30.0
DP	1.6	1.7	1.0	0.7	0.6	0.9	0.9	0.9	1.4

Fev/18									
1	-28.5	-29.3	-29.4	-29.7	-30.7	-31.6	-32.3	-30.9	-27.5
2	-25.0	-30.2	-30.6	-30.5	-32.5	-34.1	-30.9	-29.8	-29.0
3	-29.2	-30.2	-30.6	-30.7	-31.1	-34.4	-35.4	-31.5	-28.6
4	-23.4	-30.3	-32.0	-32.1	-30.9	-29.8	-32.5	-31.1	-30.4
5	-27.7	-29.8	-28.9	-29.7	-30.6	-35.4	-30.6	-30.9	-30.8
6	<LD	-30.5	-29.6	-29.3	-30.0	-33.2	-34.1	-32.1	-33.6
7	-32.6	-34.8	-29.4	-30.4	-31.4	-32.2	-32.2	-32.2	-30.4
8	-28.8	-29.8	-29.8	-30.0	-30.4	-33.1	-31.7	-31.2	-30.3
9	-30.5	-32.6	-31.8	-31.3	-31.9	-33.0	-33.8	-33.3	-30.2
10	<LD	-29.0	-29.8	-29.4	-29.6	-26.0	-30.8	-28.1	-30.0
11	-25.8	-30.1	-29.2	-30.1	-30.2	-34.4	-32.0	-30.2	-31.1
12	-32.7	-33.6	-30.3	-30.0	-30.5	-31.9	-32.6	-31.8	-28.3

13	-28.4	-29.5	-29.2	-30.3	-31.2	-28.1	-32.2	-30.5	-30.6
14	-25.8	-32.7	-32.0	-32.3	-32.6	-32.4	-32.9	-35.1	<LD
15	-25.7	-29.0	-29.6	-32.1	-32.8	-34.6	-34.2	-34.8	<LD
Média	-28.0	-30.8	-30.1	-30.5	-31.1	-32.3	-32.5	-31.6	-30.1
Mediana	-28.4	-30.2	-29.8	-30.3	-30.9	-33.0	-32.3	-31.2	-30.3
DP	2.9	1.8	1.0	1.0	1.0	2.6	1.4	1.8	1.5

Ago/18

1	-30.6	<LD	-32.2	-32.2	-32.4	-33.3	-34.5	-31.6	-27.9
2	-28.3	<LD	-33.4	-32.5	-32.6	-33.6	-34.2	-33.2	-30.1
3	-25.4	-29.7	-28.9	-29.2	-29.5	-31.1	-31.6	-33.0	-30.0
4	<LD	-29.0	-28.8	-30.2	-30.9	-32.7	-30.8	-32.5	-32.8
5	-25.7	-29.4	-28.9	-30.4	-30.3	-31.3	-32.2	-32.7	-31.0
6	-26.1	-30.7	-30.1	-29.7	-30.1	-30.9	-31.2	-31.7	-31.0
7	<LD	-29.3	-28.6	-30.0	-30.6	-31.4	-31.8	-32.1	-30.7
8	-25.2	-28.7	-30.0	-29.2	-29.8	-30.6	-30.9	-32.5	-31.8
9	-25.3	-29.3	-29.3	-29.6	-30.1	-30.6	-30.5	-31.0	-30.0
10	<LD	-29.0	-30.6	-30.2	-30.4	-31.6	-31.5	-32.5	-33.8
11	-27.2	-29.1	-28.4	-28.5	-29.7	-30.4	-31.0	-31.3	-29.5
12	-24.8	-28.6	-28.6	-30.1	-29.7	-30.7	-31.4	-31.8	-30.3
13	-25.9	-28.9	-29.1	-30.3	-30.3	-31.9	-31.6	-31.1	-30.1
14	-24.7	-29.2	-28.6	-29.8	-30.5	-32.7	-31.6	-32.1	-34.1
15	-26.9	-29.2	-28.9	-30.0	-30.0	-30.9	-31.9	-32.5	-29.9
Média	-26.3	-29.2	-29.6	-30.1	-30.5	-31.6	-31.8	-32.1	-30.9
Mediana	-25.8	-29.2	-28.9	-30.0	-30.3	-31.3	-31.6	-32.1	-30.3
DP	1.7	0.5	1.5	1.0	0.9	1.0	1.1	0.7	1.6

Fev/19

1	-29.0	-29.4	-29.9	-29.2	-28.5	-33.1	-32.7	-32.4	-29.9
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

2	-28.8	-29.9	-30.9	-31.0	-31.2	-32.0	-32.6	-32.3	-28.1
3	-26.0	-29.4	-28.8	-29.4	-30.8	-32.6	-32.4	-32.7	-34.0
4	-32.6	-29.9	-29.2	-29.5	-30.0	-30.9	-33.8	-33.0	-29.7
5	-27.9	-29.2	-28.8	-30.6	-31.5	-32.8	-32.8	-33.4	-30.7
6	-25.8	-28.4	-29.4	-29.8	-29.8	-30.9	-30.1	-30.3	-29.9
7	-24.7	-29.4	-31.5	-31.1	-31.0	-31.2	-31.2	-32.5	-33.4
8	-27.5	-29.1	-28.8	-30.3	-30.6	-31.0	-30.9	-31.4	-30.8
9	-26.4	-28.8	-28.8	-28.9	-30.2	-31.2	-32.5	-32.7	<LD
10	-25.9	-29.1	-28.6	-29.3	-28.8	-29.1	-31.1	-31.3	-32.8
11	-28.0	-28.6	-30.0	-29.6	-30.0	-31.0	-30.9	-33.3	-31.9
12	-29.7	-29.2	-28.3	-29.3	-29.9	-30.5	-33.2	-31.1	<LD
13	-29.6	-29.7	-28.8	-29.5	-29.5	-30.0	-31.0	-32.1	-31.5
14	<LD	-31.8	-29.0	-29.5	-29.3	-30.4	-30.5	-32.9	<LD
15	-25.5	-28.9	-28.4	-29.3	-29.0	-29.5	-31.2	-36.1	<LD
Média	-27.7	-29.4	-29.3	-29.8	-30.0	-31.1	-31.8	-32.5	-31.2
Mediana	-27.7	-29.2	-28.8	-29.5	-30.0	-31.0	-31.2	-32.5	-30.8
DP	2.1	0.8	0.9	0.7	0.9	1.2	1.1	1.3	1.8

Tabela 3. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ de cadeias ímpares nas amostras de sedimento coletados na Foz do Rio Doce em quatro campanhas amostrais entre os anos de 2017 e 2019. Ago: agosto; Fev: fevereiro; DP: desvio padrão.

Lipídios oriundos de plantas C_3 geralmente apresentam valores que variam de -35,0 ‰ à -30,0 ‰, enquanto os de plantas C_4 podem apresentar valores mais elevados que variam de -20 ‰ à -15 ‰ (Katrantsiotis et al., 2018). No entanto, é importante ressaltar que esses valores podem variar de acordo com o clima do local, tempo de exposição a luz, o período da coleta, o ambiente, estressores ambientais, entre outros. Esses fatores fazem com que cada estudo necessite de uma atenção especial, já que esses valores de $\delta^{13}\text{C}$ sofrem mudança de estudo para estudo (Asif et al., 2014; Brittingham et al., 2017; Garcin et al., 2014; Reiffarth et al., 2016). Nesse estudo, destacou-se a contribuição terrestre de plantas C_3 , uma vez que todas as cadeias de n-alcenos analisadas, até mesmo a n- C_{24} , apresentaram valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ de $\sim -30,0$ ‰, o que reforça os índices reportados para o ACL. Os resultados de

esteróis (discutidos no tópico 3.2.6) corroboram com o que foi referido. Valores referentes a plantas superiores com metabolismo C_3 já foram relatados para um ecossistema de mangue na região costeira do Espírito Santo (Grilo et al., 2018).

3.2.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Para a avaliação dos HPAs no sedimento da FDR, foi analisada a soma das concentrações dos 16 HPAs (Σ HPAs) considerados prioritários pela USEPA, devido às suas características toxicológicas. Os valores de Σ HPAs variaram entre 29,29 (Est. 11, Fev/2018) e 800,05 $ng\ g^{-1}$ peso seco (Est. 02, Ago/2017), apresentando médias para cada campanha de 155,06 $ng\ g^{-1}$ (DP de 210,09 $ng\ g^{-1}$; Ago/2017), 56,89 $ng\ g^{-1}$ (DP de 51,00 $ng\ g^{-1}$; Fev/2017), 46,11 $ng\ g^{-1}$ (DP de 19,70 $ng\ g^{-1}$; Ago/2018), e 34,54 $ng\ g^{-1}$ (DP de 34,54 $ng\ g^{-1}$; Fev/2019; Figura 12 e 13; Tabela 02). Observou-se que não houve diferença significativa nas concentrações dos HPAs entre as estações coletadas durante as 4 campanhas (Kruskal-Wallis, $p > 0,05$), no entanto houve diferença entre as campanhas, onde a campanha 1 (Ago/2017) se diferenciou da 2 (Fev/2018) e 4 (Fev/2019) (Pairwise comparison, $p < 0,05$).

Figura 12 - Valores totais médios para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) encontrados em sedimentos da foz do rio Doce em quatro campanhas amostrais realizadas entre 2017 e 2019.

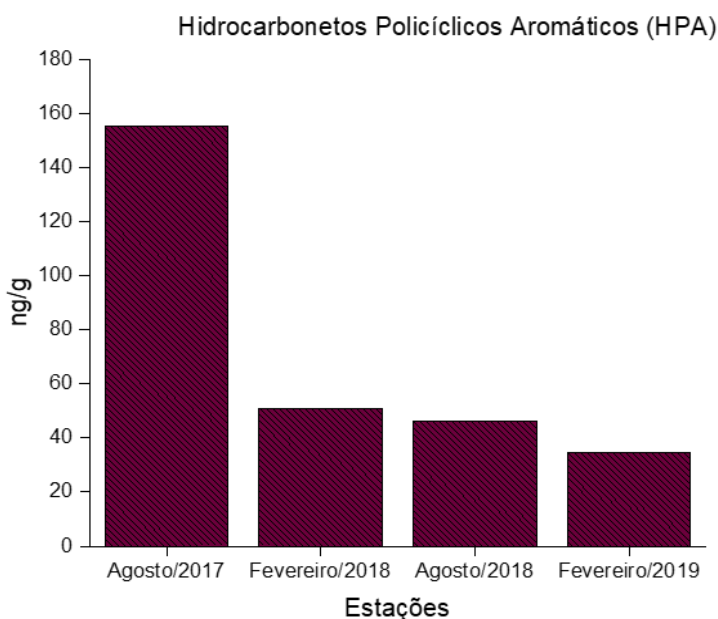
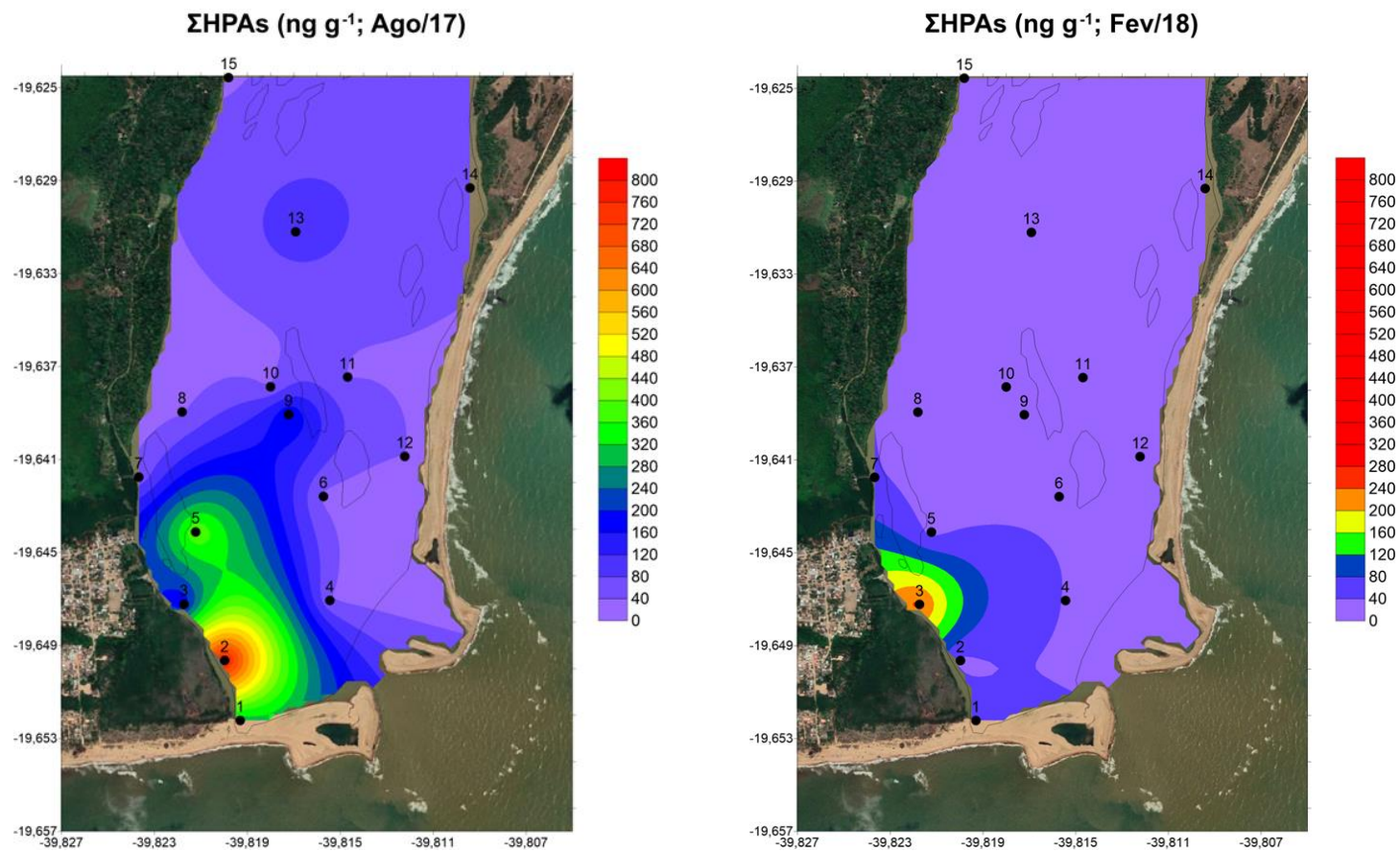
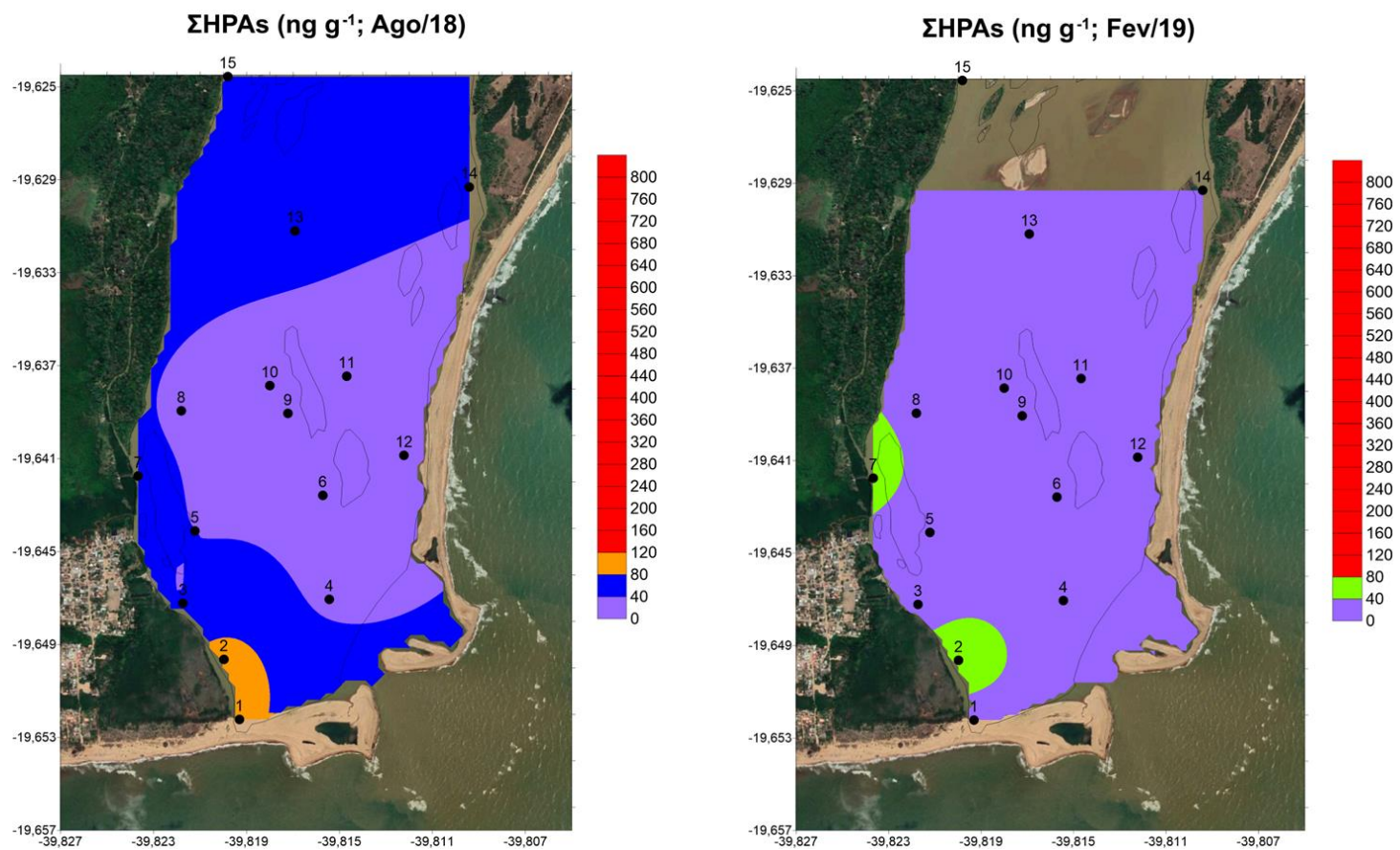


Figura 13 - Distribuição da concentração total da soma de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (Σ HPAs) nas amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.





Legenda: Amostras coletadas em agosto de 2017, fevereiro de 2018, agosto de 2018 e fevereiro de 2019. Os pontos numerados de 1 a 15 representam as estações de coleta de sedimento superficial.

Segundo Baumard et al. (1998), os ΣHPAs, em relação à contaminação, podem ser classificados em quatro categorias conforme suas concentrações em sedimento, sendo estas: baixa (até 100 ng g⁻¹), moderada (100 a 1.000 ng g⁻¹), alta (1.000 a 5.000 ng g⁻¹) e muito alta (mais de 5.000 ng g⁻¹). Estas categorias podem ser aplicadas tanto para a contaminação encontrada em cada amostra como para a contaminação média e mediana do ambiente estudado (Resende, 2015). Quando observa-se as médias correspondentes às campanhas, apenas a campanha 1 (Ago/2017) apresenta baixa contaminação. No entanto, quando verifica-se as concentrações de HPAs individualmente em cada estação de cada campanha, observa-se que apenas na campanha 4 (Fev/2019) nenhuma estação possui concentrações que se enquadram nessas categorias de contaminação. Na primeira campanha (Ago/2017), 5 estações apresentaram valores que indicam contaminação leve (Est. 01, 03, 05, 09 e 13) e uma estação apresentou contaminação moderada (Est. 02), enquanto houve apenas uma estação com contaminação leve nas campanhas 2 (Fev/2018; Est. 03) e 3 (Ago/2018; Est. 02).

Os valores apresentados nesse estudo indicam que ainda pode haver influência da lama de rejeito, mais precisamente o material carregado junto à lama, mesmo que em menor proporção quando comparado ao aumento da ΣHPAs na FDR logo após a chegada da lama (498,45 ±224,37 ng g⁻¹), atingindo concentrações quase 20 vezes maiores do que antes do acidente (26,27±24,55 ng g⁻¹; Bastos et al., 2017). E persistindo mesmo após um ano do acidente, onde a média para esses marcadores moleculares continuaram altas (751,77 ±321,90 ng g⁻¹), o equivalente a um aumento de mais de 50% nas concentrações em relação à antes da chegada da lama com rejeito de minério (Bastos et al., 2017). É importante ressaltar que, antes da chegada dos rejeitos, a média reportada não sugeria contaminação na FRD, mas logo após a chegada da lama, a média para esses compostos indicaram o limite entre a categoria de baixa para moderada contaminação, o que, após 1 ano, mudou para contaminação moderada.

Nas amostras de sedimento superficial da plataforma interna do Rio Doce, os compostos com alto peso molecular (APM) foram predominantes sobre os de baixo peso (BPM) molecular. A razão BPM/APM <1 indica a predominância de fontes pirolíticas ou combustão de biomassa vegetal e carvão mineral, enquanto >1 representa a influência de fontes petrogênicas (Zhang et al., 2008). Com exceção das estações 06, 12 e 14 na 4ª campanha (Fev/2019), as amostras de sedimento da FDR indicam a predominância de

valores < 1 em todas as campanhas, o que infere o predomínio de HPAs de APM de origem pirolítica e queimadas nessas amostras. Apesar de não ser amplamente discutido no caso das barragens de minério de Fundão, compostos orgânicos ricos em hidrocarbonetos (dentre eles os policíclicos aromáticos) como o diesel, são utilizados como floclulantes no processo de flotação em barragens de minério de ferro, ou esses compostos podem compor os produtos de degradação desse processo (Araújo et al., 2005; Filippov et al., 2014; Santos, 2010). O óleo diesel é um derivado de petróleo e possui em sua composição hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, com cadeia de 10 a 25 átomos de carbono (Peixoto et al., 2015). Apesar dos HPAs de BPM aparecerem, os de APM predominam, indicando que as principais fontes desses compostos nos sedimentos não vêm de floclulantes utilizados em barragens. O que pode ser atribuído à escolha de outros produtos para realizar o processo de flotação.

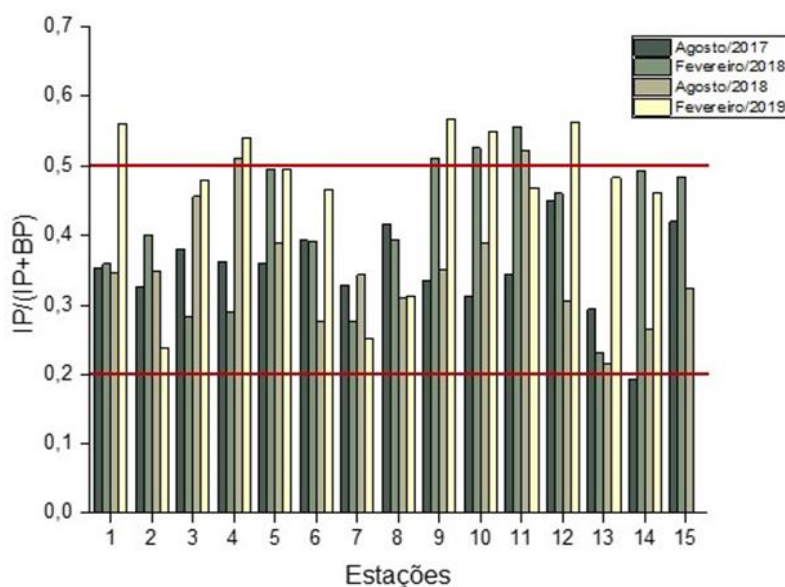
O benzo(g,h,i)perileno (BP) foi o composto que apresentou as maiores concentrações nos sedimentos superficiais em 53% e 60% das estações na campanha 1 (Ago/2017) e 3 (Ago/2018), respectivamente. Para a campanha 2 (Fev/2018), o composto que obteve a maior concentração em 73% das amostras foi o benzo(a)pireno (BaP), enquanto na campanha 4 (Fev/2019) o benzo(k)fluoranteno (BkF) predominou em 67% das estações. O BaP e o (BkF) são típicos de fontes de combustão de biomassa vegetal e carvão mineral, enquanto o BP é comumente atribuído às fontes pirolíticas, como por exemplo, queima de combustíveis fósseis e postos de gasolina na região (Arruda-Santos et al., 2018; Camargo et al., 2017; Ma et al., 2017; Maciel et al. 2015). O BP e BaP são compostos conhecidos por sua alta toxicidade e propriedades carcinogênicas, ou seja, mesmo em pequenas concentrações são perigosos em um meio onde há organismo (Honda e Suzuki, 2020; Ma et al. 2017).

Assim como foi reportado nos períodos secos (Ago/2017 e 2018) com a maior concentração de BP, Longhini et al. (2022), em seu estudo realizado na plataforma continental adjacente à FDR, observaram o aumento na concentração de HPAs de APM nas amostras de sedimento do período chuvoso de 2018/2019, com concentrações mais elevadas para os compostos BaA e BP, respectivamente. Já para o período chuvoso de 2019/2020 os HPAs predominantes foram o fluoranteno (Flt) e o pireno (Pyr), enquanto concentrações de Ant e Phen foram preponderantes no período seco de 2019. Longhini et al. (2022) mostraram que nos períodos chuvosos as concentrações de HPAs de APM foram mais expressivas que

as de BPM, essas, sendo mais elevadas na estação seca em suas amostras, ao contrário dos resultados aqui reportados com domínio dos compostos de APM tanto nos períodos secos quanto chuvosos.

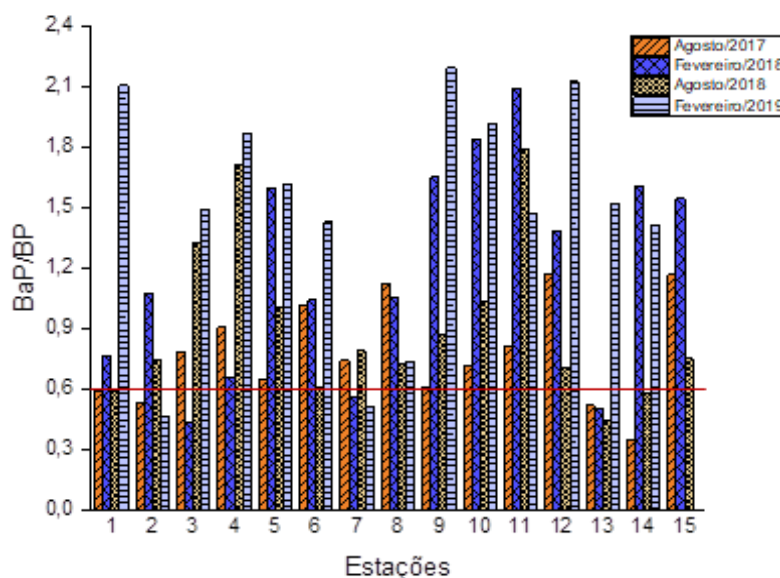
Razões diagnósticas são utilizadas para auxiliar a compreender melhor a origem das fontes de HPAs. Na razão IP/IP+BP, assume-se que valores menores que 0,20 são típicos de fontes petrogênicas, valores entre 0,20 e 0,50 indicam fontes pirolíticas oriundas da combustão de petróleo e derivados, e valores maiores que 0,50 indicam fontes pirolíticas oriundas da combustão de biomassa vegetal e carvão mineral (Yunker et al., 2002; Zhang et al., 2004). Os resultados adquiridos para a campanha 1 (Ago/2017) mostraram que todos correspondem às fontes de petróleo e seus derivados (Figura 14). Os sedimentos da 2ª campanha (Fev/2018) apontam valores que indicam a contribuição de HPAs de fontes de petróleo e seus derivados, com exceção das estações 09, 10 e 11 que possuem uma maior contribuição de fontes da combustão de biomassa vegetal e carvão mineral. Nas alíquotas da 3ª campanha (Ago/2018), apenas as estações 04 e 11 mostraram resultados que indicam fontes da combustão de biomassa vegetal e carvão mineral, as demais apontam valores entre 0,20 e 0,50. Os sedimentos coletados na 4ª campanha (Fev/2019), sugerem índices que inferem fontes da combustão de biomassa vegetal e carvão mineral nas estações 01, 04, 09, 10 e 12, enquanto as demais estações mostram HPAs de fontes de petróleo e seus derivados.

Figura 14 - Razão entre indeno[1,2,3-cd]pireno e indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno (IP/IP+BP) realizada nas 15 amostras de sedimento superficial coletadas nas quatro campanhas na Foz do Rio Doce.



A razão BaP/BP sugere que valores $> 0,6$ estão relacionados às emissões de HPAs de origem da combustão de combustíveis fósseis vindos de automóveis, enquanto valores abaixo disso não são oriundas do tráfego de veículos (Katsoyiannis et al., 2007). Nas 4 campanhas de coleta de sedimentos superficiais, na plataforma interna da FDR, predominaram valores que apontam a contribuição de HPAs de origem da combustão de combustíveis fósseis vindos de automóveis. Resultados inferiores a 0,6 foi pouco significativo e pontual em algumas estações (Figura 15).

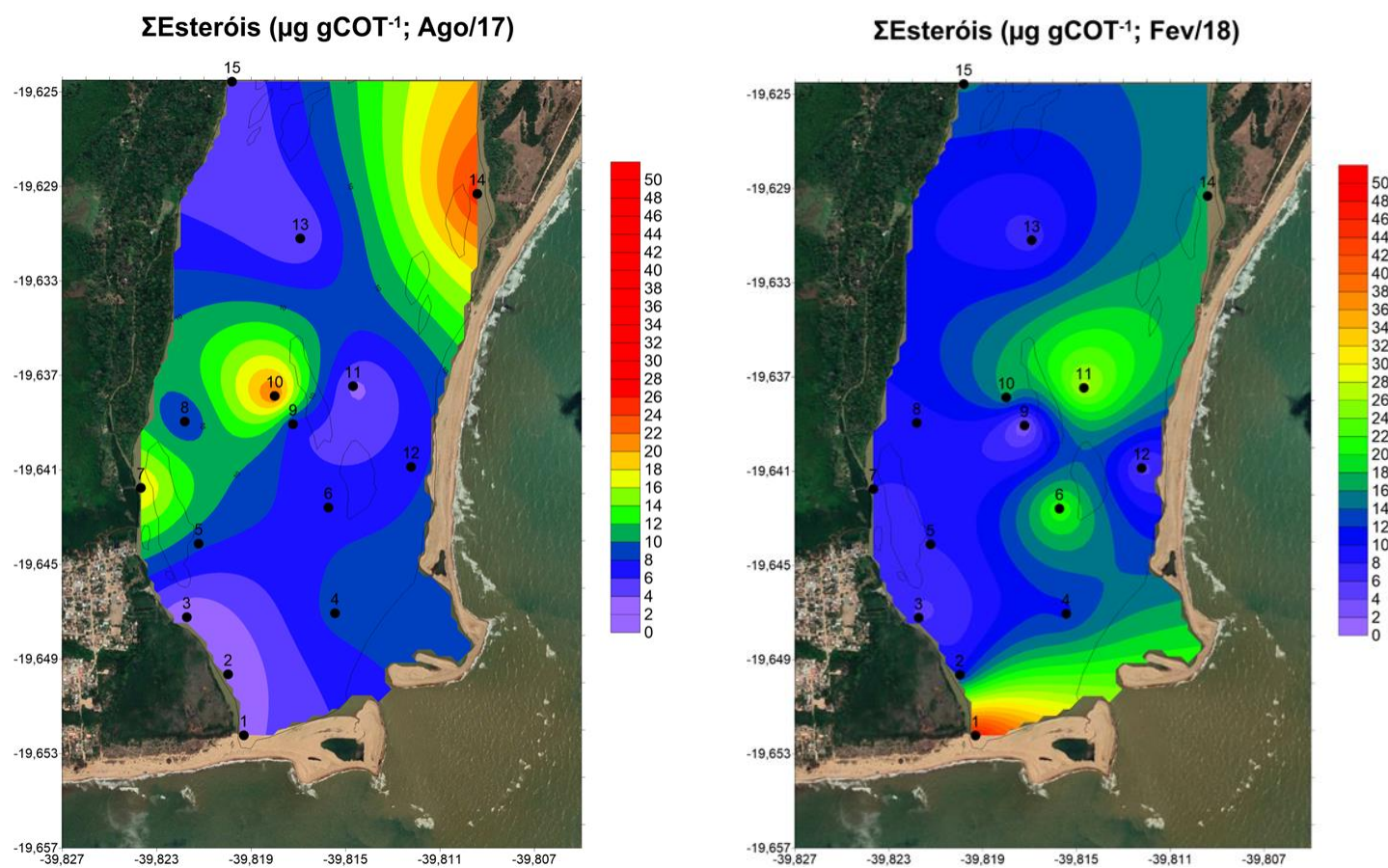
Figura 15 - Razão entre Benzo(g,h,i)perileno e o Benzo(a)pireno (BaP/BP) realizada nas 15 amostras de sedimento superficial coletadas nas quatro campanhas na Foz do Rio Doce.

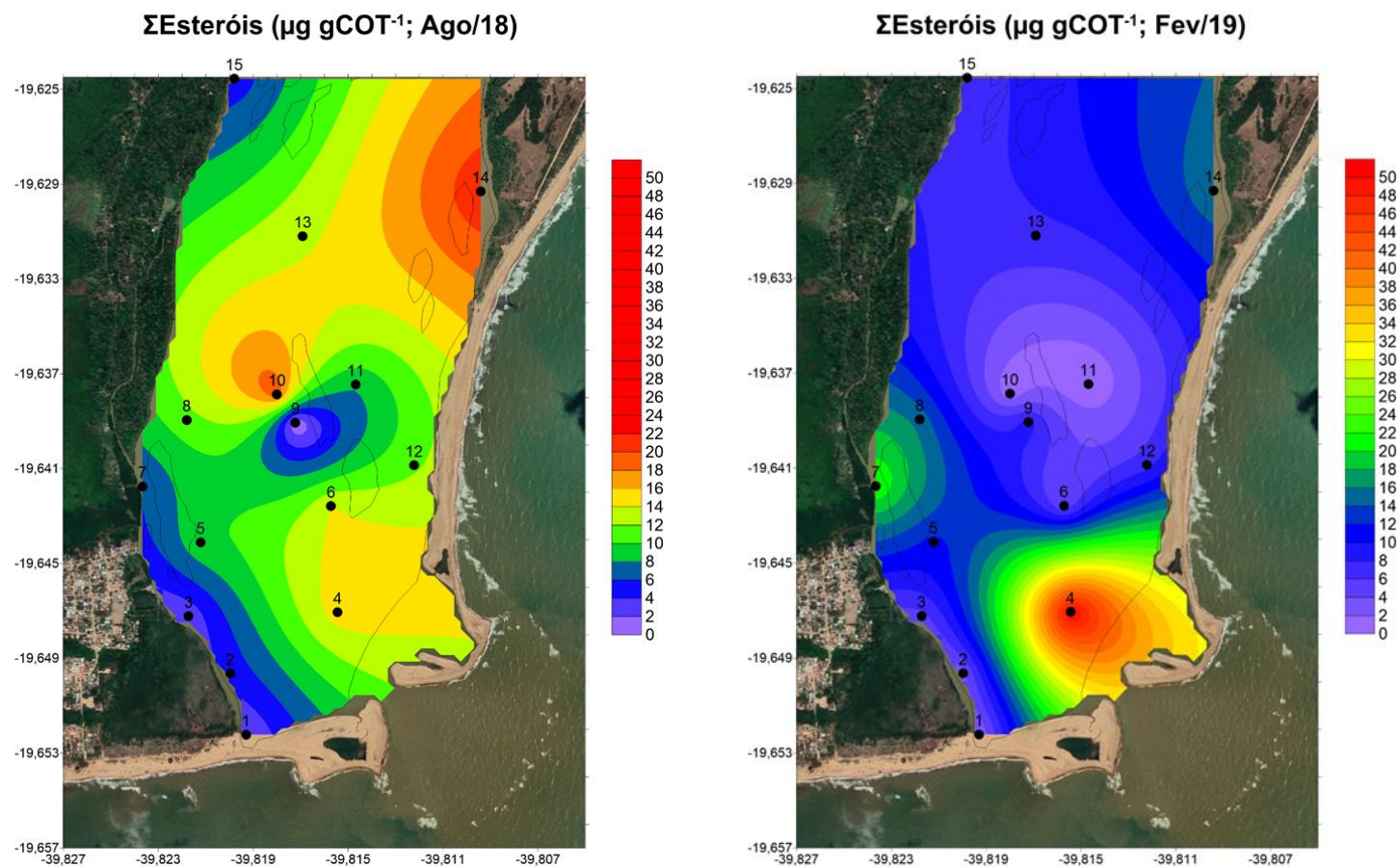


3.2.6 Esteróis

Oito esteróis (coprostanol, colesterol, colestanol, ergosterol, campesterol, estigmasterol, β -sitosterol, e estigmastanol) e dois triterpenóides (lanosterol e taraxerol) foram analisados no sedimento superficial da FDR. A soma dos 8 esteróis (Σ Esteróis) juntamente com a soma dos 2 triterpenóides (Σ triterpenóides) variaram de 0,30 (Est. 11, Fev/2019) a 52,70 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$ peso seco (Est. 04, Fev/2019), com média 9,76 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$ (DP de 7,42 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$), 15,26 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$ (DP de 11,58 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$), 10,34 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$ (DP de 6,07 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$), e 10,77 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$ (DP de 12,67 $\mu\text{g gCOT}^{-1}$) na sequência para cada campanha executada (Figuras 09 e 16; Tabela 2). Os resultados encontrados não apresentaram diferença significativa entre as campanhas (Kruskal-Wallis, $p > 0,05$).

Figura 16 - Distribuição e concentração total dos esteróis (Σ Esteróis) nas amostras de sedimento da Foz do Rio Doce.





Legenda: Amostras coletadas realizadas em agosto de 2017, fevereiro de 2018, agosto de 2018 e fevereiro de 2019. Os pontos numerados de 1 a 15 representam as estações de coleta de sedimento superficial.

Os principais compostos presentes nos sedimentos superficiais do Rio Doce, pertencem a duas famílias diferentes: esteróis fecais (Coprostanol - COP, Epicosprostanol - ECOP, Colesterol - CHOE e Colestanol - CHOA) e esteróis de plantas (Campesterol - CAM, Estigmasterol - STIG, β - sitosterol - STI e Estigmastanol - STAN) juntamente com o taraxerol e lanosterol (Liu et al., 2016; Machado et al., 2014; Volkman, 2005). Os esteróis que aparecem em maiores concentrações, nas amostras das 4 campanhas, foram o STAN e STI, consecutivamente, chegando a representar, quando somados, mais da metade dos esteróis analisados nas três primeiras campanhas (Ago/2017, Fev/2018 e Ago/2018), com uma média de 56%, 64%, 56%, enquanto, para a campanha 4 (Fev/2019) a soma desses compostos representa quase a metade dos esteróis com média de 47%. O STAN, além de ser comum em plantas superiores, também indica a degradação de esteróis, comumente encontrado em altas concentrações em dejetos de mamíferos amplamente presente na pecuária (ex: vacas e ovelhas), enquanto o STI é um importante constituinte de esteróis oriundos de plantas (Anjou et al., 2012; Liu et al., 2016). Entretanto, é importante salientar que, apesar do STI ser amplamente conhecido como marcador de plantas vasculares, ele também pode ser associado a algumas espécies de gramíneas marinhas, cianobactérias e fitoplâncton (Pang et al., 2020). Foi encontrado em todas as amostras, em concentrações relevantes, o lanosterol, um triterpeno produzido, principalmente, por cianobactérias, sendo o primeiro intermediário cíclico resultante do esqualeno na biossíntese de outros esteróis em seres eucariontes, além de ser um dos principais intermediários em relação à biossíntese de esteroides em animais e fungos (NORA, 2018; SALLAI et al., 1987).

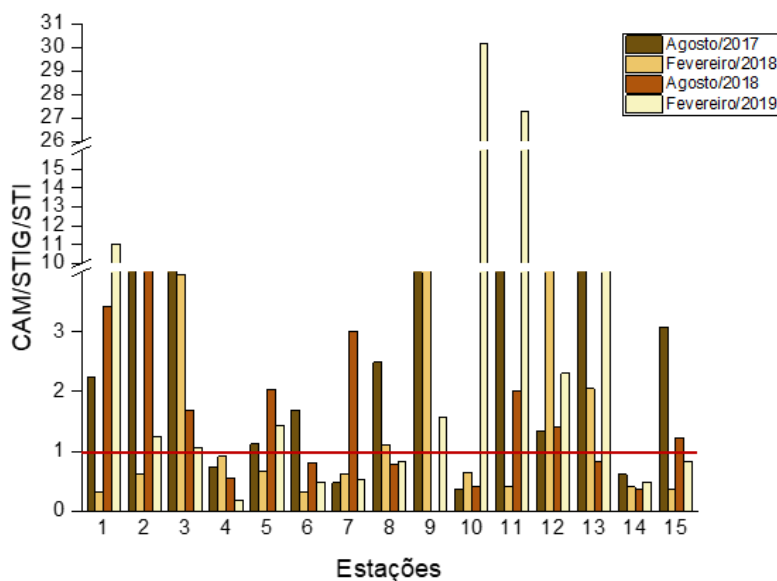
É importante ressaltar que os \sum Esteróis + \sum Triterpenóides apresentaram forte correlação negativa com o %COT em todas as campanhas ($r = -0,85$ na campanha 1 – Ago/2017; $r = -0,82$ na campanha 2 – Fev/2018; $r = -0,79$ na campanha 3 – Ago/2018; $r = -0,80$ na campanha 4 – Fev/2019; Spearman, $p < 0,05$). E, com exceção da 3ª campanha (Ago/2018), os \sum Esteróis + \sum Triterpenóides apresentaram correlação com os HAs ($r = 0,89$ na campanha 1 – Ago/2017; $r = 0,80$ na campanha 2 – Fev/2018; $r = 0,77$ na campanha 4 – Fev/2019; Spearman, $p < 0,05$) sugerindo que esses dois biomarcadores advêm da mesma fonte nessas 3 campanhas, já que os HAs também apresentaram correlação negativa com o %COT.

Como já reportado anteriormente, as razões diagnósticas são utilizadas para ajudar a inferir a origem da MO. Serão utilizadas para as amostras de sedimento superficial as razões

de compostos de esteróis: campesterol/Estifmasterol/ β – sitosterol (CAM/STIG/SIT) coprostanol/(colestanol + colesterol) (COP/(CHOA + CHOE)), coprostanol/epicosprostanol (COP/ECOP), colesterol/(colesterol + colestanol) (CHOE/(CHOE + CHOA)), entre outras (Liu et al., 2016; Muniz et al., 2012; Pang et al., 2020; Speranza et al., 2018).

O STI quanto o STIG são fitoesteróis importantes e estão presentes em concentrações elevadas na área de estudo. Como o STI é também encontrado em outras fontes, o campesterol foi utilizado para normalizar as entradas dos STIG e STI, devido a esses três compostos estarem preferencialmente associados em fontes de vegetais superiores (Carreira et al., 2011; Pang et al., 2020; Volkman et al., 2008; Wisnieski et al., 2014). A razão CAM/STIG/SIT é utilizada para medir suas contribuições relativas de fontes terrígenas, valores maiores que 1 indicam a predominância de entrada de MO de origem terrestre enquanto valores menores que 1 indicam contribuição de algas (Pang et al., 2020). Com exceção da campanha 2 (Fev/2018), em todas as outras a contribuição de fontes terrestres foi majoritária (Figura 17).

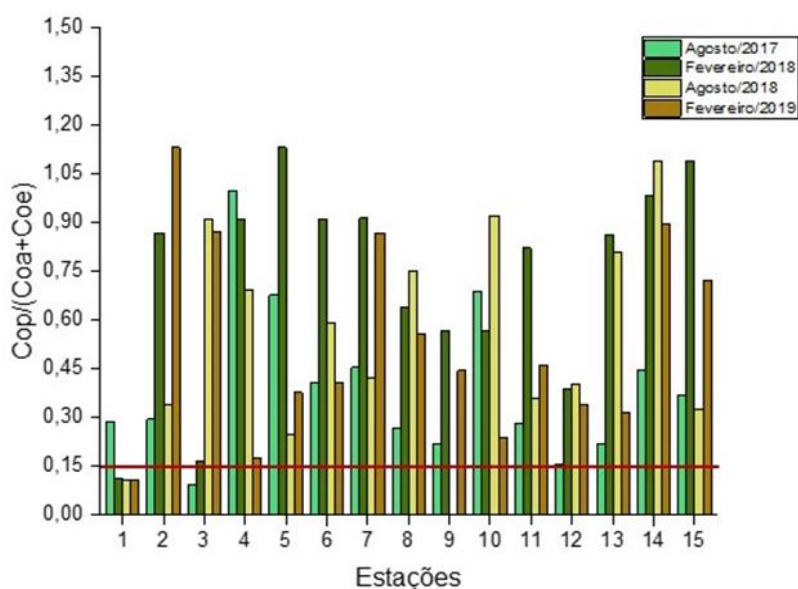
Figura 17 - Razão entre campesterol/Estifmasterol/ β – sitosterol (CAM/STIG/SIT) realizada nas 15 amostras de sedimento superficial coletadas nas quatro campanhas na Foz do Rio Doce.



A razão diagnóstica COP/(CHOA + CHOE) é amplamente utilizada para identificar fontes de poluição oriunda de esgoto, já que o COP constitui 60% dos esteróis das fezes humanas (Liu et al., 2016). De acordo com o índice de COP/(CHOA + CHOE), valores

menores que 0,15 sugerem que não há poluição por esgoto (Chan et al. 1998; Liu et al., 2016; Muniz et al., 2012). No que se refere aos valores do índice COP/(CHOA + CHOE) nas amostras de sedimento superficial da FDR, a campanha 1 (Ago/2017) mostrou valores > 0,15 (exceto a Est. 03) em todas as estações, indicando a contribuição de contaminação de esgoto. Já as amostras correspondentes às campanhas 2 (Fev/2018), 3 (Ago/2018) e 4 (Fev/2019), com exceção da estação 01 (Ago/2017), todas as estações mostram a contaminação por efluentes (Figura 18).

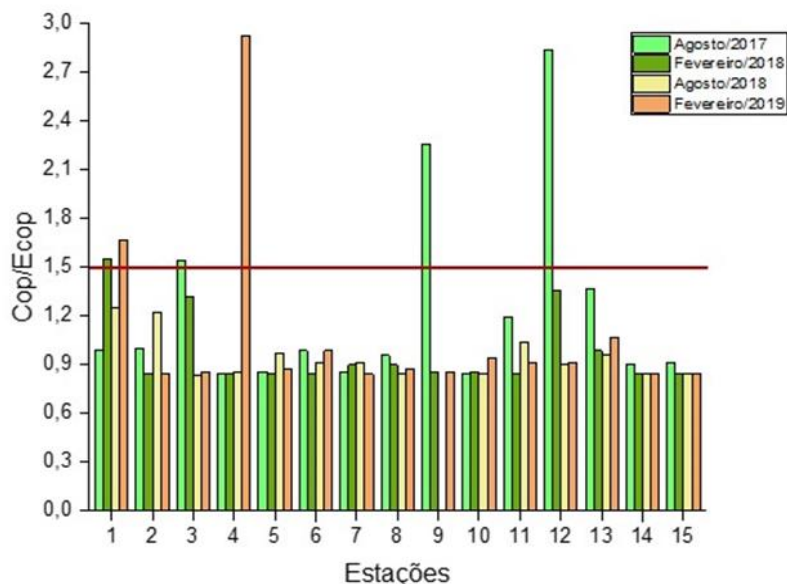
Figura 18 - Razão entre coprostanol/(colestanol + colesterol) realiza nas 15 amostras de sedimento superficial coletadas nas quatro campanhas na Foz do Rio Doce.



A razão diagnóstica COP/ECOP também é utilizada para identificar fontes de contaminação humana (ex: fezes), retirando a influência de efluentes da agricultura ou outros mamíferos (Liu et al., 2016). O índice de COP/ECOP maior que 1,5 indica a poluição por fontes de excremento humanos (Leblanc et al. 1992; Liu et al., 2016; Muniz et al., 2012). Os valores do índice COP/ECOP no ambiente estudado indicam que, na campanha 1(Ago/2017), apenas três estações (Est. 03, 09 e 12) apresentaram valores referentes à presença de fezes (> 1,5), já em todas as outras estações os resultados correspondem a ausência de poluição por esses excrementos (< 1,5). As campanhas 2 (Fev/2018) e 4 (Fev/2019) mostraram valor >1,5 apenas na estação 1, enquanto todas as outras amostras obtiveram valores <1,5, apontando a ausência de contaminação por dejetos humanos. Para a

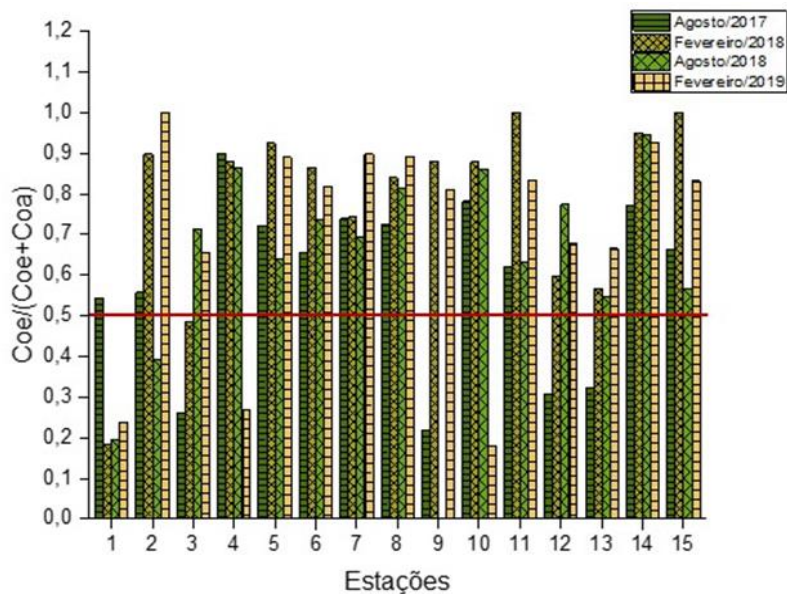
campanha 3 (Ago/2018), os resultados do índice inferem que não há poluição por fezes em nenhuma das 15 estações (Figura 19).

Figura 19 - Razão entre coprostanol/epicosprostanol realiza nas 15 amostras de sedimento superficial coletadas nas quatro campanhas na Foz do Rio Doce.



A razão diagnóstica $CHOE/(CHOE + CHOA)$ é importante para identificar se houve a redução do colesterol no ambiente, influenciado, principalmente, pela ação de microrganismos no ambiente (Revees & Patton, 2005). Os valores do índice inferiores a 0,5 sugerem que existe a redução do colesterol no local estudado (Revees & Patton, 2005). Os valores acima de 0,5 foram predominantes em todas as campanhas, resultando em um ambiente em que não há contribuição relevante da ação bacteriana no sedimento. Contudo para as estações 03, 09, e 12, estações 01 e 03, estações 01 e 02, e estações 01 e 10 na 1ª (Ago/2017), 2ª (Fev/2018), 3ª (Ago/2018) e 4ª (Fev/2019) campanhas, na devida ordem, os valores indicam contribuição de ação bacteriana (Figura 20).

Figura 20 - Razão entre colesterol/(colesterol + colestanol) realizada nas 15 amostras de sedimento superficial coletadas nas quatro campanhas na Foz do Rio Doce.



4. Conclusão

A utilização conjunta de técnicas para avaliar MO sedimentar, tais como a análise elementar (carbono e nitrogênio) e a nível molecular (hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e esteróis) nos sedimentos superficiais da plataforma interna da FDR, após a chegada da lama de minério, permitiram um melhor entendimento sobre o material orgânico nessas amostras e suas relações com as fontes e processos. Deste modo, possibilitou responder as hipóteses questionadas nesse capítulo.

A primeira hipótese “(i) houve um aporte de compostos, com hidrocarbonetos em sua composição, utilizados em processos de floculação” foi refutada, uma vez que os HPAs que tiveram concentrações mais elevadas nas amostras foram os de APM e os compostos utilizados para processos de flotação possuem em sua composição hidrocarbonetos de BPM. Os HAs, apesar de não apresentarem preferência expressiva entre cadeias pares e ímpares, o que pode indicar contaminação por compostos petrogênicos, quando associados às razões diagnósticas mostram, de uma maneira geral, uma propensão de contribuição advinda de fontes alóctones, principalmente de plantas C₃, recebendo suporte dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e esteróis, ambas variáveis indicando domínio de plantas terrestres com esse tipo de metabolismo.

A segunda hipótese testada “(ii) os rejeitos carregaram a matéria orgânica antrópica e natural já adicionada no Rio Doce anteriormente ao desastre até à Foz do Rio Doce” foi comprovada, uma vez que os sedimentos da FRD apresentam valores de %COT compatíveis com o esperado de um ambiente deltaico, enquanto os reportados para %NT mostram valores maiores do que o esperado para um meio com essas características nas 4 campanhas. A razão C/N mostrou valores baixos, indicando um predomínio de material de contribuição alóctone em todas as coletas, com possível influência do elevado aporte de compostos nitrogenados advindos com os rejeitos de minério. C/N baixos também são associados à contaminação por efluentes, o que também pode ter entrado na FRD juntamente com o material vindo com o rejeito ao longo do percurso. Os esteróis indicaram diagnósticos de contaminação por esgotos nas 4 campanhas. Conferindo mais robustez da entrada de MO juntamente com a lama, as razões diagnósticas para inferir com maior precisão a origem dos HPAs, indicam a contribuição de origem pirogênica, sendo a oriunda da combustão de derivados do petróleo mais representativo do que os da queima de vegetação e carvão mineral em todas as campanhas.

No que se refere a última hipótese “(iii) a sazonalidade afeta a distribuição dos compostos orgânicos na Foz do Rio Doce”, foi observado que houve influência do período coletado em determinadas variáveis (granulometria, %NT, HAs e HPAs). Essa influência pode ocorrer devido ao aumento do fluxo da vazão do rio de acordo com o regime de chuvas, que afeta o revolvimento, distribuição, deposição do sedimento e compostos.

É importante ressaltar que esse trabalho é um dos primeiros focado em marcadores orgânicos para a região da FRD após desastre, não havendo muitos com o tema para ambientes impactados por rejeito de minérios. Sendo assim, é necessário o monitoramento, estudos contínuos e mais aprofundados, para compreender como esse desastre ambiental afetou, afeta e vai continuar afetando esse ecossistema ao longo do tempo. Além disso, é interessante realizar análises complementares de mais compostos orgânicos para essa região para preencher lacunas ainda existentes.

5. REFERÊNCIAS

AGUIAR, V.M.DE C., NETO, J.A.B., BASTOS, A.C., QUARESMA, V.DA S., DE ATHAYDE, J.P.M. Bioavailability and ecological risks of trace metals in bottom sediments from Doce River continental shelf before and after the biggest environmental

disaster in Brazil: The collapse of the Fundão dam. *J. Environ. Manag.* 272., 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111086>

ALBAIGÉS, J., J. GRIMALT, J.M. BAYONA, R. RISEBROUGH, B. DE LAPPE, Walker, W. "Dissolved, Particulate and Sedimentary Hydrocarbons in a Deltaic Environment." *Organic Geochemistry* 6: 237-48, 1984.

ALMEIDA, C.A., OLIVEIRA, A.F., PACHECO, A.A., LOPES, R.P., NEVES, A.A., QUEIROZ, M.E.L.R. Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce river basin—Brazil. *Chemosphere* 209:411–420, 2018.

ANA - Agência Nacional das Águas. 2014. Disponível em: www.ana.gov.br

Araujo, D. M., Yoshida, M. I., Carvalho, C. F., & Stapelfeldt, F. (2008). Recycling of amines present in the residues from the reverse flotation of iron ore. *REM-Rev. Esc. Minas*, 61(4), 455-460. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672008000400008> .

Ardenghi, N., Mulch, A., Pross, J., Niedermeyer, E. M. Leaf wax n-alkane extraction: An optimised procedure. *Organic Geochemistry* 113: 283–292, 2017.

ARRUDA-SANTOS, R. H., SCHETTINI, C. A. F., YOGUI, G. T., MACIEL, D. C., ZANARDI-LAMARDO, E. Sources and distribution of aromatic hydrocarbons in a tropical marine protected area estuary under influence of sugarcane cultivation. *Science of the Total Environment*, nº 624, p. 935-944. 2018.

ASIF, M., FAZEELAT, T., JALEES, M. I. Biomarker and stable carbon isotopic study of Eocene sediments of North-Western Potwar Basin, Pakistan. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 122: 729–740, 2014.

ASSUNÇÃO, M. A., FRENA, M., SANTOS, A. P. S., LUIZ AUGUSTO DOS SANTOS MADUREIRA, L. A. S. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 119: 439–445, 2019.

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

BARCELLOS, ROBERTO L.; FLORES-MONTES, MANUEL J.; ALVES, TATIANA M. F.; Camargo, Plínio B.. Modern sedimentary processes and seasonal variations of organic matter in an urban tropical estuary, Jaboatão River (PE), Brazil. *JOURNAL OF COASTAL RESEARCH*. v. 75, p. 38-42, issn: 07490208, 2016.
<https://doi.org/10.2112/SI75-008.1>

BASTOS, A. C.; DIAS Jr., C.; LOUREIRO, L. F. F.; GHISOLFI, R. D.; NETO, R. R.; QUARESMA, V. S.; GRILO, C. F.; RODRIGUES, D.; COSTA, E. S.; SÁ, F.; PERASSOLI, F.; BONI, G. C.; LÁZARO, G.; LEMOS, K.; LEITE, M. D.; BANDEIRA, M.; CAGNIN, R. C.; BISI Jr., R.; SERVINO, R.; ROSSI, R.; MARTINS, T. Resultados

Parciais das Análises Realizadas em Amostras Coletadas na Plataforma Adjacente a Foz do Rio Doce: **Embarque NOc**. Vital de Oliveira. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2017.

BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., MICHON, Q., GARRIGUES, P., BURGEOT, T., BELLOCQ, J. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 47, n. 1, p. 77–90, 1988. <https://doi.org/10.1006/ecss.1998.033>.

BERNARDINO, A.F., PAIS, F.S., OLIVEIRA, L.S., GABRIEL, F.A., FERREIRA, T.O., QUEIROZ, H.M., MAZZUCO, A.C.A. Chronic trace metals effects of mine tailings on estuarine assemblages revealed by environmental DNA. *PeerJ*.8042, 2019.

BET, R., BÍCEGO, M. C., MARTINS, C. C. Sedimentary hydrocarbons and sterols in a South Atlantic estuarine/shallow continental shelf transitional environment under oil terminal and grain port influences. *Marine Pollution Bulletin* 95:183–194, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.024>

BONECKER, A.C.T., MENEZES, B.S., DIAS JUNIOR, C., SILVA, C.A., ANCONA, C.M., DIAS, C.S., LONGHINI, C.M., COSTA, E.S., SÁ, F., LÁZARO, G.C.S., MILL, G.N., ROCHA, G.M., LEMOS, K.N., CONCEIÇÃO, L.R., DEMONER, L.E., FERNANDES, L.F.L., CASTRO, M.S., ALVES, M.M., LAINO, P.S., AUER, P.P.B., CAGNIN, R.C., GHISOLFI, R.D., NETO, R.R., BONECKER, S.L.C. An integrated study of the plankton community after four years of Fundão dam disaster. *Sci. Total Environ.* 806, 150613. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150613>.

BONECKER, A. C. T., CASTRO, M. S., DIAS, C. O., SÁ, F., MILL, G. N., GHISOLFI, R. D., BONECKER, S. L. C. Monitoring of ichthyoplanktonic community at the Doce River mouth and adjacent marine region in Southeast Brazil after Fundão dam collapse. *Journal of Sea Research* 189, 102284. 2022.

BRAY, E. E., EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 22, 2–15, 1961.

BRITTINGHAM, A.; HREN, M. T.; HARTMAN, G. Microbial alteration of the hydrogen and carbon isotopic composition of n-alkanes in sediments. *Organic Geochemistry*, n° 107, pp. 1-8, 2017.

BUENO C., BRUGNOLI, E., BERGAMINO, L., MUNIZ, P., GARCÍA-RODRÍGUEZ, F., FIGUEIRA, R. Anthropogenic and natural variability in the composition of sedimentary organic matter of the urbanised coastal zone of Montevideo (Río de la Plata). *Marine Pollution Bulletin* 126: 197-203, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.009>.

BURDIGE, D.J. Preservation of organic matter in marine sediments: controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets?. *Chemical Reviews*, 107(2), 467-485, 2007.

CAMARGO, M. Z., SANDRINI-NETO, L., CARREIRA, R. S., CAMARGO, M. G. Effects of hydrocarbon pollution in the structure of microbenthic assemblages from two large estuaries in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, nº 125, p. 66-76. 2017.

CARDOSO, F. D., DAUNER, A. L., MARTINS, C. C. A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary. **Environmental Pollution** 214: 219-229, 2016.

CARMO, F. F.; KAMINO, L. H. Y.; TOBIAS JUNIOR, R.; CAMPOS, I. C.; CARMO, F. F.; SILVINO, G.; CASTRO, K. J. S.X.; MAURO, M. L.; RODRIGUES, N. U. A.; MIRANDA, M. P. S.; PINTO, C. E. F. Fundação tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. **Perspectives in Ecology and Conservation**, 15, p145–151, 2017.

CARRASCOZA, L. S. Hidrocarbonetos Alifáticos em sedimentos de fundo do estuário do Rio Potengi, Grande Natal (RN): implicações ambientais. (**Dissertação**) Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2011.

CARREIRA, R.S., ARAÚJO, M.P., COSTA, T.L.F., SPÉORL, G., KNOPPERS, B.A. Lipids in the sedimentary record as markers of the sources and deposition of organic matter in a tropical Brazilian estuarine-lagoon system. **Mar. Chem.** 127 (1e4), 1e11, 2011.

CHAN, K. H., LAM, M. H., POON, K. F., YEUNG, H. Y., CHIU, T. K. Application of sedimentary fecal stanols and sterols in tracing sewage pollution in coastal waters. **Water Science and Engineering** 32, 225–235, 1998.

Chen, C., Thompson, A. The influence of native soil organic matter and minerals on ferrous iron oxidation. **Geochem. Cosmochimistry**. Acta 292, 254–270. 2021

COELHO, A.L.N. 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**, Uberlândia v 6 (19), 56–79, 2006.

COLLISTER, J. W.; LICHTFOUSE, E.; HIESHIMA, G.; HAYES, J. M. Partial resolution of sources of n-alkanes in the saline portion of the Parachute Creek Member, Green River Formation (Piceance Creek Basin, Colorado). **Organic Geochemistry**, v. 21, n. 6/7, p. 645- 659, 1994. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90010-8).

COSTA, E. S., CAGNIN, R. C., SILVA, C. A., LONGHINI, C. M., SÁ, F., LIMA, A. T., GOMES, L. E. O., BERNARDINO, A. F., NETO, R. R. Iron ore tailings as a source of nutrients to the coastal zone **Marine Pollution Bulletin** 171: 112725, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112725>

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 454 de 01 de Novembro de 2012**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>>

DADALTO, M. C., RODRIGUES, I., CLAUDINO, J., & FERNANDES, L. F. L. Changes perceived by traditional fishing communities after a major dam disaster in Brazil. **International Journal of Environmental Studies**, 77, 412–420. 2019. <https://doi.org/10.1080/00207233.2019.1663628>

DAUNER, A.L.L., DIAS, T.H., ISHII, F.K., LIBARDONI, B.G. Ecological risk assessment of sedimentary hydrocarbons in a subtropical estuary as tools to select priority areas for environmental management ecological risk assessment of sedimentary hydrocarbons in a subtropical estuary as tools to select priority areas for environmental management. **J. Environ. Manag.** 223 (June), 417–425, 2018.

DASHTBOZORG, M., BAKHTIARI, A.R., SHUSHIZADEH, M.R., TAGHAVI, L. Quantitative evaluation of n-alkanes, PAHs, and petroleum biomarker accumulation in beach-stranded tar balls and coastal surface sediments in the Bushehr Province, Persian Gulf (Iran). **Marine Pollution Bulletin** 146, 801–815, 2019 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.023>.

EGLINTON, T.I., EGLINTON, G. Molecular proxies for paleoclimatology. **Earth and Planetary Science Letters** 275, 1–16, 2008.

ESCOBAR, H. Mud tsunami wreaks ecological havoc in Brazil. **Science** 350 (6265), 1138–1139, 2015.

FERNANDES, L.F.L., PAIVA, T.R.M., LONGHINI, C.M., PEREIRA, J.B., GHISOLFI, R.D., LÁZARO, G.C.S., DEMONER, L.E., LAINO, P.S., CONCEIÇÃO, L.R., SÁ, F., NETO, R.R., DIAS-JUNIOR, C., LEMOS, K.N., QUARESMA, V.S., OLIVEIRA, K.S., GRILO, C.F., ROCHA, G.M. Marine zooplankton dynamics after a major mining dam rupture in the Doce River, southeastern Brazil: rapid response to a changing environment. **Sci. Science of The Total Environment** 736, 139621. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139621>.

FERREIRA, D. A., QUEIROZ, H. M., OTERO, X. L., BARCELLOS, D., BERNARDINO, A. F., FERREIRA, T. O. Iron hazard in an impacted estuary: Contrasting controls of plants and implications to phytoremediation. **Journal of Hazardous Materials** 428:128216, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128216>

FICKEN, K. J., L. I. B., SWAIN, D. L., EGLINTON, G. (2000). An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 7/8, p. 745–749, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00081-4).

FILIPPOV, L.O., SEVEROV, V.V., FILIPPOVA, I.V. (2014). An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. **International Journal of Mineral Processing** 127, 62–69, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.01.002>.

GABRIEL, F.A., SILVA, A.G., QUEIROZ, H.M., FERREIRA, T.O., HAUSER-DAVIS, R.A., BERNARDINO, A.F. Ecological risks of metal and metalloid contamination in the Rio Doce estuary. **Integrated Environmental Assessment and Management** 16(5):655–660. <https://doi.org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1002/ieam.4250>, 2020a.

GABRIEL, F.A., HAUSER-DAVIS, R.A., SOARES, L., MAZZUCO, A.C.A., ROCHA, R.C.C., SAINT PIERRE, T.D., SAGGIORO, E., CORREIA, F.V., FERREIRA, T.O., BERNARDINO, A.F. Contamination and oxidative stress biomarkers in estuarine fish following a mine tailing disaster. **Environmental Science** 8, 10266, 2020b.

GADELHA, L. G.; FRENAA, M.; DAMASCENO, F. C.; SANTOSA, E.; SANT'ANNA, M. V. S.; VINHASA, M. A.; BARRETOA, T. S. A.; ALEXANDREA, M. R. Distribution patterns of aliphatic hydrocarbons in sediments from a tropical estuarine system. **Marine Pollution Bulletin**, 149, p. 01-07, 2019.

GARCIN, Y., SCHEFUß, E., SCHWAB, V. F., GARRETA, V., GLEIXNER, G., VINCENS, A., TODOU, G., SÉNÉ, O., ONANA, J. M., ACHOUNDONG, G., SACHSE, D. Reconstructing C₃ and C₄ vegetation cover using n-alkane carbon isotope ratios in recent lake sediments from Cameroon, Western Central Africa. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 142: 482–500, 2014.

GARCIA, M. R., CATTANI, A. P., LANA, P. C., FIGUEIRA, R. C. L., MARTINS, C. C. Petroleum biomarkers as tracers of low-level chronic oil contamination of coastal environments: A systematic approach in a subtropical mangrove. **Environmental Pollution** 249: 1060-1070, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.006>.

Ghisolfi, R.D., Mill, G.N., Lemos, A.T., Fonseca, S.A.R., Fernandes, M., Martins, T.R., Salviato, J.T., Perassoli, F., 2019. Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática da Área Ambiental I – Porção Capixaba do Rio Doce e Região Marinha e Costeira Adjacente. **Relatório Anual: Anexo 3 Marinho – Modelagem Numérica**. RTA 19D RRDM/NOV19, p. 246. Available in. http://www.ibama.gov.br/phocadownload/cif/notas-tecnicas/CT-BIO/2019/nt_ctbio_rrdm_rel_anual_rt19_modelagem_19.pdf.

GIREESHKUMAR, T. R.; DEEPULAL, P. M.; CHANDRAMOHANAKUMAR, N. Distribution and sources of sedimentary organic matter in a tropical estuary, southwest coast of India (Cochin estuary): A baseline study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 66, n. 1-2, p. 239–245, 2013.

GOMES, L. E. O.; CORREA, L. B.; SÁ, F.; RODRIGUES NETO, R.; BERNARDINO, A. F. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 120, p. 28-36, 2017.

GONG, W., ZHANG, Z. Lipid biomarkers and organic matter carbon isotopes in estuarine sediments as proxies for evaluating seawater intrusion. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 155: 38-46, 2015.

GRILO, C.F., QUARESMA, V.S., AMORIM, G.F.L., BASTOS, A.Ca. Changes in flocculation patterns of cohesive sediments after an iron ore mining dam failure. **Mar. Geol.** 400, 1–11. 2018.

GRILO, C. F., COSTA, E. S., RODRIGUES NETO, R., WOLFF, G., THOMPSON, A.. Exchange between macrophyte and mangrove organic matter input in estuarine systems: drought implications. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.9, n.4, p.83-98, 2018. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2018.004.0007>

GRILO, C.F., CHASSAGNE, C., QUARESMA, V.S., VAN KAN, P.J.M., BASTOS, A.C. The role of charge reversal of iron ore tailing sludge on the flocculation tendency of sediments in marine environment. **Appl. Geochem.** 117, 104606. 2020.

HÄGGI, C.; SAWAKUCHI, A.; CHIESSI, C. M.; MULITZA, S.; MOLLENHAUER, G.; SAWAKUCHI, H. O.; BAKER, P. A.; ZABEL, M.; SCHEFUß, E. Origin, transport and deposition of leaf-wax biomarkers in the Amazon Basin and the adjacent Atlantic. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 192, pp. 149-165, 2016.

HATJE, V., PEDREIRA, R.M.A., DE REZENDE, C.E., SCHETTINI, C.A.F., DE SOUZA, G. C., MARIN, D. C., HACKSPACHER, P. C. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. **Scientific Report**, n° 7, p. 1–13. 2017.

HE, D., RIVERA-MONROY, V. H., JAFFÉ, R., ZHAO, X. Mangrove leaf species-specific isotopic signatures along a salinity and phosphorus soil fertility gradients in a subtropical estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 248: 106768, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106768>

HONDA, M., SUZUKI, N. Toxicities of polycyclic aromatic hydrocarbons for aquatic animals. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17, 1363. 2020.
<https://doi.org/10.3390/ijerph17041363>.

KATSOYIANNIS, A., TERZI, E., CAI, Q. Y. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? **Chemosphere** 69: 1337–1339, 2007. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.05.084

KATRANTSIOTIS, C., MALIN E. KYLANDER, M. E., SMITTENBERG, R., KWEKU K.A. YAMOAH, K. K. A., HÆATTESTRAND, M., AVRAMIDIS, P., STRANDBERG. N. A., NORSTRÖM, E. Eastern Mediterranean hydroclimate reconstruction over the last 3600 years based on sedimentary n-alkanes, their carbon and hydrogen isotope composition and XRF data from the Gialova Lagoon, SW Greece. **Quaternary Science Reviews**, n° 194, p. 77 - 93. 2018.

LAMICHHANE, S., KRISHNA, K.C.B., SARUKKALIGE, R. Chemosphere polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: a review. **Chemosphere** 148, 336–353, 2016.

LI, Q., ZHAO, J., XIE, M., DONG, H., DARIN, A., DARIN, F., RAKSHUN, Y., SU, Y., WANG, S., SUN, Q., CHU, G. Distribution and carbon isotopic composition of long-chain leaf wax n-alkanes from Holocene lake sediments in the Altai Mountains, **Quaternary International** 625: 29-37, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2022.04.008>.

LIMA, A.T., BASTOS, F.A., TEUBNER, F.J., NETO, R.R., COOPER, A., BARROSO, G.F. Strengths and weaknesses of a hybrid post-disaster management approach: the Doce River (Brazil) mine-tailing dam burst. **Environ. Manag.** 65, 711–724, 2020.

LIU, J., YAO, X., LU, J., QIAO, X., LIU, Z., LI, S. Distribution and factors affecting adsorption of sterols in the surface sediments of Bosten Lake and Manas Lake, Xinjiang. **Environmental Science and Pollution Research International** 23.6, 5892–5901, 2016.

LIU, C., LI, Z., CHANG, X., NIE, X., LIU, L., XIAO, H., WANG, D., PENG, H., ZENG, G. Apportioning source of erosion-induced organic matter in the hilly-gully region of loess plateau in China: Insight from lipid biomarker and isotopic signature analysis. **Science of the Total Environment** 621, 1310-1319. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.097>.

LONGHINI, C. L.; MAHIEU, L.; SÁ, F.; VAN DEN BERG, C. M. G.; SALAÜN, P.; RODRIGUES NETO, R. Coastal waters contamination by mining tailings: What triggers the stability of iron in the dissolved and soluble fractions? **Limnology and Oceanography**, nº 9999, p. 1–17. 2020.

LONGHINI, C.M., RODRIGUES, S. K., COSTA, E. S., ET AL. Environmental quality assessment in a marine coastal area impacted by mining tailing using a geochemical multi-index and physical approach. **Science of the Total Environment** 803, 149883, 2022.

LYU, Z., CHAI, J., XU, Z., QIN, Y., CAO, J. A. Comprehensive Review on Reasons for Tailings Dam Failures Based on Case History. **Advances in Civil Engineering** Volume 2019, Article ID 4159306, 2019.

MA, Y., LIU, A., EGODAWATTA, P., MCGREE, J., GOONETILLEKE, A. Quantitative assessment of human health risk posed by polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust. **Science of the Total Environment** 575: 895–904, 2017.

MACIEL, D.C., SOUZA, J.R.B., TANIGUCHI, S., BÍCEGO, M.C., ZANARDI-LAMARDO, E. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. V. 101, p. 429–433. 2015.

MACHADO, K. S., FROEHNER, S., SÁNEZ, J., FIGUEIRA, R. C. L., FERREIRA, P. A. L. Assessment of historical fecal contamination in Curitiba, Brazil, in the last 400 years using fecal sterols. **Science of the Total Environment** 493: 1065–1072, 2014.

<https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.104>

MAGILL, C. R., EGLINTON, G., EGLINTON, T. I. Isotopic variance among plant lipid homologues correlates with biodiversity patterns of their source communities. **PLoS ONE** 14(2): e0212211, 2019. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0212211>

MARTA-ALMEIDA, M., MENDES, R., AMORIM, F.N., CIRANO, M., DIAS, J.M., 2016. Fundão Dam collapse: oceanic dispersion of River Doce after the greatest Brazilian environmental accident. **Mar. Pollut. Bull.** 112, 359–364.

MARTINS, C. C., CASTELLANOS-IGLESIAS, S., CABRAL, A. C., SOUZA, A. C., FERRAZ, M. A. ALVES, T. P. Hydrocarbon and sewage contamination near fringing reefs along the west coast of Havana, Cuba: A multiple sedimentary molecular marker approach. **Marine Pollution Bulletin** 136: 38-49, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.031>.

MELO-MAGALHÃES, E.M., MOURA, A.N., MEDEIROS, P.R.P., KOENING, M.L. Microphytoplankton biomass and trophic state of the estuarine region of São Francisco River (Northeastern Brazil). **Braz. J. Aquat. Sci. Technol** 20 (2), 51–62, 2016.

MUNIZ, P., SILVA, D.A.M., BÍCEGO, M.C., BROMBERG, S., PIRES-VANIN, A.M.S. Sewage contamination in a tropical coastal area (São Sebastião Channel, SP, Brazil). **Marine Pollution Bulletin** 99, 292–300, 2015.

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., NETO, R. 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. The Fundão dam failure: Iron ore tailing impact on marine benthic macrofauna. **Science of the Total Environment** 838,156205, 2022.

OLIVEIRA, K.S.S., QUARESMA, V.S. Temporal variability in the suspended sediment load and streamflow of the Doce River. **Journal of South American Earth Sciences** 78, 101–115, 2017.

ORLANDO, M.T.D., GALVÃO, E.S., SANT'ANA CAVICHINI, A., GABRIG TURBAY RANGEL, C.V., PINHEIRO ORLANDO, C.G., GRILO, C.F., SOARES, J., SANTOS OLIVEIRA, K.S., SÁ, F., JUNIOR, A.C., BASTOS, A.C., DA SILVA QUARESMA, V. Tracing iron ore tailings in the marine environment: an investigation of the Fundão dam failure. **Chemosphere** 257, 127184. 2020.

QUARESMA, V.S., CATABRIGA, G., BOURGUIGNON, S.N., GODINHO, E., BASTOS, A.C. Modern 790 sedimentary processes along the Doce river adjacent continental shelf. **Brazilian Journal of 791 Geology** 45, 10. 2015.

QUARESMA, V.S., BASTOS, A.C., LEITE, M.D., COSTA, A., CAGNIN, R.C., GRILO, C.F., ZOGHEIB, L.F., OLIVEIRA, K.S.S. The effects of a tailing dam failure on the sedimentation of the eastern Brazilian inner shelf. **Cont. Shelf Res.** 205, 2020.

QUEIROZ, HERMANO M.; NÓBREGA, GABRIEL N. ; FERREIRA, TIAGO O. ; ALMEIDA, LEANDRO S. ; ROMERO, THAIS B. ; SANTAELLA, SANDRA T.; Bernardino, Angelo F. ; OTERO, XOSÉ L. . The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination?. **Science of the Total Environment**, v. 637-638, p. 498-506, 2018.

QUEIROZ, H.M., FERREIRA, T.O., BARCELLOS, D., N'OBREGA, G.N., ANTELO, J., OTERO, X.L., BERNARDINO, A.F. From sinks to sources: The role of Fe oxyhydroxide transformations on phosphorus dynamics in estuarine soils. **Journal of Environmental Management** 278, 111575. 2021a.

QUEIROZ, H.M., YING, S.C., ABERNATHY, M., BARCELLOS, D., GABRIEL, F.A., OTERO, X.L., NÓBREGA, G.N., BERNARDINO, A.F., FERREIRA, T.O. Manganese: the overlooked contaminant in the world largest mine tailings dam collapse. **Environ. Int.** 146. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106284>. 2021b.

Pang, S. Y., Tay, J. H., Suratmana, S., Bernd R.T. Simoneitc, B. R. T., Tahir, N. M. Input of organic matter in Brunei Bay, East Malaysia, as indicated by sedimentary steroids and multivariate statistics. **Marine Pollution Bulletin** 156: 111269, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111269>

PEIXOTO, C. G. D., COSTA, Y. L. S., ARAUJO, A. S., JUNIOR V. J. F. Caracterização Físico-Química de Óleo Diesel Rodoviário e Marítimo por Técnicas Convencionais e Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa. **In: I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2015.

PETERS KE & MOLDOWAN JM. **The Biomarker Guide**: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediment. New Jersey: Prentice-Hall, Inc. A. Simon & Schuter Company Englewood Cliffs. 1993.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 48–62, 2002.

REEVES, A.D., PATTON, D. Faecal sterols as indicators of sewage contamination in estuarine sediments of the Tay Estuary, Scotland: an extended baseline survey. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 9, p. 81–94, 2005.

REIFFARTH, D. G., PETTICREW, E. L., OWENS, P. N., LOBBD, D. A. Sources of variability in fatty acid (FA) biomarkers in the application of compound-specific stable isotopes (CSSIs) to soil and sediment fingerprinting and tracing: A review. **Science of the Total Environment** 565: 8–27, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.137>

RESENDE, J. S. S. Caracterização de fontes e distribuição de matéria orgânica no sedimento do estuário do Capibaribe (Pernambuco, Brasil) através de marcadores elementares, isotópicos e moleculares. **(Dissertação)** Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

RESENDE, J. S. S, PEREIRA, R., BERNARDINO, A. F., LONGHINI, C. M., BETHÂNIA DAL COL LEHRBACK, B. D. C., SILVA, C. A., COSTA, E. S., ELVERT, M., NETO, R. R. Organic Matter Changes at the Doce River Mouth Caused by the Fundão Dam Mine Tailing Collapse. **Water Air Soil Pollution** 234, 486, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06487-2>

ROMMERSKIRCHEN, F., GEOFFREY, E., DUPONT, L. M; RULLKÖTTER, J. Glacial/interglacial changes in Southern Africa: compound-specific d13C land plant biomarker and pollen records from Southeast Atlantic continental margin sediments - Part II. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, 7(8), Q08010, 2006. <https://doi.org/10.1029/2005GC001223>

RUDORFF, N., RUDORFF, C.M., KAMPEL, M., ORTIZ, G. Remote sensing monitoring of the impact of a major mining wastewater disaster on the turbidity of the Doce River plume off the eastern Brazilian coast. **ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing** 145, 349–361, 2018.

RUMOLO, P.; BARRA, M.; GHERARDI, S.; MARSELLA, E.; SPROVIERI, M. Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 12, p. 3399, 2011.

SÁ, F., LONGHINI, C.M., COSTA, E.S., DA SILVA, C.A., CAGNIN, R.C., LIMA, A.T., BERNARDINO, A.F., NETO, R.R., GOMES, L.E. DE O. Time-sequence development of metal(loid)s following the 2015 dam failure in the Doce river estuary, Brazil. **Science of The Total Environment** 769, 144532, 2021.

SANTOS, F.R., MARTINS, D.A., MORAIS, P.C.V., OLIVEIRA, A.H.B., GAMA, A.F., NASCIMENTO, R.F., CAVALCANTE, R.M. Influence of anthropogenic activities and risk assessment on protected mangrove forest using traditional and emerging molecular markers (Ceará coast, northeastern Brazil). **Sci. Total Environ.** 656, 877–888, 2019.

SANTOS, E. Alternativas para o tratamento de ultrafinos de minério de ferro da mina do Pico/MG por flotação em coluna. (**Dissertação**) Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2010.

SEGURA, F. R., NUNES, E. A., PANIZ, F. P., PAULELLI, A. C. C., RODRIGUES, G. B., BRAGA, G. U. L., PEDREIRA FILHO, W. R., BARBOSA JR., F., CERCHIARO, G., SILVA, F. F., BATISTA, B. L. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). **Environmental Pollution**, 218, 813-825, 2016.

SILLIMAN, J.E., MEYERS, P.A., BOURBONNIERE, R.A. Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. **Organic Geochemistry**. 24, 463–472. 1996.

SPERANZA, E.D., COLOMBO, M., SKORUPKA, C.N., COLOMBO, J.C. Early diagenetic alterations of sterol biomarkers during particle settling and burial in polluted and pristine areas of the Rio de la Plata Basin. **Organic Geochemistry** 117, 1–11, 2018.

SUELLO, R. H., HERNANDEZ, S. L., BOUILLON, S., BELLIARD, J.-P., DOMINGUEZ-GRANDA, L., VAN DE BROEK, M., ROSADO MONCAYO, A. M., RAMOS VELIZ, J., RAMIREZ, K. P., GOVERS, G., AND TEMMERMAN, S.: **Mangrove sediment organic carbon storage and sources in relation to forest age and position along a deltaic salinity gradient**, **Biogeosciences**, 19, 1571–1585, 2022. <https://doi.org/10.5194/bg-19-1571-2022>

SUGUIO, K. **Introdução à Sedimentologia**. Edgard Buckler. Universidade de São Paulo, São Paulo, pp. 317p, 1973.

TANNER BR, UHLE ME, MORA CI, KELLEY JT, SCHUNEMAN PJ, LANE CS, et al. Comparison of bulk and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses and determination of carbon sources to salt marsh sediments using n-alkane distributions (Maine, USA). **Estuar Coast Shelf Sci**, 86, p. 283–91. 2010.

TARNAWSKI M, BARAN A. Use of Chemical Indicators and Bioassays in Bottom Sediment Ecological Risk Assessment. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 74:395-407, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00244-018-0513-2>.

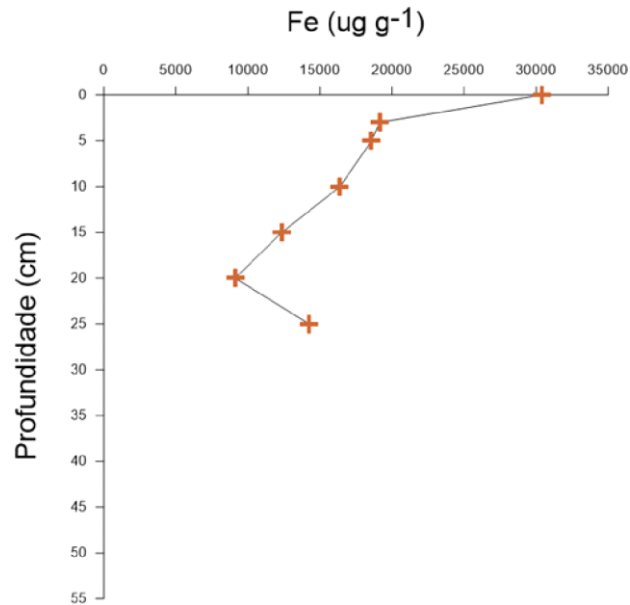
UFES - Universidade Federal do Espírito Santo. **A influência das fontes da matéria orgânica na especiação, biodisponibilidade e biogeoquímica de ferro na foz do Rio Doce após o desastre de Mariana-MG**. Vitória – ES. 2020.

- VOLKMAN, J.K. “Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways”. **Organic Geochemistry**, Vol. 36 No. 2, pp. 139-159. 2005.
- Volkman, J.K., Reville, A.T., Holdsworth, D.G., Fredericks, D., 2008. Organic matter sources in an enclosed coastal inlet assessed using lipid biomarkers and stable isotopes. **Org. Geochem.** 39, 689–710. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.02.014>
- VOLVOIKAR, S. P., NAYAK, G. N., MAZUMDAR, A., PEKETI A. Reconstruction of depositional environment of a tropical estuary and response of d13Corg and TOC/TN signatures to changing environmental conditions. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, n° 139, p. 137-147. 2014.
- WISNIESKI, E., BÍCEGO, M.C., MONTONE, R.C., FIGUEIRA, R.C.L., CESCHIM, L.M.M., MAHIQUES, M.M., MARTINS, C.C. Characterization of sources and temporal variation in the organic matter input indicated by n-alkanols and sterols in sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Polar Biol.** 37, 483–496, 2014.
- WANG, Y., YANG, H., ZHANG, J., XU, M., WU, C. Biomarker and stable carbon isotopic signatures for 100–200-year sediment record in the Chaihe catchment in southwest China. **Science of the Total Environment** 502, 266–275. 2015.
- WANG, R.; WANG, J.; LI, F.; YANG, S.; TAN, L. Vertical distribution and indications of lipids biomarkers in the sediment core from East China Sea. **Continental Shelf Research**, 122, p. 43–50, 2016.
- YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; et al. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 4, p. 489–515, 2002.
- ZAGHDEN, H., TEDETTI, M., SAYADI, S., SERBAJI, M. M., ELLEUCH, B., SALIOT, A. Origin and distribution of hydrocarbons and organic matter in the surficial sediments of the Sfax-Kerkennah channel (Tunisia, Southern Mediterranean Sea). **Marine Pollution Bulletin** 117: 414-428, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.007>.
- ZHANG, Z., HUANG, J., YU, G., HONG, H. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. **Environmental Pollution**, 130, p. 249–261. 2004.
- ZHANG, W., ZHANG, S., WAN, C., YUE, D., YE, Y., WANG, X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. **Environmental Pollution**, n° 153, p. 594–601. 2008.
- ZHANG, Y., SUN, Y., LIU, B., WANG, Y., XIE, W., WANG, P., ZHANG, C., HE, D. Spatiotemporal distribution and source variations of hydrocarbons in surface sediments from the Pearl River Estuary, Southern China. **Journal of Soils and Sediments** 21: 499–511, 2021.
- ZÚÑIGA, D., KAAL, J., VILLACIEROS-ROBINEAUA, N., FROJÁNA, M., ALONSO-PÉREZA, F., GRANDAD, F., CASTROA, C. G. Tracing sinking organic matter sources in the NW Iberian upwelling system (NE Atlantic Ocean): Comparison between elemental,

isotopic and molecular indicators. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 139: 114–122, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.01.016>

ANEXOS

Anexo A – Distribuição e concentração de Fe segundo Queiroz et al. (2020), nas amostras de sedimento ao longo do testemunho 1 da Foz do Rio Doce.



Anexo B – Distribuição e concentração de Fe segundo Queiroz et al. (2020), nas amostras de sedimento ao longo do testemunho 2 da Foz do Rio Doce.

