

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**RENATO PEREIRA DE ANDRADE**

**GEOQUÍMICA DOS SOLOS E DAS ÁGUAS DA  
PENÍNSULA FILDES E ILHA ARDLEY – ANTÁRTICA  
MARÍTIMA**

**BELO HORIZONTE**  
**2012**

**UFMG/ICE<sub>x</sub>/DQ.883<sup>a</sup>**

**T.384<sup>a</sup>**

**RENATO PEREIRA DE ANDRADE**

**GEOQUÍMICA DOS SOLOS E DAS ÁGUAS DA  
PENÍNSULA FILDES E ILHA ARDLEY – ANTÁRTICA  
MARÍTIMA**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

**Orientador:** Prof. Dra. Cláudia Carvalhinho Windmöller - UFMG

**Co-orientador:** Prof. Dr. Carlos Ernesto Gonçalves Reynaud Schaefer - UFV

**BELO HORIZONTE  
2012**

Andrade, Renato Pereira de,

**A553g** Geoquímica dos solos e das águas da Península Fildes e da Ilha Ardley –  
**2012** Antártica Marítima / Renato Pereira de Andrade. 2012.

**T** xviii, 167 f. : il.

Orientadora: Cláudia Carvalhinho Windmöller.  
Coorientador: Carlos Ernesto Gonçalves Reynaud  
Schaefer.

**Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento  
de Química.**

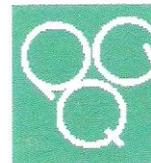
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Antártica – Teses 3. Solos – Teses 4.  
Geoquímica ambiental – Teses 5. Península Fildes – Teses 6. Ilha Ardley –  
Teses I. Windmöller, Cláudia Carvalhinho, Orientadora. II. Schaefer, Carlos  
Ernesto Gonçalves Reynaud, Coorientador. III. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3499-5732  
FAX: 031 - 3499-5700  
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Geoquímica dos Solos e das Águas da Península Fildes e Ilha Ardley -  
Antártica Marítima"**

**Renato Pereira de Andrade**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profª. Cláudia Carvalhinho Windmüller - Orientadora  
UFMG

Prof. Carlos Ernesto Gonçalves Reynaud Schaefer - Co-Orientador  
UFV

Profª. Anne Hélène Fostier  
UNICAMP

Prof. Pedro Sérgio Fadini  
UFSCar

Profª. Cristiane Valéria de Oliveira  
UFMG - IGC

Prof. Marcelo Martins de Sena  
UFMG

Belo Horizonte, 14 de fevereiro de 2012.

Aos meus pais, Nilo e Ana Célia;

Aos meus demais familiares;

Aos meus amigos;

A todos os mestres que me ensinaram até o presente;

À Ciência

DEDICO

## AGRADECIMENTO

A realização deste trabalho demandou esforço e dedicação, tendo como resultado o aprendizado e amadurecimento profissional. Entretanto, não poderia ter sido realizado sem a contribuição de algumas pessoas e instituições, que merecem o meu reconhecimento e agradecimento especial.

À Universidade Federal de Minas Gerais, por intermédio do Departamento de Química, pela oportunidade concedida para a realização do Curso de Doutorado.

À Universidade Federal de Viçosa, por intermédio do Departamento de Solos, que cedeu a estrutura para realização de parte do meu trabalho.

Ao Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR), Marinha Brasileira e Ministério do Meio Ambiente por gerar toda a logística de coleta das amostras de solos e águas.

Ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), que cedeu a estrutura para realização de grande parte do meu trabalho.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) pela liberação parcial para conclusão desta tese de doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal (CAPES), pelo apoio financeiro.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cláudia Carvalhinho Windmöller, pela orientação, pela dedicação e pelo estímulo, que muito contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Ernesto G. R. Schaefer, pela oportunidade, pela orientação e pelos ensinamentos, que foram fundamentais para a elaboração e conclusão deste trabalho.

À Dr<sup>a</sup>. Helena Palmieri (CDTN) e a Dra. Lúcia Auler (CDTN), pela colaboração nas análises de água, e também pelas discussões e sugestões.

Ao amigo Marcos Roberto Abreu Alves pela amizade, paciência e estímulo.

À amiga e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Bering Fialho (CEFET-MG) pelo auxílio na elaboração das figuras da tese e dos artigos.

Ao amigo Dr. Roberto Michel (FEAM) pelo subsídio na elaboração dos mapas deste trabalho.

À técnica Dr<sup>a</sup>. Juliana Oliveira do Departamento de Química da UFMG pela realização das medidas de difração de raios X.

Ao técnico Marley do Departamento de Química da UFMG pela realização das medidas de CHN.

Aos colegas de Acampamento Antártico Dr. Felipe Simas e Dr. Roberto Michel, pela ajuda nas coletas e pelos ensinamentos na etapa de campo.

Aos colegas da Pós-graduação em Química, em especial, Luciano, Frank, Walter, Aline, Dudú (*in memoriam*), Jaqueline, Flávia Amorin, Simone, Waldomiro, e tantos outros, pela amizade e pelo incentivo prestado.

À todos os meus amigos e companheiros André, Adriano Gonçalves, Braz Jr., Breno Flecha, Bruno Pádua, Carlão, Daiana, Erich, Fernando, Gigi, Guilherme Pacheco, Manoel, Nilson, Oscar, Raphael Tormen, Raul, Rodolfo, Salomão Santana, Vinícius Balbi, Vinícius Mendes, e tantos outros, pela amizade e incentivo.

À minha namorada e companheira, Dalila Patrícia Fernandes Soares, por todo incentivo e ajuda incondicional durante a etapa de redação da tese e trabalhos científicos.

Aos meus familiares, que sempre me deram estímulo e força para prosseguir.

Finalmente, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

**RENATO PEREIRA DE ANDRADE**, filho de Nilo Raimundo Dias de Andrade e Ana Célia Pereira de Andrade, nasceu na cidade de Ubá, Estado de Minas Gerais, em 08 de outubro de 1982.

Em abril de 2001, iniciou o Curso de Bacharelado em Química, na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, graduando-se em fevereiro de 2005.

Durante a graduação foi monitor I da disciplina do Departamento de Química: QUI-113 - Química Analítica Qualitativa. De julho de 2002 a fevereiro de 2005, foi bolsista de iniciação científica pelo Convênio PIBIC-CNPq-UFV.

Em março de 2005, iniciou o curso de Mestrado em Geociências – Área de Geologia e Recursos Naturais na Universidade Estadual de Campinas, sendo bolsista do CNPq, concluindo em março de 2007.

Em março de 2007, ingressou no curso de Doutorado em Química - Área de Química Analítica na Universidade Federal de Minas Gerais, submetendo-se a defesa de tese em Fevereiro de 2012.

Em abril de 2009 foi aprovado no concurso para Professor Substituto de Química do Colégio Técnico da UFMG, lecionando até agosto de 2010, quando assumiu como Professor Efetivo no quadro docente do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) após aprovação em concurso, onde leciona atualmente.

### **Lista de Abreviações:**

ACQ – amostra de controle de qualidade  
ANOVA – Análise de Variância  
CHN – carbono, hidrogênio e nitrogênio  
CIA – Índice de Alteração Química  
CIW – Índice de Intemperismo Químico  
CV-AAS – Espectrometria de Absorção Atômica acoplada com vapor frio  
CV-AFS – Espectrometria de Fluorescência Atômica acoplada com vapor frio  
DMA - Analisador Direto de Mercúrio  
DP – Desvio-Padrão  
DRX – Difractometria de Raios – X  
EEA – Agencia de Proteção Ambiental Européia  
Eh – Equilíbrio de Oxi-Redução  
EUA – Estados Unidos da América  
FRX – Fluorescência de Raios – X  
GFAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite  
HCA – Análise Hierárquica de Agrupamentos  
HgT – Mercúrio Total  
HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência  
IC – Intervalo de Confiança  
ICP-MS – Espectrometria de Massas com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado  
IS – Deslocamento Isomérico  
IsoTi – Índice de Enriquecimento Normalizado para Ti  
LD – Limite de detecção  
LDIs – Limites de Detecção do Intrumento  
LDMs – Limites Detecção do Método  
LQ – limite de quantificação  
MO – matéria orgânica  
MRC – material de referência certificado  
NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia  
PC – componente principal  
PCA – Análise de Componentes Principais

PF – Perda ao fogo

PIA – Índice de Alteração de Plagioclásio

Pr – Profundidade de coleta

QS – Desdobramento Quadropolar

TDAAS – termodesorção acoplada a absorção atômica

TFSA – terra fina seca ao ar

USEPA – Agencia de Proteção Ambiental do Estados Unidos

VE – Valor Experimental

## Lista de Figuras:

**Figura 2.1:** Mapa ilustrativo da região estudada, Ilha Rei George, destacando a Península Fildes e Ilha Ardley.

**Figura 2.2:** Concentração de Pb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em função da concentração de Sr ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

**Figura 2.3:** Concentração de elementos maiores, menores e traços: **a.** combinados e plotados entre scores e loadings de PC1 versus PC2; **b.** dendrograma obtidos por HCA.

**Figura 2.4:** Concentração de elementos maiores, menores e traços: **a.** autovalores da PC3 em função das amostras; **b.** autovalores da PC3 em função das variáveis.

**Figura 2.5:** Porcentagem explicada em cada PC gerada a partir dos dados das tabelas 2.4a e 2.4b.

**Figura 3.1:** Mapa do Continente Antártico, destacando a Ilha Rei George e a península Fildes, no Arquipélago das Ilhas Shetlands do Sul (Fonte: Francelino, 2004)

**Figura 3.2:** Mosaico da península Fildes montado a partir de imagens *Google Earth* e pontos de coleta dos perfis de solo.

**Figura 3.3:** Variação da concentração de  $P_{\text{total}}$  e  $P_{\text{disponível}}$  no perfil F16

**Figura 3.4:** Concentração de Hg e C nos perfis F10 e F11

**Figura 3.5.** Dendrograma obtido por Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) das amostras da Tabela 3.2.

**Figura 3.6:** Extração sequencial de Hg normalizada para 100% do total extraído para as amostras F9a, F11b, F28a, F28d e o pêlo de foca.

**Figura 3.7:** (a) Termograma do perfil F9a; (b) Termograma do perfil F11b sem pêlo; (c) Termograma do perfil F11b com pêlo; (d) Termograma do pêlo coletado no perfil F11b.

**Figura 4.1:** Mapa de localização da área de coleta

**Figura 4.2:** Difractogramas das amostras de solo do perfil F28

**Figura 4.3:** Espectros de Mössbauer das amostras do perfil F28

## Lista de Tabelas e Quadros:

**Tabela 2.1:** Coordenadas geográficas dos pontos amostrais de água, em UTM

**Tabela 2.2:** Condições de operação do ICP-MS

**Tabela 2.3:** Isótopo selecionado, sua abundância relativa e principais interferentes potenciais

**Tabela 2.4a:** Concentrações de elementos maiores e menores e determinados por ICP-MS e ânions e cátions determinados por HPLC em água de lagos e canais de degelo da Península Fildes e Ardley, Antártica.

**Tabela 2.4b:** Concentrações de elementos menores e traços e seus respectivos desvios-padrão de duplicatas determinados por ICP-MS em água de lagos e canais de degelo

**Tabela 2.5:** Concentração de elementos maiores, menores e traços em amostras de água coletadas nas expedições italianas em 1985/86 a 1991/92 (Carezza Lake, Inexpressible Island, Edmonson Point and Tarn Flat), em McMurdo Dry Valleys lakes (Antarctica), em Larsemann lakes (Antarctica), em Terra Nova Bay (Antarctica) e na Península Fildes e Ilha Ardley (Antarctica; este estudo)

**Tabela 3.1:** Coordenadas geográficas dos pontos amostrais de cada perfil de solo amostrado, em UTM

**Tabela 3.2:** Concentrações de C, H, N,  $P_{total}$ ,  $P_{disponível}$  e HgT nas amostras de solos da Península Fildes e Ilha Ardley

**Tabela 3.3:** Valores concentrações de Hg conhecidos e respectiva referência bibliográfica:

**Tabela 3.4:** Correlação de Pearson dos teores de C, H, N,  $P_{total}$ ,  $P_{disponível}$  e HgT.

**Tabela 3.5:** Níveis de Hg ( $ng.g^{-1}$ ) obtidos por extração sequencial em 5 etapas nas amostras F9a, F11d, F28a, F28d e em pêlos de animais marinhos.

**Tabela 4.1:** Características do solo, coordenadas geográficas dos pontos amostrais de cada perfil de solo amostrado, em UTM

**Tabela 4.2:** Sumário de Índices de Intemperismo usados nesse estudo

**Tabela 4.3:** pH e concentração total de elementos maiores (%) e perda ao fogo (PF; %) nas amostras de solos

**Tabela 4.4:** Faixa de valores (mínimos e máximos), médias e desvios-padrão (DP) da razão  $Fe_2O_3/TiO_2$  e dos Índices de Intemperismo CIA, CIW e PIA calculados a partir dos dados da Tabela 3 pelas equações da Tabela 2

**Tabela 4.5:** Taxa de Enriquecimento (%; IsoTi) calculados com: dados da Tabela 3 e

valores de background para rocha local extraídos de Machado et al. (2001).

**Tabela 4.6:** Logaritmo das constantes de equilíbrio ( $\text{Log } K^0$ , a  $0^\circ\text{C}$  e a  $25^\circ\text{C}$ ), solubilidade a  $0^\circ\text{C}$  no  $\text{pH}=4$  e no  $\text{pH}=7$ , para vários fosfatos encontrados normalmente em solos ornitogênicos.

**Tabela 4.7:** Faixas de concentração de elementos menores e traços em amostras de solos ornitogênicos e não ornitogênicos coletadas na Península Fildes e Ilha Ardley nesse trabalho, na Península Keller (Ilha Rei George), na Península Barton (Ilha Rei George), na Península Penguin (Ilha Rei George), na Ilha de Deception, na Península Byers (Ilha Livingston) e na Península Hurd (Ilha Livingston)

**Tabela 4.8:** Parâmetros Mössbauer obtidos do refinamento dos dados experimentais

**Quadro 4.1:** Correlação entre minerais e sua fórmula química

**Quadro 4.2:** Principais minerais presentes nos solos não ornitogênicos, ornitogênicos e biogênicos da Península Fildes e Ilha Ardley

# CONTEÚDO

<b>Capítulo 1. Introdução Geral.....</b>	<b>1</b>
1. Referências Bibliográficas.....	4
<b>Capítulo 2. Distribuição geoquímica dos elementos maiores, menores e traços em água doce da Península Fildes e Ilha Ardley, Ilha Rei George – Antártica Marítima.....</b>	<b>6</b>
2. Resumo.....	7
2.1. Introdução.....	8
2.2. Materiais e Métodos.....	10
2.2.1. Descrição geológica e climática do local de coleta.....	10
2.2.2. Coleta de amostras de água.....	11
2.2.3. Materiais, Reagentes e Soluções.....	12
2.2.4. Determinação de metais por ICP-MS.....	13
2.2.4.1. Instrumentação.....	13
2.2.4.2. Análises por ICP-MS.....	15
2.2.4.3. Figuras de mérito.....	16
2.2.5. Determinação de Fe por GF AAS .....	16
2.2.6. Determinação de cátions e ânions por HPLC .....	17
2.2.7. Análise Estatística dos Dados .....	18
2.3. Resultados e Discussão .....	19
2.3.1. Condutividade, pH, Ânions e Elementos Maiores.....	19
2.3.2. Componentes menores e traços.....	23
2.3.3. Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA).....	29
2.4. Conclusões.....	34
2.5. Referências Bibliográficas.....	35
<b>Capítulo 3. Distribuição e especiação do mercúrio em solos ornitogênicos e minerais de ambientes periglaciais na Península Fildes, Ilha Rei George – Antártica Marítima.....</b>	<b>40</b>
3. Resumo.....	41
3.1. Introdução .....	42
3.2. Materiais e Métodos.....	45
3.2.1. Coleta e preparo de amostras .....	45
3.2.2. Determinações de fósforo total ( $P_{total}$ ) e fosfato disponível ( $P_{disponivel}$ ) e carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) .....	49
3.2.3. Determinação de Hg total .....	49
3.2.4. Determinação de espécies de Hg por termodesorção/Absorção Atômica (TDAAS).....	50
3.2.5. Fracionamento Químico via extração sequencial do Hg no solo.....	50
3.2.5.1. Fração 1 (F1), água desionizada.....	51
3.2.5.2. Fração 2 (F2), pH 2, 0,1 M $CH_3COOH$ + HCl 0,01 M.....	51
3.2.5.3. Fração 3 (F3), 1M KOH.....	51
3.2.5.4. Fração 4 (F4), 12 M $HNO_3$ .....	52
3.2.5.5. Fração 5 (F5), água-régia (1 $HNO_3$ : 3 HCl).....	52
3.3. Resultados e Discussão.....	52

3.3.1. Teores de C, H, N, HgT, P <sub>disponível</sub> e P <sub>total</sub> .....	52
3.3.2. Extração sequencial de Hg em amostras de solos e pelo de animais marinhos.....	62
3.3.3. Termodesorção do Hg nas amostras de solos e pêlo.....	64
3.4. Conclusões.....	66
3.5. Referências Bibliográficas.....	67
<b>Capítulo 4. Geoquímica e Mineralogia dos solos ornitogênicos e não-ornitogênicos da Península Fildes e Ilha Ardley, Shetlands do Sul, Antártica Marítima.....</b>	<b>72</b>
4. Resumo.....	73
4.1. Introdução.....	74
4.2. Materiais e Métodos.....	75
4.2.1. Características geológicas e ambientais da área de coleta .....	75
4.2.2. Coleta e preparo de amostras.....	77
4.2.3. Determinação da composição química do solo por FRX .....	79
4.2.4. Análise Mineralógica por DRX.....	80
4.2.5. Espectroscopia Mössbauer .....	80
4.2.6. Medidas de Intemperismo no solo e Enriquecimento no Solo.....	81
4.2.6.1. Índice de Alteração Química (CIA - <i>Chemical Index Alteration</i> ).....	81
4.2.6.2. Índice de Intemperismo Químico (CIW - <i>Chemical Index Weathering</i> ).....	81
4.2.6.3. Índice de Alteração de Plagioclásio (PIA - <i>Plagioclase Index of Alteration</i> ).....	81
4.2.7. Índice de Enriquecimento Normalizado para Ti.....	82
4.2.7.1. Escolha do elemento índice.....	82
4.2.7.2. Fórmula para o Cálculo do IsoTi.....	83
4.3. Resultados e Discussão.....	83
4.3.1. Elementos Maiores, menores, traços e pH em água.....	83
4.3.2. Caracterização mineralógica dos solos da Península Fildes e Ilha Ardley.....	94
4.4. Conclusões.....	101
4.5. Referências Bibliográficas.....	102
<b>Capítulo 5. Considerações Finais.....</b>	<b>108</b>
Anexos.....	110
Apêndice 1.....	111
Apêndice 2.....	112
Apêndice 3.....	113
Apêndice 4.....	114

## Resumo

Determinar a composição das águas e a caracterização geoquímica e mineralógica dos solos da Península Fildes (Ilha Rei George) e Ilha Ardley, ambas na Antártica Marítima, possui relevância, pois a região é um dos maiores locais de nidificação de pinguins do planeta, além de possuir 5 estações de pesquisa em atividade. Foram coletadas amostras de água em 10 lagos e 13 canais de degelo e 84 amostras de solos em 28 perfis de profundidade na Península Fildes e Ilha Ardley no verão de 2008. Nas amostras de águas as concentrações de elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti), menores e traços (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn) e alguns ânions ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ) foram determinados utilizando as técnicas de HPLC, GF-AAS e ICP-MS. Nas amostras de solos foram feitas as análises de CHN, Hg (total por análise direta de mercúrio (DMA), especiação por termodessorção acoplada à absorção atômica (TDAAS) e fracionamento químico. As concentrações de elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti), menores e traços (Co, Cu, La, Mn, Pb, S, Sr, Th, V e Zn) foram medidas por Fluorescência de Raios – X (FRX). A análise mineralógica foi feita por difratometria de raios – X (DRX). Ainda foram feitas análise de pH em água e Espectroscopia Mössbauer de Fe. A partir das concentrações dos elementos maiores foram calculados índices de intemperismo nos solos e taxa de enriquecimento para cada elemento em relação a um elemento imóvel, neste estudo, o Ti. Os resultados foram em geral semelhantes aos obtidos para os lagos de água doce do Larsemann Hills (Antártida Oriental), para os Vales Secos de McMurdo, e Baía de Terra Nova, exceto para amostra AM-29 onde observou-se valores mais elevados para As, Ca, Cr, Cu,  $\text{Cl}^-$ , K, Mg, Mn, Na,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Rb, Se e Sr, fato este explicado devido à proximidade do lago ao mar (20 m), o que gera uma forte influência dos pinguins no *input* desses metais nas águas. A variação observada nas amostras de água está intimamente relacionada a fatores geográficos, como a distância ao mar, ou seja, a entrada de água do mar na Península. As concentrações de elementos menores e traços das águas com menor influência marinha são muito baixas, sugerindo uma origem de fontes naturais, exceto a concentração elevada de Pb. Os valores da razão Pb/Sr acima da média local em determinados pontos próximos às estações de pesquisa indicam contaminação antropogênica, possivelmente oriunda da queima de combustíveis fósseis. O Hg presente no solo variou de 4 a 256  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , sendo os valores encontrados para os solos ornitogênicos os maiores já encontrados em solos da Antártica. A alta correlação de Hg

com C indica que importantes fontes são o guano e/ou a morte/putrefação das aves, que são as principais fontes de matéria orgânica (MO) do local. Os termogramas demonstraram que todo metal está na forma de  $Hg^{2+}$ , sendo encontradas dois tipos de ligações com MO, uma mais fraca, que é possivelmente uma retenção física, e outra mais forte, que é possivelmente uma complexação com matéria orgânica. Resultados de fracionamento químico indicaram que a maioria do Hg está retido na MO. Nos solos os teores para elementos maiores foram em geral semelhantes aos obtidos para outros solos da Ilha Rei George, no entanto nos solos com influência de aves na formação (ornitogênicos) houve um enriquecimento de P, Ca, Mg, K em relação aos solos sem influência de aves, sendo este fato resultado da entrada de massa nas áreas de nidificação de pinguins devido à deposição de uma grande quantidade de excretas ricas nesses elementos. A formação dos solos em toda região estudada é predominantemente por desintegração físicas das rochas, as taxas de intemperismo químico (CIA, CIW e PIA) foram baixas para todos os solos, mesmo com a mineralização da MO proveniente do guano e abaixamento do pH nos solos ornitogênicos, isso não resultou numa aceleração das reações de formação de solos. A mineralogia dos solos é semelhante à rocha parental devido às baixas taxas de intemperismo, sendo os principais minerais encontrados plagioclásios (anortita e albita), quartzo, magnetita, piroxênio (augita), argilominerais. Argilominerais da classe das cloritas e esmectitas foram os minerais predominantes detectados na totalidade dos perfis amostrados tanto na Península Fildes quanto na Ilha Ardley. Nos perfis ornitogênicos, em adição aos minerais provenientes da rocha parental, foram detectados os minerais fosfatados secundários leucofosfato e taranakita em locais de antigas pinguineiras, já em locais de recentes verificou-se apatita, estruvita e uratos (sais derivados de ácido úrico). A partir dos dados mineralógicos criou-se uma escala de tempo qualitativa para medir a idade de formação dos solos ornitogênicos. Essa escala baseia-se em quais são os minerais fosfatados predominantes no solo. Nos solos de pinguineiras ativas ou recentemente abandonadas foram encontrados basicamente fosfatos de magnésio e fosfatos de cálcio, que são mais solúveis que os demais (estruvita e apatita). Já em pinguineiras abandonadas antigas os minerais predominantes foram os fosfatos de ferro, fosfatos de alumínio e fosfatos de ferro e alumínio, que são pouco solúveis (strengita, leucofosfato e taranakita). A ordem crescente de idade se dá com a predominância dos seguintes minerais fosfatados: fosfatos de magnésio < fosfatos de cálcio < fosfatos de alumínio < fosfato de ferro. Esta

ordem foi criada com base na solubilidade, quanto mais alta a solubilidade, menor o tempo de permanencia no solo.

## Abstract

To determine the composition of the water and the geochemical and mineralogical characterization of the soil from Peninsula Fildes (King George Island) and Island Ardley have a great importance. These islands – in the Maritime Antarctica– are the region of the biggest places of nidification (keeping birds) of penguins of the planet. Samples of superficial water were collected in 10 lakes and 13 meltwater channels and 84 soil samples in 28 profiles of depth in Fildes Peninsula and Island Ardley in the summer of 2008. In the water samples, the concentrations of major (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti), minor and trace elements (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn) and some anions ( $\text{Cl}^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$ ) were measured using the techniques of HPLC, GF-AAS and ICP-MS. Concentrations of CHN, total Hg were determined in samples of soils by direct analysis of mercury (DMA), speciation by thermodesorption coupled to the atomic absorption (TDAAS) and sequential extraction procedure (Bloom *et al.*, 2003). The concentrations of major (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti), minor and trace elements (Co, Cu, La, Mn, Pb, S, Sr, Th, V and Zn) were measured by X-Ray Fluorescence (FRX). The mineralogical analysis was carried out by X-Ray Diffraction (XRD). Analysis of pH in water and Fe Mössbauer Spectroscopy in soil were also conducted. From the concentrations of major elements, it was calculated rates of weathering in the soils and the rate of enrichment for each element regarding a motionless element, in this study, Ti. In the case of the water, the results were in general similar to the ones obtained for Larsemann Hills' fresh water lakes (Oriental Antarctic), for the McMurdo's Dry Valleys, and Terra Nova Bay, except for the sample AM-29, for which higher concentrations were observed to As, Ca, Cr, Cu,  $\text{Cl}^-$ , K, Mg, Mn, Na,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Rb, Se and Sr, what is explained by the proximity of the lake to the sea (20 m). Due to that, the penguins have a great influence on the input of these metals in the water. The variation observed in the samples of water is closely connected to geographical factors, like the distance from the sea, in other words, the entrance of the sea water in the Peninsula. The concentrations of the minor and trace elements of water samples with less sea influence are very low, suggesting an origin of natural sources, except for the elevated concentration of Pb (<LQ to  $6,36 \text{ mg L}^{-1}$ ).

The values of the ratio Pb/Sr over the local average in specific areas close to the research stations indicates anthropic contamination, possibly originated from the burning of fossil fuels in the research stations. The Hg concentration present in soils had a variation from <4 to  $256 \text{ ng.g}^{-1}$ , being the values found for the ornithogenic soils the

higher found in Antarctic soil. The high correlation of Hg with C points as important sources the guano and / or the birds' death /putrefaction, which are the local main sources of organic-matter (OM). The thermograms demonstrate that all the metal is in the form of  $Hg^{2+}$ , when two types of connections with OM are found: one weaker, what is probably a physical retention, and a stronger one, which is possibly a complexation with organic matter. The results from chemical fragmentation indicated that most of the Hg is kept in OM. The percentage for the major elements in the soils was in general similar to the rates obtained for other soils of King George Island. However, there was an enrichment of P, Ca, Mg, K in the soils with influence of birds in the (ornithogenic) formation, regarding the soils without this sort of influence. This fact is the result from the addition of matter in the areas of nidification of penguins due to the deposition of a great quantity of excrements rich in those elements. The formation of the soils in whole studied region is predominantly by the physical disintegration of the rocks. The rates of chemical weathering (CIA, CIW and PIA) were low for all the soils, even with the mineralization of the OM originated from the guano and the pH lowering in the ornithogenic soils what did not result in an acceleration of the reactions of soil formations. The mineralogy of the soils is similar to the parental rock due to the low rates of weathering. The principal minerals found are the plagioclase (anorthite and albite), quartz, magnetite, pyroxene (augite) and argilominerals. The argilominerals from the chlorite and smectite classes were the predominant minerals detected in the totality of the profiles sampled both in Fildes Peninsula and in Ardley Island. In the ornithogenic profiles, in addition to the minerals originated from the parental rock, phosphates secondary minerals leuchophosphate and taranakita were detected in the places of ancient penguin colonies. In places of recent penguin colonies apatite, struvite and urates (salts derived from uric acid) were found. From the mineralogy data a qualitative scale of time was created to measure the age of ornithogenic soil formation. That scale is based on which are the phosphates minerals predominant in the soil. In the soils of active or recently abandoned penguin colonies, it was found basically phosphates of magnesium and phosphates of calcium which present more solubility (struvite and apatite). Minerals, predominantly iron phosphates aluminum phosphates and iron and aluminum phosphates, were found in long-time abandoned penguin colonies. Those phosphates are not very soluble (strengite, leuchophosphate and taranakite). The ascending order of soil age is related with the predominance of the following phosphate minerals: magnesium phosphates <calcium phosphates <aluminum

phosphates < iron phosphates. This order was created based on the solubility: the higher the solubility, the smaller the time of permanency in the soil.

## APRESENTAÇÃO

Devido ao grande isolamento geográfico e as condições climáticas extremas o continente antártico é o mais intocado e menos estudado do planeta. Em 1975, o Brasil aderiu ao Tratado da Antártica, dando início ao Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR). Desde 1982, são realizadas expedições científicas brasileiras ao continente gelado. Em 1984, foram implantados os primeiros módulos da Estação Almirante Comandante Ferraz (EACF), na Baía do Almirantado, Ilha Rei George.

Em 2002, foi criada uma rede de pesquisa dentro do Programa Antártico Brasileiro (Rede II /PROANTAR) com objetivo de gerar subsídios para avaliar e monitorar os impactos ambientais na Baía do Almirantado. Neste mesmo ano iniciaram-se os trabalhos do Projeto Criossolos, coordenado pelo Prof. Dr. Carlos Ernesto Gonçalves Reynaud Schaefer do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, envolvendo diferentes instituições de ensino e pesquisa no país. Em março de 2007, o Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais ingressou no seletivo grupo dos órgãos brasileiros que geram pesquisas no Continente Branco, ficando responsável em gerar os dados geoquímicos e mineralógicos do Projeto Criossolos, e por meio do projeto intitulado “*Distribuição e dinâmica de elementos-traço em água e solo da península Fildes, Ilha Rei George – Antártica Marítima: fatores físico-químicos reguladores*”, iniciou-se um ciclo de pesquisas inédito em Geoquímica Periglacial. Os resultados provenientes deste projeto geraram a Tese de Doutorado do aluno **Renato Pereira de Andrade**, intitulada como “*Geoquímica dos solos e das águas da Península Fildes e da Ilha Ardley – Antártica Marítima*”, o qual foi orientado pela Profa. Dra. Cláudia Carvalhinho Windmöller e co-orientado pelo Prof. Dr. Carlos Ernesto Gonçalves Reynaud Schaefer.

## **Capítulo 1: Introdução Geral**

Cerca de 98% do continente antártico é coberto por uma camada de gelo, e as áreas de sazonalidade ou permanentemente livres de gelo do continente constituem o maior deserto gelado da Terra (Bargagli, 2005). Durante apenas algumas semanas, no verão austral, o fluxo das águas de degelo formam pequenos córregos e/ou penetram no subsolo para alimentar vários lagos sub-glaciais.

A formação de solo na Antártica se dá em áreas livres de gelo no verão localizadas na costa e nos vales secos entre montanhas glaciais, sendo restrita a menos de 0,35% do continente (Campbell & Claridge, 1987, Bockheim, 1997). A maioria do conhecimento pedológico do Continente Antártico vem principalmente dessas áreas livres de gelo ou de desertos continentais congelados, onde os solos são pouco desenvolvidos e mostram um acúmulo significativo de sais solúveis em água (Campbell & Claridge, 2004a,b). Já a Antártica Marítima engloba a costa oeste da Península Antártica, ao norte do paralelo 70° S, e os arquipélagos das Sandwich e Shetlands do Sul. Esta é a porção mais quente e úmida da Antártica, na qual os solos permanecem descongelados por praticamente 3 meses por ano.

Os ciclos biogeoquímicos de metais nos solos e nas águas da Antártica Marítima envolvem o efeito de concentração na neve e gelo por processo de congelamento/descongelamento, o revolvimento e mistura pela crioturbação, pulsos de fluxos hídricos no período de degelo, a imobilização biológica e a remoção, transporte e deposição sedimentar marinha, dificultando uma diferenciação precisa das causas e uma percepção acurada da extensão de cada fator separadamente. Isto é dificultado na Península Antártica e ilhas costeiras da região, onde condições glaciais adjuntas às periglaciais, com temperaturas mais elevadas que as ocorrentes na Antártica continental, intensificam os ciclos hidrológicos e biológicos (Albuquerque Filho, 2005).

Apesar do crescente número de estudos nos últimos anos, a Antártica Marítima é ainda uma das partes menos conhecidas da Antártica, em termos de estudos dos solos e permafrost (Holdgate *et al.*, 1967; Tatur, 1989; Bockheim e Ugolini, 1990; Blume *et al.*, 2004; Michel *et al.*, 2006).

Os solos da Antártica Marítima são muito diferentes dos de outras zonas climáticas da Antártica (Campbell e Claridge, 1987; Bockheim e Ugolini, 1990; Blume *et al.*, 2004; Michel *et al.*, 2006; Simas *et al.*, 2006). As temperaturas mais elevadas e o

maior resultado da disponibilidade de água em camadas mais profundas e ativas favorecem o intemperismo químico e conseqüentemente o aparecimento da cobertura vegetal (Campbell e Claridge, 1987; Blume *et al.*, 2004).

Em regiões específicas das áreas livres de gelo da Antártica Marítima, como a costa da Península Fildes e da Ilha Ardley, são frequentemente colonizadas por um grande número de animais marinhos como pinguins e focas, que depositam matéria orgânica (MO), afetando principalmente a formação de solo desses locais. Colônias de animais marinhos, vegetação de tundra e as interações entre fauna-flora formam um ecossistema especial de tundra. Durante o período de nidificação os pinguins, principalmente, se reúnem nas faixas costeiras livres de gelo da Antártica Marítima. Esses animais desempenham um papel importante na ciclagem de nutrientes dos ecossistemas, através da transferência de C, N e principalmente  $PO_4^{3-}$  do ambiente marinho para o terrestre (Tatur *et al.*, 1997; Sun *et al.*, 2004), conseqüentemente os ciclos biogeoquímicos de nutrientes na interface terra/mar são resultados da atividade das aves marinhas (Tatur, 1989).

Grande parte dos estudos de solos nesta porção da Antártica trata principalmente de solos afetados pela atividade de aves. A cada ano, a intensa utilização do ambiente terrestre pela avifauna, em especial por pinguins, resulta no elevado aporte de material orgânico e nutrientes, especialmente P e N. A interação do guano com o substrato mineral resulta na formação de minerais de fosfato raramente encontrados em ambientes naturais.

O estudo dos elementos maiores, menores e traços das águas e dos solos antárticos é de grande interesse científico, pois estes representam o resultado da interação de fatores de formação do solo em condições únicas no planeta. O entendimento dos processos de intemperismo químico e físico na formação/transformação de minerais e da dinâmica biogeoquímica nestas condições extremas é de grande relevância para o entendimento do ecossistema Antártico. Elementos maiores (formadores de rocha, componentes da água e alguns dos principais constituintes dos organismos) como Na, Mg, Al, Si, K, Ca e Fe são aqueles cuja abundância média nos materiais crustais, excede 1 %. Ti, P, S e Mn considerados como elementos menores têm uma abundância média na faixa entre 1,0 e 0,01 %. Elementos traço como o restante que têm uma abundância média na crosta <100 ppm (Licht, 2001).

O objetivo geral do presente trabalho foi estudar em detalhe a composição das águas e dos solos da Península Fildes (Ilha Rei George) e da Ilha Ardley, a fim de contribuir para gerar bases para o conhecimento científico de matrizes ambientais, gerando uma maior compreensão dos ecossistemas terrestres da Antártica Marítima. Para tanto, foram realizados diversos procedimentos visando:

- Quantificar alguns elementos maiores, menores e traços (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ti, V e Zn) e ânions ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ) nas águas de canais de degelo e lagoas da região, visando conhecer os fatores geoquímicos que controlam a mobilidade dos metais neste ambiente antártico.

- Contribuir para preencher a falta de informações sobre a presença de Hg em matrizes ambientais do Oeste da Antártica. Isso foi feito pela determinação de mercúrio total em diferentes tipos de solo da península Fildes (Ilha Rei George), correlacionamento com as características físicas e químicas desses solos e estudos de especiação do metal utilizando termodesorção acoplada à absorção atômica e fracionamento químico via extração sequencial.

- Identificar as características geoquímicas e mineralógicas dos solos da Península Fildes e da Ilha Ardley para tentar determinar o grau de intemperismo químico, e a contribuição de materiais alogênicos, para os solos locais. Os resultados deste estudo podem contribuir para o entendimento da pedogênese das regiões periglaciais da Planeta Terra.

- Avaliar os impactos da atividade da avifauna e do processo de *fosfatização* na formação dos solos e enriquecimento de P na área de estudo.

- Determinar os teores de elementos maiores, menores e traços em solos da Península Fildes e da Ilha Ardley.

A tese está organizada em cinco capítulos, sendo três deles no formato de artigos, visando a publicação em periódicos. O capítulo 3 já gerou um publicação na **Antarctic Science**, intitulado como “*Hg distribution and speciation in Antarctic soils of the Fildes and Ardley Peninsulas, King George Island*”. O capítulo 2 foi submetido à revista **Journal of Environmental Monitoring**, intitulado como “*Geochemical Distribution of major, minor and trace in freshwater Ardley Island and Fildes Peninsula, King George Island - Antarctica Maritime*”. E o capítulo 4 está em fase de tradução e será submentido após a defesa desta tese.

## 1. Referências Bibliográficas:

- Albuquerque Filho, M. R. Geoquímica dos solos da Península Keller, Ilha Rei George, Antártica, como subsídio ao monitoramento ambiental. Tese de doutorado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2005.
- Bargagli, R., Antarctic Ecosystems. Environmental Contamination, Climate Change, and Human Impact. Springer-Verlag, Berlin, 395p. 2005.
- Blume, H. P.; Chen, J.; Kalk, E.; Kuhn, D.; Mineralogy and Weathering of Antarctic Cryosols. In: Kimble, J.M. (Ed.), Cryosols – Permafrost-Affected Soils. Springer-Verlag, Berlin, 415–426, 2004.
- Bockheim, J. G. Properties and Classification of Cold Desert Soils from Antarctica. *Soil Science Society American Journal*. 61, 224–231, 1997.
- Bockheim, J. G.; Ugolini, F.C. A review of pedogenic zonation in well drained soils of the southern Circumpolar region. *Quat. Res.* 34, 47–66, 1990.
- Campbell, I. B., Claridge, G. G. C., Cryosols in the Extremely Arid Transarctic Mountains Region of Antarctica. In: Kimble, J.M. (Ed.), Cryosols – Permafrost-Affected Soils. Springer-Verlag, Berlin, pp. 391–414. 2004a.
- Campbell, I. B., Claridge, G. G. C., Weathering processes in arid Cryosols. In: Kimble, J.M. (Ed.), Cryosols – Permafrost-Affected Soils. Springer-Verlag, Berlin, pp. 447–458. 2004b.
- Campbell, I.B., Claridge, G.G.C. Antarctica: soils, weathering processes and environment. Elsevier-Amsterdam. 1987.
- Holdgate, M. W., Allen, S. E., Chambers, M. J. G., A preliminary investigation of the soils of Signy Island, South Orkney Islands. *Bull. Br. Antarc. Surv.* 12, 53–71, 1967.
- Litch, O. A. B. A Geoquímica multielementar na gestão ambiental: Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2001
- Michel, R. F. M.; Shaefer, C. E. G. R.; Dias, L. E.; Simas, F. N. B.; Melo, B.V.; Sa Mendonca, E. Ornithogenic Gelisols (Cryosols) from Maritime Antarctica. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70, 1370–1376, 2006.

- Simas, F. N. B.; Shaefer, C. E. G. R.; Melo, V. F.; Guerra, M. B. B.; Saunders, M.; Gilkes, R. J. Clay-sized minerals in permafrost-affected soils (Cryosols) from King George Island, Antarctica. *Clays Clay Minerals*, 54, 721–736, 2006.
- Sun, L. G.; Zhu, R. B.; Yin, X. B.; Liu, X. D.; Xie, Z. Q.; Wang, Y. H. A geochemical method for reconstruction of the occupation history of penguin colony in the maritime Antarctic. *Polar Biology*, 27, 670–678, 2004.
- Tatur, A. Ornithogenic soils of the maritime antarctic. *Polish Polar Research*, 4, 481–532, 1989.
- Tatur, A., Myrcha, A., Niegodzisz, J. Formation of abandoned penguin rookery ecosystems in the maritime antarctic. *Polar Biology*, 17, 405–417, 1997.

**CAPÍTULO 2: Distribuição geoquímica dos elementos maiores, menores e traços  
em água doce da Península Fildes (Ilha Rei George) e Ilha Ardley – Antártica  
Marítima**

# **DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇOS EM ÁGUA DOCE DA PENÍNSULA FILDES, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

## **Resumo**

A caracterização de águas doces do continente antártico é importante para o entendimento da biogeoquímica de sistemas terrestres, mas dados de literatura ainda são escassos. A condutividade, o pH e as concentrações de elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Ti), menores e traços (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, V e Zn) e alguns ânions ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ) foram determinadas em amostras de água coletadas em dez lagos e treze canais de degelo na Península Fildes e da Ilha Ardley (Antártica Marítima) no verão de 2008. Foram utilizadas as técnicas HPLC, GFAAS e ICP-MS. A condutividade nas amostras de água variou de 10,9 a 62,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , exceto para 3 amostras que apresentaram condutividade mais elevada (AM-4, AM-29, e AM-30, 121,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 110,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 123,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectivamente), refletindo maior quantidade de íons dissolvido nesses pontos. O pH em todas as amostras variou pouco ( $6,50 < \text{pH} < 7,40$ ) e ficou próximo à neutralidade, indicando que não foram observados indícios de oxidação de sulfetos com geração de águas ácidas. Os resultados foram em geral semelhantes aos obtidos por outros autores para os lagos de água doce do Larsemann Hills (Antártica Oriental), para os Vales Secos de McMurdo e Baía de Terra Nova, exceto para um lago, para o qual observou-se valores mais elevados de As, Ca, Cr, Cu,  $\text{Cl}^-$ , K, Mg, Mn, Na,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Rb, Se e Sr, fato este explicado devido à proximidade do lago ao mar (20 m), o que gera uma forte influência principalmente de pinguins e leões marinhos no aporte desses metais nas águas. A análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamentos (HCA) foram usadas para identificar grupos de amostras com características similares e para buscar correlações entre as variáveis. Concluiu-se que a variação nos parâmetros analisados observada entre as amostras de água está intimamente relacionada a fatores geográficos, como a distância ao mar, ou seja, a entrada de água do mar na Península. As concentrações de elementos menores e traços das águas com menor influência marinha são muito baixas, sugerindo uma origem de fontes naturais, exceto a concentração elevada de Pb. Os valores da razão Pb/Sr acima da média local em determinados pontos próximos às estações de pesquisa indicam aporte antrópico, possivelmente oriundo da queima de combustíveis fósseis proveniente das estações de pesquisa instaladas na região.

## 2.1. Introdução:

Cerca de 98% do continente antártico é coberto por uma camada de gelo, e as áreas de sazonalidade ou permanentemente livres de gelo do continente constituem o maior deserto gelado da Terra (Bargagli, 2005). Durante apenas algumas semanas, no verão austral, o fluxo das águas de degelo forma pequenos córregos e/ou penetra no subsolo para alimentar vários lagos sub-glaciais. Essas massas de água têm características raras, variáveis térmicas e biogeoquímicas diferenciadas (Lyons *et al.*, 1998). No verão, as águas de degelo são principalmente perdidas por evaporação ou sublimação do gelo na superfície dos lagos.

Estudos relativos à composição da água de degelo escoada e de lagos perenes da Antártica Marítima são muito escassos, o que pode ser em parte justificado pelo fato de que este é o continente mais frio e mais seco da Terra e, portanto o menos habitável. As dificuldades logísticas também são muito significativas. Essa falta de informações implica em uma incompleta compreensão dos processos biogeoquímicos que são influenciados pelo derretimento sazonal do gelo nas áreas costeiras da Antártica.

Até o presente momento, a biogeoquímica dos lagos é melhor compreendida do que a dos escoamentos superficiais. Abollino *et al.* (2004) em estudos das águas dos lagos da região da Baía de Terra Nova verificaram que a maior contribuição para o aporte de metais nas águas de degelo é o *spray* marinho, e não encontraram pontos afetados por contaminação antrópica. Já o intemperismo químico é a fonte mais importante para o aporte de metais no Glaciar Tuva da Ilha Signy, o que foi constatado pela determinação de metais em águas de degelo no verão Antártico (Hodson *et al.* 2010).

No caso da Península Fildes e Ilha Ardley, já existem muitos estudos sobre a gênese e formação dos solos da Ilha Rei George (por exemplo, Schaefer *et al.*, 2004, Simas *et al.* 2006; Simas *et al.* 2007), sobre a formação de solos fosfatizados da Ilha Ardley e a emissão de gases (N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) que intensificam o efeito estufa (Zhu *et al.*, 2009).

Os ciclos biogeoquímicos dos elementos químicos presentes na Antártica envolvem, além dos mecanismos de aporte devido às estações de pesquisa presentes no continente, efeitos de concentração na neve e gelo por processo de congelamento/descongelamento, o revolvimento e mistura pela crioturbação, pulsos de fluxos hídricos no período de degelo, a imobilização biológica, transporte e deposição

sedimentar marinha e transporte atmosférico proveniente das baixas latitudes. Essa complexidade de eventos dificulta uma diferenciação precisa das causas e uma percepção acurada de qual processo predomina no aporte e na distribuição de metais nas águas. Isto se torna ainda mais difícil na península Antártica e ilhas costeiras da região, onde condições glaciais associadas às periglaciais, com temperaturas mais elevadas que as observadas na porção continental da Antártica, intensificam os ciclos hidrológicos e biológicos. Além disso, a proximidade com a América do Sul é outro fator que aumenta a possibilidade de entrada de elementos potencialmente tóxicos via atmosfera. Em adição, espera-se que a presença de colônias de pinguins em várias áreas do continente intensifique as taxas locais de intemperismo químico, químico-biológico e pedogênese, influenciando o ciclo biogeoquímico dos elementos potencialmente tóxicos (Schaefer *et al.*, 2004).

Os níveis de precipitação pluviométrica são baixos, o que faz com que o degelo glacial seja muito importante na geoquímica das águas (Fortner *et al.*, 2005). Uma vez ocorrido o escoamento do glaciário, há efeitos significativos a partir de ciclos biogeoquímicos dentro da zona hiporrêica, onde pode haver subsequente dissolução de minerais dos solos e transposição para a solução do leito do canal de degelo (Gooseff *et al.* 2002; Nezat *et al.* , 2001). Não há conhecimento sobre a caracterização geoquímica das águas da Península Fildes e Ilha Ardley na Antártica Marítima.

Um maior conjunto de dados de caracterização dos diversos compartimentos da Península Antártica é necessário para se entender melhor a relação entre as mudanças climáticas e comportamento dos ciclos biogeoquímicos diante das mesmas. Investigações que forneçam essas informações são, portanto, relevantes, pois nesta região é que o aquecimento global imprime respostas extremamente rápidas dos ecossistemas devido à perda da camada de gelo (Quayle *et al.* 2002), fornecendo nutrientes ao meio devido ao desgaste de rochas (interação água-rocha) e descongelando parte do solo permanentemente congelado (*permafrost*). Esses efeitos parecem desempenhar um papel marcante sobre a disponibilidade de nutrientes para o ambiente (Quayle *et al.* 2002; Hodson, 2006).

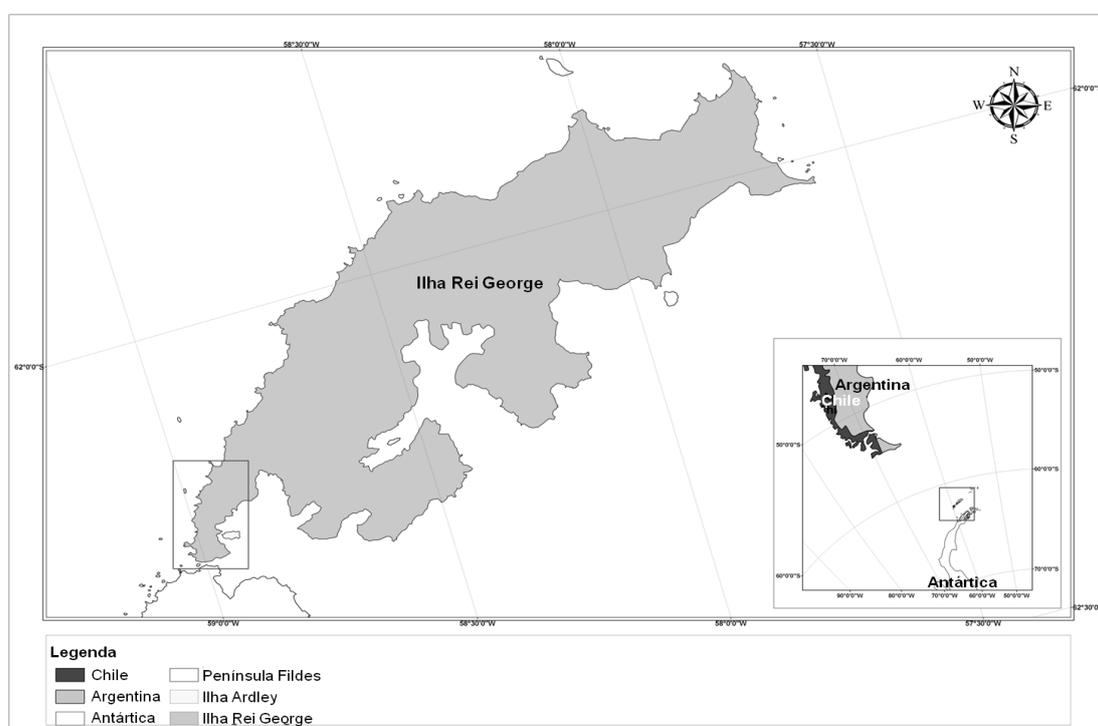
A Península Fildes é uma área da Ilha Rei George com várias estações de pesquisas e uma pista de pouso, gerando um elevado fluxo de pessoas, sendo ainda a região com maior número de pinguineiras dessa ilha, ou seja, este conjunto de fatores gera um intemperismo e aporte de poluentes diferenciado na região. Diante disto, o objetivo deste trabalho foi quantificar alguns elementos maiores, menores e traços (Al,

As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ti, V e Zn) e ânions ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ) nas águas de canais de degelo e lagoas da região visando conhecer os fatores geoquímicos que controlam a mobilidade dos metais neste ambiente antártico.

## 2.2. Materiais e métodos:

### 2.2.1. Descrição geológica e climática do local de coleta

Em estudos da área pesquisada, evidências geofísicas indicam que as ilhas ali presentes estão localizadas sobre uma placa crustal e podem ser divididas em duas partes geográficas e geologicamente distintas (Tyrrell, 1945): o grupo de ilhas Elefante e Clarence, constituídas por rochas metamórficas de baixo grau e as ilhas distribuídas entre Rei George e Low, formadas por rochas ígneas e vulcanoclásticas que são separadas do primeiro grupo por uma distância de 120 km. A península Fildes e a Ilha Ardley (Figura 2.1) situam-se no sudoeste da Ilha Rei George e são constituídas por uma sucessão de rochas vulcânicas paleocênicas a eocênicas com intercalações de vulcanoclásticas de granulometria grossa a fina (Barker, 1970; Barker & Griffiths 1972).



**Figura 2.1:** Mapa ilustrativo da região estudada, Ilha Rei George, destacando a Península Fildes e Ilha Ardley.

As rochas vulcânicas são representadas por basaltos e andesitos basálticos, além de raros andesitos, dacitos e riolitos. Esta região é a maior área livre de gelo da Antártica Marítima, ficando no período do verão em constante degelo, oferecendo grande contato água-rocha e água-solo. As águas de degelo, portanto, são fontes para o abastecimento dos canais de escoamento, e estes podem abastecer lagos ou ir direto para o mar. Os lagos selecionados para este estudo permanecem congelados no inverno e completamente descongelados durante os meses de verão. Eles não têm entrada definida e canais de saída, e sua única fonte de água é a de degelo de glaciares e de neve.

### **2.2.2. Coleta de amostras de água.**

Foram coletadas 23 amostras de água, sendo 15 em canais de degelo e 8 em lagos, como descrito na Tabela 2.1 e mostrados no Apêndice 1. A coleta teve como objetivo cobrir a maior área possível, visando obter maior representatividade do local em estudo. Após coletadas, as amostras de água foram conservadas à temperatura ambiente na Antártica ( $0 \pm 3$  °C) até o final da etapa de coleta. O transporte até o Brasil se deu pelo Navio Oceanográfico Ary Rongel, pertencente a Marinha Brasileira, que dava apoio logístico a etapa de campo. A viagem da Antártica ao Brasil durou aproximadamente um mês, onde as amostras foram mantidas congeladas a temperatura  $< -10$  °C.

Foram coletadas duas alíquotas de amostras de água para cada ponto. Uma primeira alíquota foi armazenada em frasco de politereftalato de etileno de 2 L, sendo acidificadas imediatamente com HNO<sub>3</sub> concentrado ultra-puro da marca Merck, obtendo-se concentração final de 0,1 % (v/v), visando manter os íons em solução. No laboratório antes de todas as análises químicas as amostras foram filtradas em membranas de politetrafluoretileno (PTFE), com 0,45 µm de porosidade e 13 mm de diâmetro. A segunda alíquota foi mantida "in natura" para determinação de pH e condutividade. As amostras foram mantidas congeladas até a determinação dos elementos de interesse e dos parâmetros físico-químicos.

**Tabela 2.1:** Descrição dos pontos amostrais de água

Amostras	Local	Distância do mar (m)	Altitude (m)	Tipo	Coordenadas (UTM)	
					Latitude	Longitude
AM -01	Fildes	210	15	Canal de degelo	398.301.870	3.099.236.507
AM -02	Fildes	400	27	Canal de degelo	397.540.565	3.100.438.971
AM -03	Fildes	120	12	Canal de degelo	397.878.067	3.101.148.422
AM -04	Fildes	1100	23	Canal de degelo	397.366.034	3.102.807.013
AM -05	Fildes	100	3	Canal de degelo	397.991.767	3.102.104.686
AM -06	Fildes	750	15	Canal de degelo	396.976.425	3.102.355.163
AM -07	Fildes	250	33	Canal de degelo	396.352.263	3.102.754.465
AM -08	Fildes	350	21	Lago Grande Muralha	397.713.146	3.100.088.593
AM -09	Fildes	30	3	Represa em Frente a Grande Muralha	398.089.714	3.100.061.950
AM -10	Fildes	50	6	Canal de degelo	398.110.722	3.099.946.010
AM -11	Fildes	750	15	Canal de degelo	398.111.822	3.100.021.150
AM -12	Fildes	350	115	Canal de degelo	396.190.385	3.100.116.557
AM -13	Fildes	400	100	Canal de degelo	396.251.859	3.099.643.653
AM -14	Fildes	400	50	Lago Geógrafos	395.812.758	3.099.294.020
AM -15	Fildes	680	50	Lago Jurássica	396.007.495	3.099.268.949
AM -16	Fildes	300	14	Lago Langer	397.809.045	3.101.333.923
AM -17	Fildes	550	39	Lago das Estrelas	397.439.567	3.101.876.415
AM -26	Ardley	330	39	Canal de degelo	399.577.542	3.100.529.339
AM -27	Ardley	200	32	Canal de degelo	399.410.494	3.100.734.461
AM -28	Ardley	50	10	Canal de degelo	399.436.763	3.100.893.387
AM -29	Ardley	20	3	Lago próximo Ref Júlio Ripamonti	400.032.370	3.100.828.960
AM -30	Ardley	130	38	Canal de degelo	399.223.321	3.100.459.276
AM -31	Ardley	180	25	Lago Ripamonu	399.169.483	3.100.551.890

### 2.2.3. Materiais, Reagentes e Soluções

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. O ácido nítrico 65% (*m/m*) P.A. marca Merck foi bidestilado. Água deionizada com resistividade inferior ( $18,2 \text{ M } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) foi obtida com um sistema Milli-Q (Milipore, Bedford, MA, EUA). Vidrarias e recipientes de plástico, como ponteiras de micropipetas, tubos de centrífuga e copos do amostrador automático do equipamento, foram deixadas em banho de

solução HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) por no mínimo 24 h e, em seguida, lavadas várias vezes com água Milli-Q e secas em ambiente fechado. As soluções padrões de Fe foram preparadas a partir de uma solução estoque 1000 mg L<sup>-1</sup> da marca Merck em ácido nítrico 2% (v/v). Para análises no ICP-MS foi usado um padrão multielementar contendo Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, V, Zn todos em concentração de 10 mg/L da Perkin Elmer (Norwalk, EUA) e uma solução padrão de Rh de 1000 µg/L monoelementar da Perkin Elmer. O Rh foi usado como padrão interno em todas as amostras, brancos e padrões. Uma solução a 20 µg/L de Rh foi introduzida em todos os brancos, padrões e amostras como padrão interno.

A fim de monitorar o fluxo de nebulização, o alinhamento das lentes e testar a estabilidade diária foi utilizada a solução de ajuste N8125040 contendo 10 µg/L de Ba, Be, Ce, Co, Na, Mg, Pb, Rh e U.

Um material de referência certificado (MRC), água sintética (trace elements in water) SRM-1643e proveniente do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), foi usado para a avaliação de exatidão.

Para construção da curva analítica no HPLC e avaliação de alguns parâmetros de validação, utilizou-se soluções padrão de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> dos ânions e cátions individuais (Merck – CertiPur), as quais foram diluídas para fornecer soluções de cada um dos íons com concentrações variando entre 0,25 mg L<sup>-1</sup> e 20 mg L<sup>-1</sup>.

## **2.2.4. Determinação de metais por ICP-MS**

### **2.2.4.1. Instrumentação**

Um espectrômetro de massa indutivamente acoplado a um plasma, Elan RDC-e, Perkin Elmer, Norwalk, CT, foi utilizado para a determinação de Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ti, V e Zn. O gás argônio com pureza de 99,999% foi usado para o plasma, gás auxiliar e gás nebulizador. As condições de funcionamento instrumental do sistema de ICP-MS estão resumidos na Tabela 2.2. Os isótopos selecionados, sua abundância relativa e as principais interferências poliatômicas causadas por componentes comuns de água natural são apresentados na Tabela 2.3.

**Tabela 2.2:** Condições de operação do ICP-MS*Perkin Elmer Elan DRC-e*

---

Câmara de Spray	Câmara de Spray Ciclônica, Padrão
Nebulizador	SeaSpray
Potência RF (W)	1200
Fluxo de gás no plasma (L min <sup>-1</sup> )	16
Fluxo de gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1.1
Fluxo de gás no nebulizador (L min <sup>-1</sup> )	0.74
Tensão das lentes (V)	7.75
Resolução (u.m.a)	1
Tempo de residência (s)	50
Varreduras/leituras	20
Replicatas	3

---

**Tabela 2.3:** Isótopo selecionado, sua abundância relativa e principais interferentes potenciais

Isótopos	Abundância Relativa (%)	Interferentes	Equações de Correção
<sup>107</sup> Ag	51.8390		
<sup>27</sup> Al	100	BO, CN, BeO	Sb 123 = Sb 123 - 0.127189*Te125
<sup>75</sup> As	100	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , Sm <sup>+2</sup> , Nd <sup>+2</sup> , Eu <sup>+2</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> ,	As75 = As75 - 3.127* [ArCl 77 - (0.815*Se82)]
<sup>135</sup> Ba	6.5920		
<sup>9</sup> Be	100		
<sup>209</sup> Bi	100		
<sup>114</sup> Cd	28.73	SnO, MoO	Cd114 = Cd114 - 0,026826*Sn118
<sup>59</sup> Co	100	CaO	
<sup>53</sup> Cr	9.5010	ArC, <sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , HSO, HClO	
<sup>133</sup> Cs	100		
<sup>63</sup> Cu	69,17	PO <sub>2</sub> , TiO, <sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na <sup>+</sup>	
<sup>69</sup> Ga			
<sup>115</sup> In	95.17	Sn, MoO	
<sup>6</sup> Li	7.59		
<sup>24</sup> Mg	78.99	LiO, NaH, Ti <sup>+2</sup> , Ca <sup>+2</sup>	
<sup>55</sup> Mn	100	ArN, HClO	
<sup>60</sup> Ni	26.2231	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	
<sup>208</sup> Pb	52.4		Pb208 = Pb208 + 1* Pb206 + 18Pb*207
<sup>85</sup> Rb	72.17	Yb <sup>+2</sup> , Er <sup>+2</sup>	
<sup>103</sup> Rh		SrO	
<sup>82</sup> Se	8.73	Kr, <sup>81</sup> Br <sup>1</sup> H, Ar <sub>2</sub> H, Ho <sup>+2</sup> , Dy <sup>+2</sup> , Er <sup>+2</sup>	Se82 = se82 - 1.008696*Kr83
<sup>86</sup> Sr	9.86	Kr, Yb+2	
<sup>205</sup> Tl			
<sup>238</sup> U	99.2745		
<sup>51</sup> V	99.75	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , HSO	V51 = V51 - 3.127*[ClO53 - (0,113*Cr52)]
<sup>66</sup> Zn	27.90	TiO, VO, SO <sub>2</sub> , Ba <sup>+2</sup>	

#### 2.2.4.2. Análises por ICP-MS

A calibração foi realizada com a adição de soluções padrão na faixa de 1,0-50 µg.L<sup>-1</sup> em ácido nítrico 1%. O branco foi uma solução de ácido nítrico 1%. Uma solução com concentração final Rh de 20 µg/L foi adicionada ao branco, às soluções padrão e a cada amostra, como padrão interno.

Para vários elementos, isótopos múltiplos foram monitorados para fins de comparação e de levantamento de interferências isobáricas e moleculares.

#### **2.2.4.3. Figuras de mérito**

Os Limites de Detecção do Instrumento (LDIs) foram determinados utilizando o procedimento mencionado no item 3.5 do método U.S.EPA 200.8, que define o LDI como a concentração referente ao sinal de analito que é igual a três vezes o desvio padrão de uma série de dez brancos para as massas atômicas selecionadas para análise. Cada repetição foi medida três vezes.

Os Limites Detecção do Método (LDMs) foram determinados utilizando solução em branco (água Milli-Q) fortificada com analito na concentração de 2 a 5 vezes o LDI determinado. Os LDMs foram calculados usando a equação 2.1:

$$\text{LDM} = t \times S \quad \text{Eq. 2.1}$$

Onde:  $t$  = Valor de Student ( $t= 3,14$ ;  $N=7$ ) para um nível de confiança de 99% e  $S$  = desvio padrão ( $N-1$  graus de liberdade) das análises das replicatas. Os LDM's foram obtidos por análise de 7 alíquotas dos branco.

O limite de quantificação (LQ) foi calculado usando a equação  $LQ = 10/3 * LDM$ .

O MRC utilizado para avaliação de exatidão foi o NIST SRM-1643e (Trace Elements in Water) e os valores de recuperação ficaram entre 79 e 116% (Apêndice 2). A precisão foi avaliada pelo desvio-padrão relativo das repetições.

A amostra de controle de qualidade (ACQ) de 20  $\mu\text{g/L}$  de Rh foi analisada imediatamente após a calibração e antes das análises das amostras. Os resultados estiveram na faixa  $ACQ \pm 5\%$  do valor verdadeiro, ou seja, as análises estiveram dentro da faixa de variação aceitável para ICP-MS.

#### **2.2.5. Determinação de Fe por GFAAS**

Não foi possível determinar o Fe por ICP-MS, devido a interferências espectrais e poliatômicas que ainda não tinham sido otimizadas com o uso de cela de reação. Por esse motivo foi usada Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite

(GFAAS), que é uma técnica bem estabelecida para determinação de Fe em água. As determinações de Fe foram feitas em um equipamento da marca Perkin Elmer AAnalyst 400, com forno de grafite HGA-900, equipado com um amostrador automático AS-800, com lâmpada de deutério para correção do sinal de fundo. Tubos de grafite pirolítico com plataforma de L'vov foram utilizados nas determinações. O argônio, 99,999 % de pureza, usado como gás de purga, foi fornecido pela White Martins<sup>®</sup>. As condições de uso do equipamento foram as recomendadas pelo fabricante. O fluxo do gás de purga foi de 250 mL min<sup>-1</sup>. A programação de temperaturas utilizadas no forno durante a análise foi: pré-secagem a 100 °C, secagem a 140 °C, pirólise a 1400 °C, atomização a 2400 °C, limpeza a 2600 °C.

### **2.2.6. Determinação de cátions e ânions por HPLC**

Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> estavam em concentração elevadas e não era ideal a utilização do ICP-MS para suas determinações, neste caso optou-se por HPLC. As separações de íons cloretos foram realizadas em um sistema de cromatografia da SHIMADZU, com detector de condutividade, sem supressão, empregando uma coluna 100 mm X 4,6 mm de diâmetro interno e tamanho de partículas de 10 µm. A coluna utilizada tem como suporte uma resina de troca aniônica de polimetacrilato incorporada de uma base amino quaternária como grupo funcional. A fase móvel utilizada foi uma solução tampão de ácido ftálico 2,5 mmol L<sup>-1</sup> / TRIS 2,4 mmol L<sup>-1</sup>, pH 4,1. As condições operacionais otimizadas foram: vazão da fase móvel de 1,5 mL min<sup>-1</sup>; tempo de análise de 12 minutos; temperatura do forno de coluna de 40 °C; volume de injeção de 50 µL; condições de detecção de ganho de 0,1 µS cm<sup>-1</sup>; atenuação de 4 e polaridade positiva.

As separações dos íons sódio e potássio foram feitas no mesmo cromatógrafo, utilizando uma coluna de 150 x 4,6 mm de diâmetro interno, preenchida com uma fase estacionária de metacrilato contendo grupos funcionais do tipo sulfônico e usando as seguintes condições otimizadas: fase móvel: solução de ácido nítrico 0,5 mmol L<sup>-1</sup>; vazão da fase móvel: 1,2 mL min<sup>-1</sup>; tempo de análise: 7 – 9 minutos; temperatura da coluna de 40 °C; volume de injeção: 50 µL; condições de detecção de ganho 0,1 µS cm<sup>-1</sup>; atenuação de 4 e polaridade negativa.

Para avaliação da exatidão foram usadas duas amostras de referência, a CRM 408 com concentração de íons cloreto 1,2 mg L<sup>-1</sup> e a CRM 409 (simulação de água de chuva), com valores de íons cloreto de 4,0 mg L<sup>-1</sup>, íons sódio de 1,91 mg L<sup>-1</sup> e íons

potássio de 0,167 mg L<sup>-1</sup>. Os limites de quantificação do método para Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> foram considerados os limites inferiores das curvas analíticas (0,1 mg L<sup>-1</sup>) para todos os analitos.

### **2.2.7. Análise Estatística dos Dados**

Os dados foram analisados usando o programa STATISTICA<sup>®</sup>, versão 6.0 para a análise multivariada das variáveis estudadas. A Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA), foi realizada para classificar as amostras em grupos e gerar dendrogramas. O método de ligação completa e a distância euclidiana foram utilizados. Os dados foram previamente auto-escalados, para garantir que todas as variáveis contribuam igualmente para o modelo, independente da escala que foram determinadas.

A análise multivariada visa auxiliar a visualização das semelhanças e correlações entre amostras e variáveis que seriam mais difíceis de identificar apenas pela observação dos valores das tabelas. A Análise de Componentes Principais (PCA) é uma técnica multivariada não supervisionado em que novas variáveis são calculadas como combinações lineares das antigas (concentrações dos metais, neste caso); as novas variáveis, chamadas componentes principais (PCs), têm duas características principais:

- a) elas são totalmente não correlacionadas entre si,
- b) as primeiras PCs explicam a maior parte da variância do conjunto de dados original, em ordem decrescente de importância.

Desta forma, é possível mostrar uma maior parte das informações traçando as primeiras duas ou três PCs. Embora os dados visualizados representem uma fração da variância total, combinada pela plotagem dos scores (coordenadas dos objetos nas novas variáveis) e loadings (pesos das variáveis originais nas PCs construídas a partir da combinação linear) permite que as semelhanças das amostras e as correlações existentes entre as variáveis originais e entre as amostras e variáveis sejam mostradas simultaneamente.

A Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) é um método não supervisionado em que as amostras são consideradas como objetos em um hiperespaço n- dimensional (com n = número de variáveis), descrito por n-componentes de vetores. Diferentes técnicas podem ser usadas para avaliar as semelhanças entre as amostras: neste caso, o agrupamento hierárquico aglomerativo foi o procedimento utilizado. Todo

o procedimento pode ser representado em um dendrograma, em que as correlações entre os amostras podem ser facilmente vistas (Teófilo, 2007).

### **2.3. Resultados e discussão:**

As concentrações dos elementos maiores, menores e traços nas amostras de águas dos dez lagos e treze canais de degelo da Península Fildes e Ilha Ardley amostradas estão mostrados nas Tabelas 2.4a e 2.4b. Para efeito de comparação, a Tabela 2.5 mostra a distribuição desses elementos em águas de cinco lagos e dezenove canais de degelo de diferentes regiões da Antártica obtida por outros autores.

#### **2.3.1. Condutividade, pH, Ânions e Elementos Maiores**

A condutividade nas amostras de água variou de 10,9 a 62,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , exceto para 3 amostras que apresentaram condutividade mais elevada (AM-4, AM-29, e AM-30, 121,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 110,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 123,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectivamente), refletindo maior quantidade de íons dissolvido nesses pontos. O pH em todas as amostras variou pouco ( $6,50 < \text{pH} < 7,40$ ) e ficou próximo à neutralidade, indicando que não foram observados indícios de oxidação de sulfetos com geração de águas ácidas. Dados completos para condutividade e pH estão no Apêndice 3.

Pode-se observar que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{Na}^+$  são os componentes em maior abundância nas amostras analisadas, seguidos por  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , e  $\text{K}^+$  (Tabela 2.4a).

Os teores dos elementos maiores dos lagos e canais de degelo estudados são semelhantes às concentrações relatadas para águas doces na Tabela 2.5. A amostra AM-29 (lago da Ilha Ardley) apresentou valores próximos ao limite superior das faixas de concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Sr}^{2+}$  obtidas para todas as amostras analisadas. Esse local caracteriza-se portanto como um local com elevado teor salino, assim como os lagos da Baía de Terra Nova (Abollino *et al.* 2004) e Larsemann Hills (Gasparon & Burgess, 2000; Gasparon *et al.* 2001).

Os valores das razões encontrados de  $\text{Mg}/\text{Ca}$  foram de 0,18 a 1,34 e  $\text{Na}/(\text{Na} + \text{Ca})$  de 0,49 a 0,94 (Tabela 2.4a), mostrando que a água do mar influencia a química das águas de alguns pontos investigados. A extensão dessa influência varia consideravelmente de região para região, indicando que além dessa influência marinha, que é função da distância do mar, há outros fatores também importantes, como

diferentes condições geomorfológicas, tais como a presença de águas superficiais ou subterrâneas rasas, e quantidade de fluido derretido que chega nos lagos, especialmente durante o verão.

**Tabela 2.4a:** Concentrações de elementos maiores e menores e determinados por ICP-MS e ânions e cátions determinados por HPLC em águas de lagos e canais de degelo da Península Fildes e Ardley, Antártica.

	Cl <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg	Ca	Sr	Ba	*Mg/Ca	*Na/(Na+Ca)
	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>	µg L <sup>-1</sup>		
AM -01	5,6 ± 0,09	< 0,03	3,55 ± 0,06	0,30 ± 0,01	0,56 ± 0,12	1,49 ± 0,02	9,25 ± 0,06	2,83 ± 0,03	0,63	0,81
AM -02	2,1 ± 0,06	< 0,03	1,78 ± 0,04	0,08 ± 0,01	0,57 ± 0,02	3,25 ± 0,10	10,99 ± 0,18	8,95 ± 0,39	0,29	0,49
AM -03	15,6 ± 0,69	< 0,03	15,60 ± 0,76	0,64 ± 0,03	1,11 ± 0,02	10,43 ± 0,46	37,90 ± 0,72	5,98 ± 0,08	0,18	0,72
AM -04	21,0 ± 0,40	< 0,03	17,00 ± 0,66	0,61 ± 0,03	2,33 ± 0,13	5,69 ± 0,11	31,48 ± 0,94	6,49 ± 0,18	0,68	0,84
AM -05	9,8 ± 0,28	< 0,03	7,20 ± 0,14	0,31 ± 0,01	0,67 ± 0,02	2,96 ± 0,09	13,10 ± 0,33	3,97 ± 0,06	0,38	0,81
AM -06	14,6 ± 0,07	< 0,03	13,81 ± 0,29	0,39 ± 0,01	2,19 ± 0,05	11,53 ± 0,06	36,12 ± 0,36	3,98 ± 0,06	0,32	0,68
AM -07	15,4 ± 0,29	< 0,03	13,66 ± 0,33	0,30 ± 0,01	1,03 ± 0,05	4,19 ± 0,08	14,81 ± 0,31	6,85 ± 0,14	0,41	0,85
AM -08	14,4 ± 0,09	< 0,03	10,72 ± 0,58	0,35 ± 0,02	1,09 ± 0,05	4,57 ± 0,03	17,87 ± 0,04	4,55 ± 0,10	0,40	0,80
AM -09	4,4 ± 0,15	0,031 ± 0,06	5,81 ± 0,22	0,33 ± 0,01	0,60 ± 0,02	1,08 ± 0,04	4,61 ± 0,02	4,04 ± 0,10	0,92	0,90
AM -10	15,2 ± 0,50	< 0,03	13,09 ± 0,56	0,45 ± 0,02	1,52 ± 0,04	5,61 ± 0,19	20,18 ± 0,57	5,20 ± 0,06	0,45	0,80
AM -11	8,3 ± 0,02	< 0,03	5,92 ± 0,27	0,22 ± 0,01	0,54 ± 0,02	1,46 ± 0,01	6,52 ± 0,19	3,05 ± 0,04	0,62	0,88
AM -12	8,4 ± 0,14	< 0,03	7,84 ± 0,30	0,31 ± 0,01	1,13 ± 0,04	3,96 ± 0,07	28,38 ± 0,43	4,47 ± 0,09	0,48	0,78
AM -13	4,8 ± 0,14	< 0,03	3,02 ± 0,06	0,27 ± 0,01	0,99 ± 0,03	2,08 ± 0,03	17,46 ± 0,19	4,03 ± 0,05	0,79	0,72
AM -14	1,9 ± 0,06	< 0,03	1,65 ± 0,07	0,17 ± 0,01	0,39 ± 0,01	1,50 ± 0,03	5,17 ± 0,06	2,05 ± 0,03	0,43	0,66
AM -15	14,7 ± 0,37	< 0,03	9,94 ± 0,23	0,55 ± 0,01	1,78 ± 0,04	8,29 ± 0,07	28,32 ± 0,57	5,12 ± 0,07	0,36	0,68
AM -16	11,5 ± 0,53	< 0,03	11,18 ± 0,60	0,70 ± 0,01	0,78 ± 0,04	6,24 ± 0,15	20,77 ± 0,12	2,38 ± 0,04	0,21	0,76
AM -17	6,2 ± 0,28	< 0,03	4,46 ± 0,02	0,33 ± 0,01	0,69 ± 0,03	1,67 ± 0,02	5,91 ± 0,06	7,85 ± 0,05	0,69	0,82
AM -26	26,5 ± 1,86	< 0,03	16,46 ± 0,59	0,69 ± 0,03	1,56 ± 0,11	1,93 ± 0,04	14,45 ± 0,13	5,38 ± 0,09	1,34	0,94
AM -27	14,8 ± 0,81	< 0,03	10,76 ± 0,15	0,65 ± 0,03	2,32 ± 0,13	5,67 ± 0,30	26,62 ± 0,40	2,00 ± 0,01	0,68	0,77
AM -28	22,4 ± 1,03	0,473 ± 0,1	18,47 ± 0,70	1,20 ± 0,01	6,28 ± 0,29	13,39 ± 0,31	68,03 ± 1,29	2,59 ± 0,07	0,78	0,71
AM -29	61,0 ± 0,79	20,53 ± 0,2	45,73 ± 2,29	12,3 ± 0,83	12,5 ± 0,16	19,52 ± 0,47	234,6 ± 4,46	1,46 ± 0,06	1,07	0,80
AM -30	25,3 ± 0,73	4,09 ± 0,4	16,25 ± 0,54	0,96 ± 0,02	2,36 ± 0,07	6,70 ± 0,11	50,85 ± 0,56	4,67 ± 0,03	0,59	0,81
AM -31	16,2 ± 0,32	< 0,03	10,03 ± 0,41	0,56 ± 0,02	0,94 ± 0,02	1,95 ± 0,07	11,31 ± 0,27	3,94 ± 0,03	0,80	0,90
LDI	**nd	< 0,03	Nd	nd	0,04	nd	0,03	0,008		
LDM	0,1	0,03	0,1	0,1	0,04	nd	0,08	0,014		

\* Relação molar (mol/mol) de elementos maiores

\*\* Não determinado

**Tabela 2.4b:** Concentrações de elementos menores e traços ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e seus respectivos desvios-padrão de duplicatas determinados por ICP-MS em água de lagos e canais de degelo

	Al	Ti	V	Cr	Fe	Mn	Co	Ni
AM -01	171,7 ± 0,86	7,14 ± 0,09	0,764 ± 0,029	0,067 ± 0,012	150,7 ± 2,71	8,52 ± 0,13	0,112 ± 0,000	0,250 ± 0,008
AM -02	134,3 ± 2,55	5,47 ± 0,27	0,348 ± 0,009	0,201 ± 0,030	56,32 ± 1,01	8,87 ± 0,18	0,105 ± 0,003	1,154 ± 0,017
AM -03	149,2 ± 2,54	32,69 ± 1,57	1,667 ± 0,032	0,232 ± 0,040	91,37 ± 5,03	4,85 ± 0,07	0,130 ± 0,001	1,975 ± 0,075
AM -04	2774 ± 86,0	19,73 ± 0,71	6,500 ± 0,364	0,362 ± 0,049	1612 ± 72,5	48,7 ± 0,97	1,689 ± 0,054	1,184 ± 0,088
AM -05	19,20 ± 0,48	5,07 ± 0,25	0,338 ± 0,013	0,189 ± 0,029	5,40 ± 0,49	2,33 ± 0,05	0,042 ± 0,002	1,052 ± 0,019
AM -06	138,2 ± 6,91	31,12 ± 1,81	0,862 ± 0,020	0,128 ± 0,013	106,4 ± 2,13	13,0 ± 0,26	0,144 ± 0,001	0,929 ± 0,047
AM -07	174,3 ± 1,92	12,63 ± 0,47	1,769 ± 0,002	0,206 ± 0,022	99,28 ± 1,09	4,30 ± 0,06	0,127 ± 0,002	0,472 ± 0,009
AM -08	4,54 ± 0,15	4,38 ± 0,51	1,025 ± 0,026	0,120 ± 0,032	12,49 ± 0,52	0,31 ± 0,01	0,028 ± 0,003	0,283 ± 0,004
AM -09	68,51 ± 3,01	1,98 ± 0,16	0,707 ± 0,034	0,101 ± 0,007	21,42 ± 2,59	2,00 ± 0,04	0,052 ± 0,004	0,180 ± 0,013
AM -10	55,53 ± 1,78	11,64 ± 0,38	0,725 ± 0,011	0,108 ± 0,028	1,22 ± 0,55	0,69 ± 0,02	0,037 ± 0,000	0,442 ± 0,010
AM -11	33,36 ± 0,77	2,98 ± 0,03	0,330 ± 0,013	0,140 ± 0,020	3,19 ± 0,65	1,28 ± 0,03	0,030 ± 0,003	0,240 ± 0,013
AM -12	244,9 ± 7,59	5,29 ± 0,24	1,461 ± 0,018	0,180 ± 0,013	154,7 ± 3,09	12,2 ± 0,35	0,199 ± 0,006	0,494 ± 0,031
AM -13	4,67 ± 0,07	2,38 ± 0,25	0,133 ± 0,002	0,056 ± 0,014	3,31 ± 0,88	1,75 ± 0,05	0,024 ± 0,002	0,236 ± 0,005
AM -14	80,90 ± 1,78	1,94 ± 0,19	0,245 ± 0,007	0,060 ± 0,008	41,94 ± 1,05	1,72 ± 0,03	0,036 ± 0,001	0,314 ± 0,014
AM -15	19,52 ± 0,59	16,23 ± 0,73	0,276 ± 0,004	0,102 ± 0,023	9,86 ± 0,34	1,58 ± 0,04	0,048 ± 0,003	0,982 ± 0,023
AM -16	246,1 ± 19,9	21,37 ± 0,30	1,469 ± 0,054	0,102 ± 0,023	181,0 ± 2,35	8,27 ± 0,11	0,184 ± 0,003	1,509 ± 0,062
AM -17	130,5 ± 5,22	3,04 ± 0,24	0,498 ± 0,003	0,067 ± 0,011	113,1 ± 5,09	3,42 ± 0,08	0,091 ± 0,002	0,797 ± 0,017
AM -26	54,99 ± 4,12	4,15 ± 0,08	1,108 ± 0,018	0,088 ± 0,017	19,29 ± 2,10	2,94 ± 0,05	0,068 ± 0,001	0,377 ± 0,012
AM -27	28,54 ± 1,11	12,65 ± 0,46	0,605 ± 0,027	0,182 ± 0,015	92,12 ± 3,96	4,05 ± 0,08	0,059 ± 0,002	1,691 ± 0,025
AM -28	14,64 ± 0,47	26,93 ± 0,51	0,857 ± 0,017	0,141 ± 0,019	11,79 ± 0,71	0,49 ± 0,01	0,056 ± 0,001	0,788 ± 0,027
AM -29	1544 ± 27,8	38,23 ± 0,54	3,854 ± 0,100	6,387 ± 1,316	191,5 ± 10,5	128 ± 1,28	0,520 ± 0,036	2,079 ± 0,106
AM -30	1038 ± 32,2	133,2 ± 3,20	6,757 ± 0,101	0,761 ± 0,021	1410 ± 47,9	58,6 ± 1,52	1,092 ± 0,016	1,378 ± 0,012
AM -31	60,30 ± 1,63	6,12 ± 0,67	1,400 ± 0,038	0,115 ± 0,017	84,11 ± 2,86	6,33 ± 0,14	0,088 ± 0,002	0,569 ± 0,017
LDI	0,12	Nd	0,005	0,02		0,01	0,0003	0,013
LDM	0,2	Nd	0,01	0,12	0,37	0,04	0,01	0,02
	Cu	Zn	As	Se	Rb	Mo	Cd	Pb
AM -01	1,385 ± 0,012	77,1 ± 2,1	0,104 ± 0,022	0,111 ± 0,030	0,079 ± 0,001	0,015 ± 0,002	0,017 ± 0,002	0,340 ± 0,005
AM -02	2,144 ± 0,045	46,5 ± 0,418	< LQ	< LQ	0,058 ± 0,002	0,005 ± 0,001	0,503 ± 0,005	0,101 ± 0,006
AM -03	3,834 ± 0,008	31,6 ± 0,568	0,801 ± 0,008	0,394 ± 0,023	0,239 ± 0,007	0,074 ± 0,004	0,314 ± 0,004	3,585 ± 0,054
AM -04	5,972 ± 0,215	130 ± 6,634	0,201 ± 0,034	0,433 ± 0,038	0,224 ± 0,008	0,023 ± 0,005	0,010 ± 0,002	0,113 ± 0,005
AM -05	2,376 ± 0,045	53,4 ± 0,427	0,205 ± 0,029	0,208 ± 0,040	0,150 ± 0,007	0,029 ± 0,002	0,230 ± 0,006	2,262 ± 0,020
AM -06	1,885 ± 0,013	7,71 ± 0,170	0,175 ± 0,019	0,658 ± 0,057	0,112 ± 0,007	0,036 ± 0,003	0,030 ± 0,002	0,082 ± 0,002
AM -07	2,045 ± 0,035	39,6 ± 1,546	0,254 ± 0,021	0,366 ± 0,045	0,114 ± 0,005	0,040 ± 0,002	0,012 ± 0,002	0,041 ± 0,004
AM -08	0,927 ± 0,034	7,74 ± 0,132	0,696 ± 0,018	0,314 ± 0,016	0,073 ± 0,001	0,316 ± 0,016	0,014 ± 0,002	< LQ
AM -09	1,119 ± 0,025	185 ± 0,740	0,475 ± 0,053	0,167 ± 0,037	0,137 ± 0,006	0,033 ± 0,005	0,018 ± 0,002	6,356 ± 0,121
AM -10	0,986 ± 0,022	111 ± 3,770	0,623 ± 0,011	0,484 ± 0,099	0,133 ± 0,005	0,119 ± 0,004	0,029 ± 0,002	0,274 ± 0,004
AM -11	0,898 ± 0,000	373 ± 5,588	< LQ	0,175 ± 0,015	0,106 ± 0,003	0,017 ± 0,001	0,026 ± 0,003	0,087 ± 0,002
AM -12	2,763 ± 0,041	11,1 ± 0,122	0,474 ± 0,021	0,205 ± 0,037	0,112 ± 0,003	0,007 ± 0,001	0,418 ± 0,010	0,192 ± 0,002
AM -13	0,877 ± 0,007	3,55 ± 0,145	0,165 ± 0,009	0,193 ± 0,163	0,079 ± 0,002	0,018 ± 0,001	0,017 ± 0,002	0,046 ± 0,003
AM -14	2,055 ± 0,023	78,5 ± 0,236	0,085 ± 0,012	0,138 ± 0,186	0,082 ± 0,005	< LQ	0,026 ± 0,001	0,360 ± 0,006
AM -15	2,927 ± 0,015	100 ± 1,606	0,290 ± 0,021	0,433 ± 0,007	0,370 ± 0,009	0,039 ± 0,002	0,276 ± 0,007	0,293 ± 0,003
AM -16	4,344 ± 0,052	13,7 ± 0,219	0,577 ± 0,007	0,233 ± 0,055	0,468 ± 0,006	0,049 ± 0,003	0,058 ± 0,001	0,257 ± 0,007
AM -17	3,065 ± 0,028	6,55 ± 0,137	0,083 ± 0,024	0,130 ± 0,045	0,091 ± 0,002	0,006 ± 0,002	0,040 ± 0,003	0,161 ± 0,008
AM -26	3,602 ± 0,061	26,5 ± 0,026	0,196 ± 0,010	0,396 ± 0,066	0,178 ± 0,003	0,022 ± 0,000	0,013 ± 0,001	0,038 ± 0,002
AM -27	3,855 ± 0,096	16,7 ± 0,167	0,437 ± 0,035	0,313 ± 0,022	0,419 ± 0,014	0,043 ± 0,000	0,051 ± 0,002	0,159 ± 0,003
AM -28	2,776 ± 0,011	13,6 ± 0,191	0,481 ± 0,013	0,592 ± 0,015	0,702 ± 0,016	0,206 ± 0,006	0,014 ± 0,001	0,029 ± 0,001
AM -29	30,51 ± 1,007	21,3 ± 0,915	4,542 ± 1,136	2,423 ± 0,511	1,432 ± 0,034	0,171 ± 0,011	0,104 ± 0,009	6,199 ± 0,081
AM -30	15,26 ± 0,473	43,6 ± 0,698	0,899 ± 0,041	1,029 ± 0,048	0,333 ± 0,017	0,294 ± 0,011	0,136 ± 0,005	0,155 ± 0,001
AM -31	4,093 ± 0,094	36,1 ± 0,974	0,455 ± 0,007	0,442 ± 0,053	0,174 ± 0,002	0,057 ± 0,001	0,151 ± 0,005	0,369 ± 0,005
LDI	0,006	0,34	0,01	0,03	0,0005	0,02	0,001	0,008
LDM	0,01	0,5	0,06	0,1	0,0005	0,1	0,01	0,01

O lago próximo ao Refúgio Júlio Ripamonti (AM-29), o ponto em frente à Estação de Pesquisa Chinesa – Great Wall (AM-09) e o canal de degelo (AM-26) na Ilha Ardley são caracterizados por maiores valores Mg/Ca e Na / (Na + Ca) (Tabela 2.4a); a segunda razão sendo maior do que 0,80 está muito próximo ao valor de 0,98 encontrado no Mar de Ross (Abollino *et al.* 2001) e, portanto, mostrando uma maior contribuição marinha nestes pontos. Há, no entanto, algumas diferenças facilmente observadas entre lagos situados aproximadamente à mesma distância do mar (30m - AM-09 e 20m - AM-29). Mesmo que a composição química desses dois pontos seja fortemente influenciada pelo *spray* marinho, o primeiro ponto está localizado em frente à Estação de Pesquisa Chinesa, já o segundo ponto é um pequeno lago, formado por degelo de neve à montante, que está no meio de uma colônia de pinguins. A presença das aves marinhas nesse lago com liberação de guano no mesmo é constatada pelas altas concentrações de  $\text{PO}_4^{3-}$  encontradas, até 600 vezes maior que a média dos outros valores encontrados (Tabela 4a).

Os baixos valores das razões Mg/Ca e Na/(Na + Ca) nos canais de degelo AM-03 e AM-06 são devido à uma alta concentração de Ca e não a um baixo conteúdo de Na ou Mg (Tabela 2.4a). É provável que o elevado aporte de Ca seja devido ao intemperismo das rochas presentes no ambiente. Então, parte do Ca e Mg presentes nas águas dos canais poderia derivar da lixiviação de biotita-feldspatos extensivamente presentes nesta área (Machado *et al.*, 2001). Processos de lixiviação como este também foram propostos por Claridge & Campbell (1977) em outras áreas da Antártica.

As concentrações de  $\text{PO}_4^{3-}$  encontradas nas amostras foram baixas ( $< 0,50 \text{ mg L}^{-1}$ ), exceto para as amostras AM-29 e AM-30, que apresentaram concentrações de 20,5 e 4,09  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. De maneira geral, os valores estão muito próximos ao limite inferior da faixa de concentração (0,34 a 4,59  $\text{mg L}^{-1}$ ) encontrado em águas doces de “Northern Victoria Land” (Borghini *et al.* 2008), sem influência ornitogênica. O lago de onde foi retirada a amostra AM-29 está localizado em uma área de formação de solos ornitogênicos, com elevados teores de fosfatos e matéria orgânica.

Comparando os dados obtidos neste trabalho com os de outras águas superficiais de Vales Secos de McMurdo na Antártica (Tabela 2.5), é novamente evidente que a influência de *spray* marinho é forte ao longo de toda Península Fildes e Ilha Ardley. As tendências das concentrações de Ca e Mg são muito semelhantes, sugerindo que o conteúdo de Mg nos lagos e canais de degelo não se origina apenas da entrada de água do mar, mas também da erosão das rochas. A influência do intemperismo de rochas

neste ambiente é confirmada pelas altas concentrações de Al, Fe, Ti e V (Tabela 2.4b) encontradas na maioria dos lagos e canais de degelo. Este efeito é mais evidente na amostra AM-04, que é um canal de degelo que drena uma região plana-alagadiça onde há visivelmente grande interação água-solo, com isso favorecendo a solubilização de minerais dos solos e aumentando a concentração de metais nas águas de degelo.

### 2.3.2. Componentes menores e traços

Os teores dos elementos menores e traços são mostrados nas Tabelas 2.4a e 2.4b.

Nos canais de degelo AM-04 e AM-30 foram observadas as maiores concentrações de Al, Fe, V, Ti e Co, e também concentrações elevadas de Mn, Ni, Cu e Zn. Em alguns casos, maiores concentrações desses elementos são, provavelmente, devido à presença de maior fundo geoquímico, pois são elementos em grande parte provenientes da litologia local. Isto é particularmente evidente quando são comparados as concentrações destes elementos nesses canais de degelo com as outras amostras, tanto de canais, quanto de lagos e com os valores encontrados em outros locais da Antártica (Tabela 2.5). Outro fator que contribui é o descongelamento do *permafrost* (Bargagli, 2005), fator esse mais proeminente com as mudanças climáticas devido ao aquecimento global, que estão sendo sentidas na Antártica e mais eminentes nas regiões livres de gelo, pois diminuem o albedo solar (reflexão da luz solar), que por consequência, aumenta ainda mais o descongelamento do *permafrost*, formando um efeito cíclico. Esse fator, somado à precipitação atmosférica (comum nessa área no verão), pode aumentar a disponibilidade de água líquida no solo que atua nos processos químicos de intemperismo, com isso favorecendo a solubilização de minerais nos solos e aumentando a concentração de metais nas águas de degelo.

Mais de 56 % das amostras apresentam concentração de Fe superior a  $48 \mu\text{g L}^{-1}$ , o valor máximo reportado nos estudos da Baía de Terra Nova e Lagos de Larsemann para águas doces (Tabela 2.5). A concentração de Fe é muito maior que o valor máximo encontrado em águas do oceano e do mar de Ross,  $0,42 \mu\text{g L}^{-1}$  (Abollino *et al.*, 2001; Fitzwater *et al.*, 2000), ou seja, a origem desse Fe não poderia ser água do mar, mas sim os processos de lixiviação dos elementos químicos das rochas pelas ou para as águas.

**Tabela 2.5:** Concentração de elementos maiores, menores e traços em amostras de água coletadas nas expedições italianas em 1985/86 a 1991/92 (Carezza Lake, Inexpressible Island, Edmonson Point and Tarn Flat), em McMurdo Dry Valleys lakes (Antártica), em Larsemann lakes (Antártica), em Terra Nova Bay (Antártica) e na Península Fildes e Ilha Ardley (Antártica)

		Italian expeditions 1985/86–1991/92	McMurdo Dry Valleys lakes	Larsemann lakes	Terra Nova Bay	Fildes e Ardley (este trabalho)
		Faixa	Faixa	Faixa	Faixa	Faixa
<b>Al</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	0,287 - 178,3 <sup>d</sup>	0,85 – 39,63 <sup>f</sup>	4,54 – 2774
<b>As</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	0,128 - 10,41 <sup>d</sup>	0,12 – 2,16 <sup>f</sup>	<LQ – 4,54
<b>Ba</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,500 - 4,601 <sup>a</sup>	-	0,218 - 5,614 <sup>d</sup>	0,040 - 3,200 <sup>f</sup>	1,46 – 8,95
<b>Ca</b>	$\text{mg L}^{-1}$	0,150 – 16,20 <sup>a,b</sup>	1,122 - 26,37 <sup>c</sup>	0,300 - 12,59 <sup>e</sup>	0,720 - 37,31 <sup>f</sup>	1,08 – 19,52
<b>Cd</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,020 - 0,070 <sup>a,b</sup>	0,001 - 0,126 <sup>c</sup>	0,002 - 1,820 <sup>d</sup>	0,001 – 0,061 <sup>f</sup>	0,010 – 0,503
<b>Co</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,003 - 0,128 <sup>a,b</sup>	0,020 - 0,092 <sup>c</sup>	0,012 - 0,220 <sup>d</sup>	0,010 – 0,340 <sup>f</sup>	0,024 – 1,689
<b>Cr</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,033 - 0,400 <sup>a</sup>	-	0,330 - 0,916 <sup>d</sup>	0,047 – 0,530 <sup>f</sup>	0,056 – 6,39
<b>Cu</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,020 - 1,330 <sup>a</sup>	0,048 - 7,690 <sup>c</sup>	0,277 - 1,979 <sup>d</sup>	0,010 – 1,810 <sup>f</sup>	0,877 – 30,51
<b>Fe</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,130 - 48,81 <sup>a</sup>	0,100 - 960,1 <sup>c</sup>	-	0,140 – 48,20 <sup>f</sup>	1,22 – 1612
<b>K</b>	$\text{mg L}^{-1}$	0,200 - 215,0 <sup>a,b</sup>	0,078 - 312,8 <sup>c</sup>	0,130 - 7,585 <sup>e</sup>	0,370 - 57,09 <sup>f</sup>	0,079 – 12,33
<b>Mg</b>	$\text{mg L}^{-1}$	0,400 - 461,9 <sup>a,b</sup>	0,049 - 313,4 <sup>c</sup>	0,440 - 36,40 <sup>e</sup>	0,560 - 70,59 <sup>f</sup>	0,56 – 12,5
<b>Mn</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,988 - 95,98 <sup>a,b</sup>	0,700 - 3785 <sup>c</sup>	-	0,430 – 15,71 <sup>f</sup>	0,31 – 58,6
<b>Mo</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,140 - 9,000 <sup>a</sup>	-	0,023 - 0,406 <sup>d</sup>	0,430 – 14,87 <sup>f</sup>	<LQ – 0,294
<b>Na</b>	$\text{mg L}^{-1}$	4,138 - 2299 <sup>a,b</sup>	1,908 - 2965 <sup>c</sup>	4,506 - 247,0 <sup>e</sup>	6,276 - 606,0 <sup>f</sup>	1,65 – 45,73
<b>Ni</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,018 - 1,464 <sup>a,b</sup>	0,020 - 5,869 <sup>c</sup>	0,189 - 1,042 <sup>d</sup>	0,020 – 42,80 <sup>f</sup>	0,180 – 2,079
<b>Pb</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,010 - 1,281 <sup>a,b</sup>	-	0,002 - 0,249 <sup>d</sup>	0,008 – 0,361 <sup>f</sup>	<LQ – 6,356
<b>Rb</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	-	-	0,057 - 2,329 <sup>d</sup>	0,290 – 10,34 <sup>f</sup>	0,058 – 1,432
<b>Sr</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	3,300 - 148,0 <sup>a</sup>	-	1,550 - 165,9 <sup>d</sup>	0,202 - 273,4 <sup>f</sup>	4,61 – 234,6
<b>V</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,010 - 2,400 <sup>b</sup>	-	0,333 - 10,85 <sup>d</sup>	1,260 – 4,880 <sup>f</sup>	0,13 – 6,76
<b>Zn</b>	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,160 - 4,301 <sup>a,b</sup>	-	0,900 - 795,3 <sup>d</sup>	0,200 – 7,784 <sup>f</sup>	3,55 – 37,3

a Faixa de concentração (Aceto *et al.* 1994, Abollino *et al.* 1996, Mentasti *et al.* 1998)

b Faixa de concentração (Cremisini *et al.* 1991a, 1991b, Gragnani & Torcini, 1992, Caprioli *et al.* 1994)

c Faixa de concentração (De Carlo & Green 2002, Green *et al.* 1988, 1989)

d Faixa de concentração (Gasparon & Burgess 2000)

e Faixa de concentração (Gasparon *et al.* 2001)

f Faixa de concentração (Abollino *et al.* 2004)

Todas as amostras apresentaram concentrações de Cr variando de 0,060-0,761  $\mu\text{g L}^{-1}$ , exceto AM-29 com teor de 6,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Estes valores estão em boa concordância com os relatados para concentrações em águas doces na Antártica (Tabela 2.5), exceto no caso da amostra AM-29.

Com relação ao conteúdo de Mn, mais de 60% das amostras apresentaram valores na faixa de 0,31 a 4,85  $\mu\text{g L}^{-1}$ , portanto, inferior ao valor médio em água doce de 5,00  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Berner & Berner 1987). A maior concentração de Mn (58,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), assim como para Cr, foi encontrada no Lago próximo ao Refúgio Júlio Ripamonti (AM-29). Este Lago possui grande quantidade de matéria orgânica devido à presença de

pinguins, fato que torna o meio com baixo potencial redox. A grande variabilidade no teor de Fe e Mn provavelmente deve-se ao fato de que a sua mobilidade geoquímica é fortemente influenciada pelas condições de pH-Eh das águas, e sua disponibilidade no sistema água-solo é fortemente regulada pela oferta de elétrons e íons  $H^+$ , que reduzem os estados de oxidação (sais menos solúveis) a formas mais lábeis divalentes (Fe (II) e Mn (II)) (Smith 1990, Aldrich *et al.* 2001), sendo assim justificável os valores altos de Fe e Mn nessa amostra. Já o alto teor de Cr pode ser devido à maior entrada de metal proveniente de processos de intemperismo das rochas e remobilização em sedimentos.

A maior concentração de Mo foi  $0,32 \mu\text{g L}^{-1}$  (AM-08), e observou-se grande variação entre as amostras, no entanto todos os valores foram inferiores ao valor médio em água doce de  $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$  (Förstner & Wittmann 1983), e muito abaixo do valor reportado para água do mar de  $10,50 \mu\text{g L}^{-1}$  (Libes, 1992). Os teores de molibdênio foram muito variáveis, isto é possivelmente explicado devido ao Mo ser um dos elementos-traço com a maior mobilidade geoquímica. A distância do mar também é um fator que influencia muito a distribuição desse metal nestes lagos e canais de degelo, principalmente devido aos diferentes alcances de *spray* marinho. Os baixos teores de Mo em todas amostras podem ser explicados devido ao fato de os íons  $\text{Mo}^{4+}$  poderem substituir  $\text{Al}^{3+}$  e outros elementos em micas e feldspatos, sendo muitas vezes associados à fluorita (Jones *et al.* 1990). É possível que na região onde as amostras foram coletadas as interações entre os sedimentos e a água sejam particularmente fortes, retirando Mo do meio.

As amostras apresentam concentrações de Zn variando de  $3,5-373,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Estes valores estão em boa concordância com os relatados para concentrações em águas doces na Antártica (Tabela 2.5). Isso indica que não há evidências de processos de contaminação em curso.

Concentrações de Cd variaram de  $0,01-0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo que em cerca de 65% das amostras apresentam teores inferiores a  $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ , portanto, menores do que o conteúdo de Cd em água doce,  $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$  (Förstner & Wittmann 1983), e mar de Ross,  $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$  (Libes, 1992). O valor máximo está na faixa encontrada por Gasparon & Burgess (2000) estudando os lagos de Larsemann Hills.

Cerca de 100 % das amostras têm concentrações de Ni inferiores a  $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Estes dados estão bem abaixo do valor máximo reportado para as amostras de água doce da Baía de Terra Nova ( $42,80 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (Abollino *et al.* 2004). Os teores encontrados para

Cd, Ni e Zn, comparados com os reportados pela literatura, também estão indicando novamente a ausência de contaminação antropogênica devido a esses metais.

As concentrações de Cu variaram de 0,88-30,51  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo que em apenas 22 % das amostras foram inferiores a 1,78  $\mu\text{g L}^{-1}$ , o valor médio de Cu em água doce (Förstner & Wittmann 1983). Observou-se duas amostras (AM-29 e AM-30) com valores acima do maior valor encontrado na revisão apresentada na Tabela 2.5. Para AM-30, assim como foi discutido para Al, Co, Fe, Ti e V anteriormente, a concentração mais elevada do Cu provavelmente se deve à presença de maior fundo geoquímico (*geochemical background*), pois esse também é um elemento em grande parte proveniente da litologia local. A concentração média de Cu na água do mar é 0,38  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Libes, 1992), sendo então o aporte de *spray* marinho improvável. Outra suposição seria a contaminação antrópica, no entanto esses pontos de coleta estão localizados na Ilha Ardley, distantes de estações de pesquisa e com baixo fluxo de pessoas. Já a amostra AM-29 foi coletada em um lago com grande influência ornitogênica, onde a elevada concentração de fosfato encontrado na mesma provém do guano de pinguins. Outros metais também são enriquecidos com o aporte do guano, tais como, As, Se, Cu e Pb (Headley, 1996; Liu *et al.*, 2006, 2008; Oliveira *et al.*, 2009), demonstrando a importância do papel que as aves marinhas tiveram na transferência de metais para os ecossistemas da Ilha Ardley. Esses resultados fornecem, portanto, sustentação mais segura à hipótese de que o Cu, e também os outros elementos, não provêm somente das rochas (fundo geoquímico), mas também do guano.

Embora tenham sido observados teores de Cu relativamente altos nessa coleta para todo o conjunto de amostras, estudos indicam que eles podem diminuir nos lagos antárticos. Abollino *et al.* 2004, investigando águas dos lagos antárticos em uma série temporal, observaram que os teores de Cu e Fe diminuíram de um ano para o outro em todos os lagos investigados.

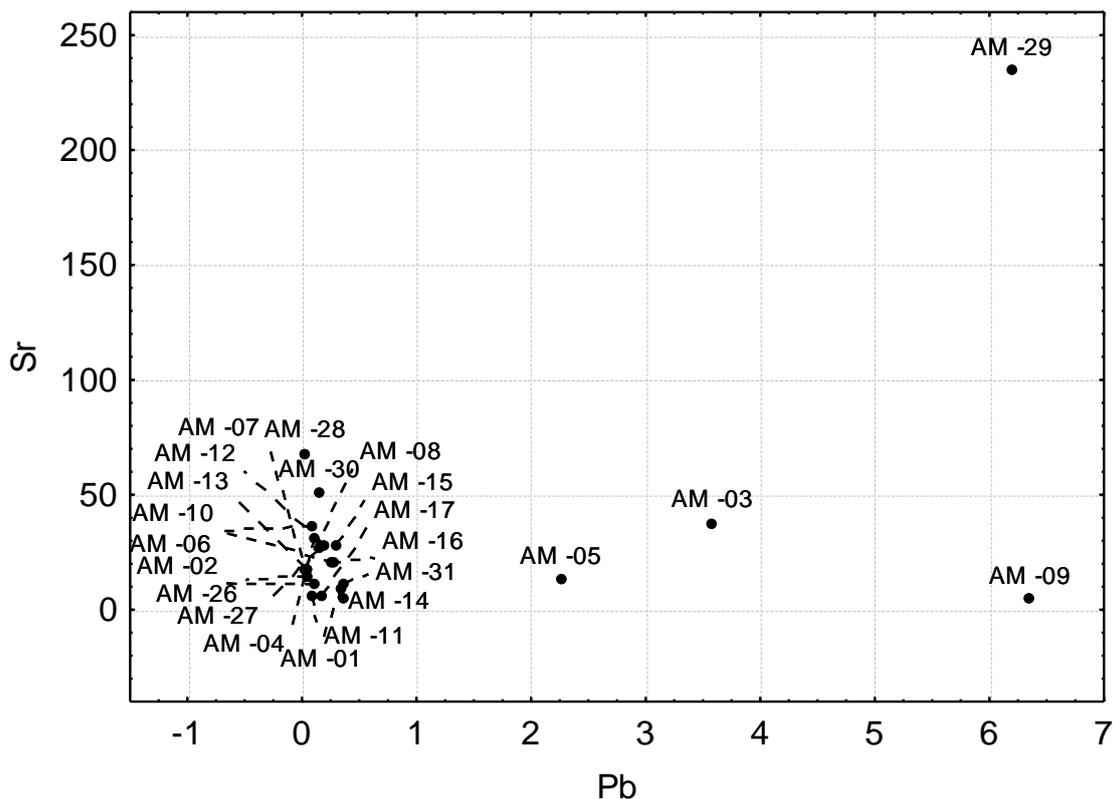
As maiores concentrações de As (4,54  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Se (2,42  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Rb (1,43  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) foram observadas na AM-29, lago a 20 m do mar, com grande influência ornitogênica, que justifica o enriquecimento do As e Se, como já foi discutido anteriormente. Já o alto teor de Rb na amostra AM-29 é justificado pelo elevado aporte de *spray* marinho nesse local. As faixas de concentração de As, Se e Rb nas outras amostras são, 0,08-0,90  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; 0,10-1,03  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; 0,06-0,70  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. As faixas encontradas para As e Rb estão concordantes com os valores reportados na literatura (Tabela 2.5). A origem do Rb é devida à entrada de *spray* marinho, e ainda, há

probabilidade de presença de rochas e sedimentos mais facilmente desgastados, que contenham maior proporção de minerais ricos em Rb, como muscovita, biotita e fluorita, já relatados por Machado *et al.* 2001.

Para o Pb, cerca de 82 % das amostras apresentam concentrações inferiores a  $0,37 \mu\text{g L}^{-1}$  (Tabela 2.4b), valores concordantes com as águas doce investigadas e expostas na Tabela 2.5. Dois canais de degelo (AM-03 e AM-05) e um lago (AM-09) da Península Fildes e um lago (AM-29) da Ilha Ardley são caracterizados por apresentarem maior concentração de Pb do que os valores médios para água doce,  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (Förstner & Wittmann, 1983).

A figura 2.2 mostra a concentração de Pb em função da concentração de Sr. O chumbo pode ser considerado um indicador de contaminação antrópica, porque a sua concentração na água do mar é baixa e é um poluente onipresente. Além disso, o chumbo é relativamente abundante em combustíveis utilizados por todas as estações de pesquisa. Ao contrário do Pb, o Sr não é geralmente introduzido no ambiente como resultado de atividades humanas e, portanto, as fontes mais prováveis deste elemento em águas lacustres são o *spray* marinho e/ou o intemperismo das rochas de silicato de cálcio ou a dissolução de carbonato, isto é, apenas processos naturais. Como consequência, valores da razão Pb / Sr elevados e discrepantes em um grupo de amostras de uma mesma região indicam contaminação antrópica (Abollino *et al.* 2004). Os valores da razão Pb / Sr obtidos para todas as amostras ficaram entre os valores de 0,004 e 0,094, exceto para AM-05 (0,173) e AM-09 (1,380) (Figura 2.2).

O lago AM-29 da Ilha Ardley mostra concentração relativamente elevada de Pb, no entanto alto teor de Sr também, que tem como fonte o *spray* marinho. Além disso, nesse lago a contribuição ornitogênica para o enriquecimento do Pb também é relevante, haja visto que o guano das aves é rico em Pb (Oliveira *et al.*, 2009), não caracterizando assim fonte antrópica do metal.



**Figura 2.2:** Concentração de Pb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em função da concentração de Sr ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

AM-03 é um canal de degelo que está localizado na estrada que liga a Estação Chinesa às Estações Chilena e Russa, AM-05 está no canal de degelo que corta a “*Vila de Las Estrelas*” e AM-09 é um pequeno lago formado em frente à Estação Chinesa, que na época da coleta das amostras estava em obras com grandes movimentações de máquinas e operários. Todas essas amostras foram coletadas na costa leste da Península Fildes, região onde há a maior movimentação humana da área.

Nessas três amostras há uma relação Pb/Sr mais alta do que no grupo das outras amostras. O baixo teor de Sr demonstra que os níveis de *spray* marinho não são a principal fonte de entrada de metal.

A amostra AM-09 é caracterizada por ter a mais alta relação Pb/Sr, visivelmente discrepante das demais. Essa amostra foi a coletada mais próxima de uma estação de pesquisa de grande movimentação humana o que indica um aporte de Pb pelas atividades antrópicas locais.

### 2.3.3. Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA)

O estudo quimiométrico sobre os dados analíticos foi realizado para se interpretar melhor a distribuição dos metais nas águas coletadas, visando descobrir semelhanças e correlações entre variáveis que seria mais difícil identificar apenas pela observação das tabelas.

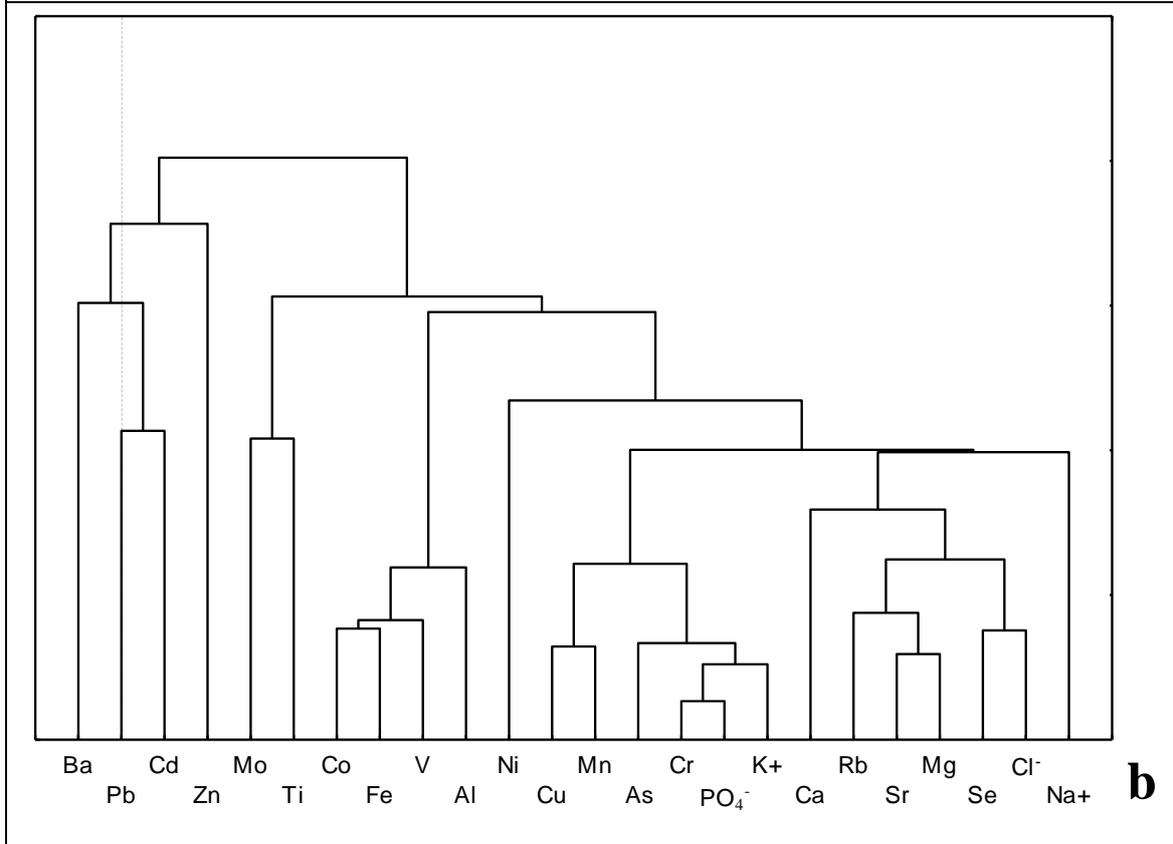
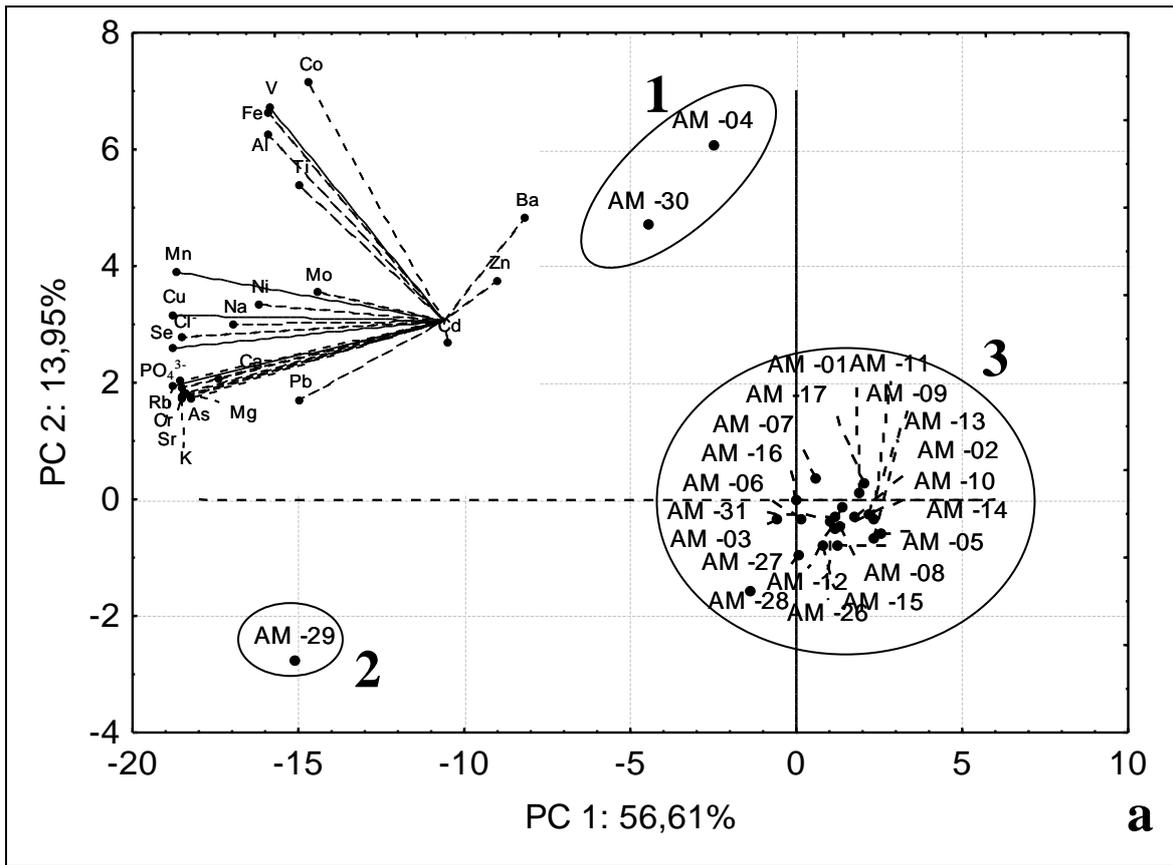
A Figura 2.3a mostra o gráfico bivariado (biplot) obtido por PCA (PC1 x PC2) para as concentrações dos seguintes elementos e ânions: Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ti, V, Zn,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , que têm grande importância ambiental e foram determinados em todas amostras de água coletadas. Observou-se três agrupamentos: um primeiro contendo apenas as amostras AM-4 e AM-30. Observa-se pelo gráfico das variáveis (Figura 2.3a) que esse agrupamento se deve às maiores concentrações de, Al, Co, Fe, Ti e V nestas amostras; um segundo contendo apenas a amostra AM-29; que é um lago com grande influência ornitogênica e marinha, sendo separada no grupo 1 por ser enriquecida nos elementos As, Se, Pb, Cr, Cu e  $\text{PO}_4^{3-}$ , que provém do guano, e em  $\text{Cl}^-$ , Ca, Mg, K, Rb e Sr, que têm uma contribuição do *spray* marinho; e um terceiro com o restante das amostras estudadas. Essas amostras estão agrupadas devido às mais baixas concentrações das mesmas em relação às dos grupos 1 e 2 e algumas delas por apresentarem concentrações de Ba e Zn mais altas. Tentou-se retirar as amostras dos grupos 1 e 2 e repetir os cálculos de PCA e HCA, no entanto não foi encontrado nenhum agrupamento com esse procedimento, mostrando que essas amostras são realmente semelhantes entre si.

Em relação ao gráfico de PC1 em função de PC2 (Figura 2.3a) e ao gráfico de HCA (Figura 3b), uma clara correlação entre os metais alcalinos e alcalino-terrosos é evidente, sugerindo uma origem comum, devido à entrada de sais do mar. Isto é confirmado pela presença de uma correlação semelhante encontrada nas águas do Mar de Ross (Abollino *et al.*, 2001) e em uma correlação em um conjunto de amostras de água doce da Baía de Terra Nova com influência de *spray* marinho (Abollino *et al.*, 2004).

A correlação entre a maioria dos metais e, mais exatamente, entre Al, Co, Fe, Mo, Ti e V é o resultado da combinação de efeitos relacionados tanto à sua origem (principalmente lixiviação de rochas e sedimentos), quanto às suas propriedades químicas. Pode-se sugerir ainda que, esses elementos derivam também da entrada de

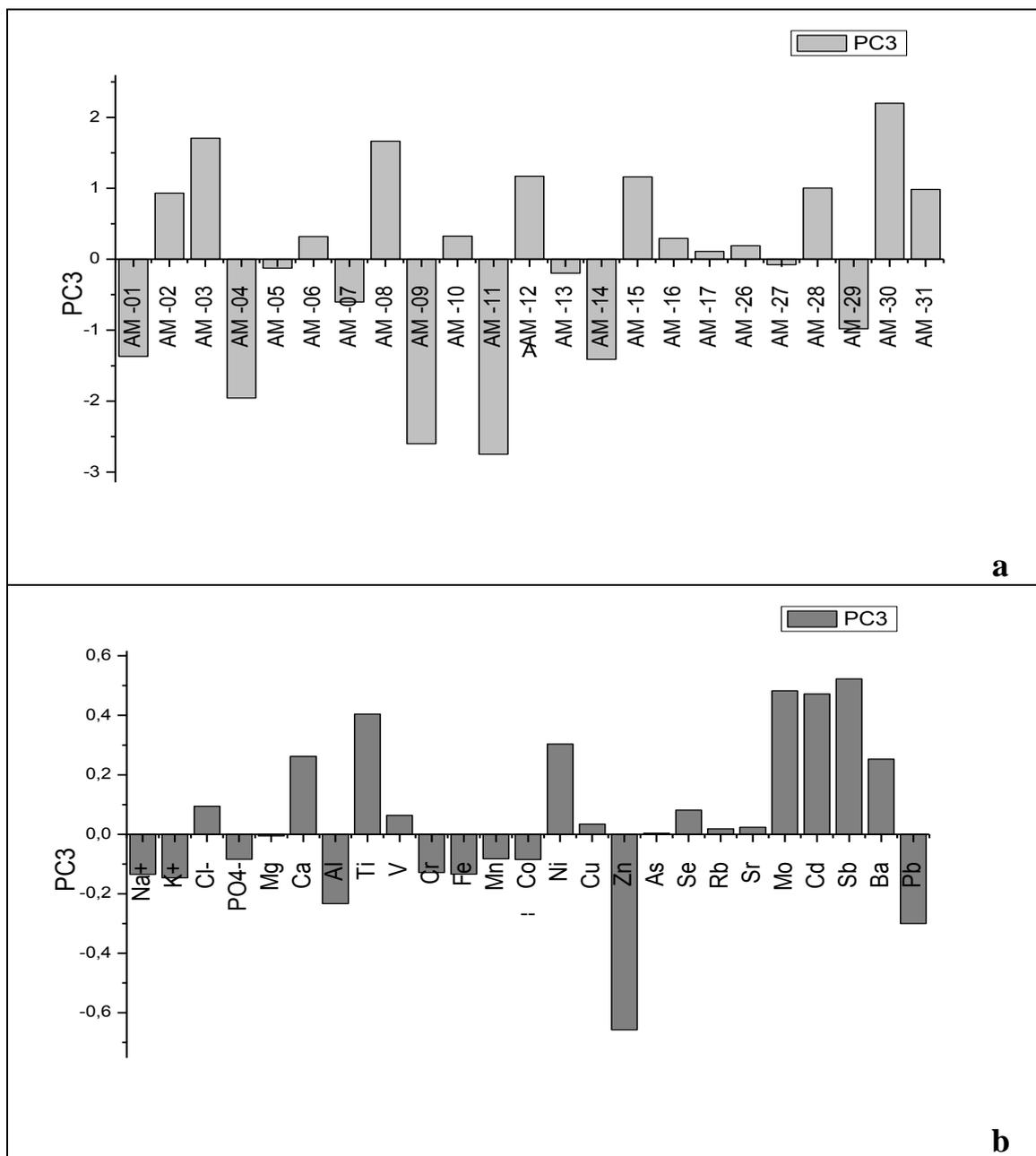
água subterrânea, e permanecem em solução porque os sedimentos dos lagos e canais de degelo são relativamente de granulometria grossa e, portanto, com pouca capacidade de retenção desses metais.

A formação do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ , As, Cr e K é devido às elevadas concentrações encontradas na amostra AM-29 explicados pela influência ornitogênica. Cobre e Mn são correlacionados com  $\text{PO}_4^{3-}$ , As, Cr e K por razões diferentes. A concentração do Mn é determinada pela sua mobilidade geoquímica, e é fortemente influenciada pelas condições de pH-Eh das águas, enquanto a posição do Cu é devido à sua alta concentração na amostra AM-29 provavelmente devido à afinidade já bem conhecida do Cu por matéria orgânica.



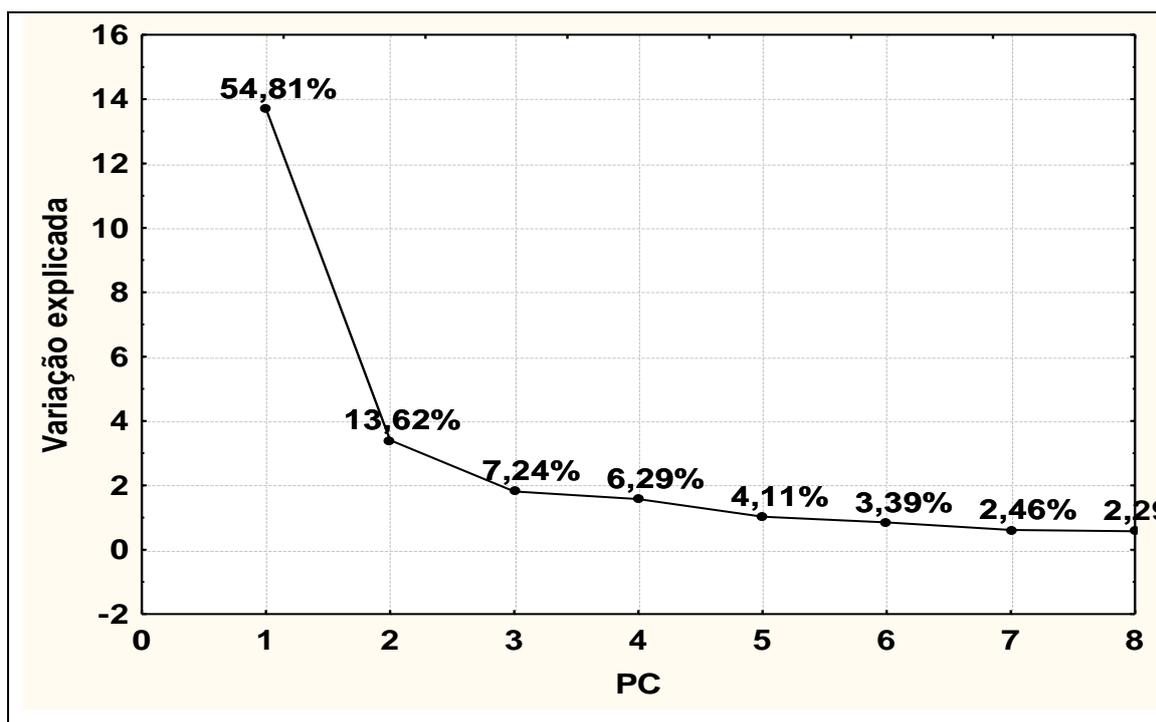
**Figura 2.3:** Concentração de elementos maiores, menores e traços: **a.** combinados e plotados entre scores e loadings de PC1–PC2; **b.** dendrograma obtidos por HCA.

Na figura 2.4a plotou-se os autovalores da PC3 em função das amostras e identificou-se uma separação das amostras AM-9 e AM-11, e em menor grau outras amostras (AM-01, AM-4, AM-14 e AM-29). Já na figura 2.4b plotou-se autovalores da PC3 em função das variáveis, identificando que Zn e Pb são as variáveis que mais contribuem para separação de AM-9 e AM-11. Essas duas amostras foram coletadas exatamente junto à estação de pesquisa chinesa. No caso da amostra AM-9, que foi caracterizada por ter altos teores de Pb (tabela 2.4b) e a mais alta relação Pb/Sr (figura 2.2), os dados da PC3 corroboram com o indicativo que essa área próxima à estação de pesquisa chinesa está tendo um aporte de Pb pelas atividades antrópicas locais. Já para amostra AM-11, o que levou a separação foram os mais altos teores de Zn encontrados nas águas da região (tabela 2.4b). Como nas amostras AM-11 e AM-9 foram observados os mais altos teores de Zn,  $373 \pm 5,6 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $185 \pm 0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, e as mesmas foram coletas em frente a estação de pesquisa chinesa, esses fatores levam a sugerir que, assim como o Pb, o Zn também está tendo um aporte antrópico nessa região.



**Figura 2.4:** Concentração de elementos maiores, menores e traços: **a.** plotou-se os autovalores da PC3 em função das amostras (escores); **b.** plotou-se autovalores da PC3 em função das variáveis (pesos).

A soma da variação explicada de PC1, PC2 e PC3 apresenta valor superior a 75 % (figura 2.5). Foram checados os dados referentes a PC4, PC5 e PC6 e não se encontrou nenhuma explicação científica para tais PCs. Diante disso os dados referêntes as mesmas não foram discutidos.



**Figura 2.5:** Porcetagem explicada em cada PC gerada a partir dos dados das tabelas 2.4a e 2.4b

#### 2.4. Conclusões:

A composição elementar das águas dos lagos e canais de degelo, na Península Fildes e Ilha Ardley são influenciadas principalmente pela entrada de *spray* marinho e para algumas partes da região, pelo nível raso das águas subterrâneas e entrada das águas superficiais e, portanto, pelos processos de interação água-sedimento e água-rocha. Evidências para as contaminações pontuais de Pb foram encontradas, possivelmente devido à queima de combustíveis fósseis nas Estações de Pesquisa. A extensão do influxo de *spray* marinho é essencialmente função de fatores geográficos, como distância da costa e exposição aos ventos carregando sais marinhos e aumentando as concentrações de metais alcalinos, alcalinos-terrosos e cloreto. Outro fator muito importante a ser considerado nessa região é a influência ornitogênica evidenciada pelos altos teores de fosfato nas águas doces próximas à costa, principalmente na Ilha Ardley, pois essa é uma área de colônias de pinguins.

As concentrações de elementos metálicos potencialmente tóxicos (Al, Co, Fe, V e Ti) parecem ser mais condicionadas pelo intemperismo das rochas e sedimentos (entrada de águas subterrâneas e águas superficiais). A quantificação dos efeitos do

intemperismo das rochas e sedimentos são difíceis de avaliar, porque a composição dos sedimentos não é conhecida, a quantidade de entrada de águas subterrâneas e de fluxo de escoamento de água de derretimento de neve varia de lago para lago, canal para canal, e ainda com a época do ano.

Pelo estudo quimiométrico observou-se as semelhanças e as diferenças entre as águas dos lagos examinados da Península Fildes e Ilha Ardley. Correlações e não-correlações entre variáveis que não foram claramente visíveis a partir de um exame analítico do dados nas tabelas. Por exemplo, as amostras dos lagos AM-04 e AM-30 demonstram uma composição química semelhante, Al, Co, Fe, Ti e V foram encontrados em teores mais elevados e correlacionam-se entre si, sugerindo uma origem comum, principalmente devido ao intemperismo das rochas e sedimentos.

## **2.5. Referências Bibliográficas:**

- Abollino, O., Aceto, M., Buoso, S., Gasparon, M., Green, W. J., MERY Malandrino, M. and Mentasti, E. Distribution of major, minor and trace elements in lake environments of Antarctica. *Antarctic Science*, 16, 277–291, 2004.
- Abollino, O., Aceto, M., La Gioia, C., Sarzanini, C. & Mentasti, E. Spatial and seasonal variations of major, minor and trace elements in Antarctic seawater. Chemometric investigation of variable and site correlations. *Advances in Environment Research*, 6, 29–43, 2001.
- Abollino, O., Aceto, M., Sacchero, G., Sarzanini, C. & Mentasti, E. Distribution of minor and trace metals in lake and sea environments (Antartica). *Annali di Chimica*, 86, 229–243, 1996.
- Aceto, M., Sarzanini, C., Abollino, O., Sacchero, G. & Mentasti, E. Distribution of minor and trace metals in Carezza Lake (Antarctica) ecosystem. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 55, 165–177. 1994.
- Aldrich, A. P., Van Den Berg, C. M. G., Thies, H. & Nickus, U. The redox speciation of iron in two lakes. *Marine and Freshwater Research*, 52, 885–890, 2001.
- Andrade, R. P., Michel, R. F. M., Palmieri, H. L., Calixto, R., Mello, J. W. V., Schaefer, C. E. R. G., Windmüller, C. C. Geoquímica de metais em águas de regiões periglaciais: Península Fildes, Ilha Rei George no Arquipélago das Shetlands do Sul – Antártica Marítima. CD de Resumos, VIII International Symposium of Environmental Geochemistry, Ouro Preto – MG, 2009.

- Bargagli, R., Antarctic Ecosystems. Environmental Contamination, Climate Change, and Human Impact. Springer-Verlag, Berlin, 395p. 2005.
- Barker P. P. & Griffiths D. H. The evolution of the Scotia Ridge and Scotia Sea. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 271 (Series A): 151 -183, 1972.
- Barker, P. P., Magnetic lineations in the Scotia Sea. In R.J. Adie (ed.) Antarctic Geologic and Geophysics. Oslo, Universitetsforlaget, 17-26, 1970.
- Berner, E. K. & Berner R. A. Global water cycle: geochemistry and environment. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 397 pp. 1987.
- Borghini, F., Colacevich, A., Caruso, T. & Bargagli, R. Temporal variation in the water chemistry of northern Victoria Land lakes (Antarctica) Aquatic Science. 70, 134 – 141, 2008.
- Caprioli, R., Falchi, G., Gragnani, R. & Torcini, S. Variations of major and trace elements in some of the lakes at Terra Nova Bay (Antarctica), December 1990–February 1991. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 55, 179–195, 1994.
- Claridge, G. G. C. & Campbell, I. B. The salts in Antarctic soils, their distribution and relationship to soil processes. Soil Science, 123, 377–384. 1977.
- Cremisini, C., Gianelli, G., Mussi, M. & Torcini, S. Geochemistry and isotope chemistry of surface waters and geothermal manifestations at Terra Nova Bay (Victoria Land, Antarctica). Memorie della Società Geologica Italiana, 46, 463–475, 1991a.
- Cremisini, C., Orlandi, C. & Torcini, S. Major, minor and trace elements in the surface waters at Terra Nova Bay (Antarctica). Data collected during the II, III and IV Italian expeditions (1986–1989). Annali di Chimica, 81, 563–577, 1991b.
- De Carlo, E. H. & Green, W. J. Rare earth elements in the water column of Lake Vanda, McMurdo Dry Valleys, Antarctica. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 1323–1333, 2002.
- Fitzwater, S. E., Johnson, K. S., Gordon, R. M., Coale, K. H. & Smith Jr, W. O. Trace metal concentrations in the Ross Sea and their relationship with nutrients and phytoplankton growth. Deep-Sea Research II, 47, 3159–3179, 2000.
- Förstner, U. & Wittmann, G. T. W. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin: Springer, 86–87, 1983.

- Fortner, S. K., Tranter, M., Fountain, A. G., Lyons, B., Welch, K. A. The geochemistry of supraglacial streams of Canada Glacier, Taylor Valley (Antarctica), and their evolution into proglacial waters. *Aquatic Geochemistry*, 11, 391–412, 2005.
- Gasparon, M. & Burgess, J.S. Human impacts in Antarctica: traceelement geochemistry of freshwater lakes in the Larsemann Hills, East Antarctica. *Environmental Geology*, 39, 963–976, 2000.
- Gasparon, M., Lanyon, R., Burgess, J.S. & Sigurdsson, I.A. The freshwater lakes of the Larsemann Hills, East Antarctica: chemical characteristics of the water column. ANARE Research Report, 147, 28p. 2001.
- Glacier, Taylor Valley (Antarctica), and their evolution into proglacial waters. *Aquatic Geochemistry*, 11:391–412
- Gooseff, M. N., McKnight, D. M., Lyons, W. B., Blum, A. E. Weathering reactions and hyporheic exchange controls on stream water chemistry in a glacial meltwater stream in the McMurdo Dry Valleys. *Water Resources Res.* 38:1279. doi:10.1029/2001WR000834, 2002.
- Gragani, R. & Torcini, S. Major, minor and trace element distributions in surface water in Terra Nova Bay, Antarctica. *The Science of the Total Environment*, 125, 289–303, 1992.
- Green, W. J., Angle, M. P. & Chave, K. E. The geochemistry of Antarctic streams and their role in the evolution of four lakes of the McMurdo Dry Valleys. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1265–1274, 1988.
- Green, W. J., Ferdelman, T. G. & Canfield, D. E. Metal dynamics in Lake Vanda (Wright Valley, Antarctica). *Chemical Geology*, 76, 85–94, 1989.
- Headley, A. D. Heavy metal concentrations in peat profiles from the high Arctic. *Science of the Total Environment*, 177, 105-111, 1996.
- Hodson, A. Biogeochemistry of snowmelt in an Antarctic glacial ecosystem. *Water Resources Res.* 42:W11406. doi: 10.1029/2005WR004311, 2006.
- Hodson, A., Heaton, T., Langford, H., Newsham, K. Chemical weathering and solute export by meltwater in a maritime Antarctic glacier basin. *Biogeochemistry*, 98, 9–27, 2010.
- Jones, K. C., Lepp, N. W. & Obbard, J. P. Other metals and metalloids. In Alloway, B. J., ed. *Heavy metals in soils*. Glasgow: Blackie & Son Ltd, 291–298, 1990.
- Libes, S. M. *An introduction to marine biogeochemistry*. New York: John Wiley & Sons Inc, 36, 68–73, 683, 1992.

- Liu, X. D., Sun, L. G., Cheng, Z. Q., Zhao, S. P., Liu, K. X., Wu, X. H., Xie, Z. Q., Yin, X. B., Luo, H. H., Ding, X. F., Fu, D. B., Wang, Y. H. Paleoenvironmental implications of the guano phosphatic cementation on Dongdao Island in the South China Sea. *Marine Geology*, 247, 1-16, 2008.
- Liu, X. D., Zhao, S. P., Sun, L. G., Luo, H. H., Yin, X. B., Xie, Z. Q., Wang, Y. H., Liu, K. X., Wu, X. H., Ding, X. F., Fu, D. B. Geochemical evidence for the variation of historical seabird population on Dongdao Island of South China Sea. *Journal of Paleolimnology*, 36, 259-279, 2006.
- Lyons, W. B. A., Welch K., Fountain, A. G. Dana, G. Vaughn, B. H. and Mcknight, D. M. Surface glaciochemistry of Taylor Valley, Southern Victoria Land, Antarctica, and its relationship to stream chemistry. *Hydrological Process*, 17, 115 – 130, 2003.
- Lyons, W. B., K. A. Welch, K. Neumann, J. K. Toxey, R. McArthur, C. Williams, D. M. Mcknight and D. Moorhead, Geochemical linkages among glaciers, streams and lakes within the Taylor Valley, Antarctica. In: J. C. Prisco (ed), *Ecosystem Dynamics in a Polar Desert. The McMurdo Dry Valleys, Antarctica*, American Geophysical Union, Washington D.C., 77 – 92, 1998.
- Machado, A., Lima, E. F., Chemale Júnior, F., Liz, J. D., Ávila, J. N. Química Mineral das Rochas Vulcânicas da Península Fildes, Ilha Rei George, Antártica. *Revista Brasileira de Geociências*, 31, 299-306, 2001.
- Mentasti, E., Abollino, O., Aceto, M. & Sarzanini, C. Distribution and statistical correlations of major, minor and trace metals in lake environments of Antarctica. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 71, 245–255, 1998.
- Nezat, C. A., Lyons, W. B., Welch, K. A. Chemical weathering in Taylor Valley streams, Antarctica. *Geological Society of America Bulletin*, 113, 1401–1408, 2001.
- Oliveira, S. M. B., Pessenda, L. C. R., Gouveia, S. E. M., Fávaro, D. I. T., Babinski, M. Geochemical Evidence for the Formation of Soils by Interaction Between Guano and Volcanic Rocks, Rata Island, Fernando de Noronha (Pernambuco). *Geologia USP*, 9, 3-12, 2009.
- Quayle, W. C., Peck, L. S., Peat, H., Ellis-Evans, J. C., Harrigan, P. R. Extreme responses to climate change in Antarctic lakes. *Science*, 295, 645, 2002.
- Schaefer, C. E. G. R., Albuquerque Filho, M. R., Simas, F. N. B., Costa, L. M., Pereira, V. V., Guerra, M. B. B., Gomes, M. R. M., Indicadores biogeoquímicos de metais pesados e elementos maiores em solos e coberturas vegetais na península Keller, Antártica. In: Schaefer, C. E. G. R., Francelino, M. R., Simas, F. N. B.,

- Albuquerque Filho, M. R. *Ecosistemas Terrestres e Solos da Antártica Marítima*, 59-64. 192p, 2004.
- Simas, F. N. B., Schaefer, C. E. G. R., Melo, V. F., Albuquerque-Filho, M. R., Michel, R. F. M., Pereira, V. V., Gomes, M. R. M., Costa, L. M. Ornithogenic cryosols from Maritime Antarctica: Phosphatization as a soil forming process. *Geoderma*, 138, 191–203, 2007.
- Simas, F. N. B., Schaefer, C. E. G. R., Melo, V. F., Guerra, M. B. B., Saunders, M., Gilkes, R. J. Clay-sized minerals in permafrost-affected soils (Cryosols) from King George Island, Antarctica. *Clays Clay Minerals*, 54, 721–736, 2006.
- Smith, K. A. Manganese and cobalt. In Alloway, B. J., ed. *Heavy metals in soils*. Glasgow: Blackie & Son Ltd, 197–221, 1990.
- Teófilo, R. F. *Métodos Quimiométricos em Estudos Eletroquímicos de Fenóis sobre Filmes de Diamante Dopado com Boro*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2007.
- Tyrrel G. W. Report on rocks from West Antarctica and the Scotia Arc. *Discovery Reports*, 23, 37-102, 1945.
- Zhu, R., Liu, Y., Ma, E., Sun, J., Xu, H., Sun, L. Greenhouse gas emissions from penguin guanos and ornithogenic soils in coastal Antarctica: Effects of freezing–thawing cycles. *Atmospheric Environment*. 43, 2336–2347, 2009.

**CAPÍTULO 3: Distribuição e especiação do mercúrio em solos  
ornitogênicos e minerais de ambientes periglaciais na Península Fildes  
(Ilha Rei George) e Ilha Ardley – Antártica Marítima**

# **Distribuição e especiação do mercúrio em solos ornitogênicos e minerais de ambientes periglaciais na Península Fildes, Ilha Rei George – Antártica Marítima**

## **Resumo:**

Estudos de quantificação de Mercúrio em solos da Antártica são ainda incipientes, sendo encontrados na literatura apenas dados de quantificação total em áreas específicas. Dentro desse contexto e dada a bem conhecida toxicidade do metal, compreender a biogeoquímica e biodisponibilidade do Hg em ecossistemas Antárticos, assim como informações sobre especiação de mercúrio em material dessa área, se mostram de extrema importância. Este trabalho objetiva contribuir para preencher a falta de informações sobre a presença de Hg em solos naturais derivados de rochas locais e solos com alta influência ornitogênica, da região Oeste da Antártica. Isso foi feito pela determinação de mercúrio total em diferentes tipos de solo da península Fildes (Ilha Rei George), caracterização física e química desses solos e especiação do metal utilizando termodessorção acoplada à absorção atômica (TDAAS) e fracionamento químico. Foram coletadas 94 amostras de solos, em 31 perfis. Foram feitas determinações de  $Hg_{total}$ ,  $P_{disponivel}$ ,  $P_{total}$ , C, H e N. A especiação do Hg foi feita por TDAAS e o fracionamento químico do Hg em 5 etapas, de acordo com Bloom, 2003. Os teores de C variaram de 0,11 a 23,29 % (m/m), sendo os maiores valores sempre encontrados para os solos ornitogênicos. Os resultados de  $P_{disponivel}$  variaram de 0,2 a 3180 mg kg<sup>-1</sup>. Os valores de  $P_{disponivel}$  elevados indicaram solos sob pinguineiras atuais ou recentes, não tendo havido tempo para intemperismo da rocha local e formação de fosfatos de ferro insolúveis. O teor de Hg presente no solo variou de 4 a 256 ng.g<sup>-1</sup>, sendo os valores encontrados para os solos ornitogênicos os maiores já encontrados em solos da Antártica. A alta correlação de Hg com C indica que importantes fontes são o guano e/ou a morte/putrefação das aves, que são as principais fontes de matéria orgânica (MO) do local. A possibilidade de pelo menos parte deste Hg ser proveniente da deposição atmosférica seguido de um efeito de complexação pela MO não pode ser descartada. Os termogramas demonstram que todo metal está na forma de Hg<sup>2+</sup>, sendo encontrados dois tipos de ligações com a MO, uma mais fraca, que é possivelmente uma retenção física, e outra mais forte, que é possivelmente uma complexação com matéria orgânica. Os resultados de fracionamento químico indicaram que a maioria do Hg está retido na MO, podendo concluir que os solos ornitogênicos desempenham um papel muito importante na biogeoquímica de Hg na região da Antártica.

### 3.1. Introdução:

Sabe-se que o mercúrio não apresenta qualquer função essencial ao organismo humano e sua toxicidade, biodisponibilidade e a mobilidade no meio ambiente são altamente dependentes do seu estado de oxidação e de suas diferentes formas químicas. Esse elemento pode ocorrer em três estados de oxidação: mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ), o íon mercurioso ( $\text{Hg}^+$  ou  $\text{Hg}_2^{2+}$ ), forma pouco estável em sistemas naturais, e o íon mercúrico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) (Azevedo, 2003). O mercúrio elementar tem que ser oxidado à forma iônica para apresentar efeitos tóxicos e os compostos organomercuriais ligados a radicais alquilas de cadeia curta são os mais tóxicos aos seres humanos. (WHO, 1989; Nascimento & Chasin, 2001).

As fontes de Hg no ambiente são naturais e/ou antrópicas. A sua média de concentração em rochas, sedimentos e solos varia entre 0,08 a 0,4 mg kg<sup>-1</sup> (Gu, *et al.*, 1998). O  $\text{Hg}^0$  é raro na natureza, o metal é geralmente encontrado como sulfetos complexos de Zn, Fe e outros metais na crosta terrestre (Bowen, 1979). O principal mineral que contém mercúrio, a partir do qual é produzido  $\text{Hg}^0$  comercialmente, é o sulfeto de mercúrio (HgS). As emissões globais totais de Hg foram reduzidas de aproximadamente 850 ton ano<sup>-1</sup> em 1980 para 200 ton ano<sup>-1</sup> em 2005 (Pacyna *et al.*, 2009), essa redução se deu principalmente por menor contribuição antrópica. No mesmo estudo Pacyna *et al.* 2005 também projetaram redução de 50 % nas emissões de Hg para 2010. Atualmente, a queima de combustíveis fósseis é a principal fonte antrópica de Hg para a atmosfera em nível global (USEPA, 1995; Lacerda, 1997; EEA, 2002).

A Antártica, apesar de ser o continente mais isolado, não é isenta de contaminação humana. O aporte antrópico de Hg na Antártica pode ter origem de fontes distantes, de latitudes mais baixas do globo terrestre, pois o metal pode ser transportado via atmosfera a longas distâncias, ou via correntes marítimas. Algumas fontes locais também podem ocorrer, as quais incluem incineração de lixo das estações científicas, tintas, combustível e esgoto (Santos *et al.*, 2005).

No entanto, estudos referentes à presença de mercúrio na Antártica ainda são poucos, a maioria relacionada ao transporte atmosférico e destino do metal (Sheppard *et al.*, 1991; Vandal *et al.*, 1993; Bargagli *et al.*, 2007). Eventos de diminuição de Hg na primavera polar, primeiramente observados no Ártico, foram também comprovados na Antártica. Nesses eventos, o Hg elementar, principal espécie presente e transportada via atmosfera, é fotoquimicamente oxidado por halogênios reativos nas regiões polares, e

em seguida, a sua deposição é forçada como Hg iônico (Ebinghaus *et al.*, 2002; Barkay e Polain, 2007; Witherow e Lyons, 2008 e Nguyen *et al.*, 2009).

O mercúrio e outros elementos potencialmente tóxicos têm sido extensivamente estudados em matrizes biológicas de organismos marinhos, mas poucos dados da Antártica têm sido relatados. Em matrizes provenientes da Ilha Rei George há poucos trabalhos, dentre eles, Santos *et al.*, (2006) que quantificaram o mercúrio total (HgT) em solos e sedimentos, tendo sido encontrados valores bem baixos, na faixa de 15 a 30  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , e Sun *et al.*, (2006) que quantificaram o HgT em pêlos de animais marinhos e sugeriu que a bioacumulação do Hg nesse material está relacionada aos cinco grandes períodos de exploração de ouro nos últimos dois mil anos.

O Hg ocorre no ambiente em várias formas químicas que dependem de inúmeros fatores, tais como características físico-químicas e componentes de cada meio (Mclean & Bledsoe, 1992; Gabriel & Willianson, 2004). As principais formas do Hg no ciclo geoquímico são: voláteis ( $\text{Hg}^0$ , metilmercúrio e dimetilmercúrio), reativas ou disponíveis para o meio ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ , e outras formas organomercuriais) e não reativas ou indisponíveis para o meio ( $\text{HgS}$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , outras formas ligadas a enxofre e complexadas com substâncias húmicas) (Lindqvist *et al.*, 1984). Espécies reativas correspondem ao Hg biodisponível e formas químicas tóxicas. Atualmente, é bem conhecido que a determinação de HgT é insuficiente para compreensão do seu ciclo biogeoquímico e risco de danos. Isto é devido à falta de informações relativas à sua reatividade (transformação/conversão), biodisponibilidade e toxicidade, sendo assim muito importante o a especiação do metal, o que permite a previsão e explicação do seu comportamento (mobilidade, biodisponibilidade, e toxicidade).

Dentro desse contexto, compreender a biogeoquímica e biodisponibilidade do Hg em ecossistemas Antárticos, assim como obter informações sobre especiação de mercúrio em material dessa área se mostram de extrema importância, pois não há dado algum sobre isso nessa região.

Atualmente a literatura é extensa em trabalhos de pesquisa sobre especiação de mercúrio em diversas matrizes. Extrações químicas sequenciais, análise por absorção de raios-X (Sladek *et al.*, 2002; Sladek and Gustin, 2003 ; Kim *et al.*, 2003), cromatografia líquida ou gasosa acoplada a várias formas de detecção, como por exemplo a espectrometria de massas e termodesorção acoplada a absorção atômica (TDAAS) são exemplos das técnicas atualmente usadas para especiação de mercúrio. A extração química sequencial baseia-se na solubilização de espécies de mercúrio em diferentes

soluções. Ela diferencia portanto operacionalmente os compostos de Hg segundo suas propriedades, como solubilidade em água ou soluções ácidas ou alcalinas. A análise espectroscópica por absorção de raios-X é um método que usa uma fonte síncrotron de alta energia de raios-X para identificar as espécies baseando-se em padrões de espalhamento. Porém, a identificação de Hg<sup>0</sup> com essa técnica é considerada difícil (Sladek *et al.*, 2002) e esses métodos têm um limite de detecção muito alto o que torna a sua aplicação restrita (Kim *et al.*, 2003). As técnicas de determinação específica dos organomercuriais de cadeia curta normalmente envolvem muitas etapas e equipamentos sofisticados. Houserová *et al.* (2007), por exemplo, utilizaram a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas para especiação de metilmercúrio e mercúrio inorgânico. Segundo Sladek *et al.* (2002), a TDAAS é uma das técnicas mais apropriadas para a identificação de Hg<sup>0</sup>, assim como para diferenciar Hg<sup>0</sup> de ligações de Hg<sup>2+</sup> com matrizes sólidas. A termodesorção acoplada ao espectrômetro de absorção atômica identifica espécies de Hg pelo aquecimento controlado e comparação com padrões de termodesorção de substâncias conhecidas. Essa técnica já foi algumas vezes utilizada para investigar compostos de Hg em solos e sedimentos contaminados (Windmüller *et al.*, 1996, Biester and Zimmer, 1998, Biester *et al.*, 2000, Biester *et al.*, 2002, Higuera *et al.*, 2003).

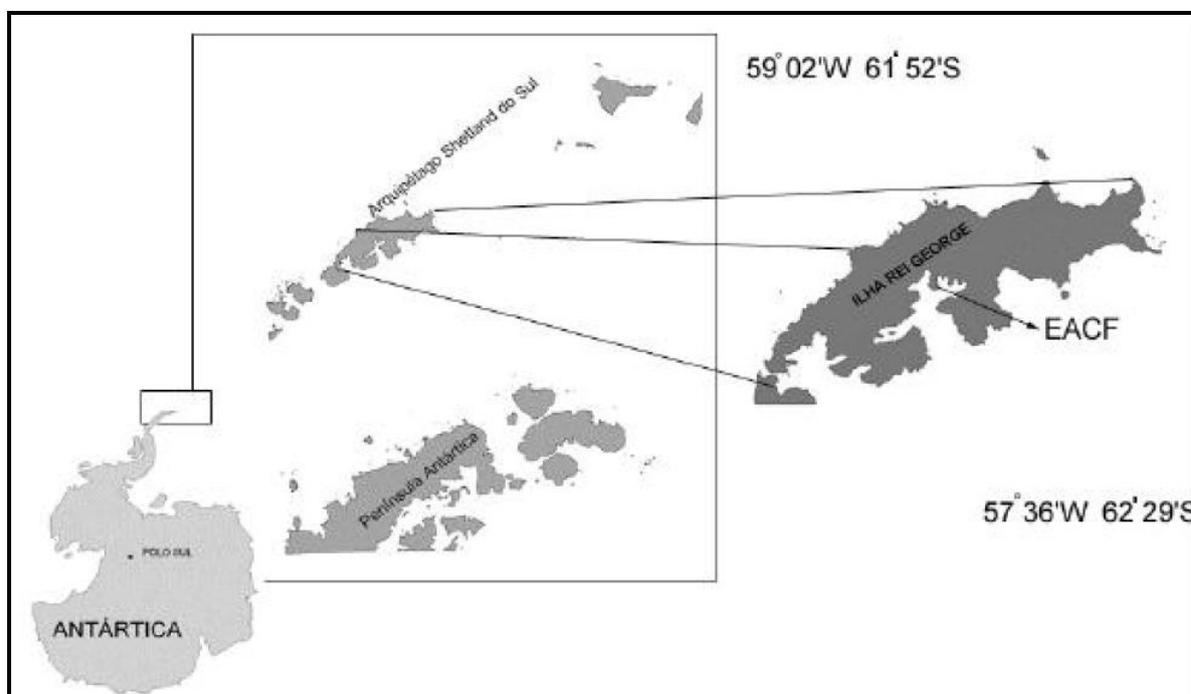
Para determinação de mercúrio total têm sido utilizadas tradicionalmente as técnicas de geração de vapor frio e detecção por Espectrometria de Fluorescência Atômica (CV-AFS) ou Espectrometria de Absorção Atômica (CV-AAS). Esses métodos exigem a digestão da amostra em meio ácido ou alcalino e a redução do mercúrio para poder ser detectado. Recentemente, o uso do analisador direto de mercúrio (DMA) também tem sido utilizado, o qual não requer o pré-tratamento da amostra (Ipolyi *et al.*, 2003) e foi considerado o único método que garante a determinação total do elemento, o que nem sempre se consegue com os métodos que envolvem digestão devido à dificuldade de solubilização de alguns minerais sulfetados contendo mercúrio (Issaro *et al.*, 2009).

Este trabalho objetiva contribuir para preencher a falta de informações sobre a presença de Hg em matrizes ambientais do Oeste da Antártica. Isso foi feito pela determinação de mercúrio total em diferentes tipos de solo da península Fildes (Ilha Rei George), correlacionando os resultados com as características físicas e químicas desses solos e estudos de especiação do metal, utilizando termodesorção acoplada à absorção atômica e fracionamento químico via extração sequencial.

## 3.2. Materiais e Métodos:

### 3.2.1. Coleta e preparo de amostras

Foram realizadas coletas de 31 perfis, extratificados em horizontes, variando de 0 a 80 cm, totalizando 94 amostras de solo. A maioria dos perfis foram coletados apenas até 50 cm devido à baixa profundidade do permafrost, na Península Fildes, na Ilha Rei George, que pertence ao arquipélago das Shetlands do Sul na Antártica Marítima (Figura 3.1). O solo foi coletado e armazenado em sacos plásticos. Durante o transporte do Continente Antártico até o Brasil as amostras foram acondicionadas em câmaras frigoríficas à temperatura  $< -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.1:** Mapa do Continente Antártico, destacando a Ilha Rei George e a península Fildes, no Arquipélago das Ilhas Shetlands do Sul (Fonte: Francelino, 2004)

Nesta localidade observaram-se grandes áreas de ecossistemas ornitogênicos da ilha, tendo como base de comparação a Península Keller, onde se têm ecossistemas bastante rudimentares. Solos ornitogênicos são formados por influência de acúmulos de excretas de aves e pinguins, também chamadas de guano. Nesses locais também ocorre com frequência a morte e decomposição desses animais. Portanto, nesse tipo de solo há grande quantidade de matéria orgânica (MO) e fosfatos, sendo assim um tipo diferenciado e com características específicas, tais como: alta capacidade de

adsorção/complexação de metais pela MO; formação de fosfatos insolúveis com metais provenientes do intemperismo da rocha matriz. As coordenadas geográficas dos perfis de solos amostrados estão apresentadas na Tabela 3.1 e plotadas no mapa da figura 3.2.

As etapas de preparo das amostras de solo foram secagem ao ar, destorroamento e peneiramento em malha de 2 mm, visando obterem-se amostras na forma de terra fina seca ao ar (TFSA). Posteriormente, foi feita a moagem em moinho de aros de tungstênio de uma alíquota de cada amostra de solo visando diminuir a granulometria para fração < 200 mesh. Essa fração foi utilizada para todas as análises de Hg.

**Tabela 3.1:** Coordenadas geográficas dos pontos amostrais de cada perfil de solo amostrado

Perfil	Latitude (UTM)	Longitude (UTM)	Origem
F1	396.900.671	3.099.979.071	Não-ornitogênico
F2	397.972.644	3.101.573.474	Ornitogênico
F3	398.311.966	3.099.343.223	Não-ornitogênico
F4	397.682.551	3.099.753.826	Não-ornitogênico
F5	397.531.930	3.100.544.839	Não-ornitogênico
F6	397.901.036	3.100.774.069	Ornitogênico
F7	397.772.411	3.101.124.119	Ornitogênico
F8	398.019.298	3.101.592.639	Não-ornitogênico
F9	396.596.943	3.102.149.643	Ornitogênico
F10	396.585.267	3.102.038.658	Não-ornitogênico
F11	396.214.221	3.102.042.795	Biogênico
F12	395.956.840	3.101.920.640	Ornitogênico
F14	399.707.675	3.100.523.968	Ornitogênico
F15	399.670.205	3.100.507.296	Ornitogênico
F16	400.035.848	3.100.509.203	Ornitogênico
F17	400.085.867	3.100.498.131	Ornitogênico
F18	399.511.932	3.100.881.084	Ornitogênico
F19	399.543.513	3.100.870.665	Ornitogênico
F20	399.493.117	3.100.912.812	Ornitogênico
F21	398.723.086	3.100.684.946	Ornitogênico
F22	398.758.804	3.100.693.925	Ornitogênico
F23	398.779.075	3.100.764.150	Ornitogênico
F25	398.787.926	3.100.738.311	Ornitogênico
F26	399.256.900	3.100.480.528	Ornitogênico
F27	399.297.536	3.100.361.955	Ornitogênico
F28	400.219.479	3.100.714.507	Ornitogênico
F29	399.693.397	3.100.927.978	Ornitogênico
F30	399.200.273	3.100.687.288	Ornitogênico
F31	399.378.477	3.100.605.223	Não-ornitogênico

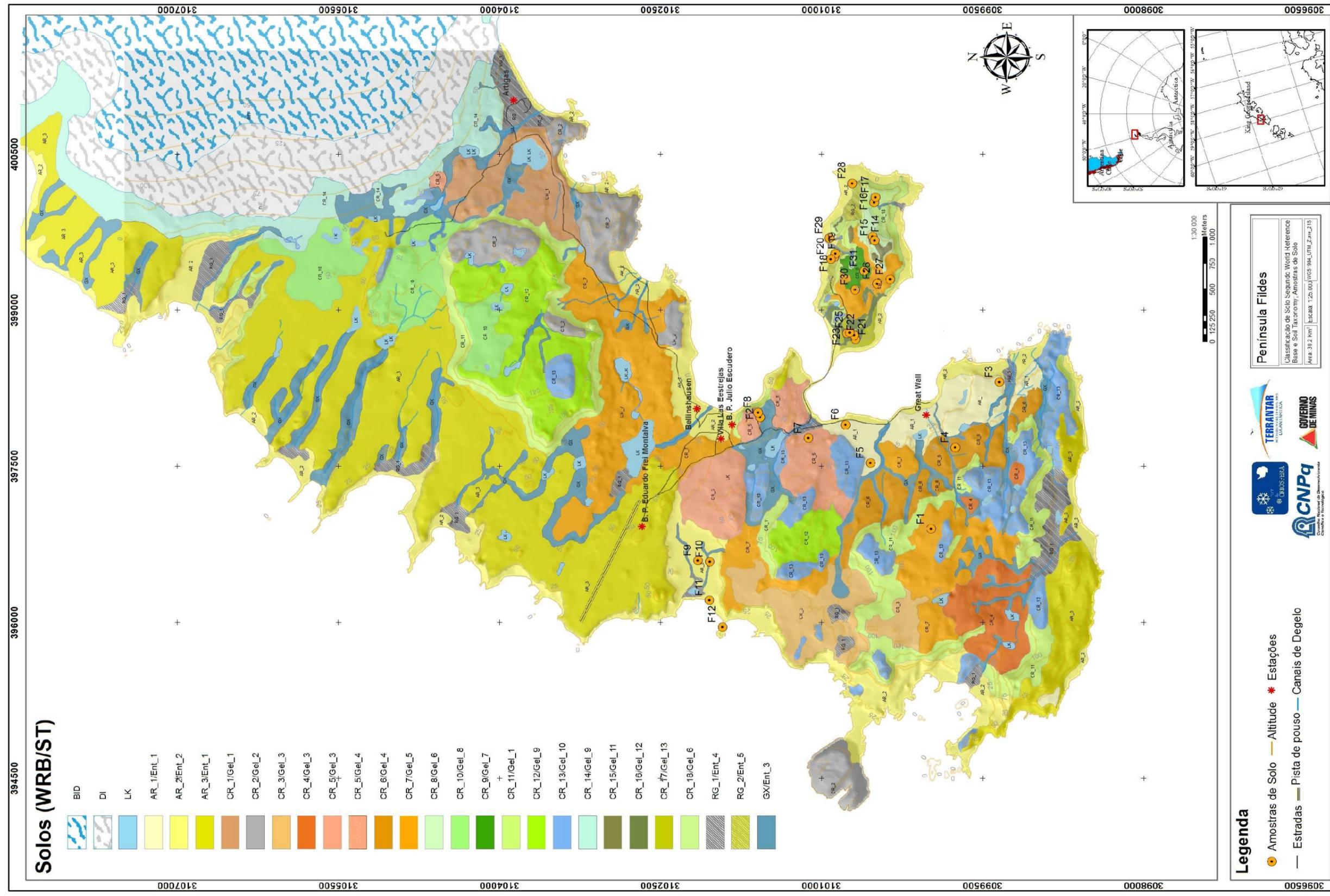


Figura 3.2: Localização dos pontos de coleta dos perfis de solos da Península Fildes e Ilha Ardley a partir do mapa de solos da região

### **3.2.2. Determinações de fósforo total ( $P_{total}$ ), fosfato disponível ( $P_{disponível}$ ) e carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)**

O  $P_{disponível}$  foi extraído por solução Mehlich-1, ( $H_2SO_4$  0.05 M + HCl 0,05 M na proporção de 10 g de solo para 100 ml da solução extratora) e quantificado pelo método do ácido ascórbico, conforme Kuo (1996). Para algumas amostras não se conseguiu quantidades suficientes para realização deste teste.

O  $P_{total}$  foi determinado por Fluorescência de Raios-X. Para controle de qualidade dos dados gerados foram analisados juntamente com as amostras materiais de referências certificados.

Os elementos CHN foram determinados num equipamento Perkin-Elmer CHNS/O, modelo 2400, no modo de operação CHN. Para avaliar a exatidão foi utilizado um padrão de cistina, obtendo-se taxas de recuperações entre 98,9 a 106,73 % (N=3), o que demonstrou uma boa exatidão do método.

### **3.2.3. Determinação de Hg total**

A determinação de mercúrio total foi feita por análise direta da fração < 200 mesh das amostras de solo. As massas das amostras variaram entre 100 e 300 mg. O equipamento utilizado foi o Direct Mercury Analyser Milestone (DMA-80).

Nesse equipamento a amostra é submetida a um programa de aquecimento com as seguintes etapas: uma secagem a 200 °C, uma pirólise a 650 °C, na qual a matriz da amostra é queimada e o Hg liberado é arrastado por uma corrente de  $O_2$  e é retido em um “trap” (sistema amalgamador) de ouro, e por fim o “trap” de ouro é aquecido e o Hg liberado passa por uma cela de absorção atômica. A grande vantagem do uso desse equipamento é a não necessidade de abertura de amostra, o que implica numa economia de reagentes e tempo de análise, além de ser o único método que não traz questionamentos quanto à quantificação total do metal presente, o que acontece com todos os métodos que envolvem decomposição química da amostra (Issaro *et al.*, 2009).

Para avaliação da exatidão do método foi utilizado o material de referência GBW 07404 (solo) com a concentração de Hg de  $(590 \pm 34)$  ng g<sup>-1</sup>. O Limite de detecção (LD) para determinação de mercúrio foi calculado através do método baseado no desvio padrão de brancos e inclinação da curva analítica. O LD e o LQ já estão descritos no capítulo 2, na página 15.

### **3.2.4. Determinação de espécies de Hg por termodesorção/Absorção Atômica (TDAAS)**

Para determinação das espécies de Hg por TDAAS foram selecionadas duas amostras com teores de Hg mais altos, acima de  $200 \text{ ng g}^{-1}$ . A amostra F9a é um topo de perfil (0 a 3 cm) com influência ornitogênica. Amostra F11b é um horizonte A de um perfil coletado na beira da praia com bastante pêlo (visível) na sua constituição. Esta amostra foi analisada de 3 maneiras: (i) “in natura”; (ii) isenta de pêlos; (iii) somente os pêlos de focas. A separação dos pêlos de focas foi feita manualmente com pinça.

Foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica CG analytica (modelo GBC 380), acoplado a um forno de termodesorção para avaliar espécies de mercúrio presentes na matriz. A técnica TDAAS (Windmüller et al, 1996, Valle et al., 2005) consiste no aquecimento da amostra em um forno, da temperatura ambiente até aproximadamente  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , a uma razão de aquecimento constante ( $33 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Os vapores que saem da amostras são carregados por uma corrente de nitrogênio para uma cela de um detector por Absorção Atômica. Os registros obtidos, de unidades de absorvância em função de temperatura, são chamados termogramas. Foram utilizadas massas de até 3 g de amostra e as análises foram feitas pelo menos em duplicata.

A diferenciação entre  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}^{2+}$  eventualmente presentes nas amostras foi feita por comparação dos perfis de termodesorção destas com perfis de padrões de mercúrio, mostrados em trabalhos anteriores em que foi usado o mesmo equipamento com as mesmas condições de análise (Valle *et al.*, 2006).

### **3.2.4. Fracionamento Químico via extração sequencial do Hg no solo**

Para o fracionamento químico de Hg foram utilizadas, além das duas amostras que foram analisadas por TDAAS (amostras F9a e F11b), mais duas: as amostras F28a e F28d, que são o topo e o pé de do perfil F28, que é constituído basicamente de guano de pinguins. A amostra F11b foi analisada de duas maneiras: (i) in natura; (ii) somente pêlos, retirados manualmente, com o auxílio de uma pinça.

O critério de seleção das amostras foram os mais altos teores de Hg e a quantidade disponível no laboratório para análise. O método utilizado foi o proposto por Bloom *et al.* (2003), e foi desenvolvido especificamente para analisar a mobilidade do Hg em matrizes de solos e sedimentos. As etapas estão descritas nos próximos itens.

Uma solução 0.2 M de BrCl (preparada pela mistura de quantidades iguais de uma solução de KBrO<sub>3</sub> 1% (m/v) e KBr 1% (m/v) e outra de solução de HCl 20% (v/v)) foi utilizada como um oxidante dos extratos, antes da determinação do Hg total. Todas as soluções foram preparadas a partir reagentes químicos de grau analítico.

#### **3.2.4.1. Fração 1 (F1), água desionizada**

A uma massa de amostra de 3 g adicionou-se 30 mL de água deionizada (condutividade < 18 mA) em um frasco de 50 mL. O conjunto foi agitado por 18 ± 4 horas em uma mesa agitadora com velocidade de 30 rpm. Após a agitação as amostras foram centrifugadas por 20 minutos a 3000 rpm e a fase líquida foi separada da sólida. Em seguida, ao sobrenadante adicionou-se 1,25 mL de agente oxidante BrCl. Após uma breve agitação foi determinado Hg por DMA.

#### **3.2.4.2 Fração 2 (F2), pH 2, 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH + HCl 0,01 M**

Ao resíduo sólido remanescente da etapa anterior (F1) adicionou-se 6 mL de solução de CH<sub>3</sub>COOH 17,5 M e 0,8 mL de HCl 12 M, sendo completado o volume para 40 mL em um frasco de 50 mL. A amostra foi agitada por 18 ± 4 horas em uma mesa agitadora com velocidade de 30 rpm e centrifugada por 20 minutos a 3000 rpm e a fase líquida foi separada da sólida. Em seguida, ao sobrenadante adicionou-se 1,25 mL de agente oxidante BrCl. Após uma breve agitação foi determinado Hg por DMA.

#### **3.2.4.3 Fração 3 (F3), 1M KOH**

O resíduo sólido remanescente da etapa anterior (F2) foi lavado com água desionizada por duas vezes e logo após adicionou-se 40 mL uma solução de KOH 1,0 M, em um frasco de 50 mL. A amostra foi agitada por 18 ± 4 horas em uma mesa agitadora com velocidade de 30 rpm e centrifugada por 20 minutos a 3000 rpm e a fase líquida foi separada da sólida. Em seguida, ao sobrenadante adicionou-se 10 mL de agente oxidante BrCl. Após uma breve agitação foi determinado Hg por DMA.

#### **3.2.4.4 Fração 4 (F4), 12 M HNO<sub>3</sub>**

O resíduo sólido remanescente da etapa anterior (F3) foi lavado com água desionizada por duas vezes e logo após adicionou-se 40 mL uma solução de HNO<sub>3</sub> 12 M, em um frasco de 50 mL. A amostra foi agitada por  $18 \pm 4$  horas em uma mesa agitadora com velocidade de 30 rpm e centrifugada por 20 minutos a 3000 rpm e a fase líquida foi separada da sólida. Em seguida, ao sobrenadante adicionou-se 1,25 mL de agente oxidante BrCl. Após uma breve agitação foi determinado Hg por DMA.

#### **3.2.4.5 Fração 5 (F5), água-régia (1 HNO<sub>3</sub> : 3 HCl)**

A água-régia deve ser produzida no local no momento de se iniciar a extração dessa etapa e todo o procedimento deve ser feito em uma capela. O resíduo sólido remanescente da etapa anterior (F4) foi lavado com água desionizada por duas vezes e logo após adicionou-se 10 mL do reagente produzido, em um frasco de 50 mL. A amostra foi agitada por  $18 \pm 4$  horas em uma mesa agitadora com velocidade de 30 rpm, logo após foi completado o volume com água desionizada para 40 mL e centrifugada por 20 minutos a 3000 rpm e a fase líquida foi separada da sólida. Após uma breve agitação foi determinado Hg por DMA.

### **3.3. Resultados e discussão:**

#### **3.3.1. Teores de C, H, N, HgT, P<sub>disponível</sub> e P<sub>total</sub>**

As amostras de solos apresentaram teores de C, H, N variando, respectivamente, de 0,09 a 23,23 %, de 0,23 a 6,15 % e de 0,05 a 9,12 %, sendo os perfis de solos ornitogênicos (tabela 3.2) com os valores mais elevados, como já era esperado, pois a cada ano a intensa utilização do ambiente terrestre pela avifauna, em especial por pinguins, resulta no elevado aporte de material orgânico e nutrientes, especialmente C, P e N. Os teores de P<sub>total</sub>, que dão uma idéia do quanto é o grau de influência ornitogênica na formação do solo local, variaram de 249 a 44819 mg kg<sup>-1</sup>, sendo que quanto maior o teor de P<sub>total</sub>, mais evoluído é o perfil devido ao aporte de MO pela avifauna local.

Os perfis não ornitogênicos (tabela 3.1) apresentaram teores de C, N e  $P_{total}$  baixos como era de se esperar; devido ao baixo aporte de MO gerada pela fotossíntese nas regiões periglaciais e à não incorporação de MO pela avifauna local. Os teores mais elevados de C, N e  $P_{total}$  são portanto encontrados nos perfis ornitogênicos ou biogênicos, formados devido à influência de depósitos de excretas de animais marinhos, tais como, leões marinhos, focas e lobos marinhos, e ainda provenientes da própria decomposição dos mesmos após morte.

No geral, a concentração de C, N e P da parte superior dos perfis são maiores, decrescendo com a profundidade, indicando uma decomposição da MO depositada pela avifauna com o aumento da profundidade. Há peculiaridades em alguns perfis que serão discutidas individualmente.

Naturalmente, a MO proveniente do guano das aves (principalmente pinguins) é rica em fosfatos, e com o decorrer do tempo passa por um processo de mineralização, que em conjunto com o processo de intemperismo químico desenvolvido pelas reações químicas promovidas por ácidos orgânicos com a rocha local resultam na formação de minerais de fosfato (estruvite, carbonato-apatita,  $NH_4$ -taranakita, dentre outros) encontrados normalmente em ambientes naturais de pinguineiras atuais ou de épocas passadas (Simas *et al.*, 2007), como encontrados nos perfis F16, F17, F18, F19 e F28 (Andrade *et al.*, 2012).

**Tabela 3.2:** Níveis de C, H, N, P<sub>total</sub>, P<sub>disponível</sub> e HgT nas amostras de solos da Península Fildes e Ilha Ardley

Perfil	Profundidade	C	H	N	P <sub>total</sub>	P <sub>disponível</sub>	HgT
			%			mg.kg <sup>-1</sup>	µg.kg <sup>-1</sup>
F1a	A 0 – 10 cm	2,56	1,14	0,38	435,17	15,1	*43,39±3,23
F1b	CR 10 – 25 cm	1,43	0,72	0,96	496,00	33,5	24,98±2,34
F2a	A 0 – 10 cm	6,26	1,53	1,73	2475,84	59,7	75,21±4,96
F2b	BiC 10 – 20 cm	1,37	0,94	0,67	1614,71	128,1	20,48±0,70
F2c	R 20+ cm	1,21	0,69	0,66	1048,84	**nd	31,05±2,21
F3a	A 0 – 10 cm	2,85	0,55	1,57	685,65	32,9	37,56±2,31
F3b	A 10 – 20 cm	2,18	0,69	1,2	249,70	46,1	44,08±0,79
F3c	Cr 20+ cm	0,5	0,53	0,93	647,03	24,0	35,84±3,36
F4a	A1 0 – 10 cm	0,45	0,65	0,24	312,26	23,8	24,90±2,08
F4b	2A2 10 – 15 cm	0,42	0,63	0,25	419,45	nd	23,27±0,33
F4c	2Bi 15 – 50 cm	0,39	0,75	0,24	385,97	27,9	23,85±1,50
F4d	2BC 50 – 100+cm	0,42	0,65	0,74	395,05	49,5	26,01±1,14
F5a	A 0 – 20 cm	0,74	0,23	1,16	503,14	18,2	15,00±0,26
F5b	C1 20 – 80 cm	0,42	1,1	0,16	427,17	111,2	24,63±2,29
F5c	C2 80 – 100+ cm	0,19	0,29	1,71	474,38	92,9	13,62±0,09
F6a	A 0 – 10 cm	3,1	0,43	2,14	1097,32	40,8	30,79±2,53
F6b	C1 10 – 30 cm	0,91	0,51	0,34	614,95	53,7	8,74±0,30
F6c	C2 30 – 40 cm	0,48	0,76	0,11	487,77	85,8	6,46±0,23
F7a	A 0 – 10 cm	12,93	2,03	1,14	8372,80	422,0	131,41±6,99
F7b	Bi 10 – 20 cm	10,49	2,12	0,96	7273,80	317,3	118,92±5,89
F7c	CR 20 – 30 cm	3,84	1,78	0,53	14827,37	525,1	145,64±5,62
F8a	AC1 10 – 20 cm	0,91	0,63	1,55	481,98	95,8	20,29±0,19
F8b	C2 20 – 30 cm	1,63	0,67	0,2	871,02	93,4	23,12±0,31
F8c	C3 50 – 100 cm	1,07	0,41	0,14	851,27	81,0	31,52±2,34
F9a	A 0 – 3 cm	2,13	0,61	2,19	3823,26	765,9	214,74±3,76
F9b	B 3 – 32 cm	0,73	0,48	0,19	3335,23	266,8	102,28±1,24
F9c	Bhs 32 – 70 cm	0,41	0,46	0,12	1997,71	141,6	51,28±2,60
F9d	Bh70 – 75 cm	0,15	0,52	0,05	1958,97	200,8	13,43±1,33
F9e	Permafrost 75+ cm	0,19	0,79	0,03	1467,75	132,9	11,95±0,20
F10a	C1 0 – 60 cm	0,09	0,37	0,05	586,56	74,7	9,86±0,70
F10b	C2 60 – 100 cm	0,75	0,33	1,57	786,81	67,0	131,25±1,40
F11a	A 0 – 15 cm	0,78	0,63	0,17	830,25	115,6	123,82±1,52
F11b	2O 15 – 20 cm	1,89	0,72	0,39	701,81	46,4	259,20±4,50
F11c	3Bi 20 – 35 cm	0,23	0,4	0,04	671,91	85,1	24,20±0,42
F11d	3C 35 – 70 cm	0,24	0,38	0,07	610,97	105,0	13,47±0,52
F12a	A 0 – 10 cm	0,25	0,49	0,08	759,47	76,7	6,26±0,42
F12b	C 10 – 25 cm	0,13	0,27	0,04	717,81	62,3	7,13±0,83
F14a	O 0 – 5 cm	15,41	2,12	1,57	13543,51	2218,9	159,42±2,67
F14b	A 5 – 10 cm	11,73	2,5	1,28	27967,68	2748,9	140,98±0,60

**Continuação da Tabela 3.2**

<b>F15a</b>	A 0 – 5 cm	13,03	2,55	1,11	6050,57	380,7	99,39±2,71
<b>F15b</b>	Bi 5 – 8 cm	8,83	1,99	0,9	9204,65	nd	81,78±0,15
<b>F16a</b>	A 0 – 10 cm	19,08	2,59	2,14	4802,82	nd	171,47±5,68
<b>F16b</b>	Bp 10 – 30 cm	4,16	1,07	0,76	19359,37	2469,1	60,37±0,77
<b>F16c</b>	Bp 30 – 60	2,24	1,33	0,89	23077,65	3181,9	55,31±2,86
<b>F16d</b>	Bp3 60 – 70	5,51	1,27	0,8	15645,59	1125,7	57,07±4,22
<b>F16e</b>	Permafrost 70+	2,57	0,77	0,7	21419,27	564,5	74,46±1,67
<b>F17a</b>	A1 0 – 10 cm	9,36	1,64	0,98	9266,56	510,7	63,15±3,30
<b>F17b</b>	A2 10 – 30 cm	6,73	1,47	0,71	8890,19	523,9	54,21±5,35
<b>F17c</b>	C1 20 – 40 cm	3,38	1,04	9,12	14981,42	107,6	48,24±0,59
<b>F17d</b>	C2 40 – 70 cm	2,65	0,86	7,32	10058,87	nd	39,75±0,12
<b>F18a</b>	Cf 0 – 40 cm	2,39	0,42	0,29	1717,09	195,9	29,52±1,98
<b>F19a</b>	A 0 – 10 cm	2,62	0,36	0,3	1516,95	414,5	32,95±1,75
<b>F19b</b>	C 10 – 20 cm	0,56	0,65	0,11	927,65	502,2	9,57±0,29
<b>F20a</b>	A 0 – 10 cm	11,19	1,87	1,1	7567,08	715,2	132,95±1,34
<b>F20b</b>	C1 10 – 30 cm	2,36	1,9	1,4	14507,94	nd	49,51±1,94
<b>F20c</b>	‘C1 10 – 30 cm	1,81	1,18	0,45	22727,84	nd	36,91±2,69
<b>F20d</b>	2C 30 – 50 cm	0,74	0,26	0,18	16420,64	183,4	22,04±0,43
<b>F20e</b>	‘2C 30 – 50 cm	0,77	0,55	0,36	13538,41	nd	29,32±2,32
<b>F20f</b>	3C 50 – 70 cm	0,61	0,54	0,32	8029,30	nd	25,08±0,40
<b>F21a</b>	O 10 – 20 cm	12,45	6,15	0,66	5351,03	399,2	103,32±1,21
<b>F21b</b>	C 20 – 30 cm	5,72	1,31	2,97	15552,44	382,1	54,31±1,16
<b>F22a</b>	A 0 – 20 cm	6,19	1,37	0,66	9243,92	567,8	59,93±1,36
<b>F22b</b>	A 0 – 20 cm	7,6	1,26	5,8	4219,95	nd	60,96±0,12
<b>F22c</b>	BC 20 – 50 cm	3,17	1,01	1,18	11717,27	33,9	33,85±0,83
<b>F22d</b>	BC 20 – 50 cm	3,14	0,99	1,21	2299,00	250,7	37,83±4,60
<b>F25a</b>	A 0 – 20 cm	8,99	2,9	0,78	5366,25	727,5	192,18±1,05
<b>F25b</b>	C 20 – 40+ cm	5,16	1,8	0,24	31774,26	1997,6	63,55±1,57
<b>F26a</b>	C1 0 – 3 cm	4,27	1,08	0,32	35612,98	1676,0	53,79±2,33
<b>F26b</b>	C2 3 – 15 cm	3,77	0,96	0,13	7064,36	2832,1	36,68±0,28
<b>F26c</b>	C2 15 – 30 cm	4,45	0,9	0,54	14756,74	65,8	48,69±1,08
<b>F27a</b>	A – 0 – 20 cm	23,29	3,54	1,47	6149,15	nd	147,55±2,33
<b>F28a</b>	A – 0 – 10 cm	9,60	3,61	4,0	89461,11	nd	82,96±1,64
<b>F28b</b>	A – 10 – 20 cm	8,86	2,07	2,72	89638,08	nd	76,09±3,46
<b>F28c</b>	C – 20 – 50 cm	8,51	1,82	2,29	68353,92	nd	61,64±1,93
<b>F28d</b>	C – 50 – 70 cm	8,12	1,71	2,01	65274,70	nd	48,69±5,66
<b>F29a</b>	A 0 – 10 cm	4,24	1,11	0,56	7678,66	2284,5	59,00±0,75
<b>F29b</b>	C 10 – 30 cm	1,25	0,98	0,32	1661,69	448,5	11,49±0,89
<b>F30a</b>	A 0 – 10 cm	5,34	1,78	0,32	5790,96	195,4	61,89±2,77
<b>F30b</b>	Bi 15 – 25 cm	2,05	1,76	0,42	7456,20	253,8	15,29±0,20
<b>F31a</b>	C 0 – 20 cm	2,35	0,97	0,21	9672,32	0,20	14,92±0,70
<b>FA1</b>	0 - 20 cm	0,30	0,66	0,11	730,38	32,5	13,60±1,50

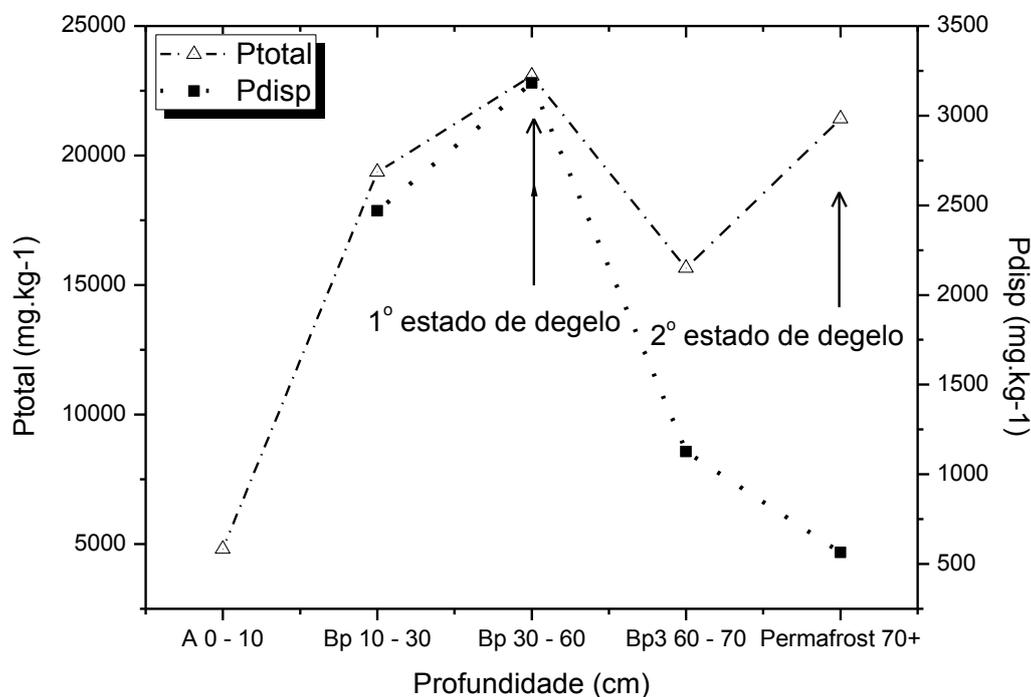
**Continuação da Tabela 3.2**

<b>FA2</b>	20 - 40 cm	0,12	0,33	0,12	720,14	21,3	10,43±0,57
<b>FA3</b>	40 - 60 cm	0,15	0,72	0,19	698,66	156,2	4,59±0,04
<b>FB1</b>	0 - 20 cm	0,25	1,33	0,43	394,22	26,4	5,59±0,60
<b>FB2</b>	20 - 40 cm	0,36	0,97	1,04	270,68	41,6	5,90±0,38
<b>FB3</b>	40 - 60 cm	0,45	0,98	0,77	383,77	53,6	4,34±0,20

\* n=3; \*\*Não determinado

Os teores de  $P_{\text{disponível}}$  variaram de 0,2 a 3181,9  $\text{mg kg}^{-1}$  (tabela 3.2). Esta grande variação é devida a vários fatores, tais como: (i) constituição ornitogênica ou não; (ii) tipos de minerais fosfatados constituintes; (iii) condições de solubilização e regime de drenagem local. O maior valor encontrado de  $P_{\text{disponível}}$  em solos não-ornitogênicos foi de 111,2  $\text{mg kg}^{-1}$  no perfil F5b, valor este muito baixo comparado com os demais perfis ornitogênicos. Então, nesses perfis o principal fator determinante para a baixa disponibilidade é a própria baixa quantidade de  $P_{\text{total}}$  no solo. Nos solos ornitogênicos, o P que chega às camadas mais profundas em grandes quantidades se deve à solubilização de minerais nas camadas superficiais do solo e re-precipitação nas camadas mais profundas. O grau de disponibilidade do P no solo vai depender, além do pH e do potencial redox, da disponibilidade dos contra-íons presentes, pois fosfatos de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  têm constantes de solubilidades muito diferentes, sendo a ordem decrescente de solubilidade dos cátions apresentada. Diante disso, maior disponibilidade sugere que os solos tenham maiores quantidade de fosfatos de amônia, que é proveniente do guano mais fresco. Outro fator a ser observado é o fluxo de água local; grande inclinação no terreno com grande disponibilidade de água pode translocar  $P_{\text{disponível}}$  da parte superior de um perfil para porções mais profundas, ficando retidas na região de contato com o permafrost, onde há uma barreira física impermeável durante todo o ano devido ao congelamento constante do solo. Este fato pode ser observado nos perfis F14, F16 e F25, que mostram acúmulo de  $P_{\text{total}}$  e  $P_{\text{disponível}}$  com o aumento da profundidade do solo (tabela 2). No perfil F16 ainda há outro fato que governa a distribuição do P dentro do perfil, onde o  $P_{\text{total}}$  e  $P_{\text{disponível}}$  aumentam dentro do perfil até o terceiro nível de profundidade, depois diminuem no quarto, e aumentam novamente no quinto, mas com menor intensidade que na terceira profundidade (figura 3.3). Isso é explicado devido a uma grande quantidade de água nesse ponto no solo e pelo fato de durante o ano haver dois estágios de descongelamentos distintos no solo. O primeiro nível se dá na época do início do degelo e no final do verão, que seria entre 30 e 60 cm de profundidade, e o segundo nível seria o ponto máximo de degelo que é no final do

verão antártico, onde se chega ao permafrost, que sempre fica impermeável à passagem de íons e com isso há precipitação e acúmulo de metais nessa região.



**Figura 3.3:** Variação da concentração de  $P_{total}$  e  $P_{disponível}$  no perfil F16

Os teores de Hg nos solos Antárticos da Península Fildes e Ilha Ardley variaram de 4,32 – 256,20  $ng.g^{-1}$  (Tabela 3.2), sendo considerados teores normais quando comparados com teores médios para solos já estudados do globo terrestre considerados não contaminados (Tabela 3.3). Valores de *background* para solos da Antártica ainda não existem, estes resultados contribuirão certamente para uma primeira avaliação de possíveis valores naturais. Observou-se uma grande variação entre os resultados dos perfis. As amostras dos perfis ornitogênicos (F2, F6, F7, F9, F11, F12, F14, F15, F16, F17, F18, F19, F20, F22, F29, F30) apresentaram claramente teores mais elevados, o que pode ser devido a um somatório de fatores, tais como: (i) uma das fontes do Hg ser as excretas das aves marinhas (pinguins), que se alimentam de peixes que bioacumulam o metal; (ii) morte de parte da avifauna e decomposição da sua MO liberando Hg para o solo; (iii) deposição atmosférica de Hg proveniente do transporte por correntes de ar trazidas dos trópicos, onde a maior parte das emissões é devido à oxidação fotoquímica por halogênios reativos nas regiões polares, que em seguida, forçam a deposição do

mercúrio como Hg iônico. Bargagli *et al.* (2007) diagnosticaram um aumento das concentrações de Hg em sedimentos superficiais recentes, o que os levaram a concluir que boa parte do Hg depositado é proveniente de emissões antrópicas e naturais de países tropicais.

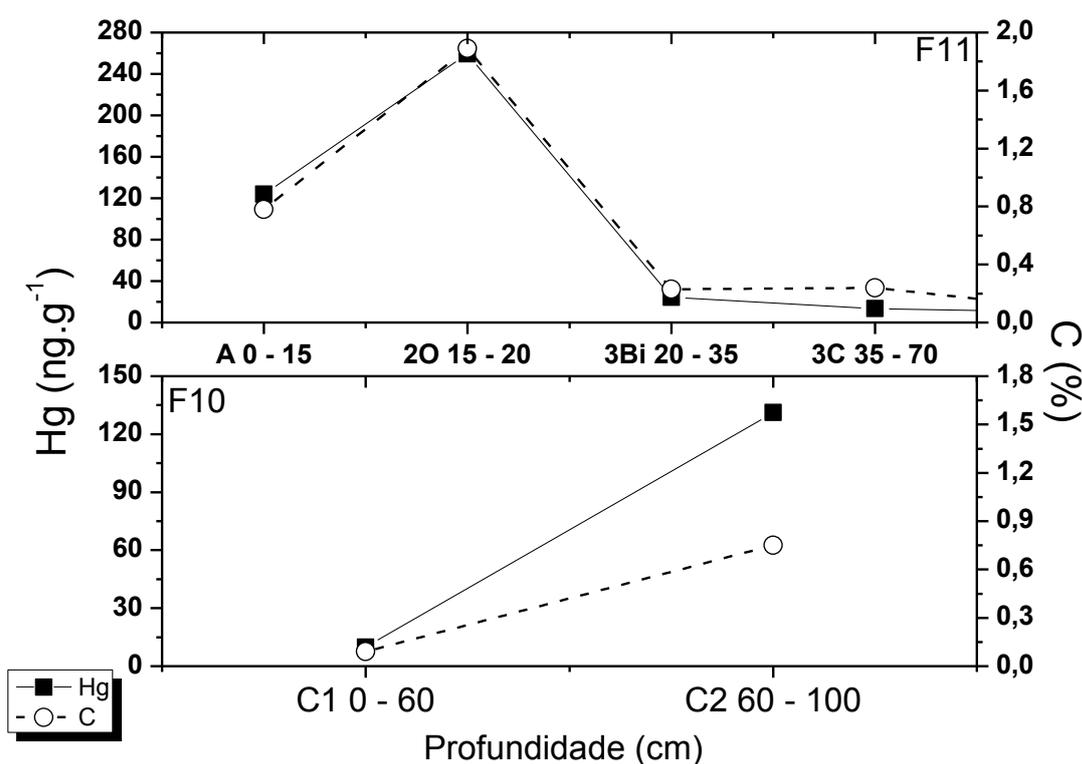
**Tabela 3.3:** Valores de concentrações de Hg conhecidos e respectiva referência bibliográfica:

	Valores de Hg (ng.g <sup>-1</sup> )	Referência
Crosta continental	40	Wedepohl (1995)
Crosta superior	56	
Crosta inferior	21	
Clarke global Hg	86	Ronov & Yaroshevsky (1972)
Folhelhos	400	Turekian & Wedepohl (1961)
Basaltos	1 a 10	Terashima (1994)
Solos não contaminados	< 200	Horvat (1996)
Sedimentos não contaminados	50 a 100	

Independente da fonte, os solos ornitogênicos possuem grandes quantidades de C-orgânico, o qual pode complexar o Hg e acumulá-lo nesse tipo de solo. A capacidade da matéria orgânica presente em solos e em sedimentos de complexar Hg já é conhecida e vem sendo verificada em vários tipos de ecossistemas (Schuster, 1991, Roulet *et al.*, 1998). Não é raro ser atribuído esse tipo de ligação como um dos mais importantes, mesmo nos solos tropicais que contêm minerais argila que também são fortes retentores de metais (Valle *et al.*, 2005).

Os perfis não-ornitogênicos (F1, F3, F4, F5, F8, F10, F31, A1 e B1) apresentaram teores baixos (4,34 – 44,08 ng g<sup>-1</sup>) e dentro do esperado quando comparados com valores do *Clarke* global (média global) de Hg e a média da crosta continental superior (tabela 3.3), o que indica que não está havendo processo intenso de contaminação por Hg nessa área. Santos *et al.* (2006) estudando Hg em várias matrizes provenientes da Península Keller, também na Ilha Rei George, encontraram também baixo teor de mercúrio (15-30 ng g<sup>-1</sup>) em componentes abióticos (solos e sedimentos) do ecossistema e, provavelmente, semelhante aos níveis naturais. No mesmo trabalho os autores verificaram teores de Hg também muito baixos na vegetação, invertebrados e peixes. E por final, só detectaram concentrações maiores de Hg (2060 ng g<sup>-1</sup>) em penas de aves e pêlos de mamíferos, indicando biomagnificação no ecossistema. Essas matrizes são até sugeridas como possíveis biomonitores para essa região.

Os perfis F10 e F11 são de formação e comportamento diferenciados, não são ornitogênicos, mas têm um grande aporte de MO proveniente de influência biogênica, tal como excretas e pêlos de focas, lobos marinhos e elefantes marinhos. Os teores de Hg foram altos, chegando à segunda profundidade de F11 no maior valor ( $256,2 \text{ ng g}^{-1}$ ) encontrado nos solos da região. Nesses solos em especial, verificou-se uma alta correlação Hg – C, indicando que há uma ligação entre o aporte de MO e a entrada de Hg no ambiente local, o que pode ser melhor visualizado nos exemplos da figura 3.4.



**Figura 3.4:** Concentração de Hg e C nos perfis F10 e F11

Na segunda profundidade do perfil F11 foi identificada grande quantidade de pêlos de mamíferos marinhos (*seal hair*), que analisados separadamente mostraram teor alto de Hg,  $1795 \text{ ng g}^{-1}$ , concordante com os reportados por vários autores que estudaram essa matriz em regiões diferentes dessa mesma Ilha. Santos *et al.*, (2006) em estudo na Península Keller observou  $2060 \text{ ng.g}^{-1}$  e Sun *et al.* (2006) em estudo na Península Fildes verificou  $1740 \text{ ng g}^{-1}$ . Todos esses autores atribuem esses valores altos a biomagnificação.

A grande quantidade desses pêlos na segunda profundidade do perfil F11 explica os mais altos teores de Hg nessa amostra, e também sugere uma análise de extração

sequencial do Hg na matriz para descobrir se o Hg do pêlo está sendo transferido para o solo com a mineralização da MO ou está ficando imóvel na fase orgânica.

Utilizando os dados da Tabela 3.2 foram feitas análise de correlação de Pearson para as amostras e os resultados estão na tabela 3.4. Foram utilizados apenas as amostras para os quais se tem resultados para todas as variáveis.

**Tabela 3.4:** Correlação de Pearson dos teores de C, H, N, P<sub>total</sub>, P<sub>disponível</sub> e HgT.

	C	H	N	P <sub>total</sub>	P <sub>disponível</sub>	HgT
C	1					
H	0,77*	1				
N	0,20	0,08	1			
P <sub>total</sub>	0,43	0,32	0,16	1		
P <sub>disponível</sub>	0,41	0,29	-0,01	0,65*	1	
HgT	0,57*	0,43	0,16	0,25	0,28	1

\*Correlação significativa com  $p < 0,05$  e  $N=72$

As altas correlações de C e H (tabela 3.4) já eram esperadas, pois geralmente a principal fonte dos mesmos em amostras de solo é a matéria orgânica, e eventualmente, H pode vir da água de hidratação dos minerais, justificando a correlação não ser tão próxima de 1. Não se observou alta correlação de P com N, o que poderia se esperar, pois os solos ornitogênicos teriam com principal fonte dos dois elementos o guano, porém a perda e migração de  $\text{NH}_4^+$  é muito mais intensa que a de  $\text{PO}_4^{3-}$ , pois o  $\text{PO}_4^{3-}$  quando se liga a cátions  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  forma compostos bastantes insolúveis, o que justifica essa baixa correlação. Já a baixa correlação de C com P (tabela 3.4) aponta para a ocorrência de mais de uma fonte de C, além das excretas e decomposição dos animais mortos. Foram coletados perfis em locais com campos de musgos (F6, F9, F15, F16, F18, F23 e F29), que fazem fotossíntese e incorporam C da atmosfera.

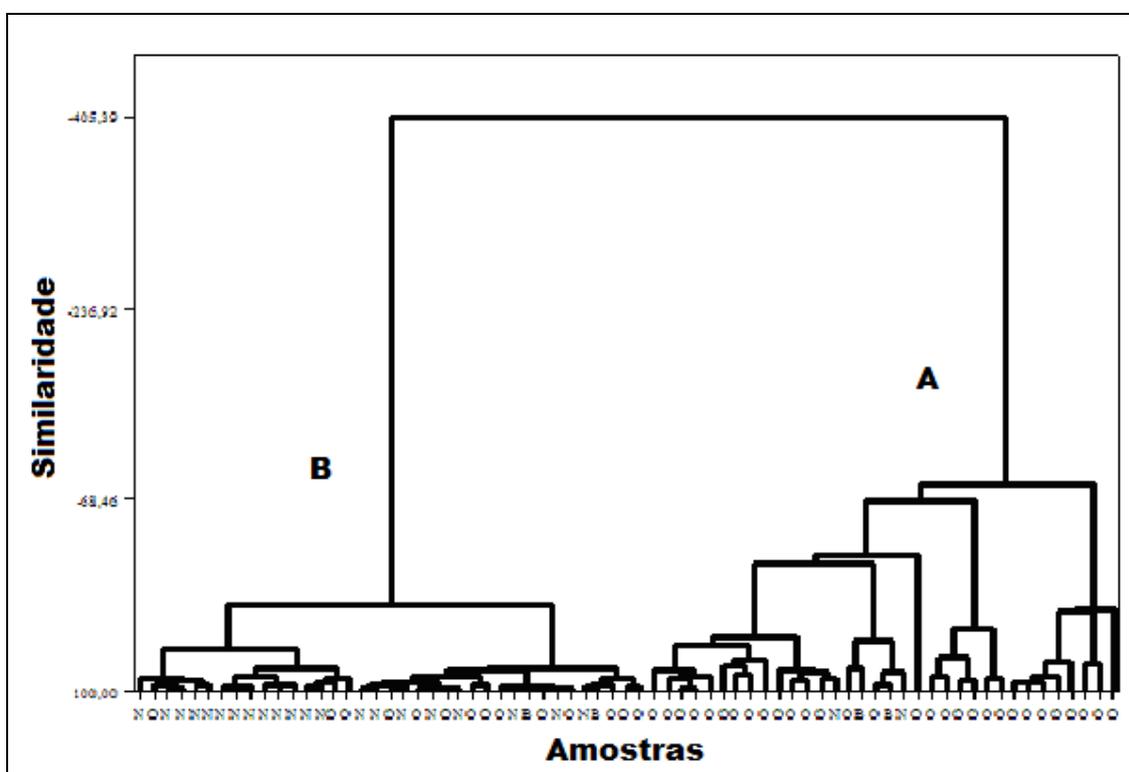
Estudando o metabolismo nitrogenado de aves antárticas Rodrigues *et al.* (1999) quantificaram níveis elevados de uréia, amônia e principalmente ácido úrico nas excretas dos pinguins. Isso pode explicar a falta de correlação entre C e N(0,25) encontrada nos solos Antárticos.

A correlação significativa de Hg com C (0,57) é explicado pelo fato desse metal ter uma alta afinidade em complexar com MO, o que já foi discutido anteriormente. Considerando que a principal fonte de matéria orgânica das amostras em estudo são as excretas e a morte e putrefação dos animais, esses resultados indicam que a alimentação e bioacumulação do mercúrio por esses animais pode ser a principal fonte de mercúrio nesses ecossistemas. Porém, essa correlação moderada pode indicar que: (i) parte da

MO sofre decomposição e volatiliza; (ii) parte do Hg presente volatiliza e (iii) a deposição atmosférica devido à oxidação por halogênios e a deposição iônica de Hg são importantes também nesses locais. Sprovieri *et al.*, em estudos realizados em 2002, demonstraram que as taxas de deposição diárias de Hg na Baía de Terra Nova variaram de 0,29 a 2,3 ng m<sup>-3</sup> durante a primavera antártica, com um valor médio de 0,9 ± 0,3 ng m<sup>-3</sup>. Bargagli *et al* (2005) afirmaram que essas taxas são tão elevadas como as encontrados em alguns ambientes industriais, portanto esse tipo de aporte do metal não pode ser desconsiderado.

Porém em todos os perfis de solos ornitogênicos no perfil F28, em especial, verificou-se uma alta correlação Hg – C, indicando que há uma ligação entre quantidade de MO e quantidade de Hg no ambiente local. Se a fonte de Hg principal fosse a deposição atmosférica, provavelmente essa correlação não seria tão alta.

A análise estatística de todas amostras com todas variáveis apresentadas na tabela 3.2, por HCA, utilizando “ward linkage” e distância euclidiana, mostrou claramente a formação de dois grandes grupos de amostras, as de solos ornitogênicos (Figura 3.5(A)) e solos não ornitogênicos (Figura 3.5(B)), deixando clara a importância dos processos físicos e químicos gerados pela influência desses animais na geoquímica dessa região.



**Figura 3.5.** Dendrograma obtido por Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) das amostras da Tabela 3.2.

Regiões polares são reconhecidas como importantes sumidouros de longa distância de transporte e deposição de Hg derivado de fontes naturais e antrópicas (Renato, uniformizaar antrópicas em todo texto) em baixas latitudes. Bargagli *et al.* (2007), em estudos de ecossistemas antárticos sugerem que Hg trazido de baixas latitudes se deposite nos pólos e acumule nos solos, musgos e líquens de áreas livres de gelo do Continente Antártico. No mesmo trabalho os autores reportaram que no verão devido ao degelo há liberação do metal da rede cristalina do gelo e os maiores sumidouros são planctônicos, tapetes bentônicos, cianobactérias e solos com altos teores de MO, apresentando assim uma alta correlação de Hg-Carbono Orgânico.

Os mais baixos valores ( $4 \text{ ng g}^{-1}$ ) foram encontrados nos solos F12, FA, FB, os quais são praticamente fragmentos de rocha, com área superficial pequena e portanto não se esperaria encontrar altos teores, a menos que em sua composição houvesse minerais contendo Hg. Esses valores baixos demonstram a boa capacidade da técnica analítica utilizada para diferenciar as amostras analisadas. Os resultados das recuperações para o material de referência variaram de 99 a 104 %, a precisão média foi de 4,34 % e o LQ obtido foi de  $1,04 \text{ ng g}^{-1}$ .

### 3.3.2. Extração sequencial de Hg em solos e pêlos de animais marinhos

Os resultados do fracionamento químico das amostras selecionadas estão dispostos na tabela 3.5 e figura 3.6.

**Tabela 3.5:** Níveis de Hg ( $\text{ng g}^{-1}$ ) obtidos por extração sequencial em 5 etapas nas amostras F9a, F11d, F28a, F28d e em pêlos de animais marinhos.

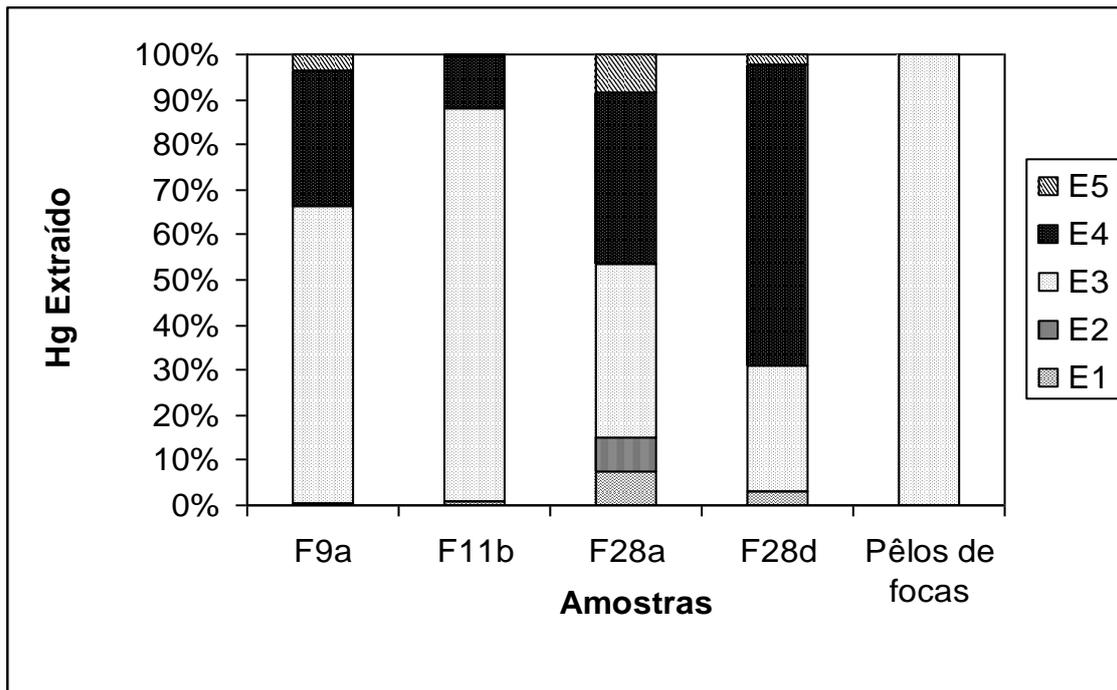
<b>Etapas/Amostras</b>	<b>F9a</b>	<b>F11b</b>	<b>F28a</b>	<b>F28d</b>	<b>Pêlos</b>
<b>E1</b>	0,58	2,47	4,69	1,45	*<LQ
<b>E2</b>	<LQ	<LQ	4,43	<LQ	<LQ
<b>E3</b>	162,44	225,45	23,29	13,80	1841,82
<b>E4</b>	73,21	30,26	23,13	32,67	<LQ
<b>E5</b>	8,99	0,74	5,12	0,98	<LQ
<b>Σ Etapas</b>	245,22	258,93	60,65	48,89	1841,82
<b>Total (DMA)</b>	214,74	259,2	82,96	48,69	1795,18
<b>Taxa de recuperação (%)</b>	114,19	99,89	73,12	100,41	102,59

\*LQ =  $1,04 \text{ ng.g}^{-1}$

Nas etapas E1 e E2, fases onde o Hg está mais fracamente ligado a matriz, todas as amostras apresentaram valores baixos (<LQ a  $4,69 \text{ ng g}^{-1}$  – tabela 3.5), sendo que apenas para a amostra F28a o somatório das duas fases pode ser considerável

ambientalmente, pois obtém-se 15 % do Hg nas formas mais lábeis (figura 3.6), e isso se deve a essa amostra ser de guano fresco e superficial, não tendo havido tempo suficiente para complexação e retenção do Hg na fase orgânica, que é extraída na etapa E3. A amostra F9a é um solo ornitogênico que um dia foi rico em guano, porém com o tempo a MO do guano vai mineralizando e interagindo mais fortemente com espécies de Hg e com isso diminuiu consideravelmente sua porcentagem nas fases lábeis (figura 3.6).

A extração sequencial da amostra de pêlos confirma que o método é eficaz para extração de Hg ligado a MO (etapa E3), pois 100 % do Hg foi extraído com o seu respectivo extrator (figura 3.6). A amostra de solo que teve maior porcentagem de Hg ligado à MO foi F11b (88 %), o que é facilmente explicado, pois há grande quantidade de pêlo na sua composição. Essa amostra é proveniente de uma beira de praia onde vários mamíferos marinhos ficam boa parte do tempo, com isso deixam pêlo e excretas no local. Deve-se considerar que a MO proveniente do pêlo é mais difícil de decompor (mineralizar) que as de excretas animais. As excretas mineralizadas reagem intemperizando o substrato rochoso e com isso formam minerais secundários insolúveis, tais como fosfatos de ferro e/ou alumínio, que incorporam o Hg na sua estrutura e isso justifica parte do metal ser extraída na etapa E4, pois o  $\text{HNO}_3$  solubiliza fosfatos que estiverem retendo Hg na sua estrutura. No caso das amostras do mesmo perfil, F28a e F28d, o fato da porção mais profunda ter maior quantidade de Hg retida na fase da etapa E4 é perfeitamente justificável, pois nessa profundidade o solo é mais velho com pouco guano fresco e possivelmente maior quantidade de fosfatos insolúveis estão sendo responsáveis pela retenção do Hg no solo. Na etapa E5 nenhuma amostra apresentou grandes quantidades de Hg residual (Figura 3.6).

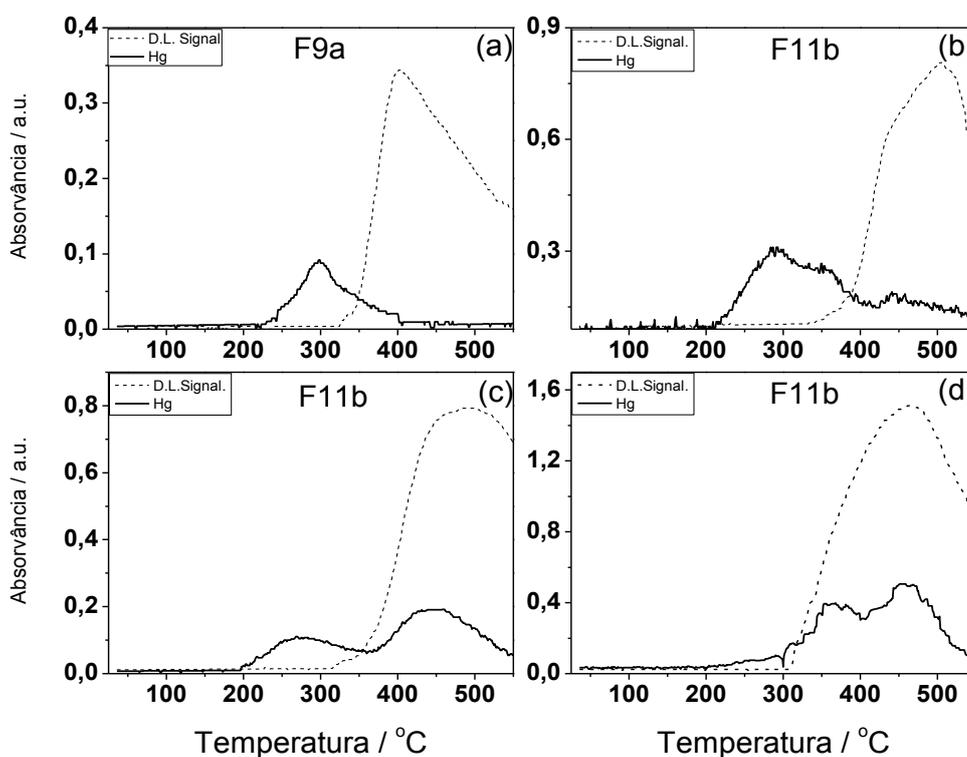


**Figura 3.6:** Extração sequencial de Hg normalizada para 100% do total extraído para as amostras F9a, F11b, F28a, F28d e o pêlo.

### 3.3.3. Termodessorção do Hg nas amostras de solos e pêlos de focas

Os resultados de termodessorção das amostras (figura 3.7) demonstram que todo mercúrio está presente na forma de  $Hg^{2+}$ , pois os sinais de absorvância aparecem após 200 °C. Estudos realizados com padrões de  $Hg^0$ ,  $Hg_2^{2+}$  e sais de  $Hg^{2+}$ , com o mesmo equipamento e nas mesmas condições de análise aqui descritas mostraram que o  $Hg^0$  é dessorvido na faixa de 20 a 100 °C; o  $Hg_2^{2+}$  dessorve como um pico mais estreito em 130 °C e as demais espécies de  $Hg^{2+}$  dessorvem à temperaturas maiores que 200 °C. O Hg ligado à MO dessorve normalmente a temperaturas mais altas (Valle *et al.*, 2005). Outros autores, em condições experimentais um pouco diferentes das aqui utilizadas também obtiveram resultados semelhantes (Biester e Scholz, 1997). Pode-se também observar na Figura 3.7 a presença de mais de uma banda de absorção, em alguns casos duas, indicando dois tipos de associação do Hg com a matriz. A amostra F9a apresenta uma ligação mais fraca para o Hg que a amostra F11. Essa amostra não contém grandes fragmentos de pêlos visualmente identificados. Observa-se uma ligação mais forte do Hg com a MO, haja visto que o sinal da lâmpada de deutério, sensível a gases produzidos pela decomposição de MO acompanha o sinal da lâmpada de catodo oco (Hg), que está detectando o Hg e esta situação foi bem característica do Hg no pêlo

(Figura 3.7(d)). E também foi observado situação semelhante para parte do Hg na amostra F11b natural (rica em pêlos), porém nessa amostra obteve-se sinal semelhante ao da amostra F9a (Figura 3.7 (c) e (d)). Já a amostra F11b, sem a presença de pêlos, teve um termograma semelhante (Figura 3.7 (b)) ao da amostra F9a (Figura 3.7 (a)). Isso indica que há uma ligação mais fraca, portanto, está sendo observada à temperatura mais baixa entre 220 a 320 °C (primeira banda) é referente à ligação do Hg com MO mais mineralizada. E a ligação mais forte observada a temperaturas entre 320 a 500 °C (segunda banda) é referente à ligação do Hg com a MO procedente dos pêlos. Esses resultados estão em acordo com os resultados obtidos pela extração sequencial, ou seja, a presença importante de Hg ligado à MO e a possibilidade de ocorrência de alguma quantidade de um Hg mais lábil (ligação com MO mais fraca).



**Figura 3.7:** (a) Termograma do perfil F9a; (b) Termograma do perfil F11b sem pêlo; (c) Termograma do perfil F11b com pêlo; (d) Termograma do pêlo coletado no perfil F11b.

### 3.4. Conclusões:

Os teores de mercúrio presente nos solos da Península Fildes e Ilha Ardley, na Antártica Marítima foram de 9,9 a 44 ng g<sup>-1</sup> para solos não ornitogênicos, 4 a 215 ng g<sup>-1</sup> para solos não ornitogênicos e 13,5 a 259 ng g<sup>-1</sup> para os solos biogênicos. Esses valores são na verdade são os únicos reportados na literatura para solos ornitogênicos da Antártica até o momento. E ainda são os mais altos valores encontrados na literatura para solos antárticos. O método analítico utilizado apresentou um limite de quantificação adequado para a análise, assim como precisão e exatidão. Foi observada uma correlação significativa do conteúdo de Hg com a MO, a qual é proveniente das fezes e da morte e decomposição das aves, principalmente pinguins, e de animais que vivem boa parte do tempo no terraço marinho. A possibilidade de pelo menos parte deste Hg ser proveniente da deposição atmosférica (oxidação do Hg na época da primavera), seguida de complexação pela MO não pode ser descartada.

A grande variação nos teores de P<sub>disponível</sub> e P<sub>total</sub> nas amostras de solo é devida a vários fatores, tais como: (i) constituição ornitogênica ou não; (ii) tipos de minerais fosfatados constituintes; (iii) condições de solubilização e regime de drenagem local. Sendo que o grau de disponibilidade do P no solo vai depender, além do pH e do potencial redox, da disponibilidade dos contra-íons presentes, pois fosfatos de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup> têm constantes de solubilidades muito diferentes, sendo a ordem decrescente de solubilidade dos cátions apresentada.

Todo o Hg está na forma de Hg<sup>2+</sup> e principalmente ligado à matéria orgânica, o que foi confirmado pelos resultados de extração sequencial e TDAAS.

A análise estatística de todas amostras com todas variáveis estudadas deixou clara a importância dos processos físicos e químicos gerados pela influência desses animais na geoquímica dessa região.

### 3.5. Referências Bibliográficas:

- Andrade, R. P., Michel, R. F. M., Schaefer, C. E. R. G., Felipe Nogueira Bello Simas, F. N. B., Windmüller, C. C. Hg distribution and speciation in Antarctic soils of the Fildes and Ardley Peninsulas, King George Island, Antarctic Science, no prelo, 2012.
- Azevedo, F. A. Toxicologia do Mercúrio. São Carlos. Rima, São Paulo: inter Tox, 2003.
- Bargagli, R., Agnorelli, C., Borghini, F., Monaci, F. Enhanced Deposition and Bioaccumulation of Mercury in Antarctic Terrestrial Ecosystems Facing a Coastal Polynya. Environmental Science and Technology, 39, 8150-8155, 2005.
- Bargagli, R., Monaci, F., Bucci, C. Environmental biogeochemistry of Mercury in Antarctic ecosystems. Soil biology & biochemistry, 39, 352-360, 2007.
- Barkay, T. & Poulain, A. J. 2007, Mercury (micro)biogeochemistry in polar environments, FEMS Microbiological Ecology. 59, 232-241.
- Biester, H. & Scholz, C. Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions. Environmental Science and Technology. 31, 233-239, 1997.
- Biester, H. & Zimmer, H. Solubility changes of mercury binding forms in contaminated soils after immobilization treatment. Environmental Science and Technology, 32, 2755-2772, 1998.
- Biester, H., Gosar, M., Covelli, S. Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija mercury Mine. Environmental Science and Technology, 34, 3330-3336, 2000.
- Bloom, N.S., Preus, E., Katon, J., Hiltner, M. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. Analytica Chimica Acta. 479 , 233-248, 2003.
- Bowen, H. Environmental Chemistry of the Elements, Academic Press, New York, 1979.
- Ebinghaus, R., Temme, C., Einax, J. W., Löwe, A. G., Richter, A., Burrows, J. P., Schoeder, W.H. Antarctic Springtime Depletion of Atmospheric mercury, Environmental Science and Technology, 36, 1238-1244, 2002.
- Ebinghaus, R., Turner, R. R., Lacerda, L. D., Vasiliev, O., Salomons, W. Mercury Contaminated Sites, Springer, 1998.

- European Environmental Agency; Emissions of atmospheric pollutants in Europe, 1990-1999, EEA: Copenhagen, 2002.
- Gabriel, M. C., Williamson, D. G. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemical Health*. 26, 421-434, 2004.
- Gu, W., Zhou, C. Y., Wong, M. K., Gan, L. M. Orthogonal array design (OAD) for the optimization of mercury extraction from soils by dilute acid with microwave heating. *Talanta*, 46, 1019-1029, 1998.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Biester, H., Lillo, J., Lorenzo, S. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *Journal Geochemical Exploration*, 80, 95-104, 2003.
- Horvat, M. Mercury analysis and speciation in environmental samples. In: W. Bayens, R. Ebinghaus, O. Vasilev (editors) *Global and Regional Mercury Cycles: Sources Fluxes and Mass Balance*, NATO ASI Series 21, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp.: 135-159. 1996.
- Houserová, P., Matijević, D., Kubáň, V. High performance liquid chromatographic/ion-trap mass spectrometric speciation of aquatic mercury as its pyrrolidinedithiocarbamate complexes. *Analytica Chimica Acta*, 596, 242-250, 2007.
- Ipolyi, I., Massanisso, P., Sposano, S., Fodor, P., Morabito, R. Concentration levels of total and Methylmercury in mussel samples collected along the coasts of Sardinia Island, Italy. *Analytica Chimica Acta*, 505, 145-151, 2004.
- Issarova, N., Abi-Ghanema, C., Bermonda A. Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Analytica Chimica Acta*, 631, 1-12, 2009.
- Kim, C. S., Bloom, N. S., Rytuba, J. J., Brown, G. E. Mercury Speciation by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Sequential Chemical Extractions: A Comparison of Speciation Methods. *Environmental Science and Technology*, 37, 5102-5108, 2003.
- Kuo, S. Phosphorus. In: Sparks, D. L., ed. *Methods of Soils Analysis. Part 3. Chemical Methods*. Madison, Soil Science Society of American, p.869-919, 1996.
- Lacerda, L. D. Evolution of mercury contamination in Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, 97, 247-255, 1997.

- Lindqvist, O., Jernelov, A., Hohansson, K. Rodhe, H. Mercury in the Swedish environment: Global and local sources, National Swedish Protection Board, Solna, Sweden, 1984.
- Mclean, J. E., Bledsoe, B. E. Behaviour of metals in soils, groundwater issue, US EPA. EPA/540/S-92/018, 1992.
- Nascimento, E. S., Chasin, A. A. M. Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos, 1. Brasil, 176 pp. 2001,
- Nguyen, H. T., Kim, K. H., Shon, Z. H., Sungmin, H. A review of atmospheric mercury in polar environment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39, 7, 552-584, 2009.
- Pacyna, J., Pacyna E., Aas, W. Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium. *Atmospheric Environment*, 43, 117–127, 2009.
- Rodrigues, E., Carvalho, C. S., Salvo, L. M., Bacila, M. Urinary Excretion of Urea, Uric Acid and Ammonia in Pygoscellidae Penguins. *Archives of Veterinary Science*, 4, 95-98, 1999.
- Ronov, A. B. & Yaroshevsky, A. A. Earth's Crust Geochemistry. In: F.W. Fairbridge (editor) *Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*. New York, Van Nostrand Reinhold, v. IV A, 243-254. 1972.
- Roulet, M., Lucotte, M., Saint-Aubin, A., Tran, S., Rhéault, I., Farella, N., Silva, J. E., Dezencourt, J., Souza Passos, C.J., Santos Soares, G., Guimarães, J. R. D., Mergler, D., Amorim, M. The geochemistry of Hg in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower Tapajós River Valley, Pará State, Brazil. *Science of the Total Environment*. 223, 1-24, 1998.
- Santos, I. R., Silva-Filho, E. V., Schaefer, C. E. G. R., Albuquerque-Filho, M. R., Campos, L. S. Heavy metals contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. *Marine Pollution Bulletin*. 50, 185-194, 2005.
- Santos, I. R., Silva-Filho, E. V., Schaefer, C. E. G. R., Sella, S. M., Silva, C. A., Gomes, V., Passos, M. J. A. C. R., Ngan, P. V. Baseline mercury and zinc concentrations in terrestrial and coastal organisms of Admiralty Bay, Antarctica. *Environmental Pollution*. 140, 304-311, 2006.
- Schuster, E., The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes – a review of the literature. *Water Air Soil Pollut.* 56, 667-680, 1991.

- Sheppard, D. S., Patterson, J. E., McAdam, M. K. Mercury content of Antarctic ice and snow: Further results. *Atmospheric Environment, Part A: General Topics* 25, 1657-1660, 1991.
- Simas, N. B. , Schaefer, C. E. G. R. , Melo, V. F., Albuquerque-Filho, M. R., Michel, R. F. M., Pereira, V. V., Gomes, M. R. M., Costa, L. M. Ornithogenic cryosols from Maritime Antarctica: Phosphatization as a soil forming process, *Geoderma*, 138, 191–203, 2007.
- Sprovieri, F.; Pirrone, N.; Hedgecock, I. M.; Landis, M. S.; Stevens, R. K. Intensive atmospheric mercury measurements at Terra Nova Bay in Antarctica during November and December 2000. *Journal Geophysical Research*, 4722-4730, 107, 2002.
- Sun, L., Yin, X., Liu, X., Zhu, R., Xie, Z., Wang, Y. A 2000-year record of mercury and ancient civilizations in seal hairs from King George Island, West Antarctica. *Science of the Total Environment*. 368, 236– 247, 2006.
- Terashima, S. Determination of mercury in 118 geochemical reference samples by cold vapor atomic absorption spectrometry. *Geostandards Newsletter*, 18, 199-202, 1994.
- Thompson, D. R., Bearhop, S., Speakman, J. R., Furness, R. W., Feathers as a means of monitoring mercury in seabirds: Insights from stable isotope analysis. *Environmental Pollution* 101, 193-200, 1998.
- Thompson, D. R., Stewart, F. M., Furness, R. W., Using seabirds to monitor mercury in marine environments: The validity of conversion ratios for tissue comparisons. *Marine Pollution Bulletin*. 21, 339-342, 1990.
- Turekian, K. K. & Wedepohl, K. H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geology Society of American Bulletin*, 72, 175-192. 1961.
- United States Environmental Protection Agency; Compilation of air pollutants emission factors: Stationary point and area sources, USEPA: Washington, 1995.
- Valle, C. M., Santana, G., Augusti, R., Egreja Filho, F. B., Windmüller, C. C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere (Oxford)*, 58, 779-792, 2005.
- Valle, C. M., Santana, G., Windmüller, C. C. Mercury Conversion Processes in Amazon Soils Evaluated by Thermodesorption Analysis. *Chemosphere (Oxford)*, 65, 1966-1975, 2006.

- Vandal, G. M., Fitzgerald, W. F., Boutron, C. F., Candelone, J. P., Variations in mercury depositions in Antarctica over past 34,000 years. *Nature*. 364, 621-623, 1993.
- Wedepohl, K. H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232, 1995.
- WHO/World Health Organization. Mercury - environmental aspects. Geneva, 1989. Environmental Health Criteria 86. 115 pp.
- Windmöller, C. C. Especificação de Mercúrio em Solos Contaminados por Termodesorção-Absorção atômica. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química da Universidade de Campinas, Campinas/SP, 1996.
- Witherow, R. A. & Lyons, W. B. Mercury deposition in a polar desert ecosystem, *Environmental Science and Technology*, 42, 4710-4716, 2008.

**CAPÍTULO 4: Geoquímica e Mineralogia dos solos ornitogênicos e não-ornitogênicos da Península Fildes (Ilha Rei George) e Ilha Ardley  
– Antártica Marítima**

# **Geoquímica e Mineralogia dos solos ornitogênicos e não-ornitogênicos da Península Fildes (Ilha Rei George) e Ilha Ardley – Antártica**

## **Marítima**

### **Resumo**

Foi realizada a caracterização geoquímica e mineralógica dos solos da Península Fildes (Ilha Rei George) e Ilha Ardley na Antártica Marítima, que representa um dos mais extensos sítios de nidificação de pinguins do planeta. Para representar toda a sua variabilidade, foram coletadas 84 amostras de solos em 31 perfis de profundidade na Península Fildes e Ilha Ardley no verão de 2008. As concentrações de elementos maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti), menores e traços (Co, Cu, La, Mn, Pb, S, Sr, Th, V e Zn) foram determinadas por Fluorescência de Raios – X (FRX). A análise mineralógica foi feita por Difractometria de Raios – X (DRX). Ainda foram realizadas análises de pH em água e Espectroscopia Mössbauer de Fe. A partir das concentrações dos elementos maiores foram calculados índices de intemperismo nos solos e taxa de enriquecimento para cada elemento em relação a um elemento imóvel considerado, o Ti. Os teores para elementos maiores foram semelhantes aos obtidos para outros solos da Ilha Rei George, mas nos solos com influência de aves na formação (ornitogênicos) houve um forte enriquecimento de P, Ca, Mg, K em relação aos solos sem influência de aves, sendo este fato resultado da deposição de uma grande quantidade de excretas ricas nesses elementos. A formação dos solos em toda região estudada é promovida predominantemente por desintegração física das rochas, e as taxas de intemperismo químico (CIA, CIW e PIA) foram baixas para todos os solos, mesmo nos solos ornitogênicos. A mineralogia dos solos é semelhante à rocha parental devido às baixas taxas de intemperismo, sendo os principais minerais encontrados: plagioclásios (anortita e albita), quartzo, magnetita, piroxênio (augita), argilominerais da classe das cloritas e esmectitas. Nos perfis ornitogênicos, além dos minerais herdados da rocha parental, foram detectados minerais fosfatados secundários (leucofosfita e taranakita) em locais de antigas pinguineiras. Já em ninhais recentes verificou-se a presença de apatita, estruvita e uratos (sais derivados de ácido úrico). A partir dos dados da mineralogia, criou-se uma escala de tempo qualitativa para avaliar a idade de formação dos solos ornitogênicos. Em pinguineiras ativas ou recentemente abandonadas nos solos encontraram-se basicamente fosfatos de magnésio e fosfatos de cálcio que são mais solúveis (estruvita e apatita). Já em pinguineiras abandonadas antigas, os minerais predominantes são os fosfatos de ferro, fosfatos de alumínio e fosfatos de ferro e alumínio, que são pouco solúveis (strengita, leucofosfita e taranakita). A ordem crescente de idade se dá com a predominância dos seguintes minerais fosfatados: fosfatos de magnésio < fosfatos de cálcio < fosfatos de alumínio < fosfato de ferro.

#### 4.1. Introdução:

A formação de solo na Antártica se dá em áreas livres de gelo no verão localizadas na costa e nos vales secos entre montanhas glaciais, sendo restrita a menos de 0,35% do continente (Campbell & Claridge, 1987, Bockheim, 1997). A maioria do conhecimento pedológico do Continente Antártico vem principalmente das áreas livres de gelo nas ilhas Shetlands do Sul ou de desertos polares continentais, onde os solos são pouco desenvolvidos e mostram um acúmulo significativo de sais solúveis em água (Campbell e Claridge, 2004a, b). Nas regiões glaciais e periglaciais, o intemperismo químico é muito limitado, não sendo suficientemente importante para gerar grandes mudanças na composição da maior parte das rochas e solos (Kelly e Zumberge, 1961). Portanto, a desintegração das rochas para formação do solo é predominantemente oriunda de processos físicos, ligados ao congelamento e descongelamento da água.

Os ciclos biogeoquímicos de metais nos solos da Antártica envolvem vários processos, como o efeito de concentração na neve e gelo pelo congelamento/descongelamento, o revolvimento e mistura pela crioturbação, pulsos de fluxos hídricos no período de degelo, a imobilização e a remoção biológica e o transporte e deposição sedimentar marinha. Isto é dificultado na Península Antártica e ilhas costeiras da região, onde condições glaciais adjuntas às periglaciais, com temperaturas mais elevadas que as ocorrentes na Antártica continental, intensificam os ciclos hidrológicos e biológicos (Albuquerque Filho, 2005).

Apesar do crescente número de estudos durante os últimos anos, a porção marítima é ainda uma das partes menos conhecidas da Antártica, em termos de estudos dos solos e permafrost (Holdgate *et al.*, 1967; Tatur, 1989; Bockheim e Ugolini, 1990; Blume *et al.*, 2004; Michel *et al.*, 2006).

Os solos da Antártica Marítima são reconhecidamente muito diferentes dos de outras zonas climáticas da Antártica (Campbell e Claridge, 1987; Bockheim e Ugolini, 1990; Blume *et al.*, 2004; Michel *et al.*, 2006; Simas *et al.*, 2006). As temperaturas mais elevadas e a maior disponibilidade de água em camadas mais profundas e ativas favorecem o intemperismo mineral e conseqüentemente o aparecimento da cobertura vegetal (Campbell e Claridge, 1987; Blume *et al.*, 2004).

Regiões específicas das áreas livre de gelo da Antártica, como a costa da Península Fildes e Ilha Ardley, são frequentemente colonizadas por um grande número de animais marinhos como pinguins e focas, que aportam matéria orgânica (MO) de

excreta, afetando a vegetação e a formação do solo desses locais. Colônias de animais marinhos, vegetação de tundra e as interações entre fauna e flora formam um ecossistema especial de tundra. A deposição anual de excretas por pinguins e outras aves implica em forte transferência de C, N e principalmente  $\text{PO}_4^{3-}$ , do ambiente marinho para o terrestre (Tatur *et al.*, 1997; Sun *et al.*, 2004); conseqüentemente os ciclos biogeoquímicos de nutrientes na interface terra/mar são influenciados pela atividade das aves marinhas na região (Tatur, 1989).

A transferência de massa nas áreas de colônia de pinguins são resultados da alimentação proveniente principalmente de krill no mar e deposição de uma grande quantidade de excretas desses pinguins na forma de guano nos locais de reprodução, gerando a formação de solos com altos teores de  $\text{PO}_4^{3-}$ , que são classificados como solos ornitogênicos (Tatur, 1989; Tatur e Myrcha, 1997), que por conseqüência tem as propriedades físicas e químicas diferenciadas dos demais solos da região (Sun *et al.*, 2002; Zhu *et al.*, 2006).

Trabalhos de pesquisa encontrados na literatura mostram que colônias de pinguins ou focas são também fontes significativas para emissões atmosféricas de gases que intensificam o efeito estufa, tais como,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{CH}_4$ , em comparação com a tundra sem animais marinhos (Sun *et al.*, 2002; Zhu *et al.*, 2005; Gregorich *et al.*, 2006; Zhu *et al.*, 2007, 2008 a,b; Mendonça *et al.*, 2011). Estes fatos, somados à falta de estudos sobre os solos da Península Fildes e Ilha Ardley levam à necessidade da geração de dados sobre os solos da região.

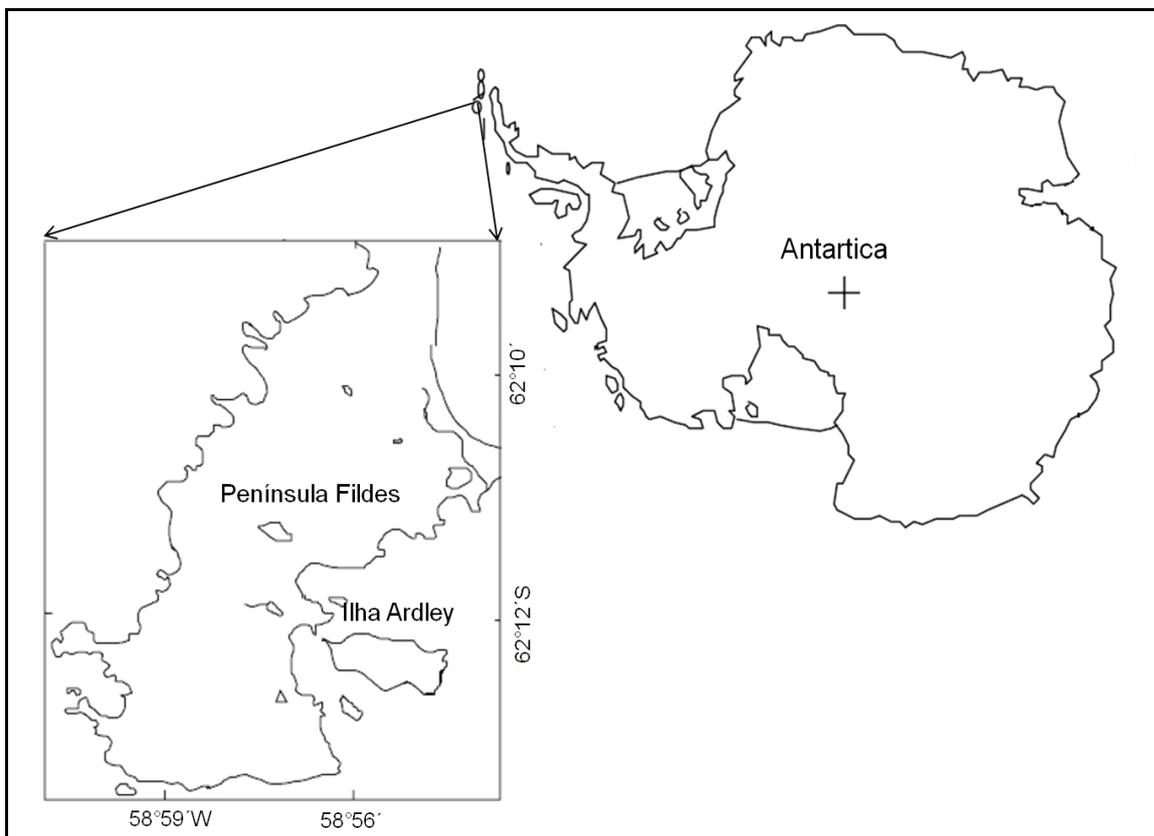
O objetivo desse trabalho foi identificar as características geoquímicas e mineralógicas dos solos da Península Fildes e Ilha Ardley para avaliar o grau de intemperismo químico e a contribuição de materiais alogênicos nos solos locais. Os resultados deste estudo podem contribuir para o entendimento da pedogênese das regiões periglaciais da Antártica, acentuados pelo fenômeno de aquecimento global.

## **4.2. Materiais e Métodos:**

### **4.2.1. Características geológicas e ambientais da área de coleta**

Em estudos da área pesquisada, evidências geofísicas indicam que as ilhas ali presentes estão localizadas sobre uma placa crustal e podem ser divididas em duas partes geográficas e geologicamente distintas (Tyrrell, 1945): o grupo de ilhas Elefante

e Clarence, constituídas por rochas metamórficas de baixo grau e as ilhas distribuídas entre Rei George e Low, formadas por rochas ígneas e vulcanoclásticas que são separadas do primeiro grupo por uma distância de 120 km. A península Fildes (Figura 4.1) situa-se no sudoeste da Ilha Rei George e é constituída por uma sucessão de rochas vulcânicas paleocênicas a eocênicas com intercalações de rochas vulcanoclásticas de granulometria grossa a fina (Barker, 1970; Barker & Griffiths 1972). As rochas vulcânicas são representadas por basaltos e andesitos basálticos, além de raros andesitos, dacitos e riolitos (Machado *et al.* 2001).



**Figura 4.1:** Mapa de localização da área de coleta

A Ilha Ardley (62 ° 13' S, 58 ° 56' W) possui 2 km de extensão e 1,5 quilômetros de largura, sendo conectada à Península Fildes através de uma barragem arenosa (Figura 4.1). Geologicamente, a ilha é constituída principalmente por lavas basálticas, andesíticas e tufos, além de terraços marinhos soerguidos. A topografia da ilha é relativamente plana, com a maior elevação de 70 m. Entre 70 a 80 % da ilha é coberta por vegetação, constituída predominantemente por musgos e líquens (Liu *et al.*, 2006).

A área de estudo tem um clima oceânico frio característico, sendo livre de neve e gelo durante o verão. De acordo com os registros meteorológicos da Estação Grande Muralha, a precipitação média anual é de cerca de 630 mm, a umidade relativa média anual é de cerca de 90%, e a temperatura do ar média anual é de cerca de -2,6 °C com uma baixa no inverno -26,6 °C, de alto verão em 11,7 °C (Liu *et al.*, 2006).

A Ilha Ardley é uma das mais extensas colônias de pinguins na região da Antártica Marítima (Liu *et al.*, 2006). Durante o período de reprodução, o número de pinguins nesta ilha é de cerca de 10.200. As espécies principais são o Papua (*P. papua*, 74%), Adélia (*Pygoscelis adeliae*, 21%) e Antártica (*Pygoscelis antarctica*, 5%) (Sun *et al.*, 2004).

#### **4.2.2. Coleta e preparo de amostras**

Foram realizadas coletas de 31 perfis, extratificados em horizontes, variando de 0 a 80 cm, totalizando 94 amostras de solo. A maioria dos perfis foram coletados apenas até 50 cm devido à baixa profundidade do permafrost, na Península Fildes e Ilha Ardley, na Ilha Rei George, que pertence ao arquipélago das Shetlands do Sul na Antártica Marítima (Figura 4.1). O solo foi coletado e armazenado em sacos plásticos. Durante o transporte do Continente Antártico até o Brasil, as amostras foram acondicionadas em câmaras frigoríficas à temperatura < -5 °C. Os pontos de coleta dos perfis de solos amostrados estão apresentados na tabela 4.1 e plotadas no mapa da figura 3.2 (página 48). A tabela 4.1 também contém informações sobre características das amostras que foram observadas em campo.

**Tabela 4.1:** Características do solo, coordenadas geográficas dos pontos amostrais de cada perfil de solo amostrado, em UTM

Perfil	Característica do solo	Intensidade*	Altitude (m)	Coordenadas	
				Latitude	Longitude
F1	Não Ornitogênica	0	117	396.900.671	3.099.979.071
F2	Ornitogênica	1	65	397.972.644	3.101.573.474
F3	Não Ornitogênica	0	45	398.311.966	3.099.343.223
F4	Não Ornitogênica	0	52	397.682.551	3.099.753.826
F5	Não Ornitogênica	0	12	397.531.930	3.100.544.839
F6	Ornitogênica	1	9,6	397.901.036	3.100.774.069
F7	Ornitogênica	2	31	397.772.411	3.101.124.119
F8	Não Ornitogênica	0	60	398.019.298	3.101.592.639
F9	Ornitogênica	1	25	396.596.943	3.102.149.643
F10	Não Ornitogênica	0	18	396.585.267	3.102.038.658
F11	Biogênica	0	7	396.214.221	3.102.042.795
F12	Ornitogênica	1	9	395.956.840	3.101.920.640
F14	Ornitogênica	2	77	399.707.675	3.100.523.968
F15	Ornitogênica	2	69	399.670.205	3.100.507.296
F16	Ornitogênica	2	42	400.035.848	3.100.509.203
F17	Ornitogênica	2	38	400.085.867	3.100.498.131
F18	Ornitogênica	1	12	399.511.932	3.100.881.084
F19	Ornitogênica	1	12	399.543.513	3.100.870.665
F20	Ornitogênica	1	12	399.493.117	3.100.912.812
F21	Ornitogênica	1	60	398.723.086	3.100.684.946
F22	Ornitogênica	2	31	398.758.804	3.100.693.925
F25	Ornitogênica	2	31	398.787.926	3.100.738.311
F26	Ornitogênica	2	30	399.256.900	3.100.480.528
F27	Ornitogênica	1	29	399.297.536	3.100.361.955
F28	Ornitogênica	3	9	400.219.479	3.100.714.507
F29	Ornitogênica	1	31	399.693.397	3.100.927.978
F30	Ornitogênica	1	50	399.200.273	3.100.687.288
F31	Ornitogênica	2	45	399.378.477	3.100.605.223

\*0 = Livre de influência ornitogênica;

1 = Pouca influência ornitogênica;

2 = Forte influência ornitogênica;

3 = Praticamente guano fresco misturado a fragmentos de rochas.

Amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas, e por fim foram peneiradas em malha de 2 mm, obtendo-se terra fina seca ao ar (TFSA). Uma alíquota da TFSA foi moída em moinho de tungstênio para obter a fração < 200 mesh, que foi utilizada para

as análises químicas em fluorescência de raios-X (FRX) e para análise mineralógica por difração de raios-X (DFX).

A determinação do pH em água das amostras de solos foi realizada em suspensão solo/solução relação 1 g/2,5 mL (Embrapa, 1997). A determinação do pH das amostras foi feita com potenciômetro da marca Quimis, modelo QA338-EBP, com eletrodo combinado para pHmetro portátil microprocessado Q-400P, com faixa de medição entre  $0 < \text{pH} < 14,00$  e temperatura entre 5 e 50°C.

#### **4.2.3. Determinação da composição química do solo por FRX**

Essa técnica foi utilizada para determinar a composição química das amostras, tanto para elementos maiores, menores e alguns traços. O aparelho utilizado foi um Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios - X sequencial (EDS-720, Shimadzu), equipado com tubo de ródio. As medidas quantitativas para os metais foram feitas utilizando a calibração padrão do equipamento que se baseia nos parâmetros fundamentais.

Para os cálculos quantitativos na FRX determinou-se também a Perda ao Fogo (P.F.), que indica aproximadamente a quantidade de voláteis na amostra, principalmente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, embora o observado ganho de massa possa ser atribuído à oxidação de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. Foram pesados, em balança analítica, aproximadamente 2,0 g de amostra seca e colocada em cadinho previamente calcinado e levado a mufla aquecida a 1000 °C durante 30 minutos para calcinação.

#### **Cálculos:**

$$P.F. (\%) = \left( \frac{m_p}{m_i} \right) * 100$$

onde:

m<sub>i</sub> = massa inicial da amostra

m<sub>p</sub> = massa da amostra perdida ou volatilizada

%P.F. = % de perda ao fogo

Para avaliação da qualidade dos resultados foi estimada a exatidão do método utilizando o material de referência GBW 07408 (solo derivado de rochas andesíticas-basálticas). Para todos os elementos analisados obtiveram-se valores aceitáveis dentro

do intervalo de confiança (tabela 4.3 e 4.6) para cada elemento, exceto para o elemento mais abundante na amostra ( $\text{SiO}_2$ ), O erro relativo foi de 0,81%, considerado baixo e aceitável para a discussão dos dados desse trabalho. Além disso, foram feitas análises dos elementos em 30 das 84 amostras por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) com chama, para comparação com os resultados de FRX e obtiveram-se valores de grau de recuperação entre 80 a 120%. Em FRX não se usa fazer replicatas devido a grande homogeneidade das amostras analisadas, e ainda durante o processo de análise a técnica faz várias leituras de inúmeros pontos diferentes, o que garante boa precisão do método.

#### **4.2.4. Análise Mineralógica por DRX**

Para caracterização mineralógica, as amostras de solo moídas a  $< 200$  mesh foram montadas em pó e submetidas à difratometria de raios X. Os difratogramas foram obtidos a temperatura ambiente usando um difratômetro Rigaku Geigerflex, provido de um monocromador de grafite e tubo de cobalto, usando radiação  $K\alpha\text{Co}$  ( $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ). A tensão utilizada foi de 32,5 kV, corrente de 25 mA, cuja constante de tempo é igual a 1 s. A velocidade de varredura utilizada foi de  $2\theta/^\circ \text{ min}^{-1}$ , com intervalo medido entre os ângulos de 5 a 65 ( $2\theta/^\circ$ ), para cada amostra. Os dados obtidos foram tratados numericamente em computador, utilizando-se o programa ORIGIN versão 7.5<sup>®</sup>. Para efeito comparativo na caracterização do mineral foi utilizada a biblioteca do banco de dados PCPDWIN versão 1.30<sup>®</sup> e o programa Crystallographica Search-Match versão 2.0.2.0.

#### **4.2.5. Espectroscopia Mössbauer do $^{57}\text{Fe}$**

Os espectros Mössbauer foram coletados a 298K por um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante e uma fonte de  $\sim 25$  mCi de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de ródio. A massa da amostra para a medida foi estimada para conter ferro na proporção de  $\sim 10 \text{ mg cm}^{-2}$ . Os deslocamentos isoméricos são expressos em relação ao  $\alpha\text{Fe}$ , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo dos mínimos quadrados, com uso do programa de computador NORMOS<sup>®</sup> 90 (Programa de computação desenvolvido por

R. A. Brand, Laboratorium Für Argewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany).

#### **4.2.6. Medidas de Intemperismo e Enriquecimento no Solo**

Há vários métodos químicos de avaliação do intemperismo em dados de perfis heterogêneos a partir da rocha parental. Nesse estudo foram usados três métodos da literatura, que são aplicáveis a situação da Antártica.

##### **4.2.6.1. Índice de Alteração Química (CIA – do inglês, *Chemical Index Alteration*)**

Nesbitt e Young (1982) desenvolveram o CIA (Tabela 4.2) que é calculado a partir dos teores dos principais elementos. O resultado do cálculo é classificado como o Valor Ideal em Rocha Fresca (VIRF) e o Valor Ideal em Rocha Intemperizada (VIRI), caso seja  $\leq 50$  ou maior, respectivamente.

Seus resultados sugerem uma interpretação da medida da extensão da conversão de feldspatos (que predominam na crosta superior) para argilominerais, tais como caulinita e esmectitas (Nesbitt e Young, 1984, 1989; Fedo *et al.*, 1995; Maynard *et al.*, 1995).

##### **4.2.6.2. Índice de Intemperismo Químico (CIW – do inglês, *Chemical Index Weathering*)**

Harnois (1988) desenvolveram o CIW (Tabela 4.2), semelhante ao CIA, exceto por eliminar  $K_2O$  na equação. O CIW não conta com o alumínio associado com feldspatos potássicos, que pode produzir valores muito altos para rochas ricas em feldspatos potássicos. Como o CIA, o CIW também é essencialmente uma medida do grau de transformação de feldspatos em argilominerais (Nesbitt e Young, 1984, 1989; Fedo *et al.*, 1995; Maynard *et al.*, 1995).

##### **4.2.6.3. Índice de Alteração de Plagioclásio (PIA – do inglês, *Plagioclase Index of Alteration*)**

Fedo *et al.* (1995) propôs o PIA (Tabela 4.2) como uma alternativa ao CIW. Devido aos plagioclásios serem abundantes em rochas silicatadas e se dissolverem de

forma relativamente rápida, o PIA pode ser usado quando há necessidades de monitorar o intemperismo dos plagioclásios (Fedó *et al.*, 1995).

**Tabela 4.2:** Sumário de Índices de Intemperismo usados nesse estudo

Index	Fórmula	*VIRF	**VIRI	Referência
CIA	$(100)[Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)]$	$\leq 50$	100	Nesbitt and Young, 1982
CIW	$(100) [Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO + Na_2O)]$	$\leq 50$	100	Harnois, 1988
PIA	$(100) [(Al_2O_3 - K_2O)/(Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)]$	$\leq 50$	100	Fedó et al., 1995

\*Valor Ideal em Rocha Fresca; \*\*Valor Ideal em Rocha Intemperizada (solos)

#### 4.2.7. Índice de Enriquecimento Normalizado para Ti (IsoTi)

##### 4.2.7.1. Escolha do elemento índice

Os processos de intemperismo podem ser estimados a partir dos ganhos e perdas de elementos ao longo do perfil em relação ao material de origem, considerando pelo menos um elemento como imóvel. A escolha desse elemento é bastante variável, dependendo das condições climáticas e geoquímicas atuantes. Sendo assim, cabe analisar e justificar a escolha de um dos elementos índices, para desenvolver as discussões posteriores.

Durante a pedogênese a composição química do solo é controlada em parte pelo material de origem. A perda e redistribuição de elementos depende da sua mobilidade durante os processos de intemperismo e pedogenéticos, tais como: dissolução de minerais primários, formação de minerais secundários, processos de redução, transporte de materiais e trocas de íons, os quais afetarão diferentemente cada elemento (Thanachit *et al.*, 2005). Diversas aproximações foram desenvolvidas para estudar a mobilidade de elementos químicos durante o intemperismo de rochas basálticas, que é o caso das amostras deste estudo. Um dos primeiros estudos levou em conta a seqüência de mobilidade dos elementos para um grupo de rochas caracterizado pelo aumento no grau de alteração. Dessa forma, foram considerados estáveis os elementos  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Ti^{4+}$ , ao passo que  $Na^+$ ,  $K^+$  e o Si foram considerados mais móveis (Aiuppa *et al.*, 2000). Sendo assim, o elemento de menor mobilidade é o melhor para ser usado como índice na avaliação do balanço geoquímico (Price & Velbel, 2003).

O titânio é bastante usado neste tipo de estudos. Métodos quantitativos que utilizam o titânio ou alumínio como minerais resistentes em estudos de intemperismo

são descritos em vários trabalhos (Brimhall & Dietrich, 1986; Brimhall *et al.*, 1991; White & Blum, 1995).

Contudo, na região em estudo da Antártica Marítima, o grande aporte de MO em alguns pontos abaixa o pH de alguns solos para menos que 5, o que teoricamente aumenta os processos de solubilização e a mobilização do Al pode ser maior. Neste caso, o Ti apresentaria maior potencial indicativo do grau de intemperismo dos materiais estudados.

#### 4.2.7.2. Fórmula para o Cálculo do IsoTi

Para uma avaliação geral da taxa de enriquecimento dos elementos foi adaptado, a partir da metodologia proposta por Lee *et al.* (2004), o Índice de Enriquecimento da Amostra em relação ao Ti (IsoTi), que utiliza o Ti como elemento imóvel para normalizar o enriquecimento.

O *IsoTi* é calculado por meio da equação 4.1:

$$IsoTi (\%) = \left[ \frac{\left( \frac{[E_{amostra}]}{[Ti_{amostra}]} \right)}{\left( \frac{[E_{back}]}{[Ti_{back}]} \right)} - 1 \right] \times 100 \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde:

*IsoTi* (%) = Taxa de Enriquecimento Normalizada em relação ao Ti.

$[E_{amostra}]$  = concentração do elemento na amostra avaliada;

$[Ti_{amostra}]$  = concentração de Ti na amostra;

$[E_{back}]$  = concentração média de “background” do elemento na rocha;

$[Ti_{back}]$  = concentração média de “background” de Ti na rocha.

### 4.3. Resultados e discussão:

#### 4.3.1 Elementos Maiores, menores, traços e pH em água

O pH em solos sem influência ornitogênica variou numa faixa próxima a neutralidade  $6,26 \leq \text{pH} \leq 8,02$  (tabela 4.3), considerado normal para solos antárticos

derivados de rochas basálticas e andesíticas-basálticas (Schaefer *et al.*, 2004; Francelino *et al.*, 2011), como são as da Península Fildes e Ilha Ardley (Machado *et al.*, 2001). Nos solos ornitogênicos a faixa de  $4,01 \leq \text{pH} \leq 7,82$  (tabela 4.3) foi bem mais ampla. Os valores baixos de pH nos solos ornitogênicos são devido à geração de ácidos orgânicos e inorgânicos provenientes da decomposição da MO rica em guano das aves (principalmente pinguins). Outros autores encontraram variações semelhantes para solos ornitogênicos na Antártica Marítima,  $4,10 \leq \text{pH} \leq 7,00$  (Simas *et al.*, 2006) e  $3,73 \leq \text{pH} \leq 6,70$  (Zhu *et al.*, 2009).

O perfil F28 é composto por guano fresco na superfície com horizonte fosfático na base do perfil, e o pH decai de 7,27 para 4,91 na base. Isso reflete a perda de  $\text{NH}_4^+$  (base) e formação de  $\text{HNO}_3$  proveniente do guano, que pode ocorrer de várias maneiras, seja pela volatilização da amônia, ou pela lixiviação/percolação de minerais solúveis, principalmente estruvita ( $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), que é encontrada somente em guanos frescos ou solos ornitogênicos de pedogênese recente (Tatur, 1989; Tatur *et al.*, 1997). Valores de pH próximos a neutralidade ( $6,75 \leq \text{pH} \leq 7,27$ ) foram encontrados em guano de pinguim da mesma localidade (Zhu *et al.*, 2009).

Os dados das concentrações dos elementos maiores são apresentados na Tabela 4.3 na forma de óxidos, exceto S. Os valores de PF variaram de 5,31% a 62,29% (tabela 4.3), refletindo quantidades variáveis de carbonato, fases hidratadas (minerais amorfos), e principalmente a MO proveniente dos vegetais e guano de pinguins (Zhu *et al.*, 2008a,b).

As fases que dominam a composição principal dos solos estudados são  $\text{SiO}_2$  variando de 9,97 a 59,57 % (tabela 4.3), de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variando de 3,08 a 18,89 % (tabela 4.3) e  $\text{P}_2\text{O}_5$  variando de 0,11 a 20,53 %. Como esperado, há uma alta correlação entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r = 0,82$ ), pois os dois elementos são os formadores dos minerais silicatados que ocorrem em maior abundância nos solos e rochas. Além disso, existem correlações negativas e significativas entre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $r = -0,67$ ) e entre  $\text{SiO}_2$  e PF ( $r = -0,90$ ), pois o aporte de MO proveniente de guano, rico em P,  $\text{NH}_4^+$ , C, Mg e Ca (Zhu *et al.*, 2009) dilui os principais minerais formadores do solo que provêm da rocha, como Si, Al, Fe e Ti, que não são encontrados em quantidades consideráveis no guano.

**Tabela 4.3:** pH e concentração total de elementos maiores (%) e perda ao fogo (PF; %) nas amostras de solos

Perfil	Pr* (cm)	pH	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PF	TOTAL
F1	0-10	6,26	51,09	3,89	3,10	16,34	0,10	0,71	3,65	1,14	8,88	11,25	100,15
	10-25	6,57	51,12	4,83	3,17	15,95	0,11	0,71	3,89	1,18	8,86	10,35	100,18
F2	0-10	6,17	41,70	4,50	2,67	15,19	0,57	0,47	3,80	1,32	9,44	20,80	100,46
	10-20	6,38	47,54	1,93	3,86	18,67	0,37	0,38	1,98	0,85	10,18	14,35	100,12
	+20	6,32	47,30	2,33	4,04	18,89	0,24	0,80	2,32	1,00	10,83	12,39	100,15
F3	0-10	6,36	47,39	5,67	3,73	15,61	0,16	0,77	3,96	1,42	10,25	11,28	100,24
	10-20	6,83	50,76	5,47	2,69	16,75	0,06	0,72	2,63	0,99	8,40	10,58	99,06
	+20	6,76	50,97	4,06	3,93	16,06	0,15	0,84	3,69	1,33	10,58	7,64	99,25
F4	0-10	6,62	55,86	4,24	2,75	17,23	0,07	0,70	3,24	1,07	8,02	6,95	100,14
	10-15	6,62	52,69	4,64	2,78	16,89	0,10	0,72	3,26	1,13	8,6	7,35	98,16
	15-50	6,98	52,74	4,65	2,90	17,58	0,09	0,78	3,19	1,16	8,93	8,11	100,14
	50-100	7,20	53,33	4,62	2,68	17,18	0,09	0,73	3,19	1,11	8,62	8,6	100,16
F5	0-20	6,95	54,19	4,41	3,49	16,58	0,12	0,54	4,39	1,01	8,49	6,22	99,44
	20-80	7,14	52,03	2,35	3,68	16,59	0,10	0,51	3,79	0,89	8,72	11,43	100,09
F6	80-100	7,16	51,42	3,81	4,15	15,56	0,11	0,48	4,13	0,83	8,14	10,47	99,10
	0-10	6,80	48,94	4,66	3,5	15,56	0,25	0,48	5,06	1,30	8,89	12,09	100,73
	10-30	7,12	52,91	3,20	4,41	16,96	0,14	0,53	4,11	1,03	9,83	7,00	100,13
F7	+30	7,13	53,28	2,30	4,45	17,59	0,11	0,50	3,85	0,98	10,05	6,04	99,16
	0-10	4,92	35,45	4,12	1,47	13,19	1,92	0,45	2,39	1,27	9,68	31,36	101,31
	10-20	4,98	35,64	3,53	1,58	12,7	1,67	0,44	2,62	1,21	9,18	32,55	101,12
F8	20-30	4,88	40,21	2,08	1,26	14,63	3,40	0,62	1,78	1,44	13,85	22,87	102,13
	10-20	6,67	48,97	4,20	3,5	17,15	0,11	0,74	3,25	1,20	10,58	10,44	100,14
	20-30	7,03	49,34	4,09	3,12	16,47	0,20	0,74	3,15	1,31	10,07	11,73	100,22
F9	30-100	7,31	51,08	5,69	3,1	15,49	0,19	0,55	5,14	1,44	9,31	8,29	100,29
	0-3	4,85	49,62	2,45	2,54	17,39	0,88	0,58	5,78	0,84	8,35	12,13	100,56
	3-32	4,80	50,29	4,39	2,55	17,34	0,76	0,52	5,25	0,83	8,93	9,64	100,51
	32-70	4,70	55,12	2,45	1,61	15,50	0,46	0,30	4,73	0,85	10,19	9,14	100,35
	70-75	4,98	57,45	0,48	1,58	14,12	0,45	0,20	4,35	0,83	11,05	9,82	100,33
F10	+75	5,93	59,57	2,29	1,40	12,05	0,34	0,20	3,94	0,66	9,94	9,23	99,62
	0-60	6,62	49,51	3,01	3,97	17,39	0,13	0,55	7,09	0,75	8,63	8,04	99,08
F11	60-100	8,02	49,26	3,30	3,87	17,64	0,18	0,65	6,61	0,69	8,10	7,82	198,13
	0-15	6,52	49,64	3,32	3,35	17,77	0,19	0,67	6,77	0,70	8,23	9,50	100,19
	15-20	6,42	49,52	3,50	3,30	17,35	0,16	0,65	6,81	0,72	8,22	9,89	100,12
F12	20-35	6,47	49,59	3,76	3,72	16,67	0,15	0,66	6,65	0,81	9,99	8,10	100,11
	35-70	6,85	50,89	3,23	4,41	16,08	0,14	0,75	6,18	0,74	9,04	8,61	100,07
F14	0-10	6,82	51,01	3,15	4,33	17,05	0,17	0,89	7,87	0,73	8,73	6,12	100,06
	10-25	7,82	50,43	3,09	5,02	16,08	0,16	1,00	7,01	0,73	9,00	7,53	100,06
F15	0-5	5,09	28,61	5,42	1,39	10,30	3,10	0,39	6,17	0,93	6,15	39,42	101,89
	5-10	5,41	29,85	3,93	1,28	11,20	6,41	0,44	8,33	0,93	6,49	34,79	103,65
F16	0-5	5,02	33,25	4,29	1,45	11,20	1,39	0,40	3,98	1,13	7,10	36,79	100,98
	5-8	5,39	36,93	3,72	1,61	13,55	2,11	0,42	3,45	0,97	7,17	31,38	101,31
	5-0	4,13	19,39	0,20	0,33	10,58	2,20	0,49	1,47	0,04	2,70	62,29	99,70
F16	0-10	5,68	45,70	5,27	0,89	14,67	4,43	1,13	3,77	0,85	7,24	18,58	102,54
	10-30	6,32	47,86	4,08	0,81	15,40	5,29	1,28	4,73	0,90	7,99	14,62	102,96
	30-60	5,84	44,87	5,00	0,87	14,46	3,58	0,92	3,64	1,05	7,17	20,59	102,15
	60-70	4,01	47,59	5,52	0,61	15,30	4,91	1,22	4,19	1,04	7,77	14,68	102,83

**Continuação da Tabela 4.3**

F17	0-10	4,73	39,44	4,74	1,02	13,02	2,12	0,59	2,62	1,24	6,93	29,71	101,43
	10-20	4,83	42,7	5,33	1,18	13,65	2,04	0,67	2,77	1,30	7,86	23,89	101,39
	20-40	6,02	50,41	4,33	0,59	14,22	2,85	1,06	1,75	1,22	8,45	14,01	98,90
	40-70	6,13	53,31	5,15	0,43	16,02	2,30	1,45	1,24	1,02	8,05	12,47	101,44
F18	0-40	5,52	58,24	4,58	1,08	14,95	0,39	0,96	2,18	0,98	6,88	10,12	100,37
F19	0-10	6,12	55,71	4,07	0,81	16,40	0,35	1,24	1,75	0,97	7,43	11,58	100,31
	10-20	4,45	56,61	3,18	0,41	18,05	0,21	1,77	0,84	0,97	9,36	8,84	100,24
F20	0-10	6,43	38,85	5,26	1,02	12,30	1,73	0,72	2,26	0,91	5,49	32,59	101,13
	10-30	6,23	50,59	5,47	0,48	14,35	3,32	1,52	2,43	0,83	6,90	16,03	101,93
	10-30	6,42	50,84	4,58	0,26	14,88	5,21	1,91	3,56	0,93	8,00	12,80	102,97
	30-50	5,98	48,89	5,78	1,69	14,52	3,76	0,95	7,13	1,74	10,45	7,44	102,36
	30-50	6,02	50,38	7,40	1,82	14,81	3,10	0,85	6,25	1,46	8,50	7,36	101,93
	50-70	6,34	57,83	4,58	0,52	15,40	1,84	1,36	2,55	0,91	7,41	8,71	101,12
F21	10-20	5,93	36,39	5,53	1,38	12,48	1,23	0,54	3,09	1,08	5,82	33,32	100,86
	20-30	6,01	43,59	6,73	0,89	13,70	3,56	1,35	2,82	0,94	7,72	20,81	102,11
F22	0-20	5,89	45,22	6,66	1,10	13,19	2,12	0,73	3,30	1,04	6,58	21,40	101,34
	20-50	5,76	40,84	8,10	1,90	12,98	0,97	0,46	5,12	1,50	8,30	20,65	100,82
F23	+50	5,64	51,77	4,76	0,99	14,08	2,68	0,92	3,53	0,99	7,06	14,83	101,61
	0-15	5,44	30,57	1,04	0,47	12,05	1,05	0,26	3,72	0,87	3,72	47,19	100,98
F25	0-20	5,75	26,57	4,64	0,97	10,06	1,23	0,35	2,96	0,93	4,81	48,34	100,87
	20-40	5,64	38,51	5,61	0,31	13,53	7,28	1,31	4,93	1,42	10,36	21,01	104,27
F26	0-3	5,23	42,74	5,27	0,40	14,49	8,16	1,47	5,59	1,58	11,75	13,30	104,75
	3-15	5,47	49,01	6,82	2,05	12,35	1,62	0,47	6,51	1,42	8,08	12,77	101,10
	15-30	5,03	44,28	6,20	2,12	12,54	3,38	0,48	9,56	1,58	8,24	13,66	102,05
F27	0-10	6,90	43,34	6,52	1,67	15,28	1,41	0,57	5,23	1,82	9,87	15,44	101,16
	0-10	7,27	9,47	1,54	4,91	3,21	20,49	0,39	13,25	0,19	0,87	45,69	99,96
F28	10-20	7,11	17,58	6,36	0,41	3,08	20,53	0,97	14,75	0,31	3,69	32,05	99,80
	20-60	5,45	29,88	1,80	0,25	9,91	15,66	1,26	1,41	0,53	8,32	30,16	99,24
	60-70	4,91	30,31	4,26	0,09	6,68	14,95	1,61	3,68	1,11	13,88	23,40	100,06
F29	0-10	5,49	48,85	4,91	1,76	14,14	1,76	1,04	5,15	0,94	7,44	15,05	101,04
	10-30	6,32	58,71	4,58	2,58	15,95	0,38	1,12	3,68	0,78	7,09	5,31	100,19
F30	0-10	6,19	48,83	3,86	2,05	14,41	1,33	0,84	2,84	1,08	7,33	18,27	100,84
	10-25	5,64	53,54	2,61	2,14	15,50	1,71	1,32	1,25	0,78	7,55	14,66	101,05
	25-35	5,35	54,80	2,99	2,72	15,19	1,12	1,19	1,10	0,74	7,08	13,76	100,70
F31	0-20	7,69	48,05	5,33	2,19	13,10	2,22	0,52	7,49	1,61	8,80	12,13	101,44
	Mínimo	4,01	9,47	0,20	0,03	3,08	0,057	0,20	0,84	0,19	0,87	5,31	97,25
	Máximo	8,02	60,62	8,10	5,02	18,89	20,53	1,91	14,75	1,84	13,88	62,29	104,75
MRC		SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PF	TOTAL	
	VE**	58,13	1,70	2,35	11,81	0,18	2,40	8,20	0,61	4,44			
	VC ± IC***	58,61	1,72	2,38	11,92	0,18	2,42	8,27	0,64	4,48			
		±0,20	±0,06	±0,10	±0,23	±0,01	±0,06	±0,18	±0,03	±0,07			

\*Pr = Profundidade de coleta;

\*\*VE = Valor Experimental;

\*\*\*VC ± IC = Valor Certificado ± Intervalo de Confiança a 5% probabilidade de erros.

As concentrações dos metais alcalinos Na e K apresentaram variação pequena nos solos sem influência ornitogênica, 2,35 a 5,69 % e 0,48 a 0,84 %, respectivamente (tabela 4.3). Já nos solos ornitogênicos, a variação foi muito maior, 0,20 a 8,10 % e 0,20 a 1,91 %, respectivamente (tabela 4.3). Essa maior amplitude na faixa se deve a dois motivos: o guano contribui para o aporte dos metais alcalinos, aumentando os seus

teores, principalmente em solos ornitogênicos recentes; com o tempo, ocorrem perdas devido às altas solubilidades dos minerais que compõem esse material, resultando em teores altos em solos ornitogênicos recentes e baixos teores nos solos ornitogênicos mais antigos e evoluídos. A maior parte da Antártica tem um clima extremamente frio e árido, e, conseqüentemente, os solos mostram muitas semelhanças com solos desérticos de outras partes do mundo, incluindo acumulação de sais solúveis no perfil do solo (Claridge e Campbell, 1977). No entanto, a precipitação na região da Antártica Marítima excede a evaporação de grande parte do ano, portanto, pouca ou nenhuma acumulação de sais solúveis de Na e K é esperada nessas condições.

Da mesma forma que os metais alcalinos, só que de forma mais acentuada, CaO e MgO também tem contribuição ornitogênica por estarem em concentrações elevadas no guano (Tatur, 1989; Tatur et al., 1997), sendo que a variação nos solos sem contribuição das aves foi de 2,63 a 7,09 % e 2,68 a 4,15 % (tabela 4.3), respectivamente, e nos solos com influência ornitogênica 0,84 a 14,75% e 0,03 a 5,02% (tabela 4.3), respectivamente. O teor elevado de Ca deve-se à presença de apatita, enquanto o Mg provém da dissolução de minerais primários e sua precipitação em fosfatos, como estruvita.

As concentrações de  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$  nos solos variaram de 0,87 a 13,88 % e 0,19 a 1,81 % (tabela 4.3), respectivamente, já para os solos não ornitogênicos a amplitude da faixa de variação foi menor (Fe 8,02 a 10,58 %; Ti 0,69 a 1,44 %) devido à pouca participação desses elementos na excreta. Nesse solos não se registraram grandes variações verticais dentro dos perfis, principalmente em relação aos teores de  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ . Já para os solos ornitogênicos, o que se pode notar é um aumento no teor de  $P_2O_5$  e na PF, e diminuição concomitante do teor de  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  e  $SiO_2$  no sentido da base para o topo do perfil. Observa-se também uma boa correlação entre  $Fe_2O_3$  versus  $TiO_2$  ( $r = 0,72$ ) nos solos sem influência ornitogênica, o que não ocorre para os solos com influência das aves ( $r = 0,22$ ), indicando que a fonte geogênica principal é a mesma para esses dois elementos.

As médias das razões  $Fe_2O_3/TiO_2$  (tabela 4.4) para os solos ornitogênicos ( $7,97 \pm 2,27$ ) e não ornitogênicos ( $8,47 \pm 1,47$ ) não diferem entre si, apresentando apenas maiores variações ao longo dos perfis ornitogênicos, o que leva a entender que não está havendo perda de Fe em nenhum solo Antártico.

Inicialmente, usaram-se três índices de alterações intempéricas, CIA, CIW e PIA, com intenção de verificar o grau de intemperização nos solos da Península Fildes e

Ilha Ardley. A diferença básica entre eles é que CIW é o CIA modificado, não considerando K<sub>2</sub>O nos cálculos, ficando assim livre de interferências nos resultados caso a rocha parental que forma o solo seja rica em feldspatos potássicos. PIA é uma alternativa ao CIW, pois monitora intemperismo quando os plagioclásios forem abundantes nas rochas parentais. As médias dos três índices de intemperismo não diferiram entre si para solos de mesma origem (tabela 4.4), ou seja, a escolha de qualquer um deles acaba resultando nas mesmas conclusões.

**Tabela 4.4:** Faixa de valores (mínimos e máximos), médias e desvios-padrão (DP) da razão Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e dos Índices de Intemperismo CIA, CIW e PIA calculados a partir dos dados da Tabela 4.3 pelas equações da Tabela 4.2

Perfil	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	CIA	CIW	PIA	N
<b>Solos Não Ornitógenicos</b>					
<b>Mínimo</b>	6,48	57,6	58,9	58,0	17
<b>Máximo</b>	11,73	71,4	73,0	72,4	
<b>Média</b>	8,47a*	64,7a	66,4a	65,5a	
<b>DP</b>	1,47	3,8	4	4	
<b>Solos Ornitógenicos</b>					
<b>Mínimo</b>	4,28	43,6	44,3	43,4	56
<b>Máximo</b>	15,03	83,0	86,4	85,8	
<b>Média</b>	7,97 <sup>a</sup>	62,1a	64,3a	63,0a	
<b>DP</b>	2,27	9	9,6	9,7	
<b>Solo Biogênico (F11)</b>					
<b>Mínimo</b>	11,68	60,1	61,6	60,6	4
<b>Máximo</b>	11,49	62,3	63,8	62,9	
<b>Média</b>	12,26b	61,2a	62,8a	61,8a	
<b>DP</b>	12,26	0,9	0,9	0,9	
<b>Guano Fresco (F28)</b>					
<b>0-10 cm</b>	4,65	17,5	17,8	16,0	4
<b>10-20 cm</b>	11,75	12,2	12,7	9,1	
<b>20-60 cm</b>	15,83	68,9	75,5	72,9	
<b>60-70 cm</b>	12,56	41,2	45,7	39,0	

\*Na mesma coluna as médias seguidas pela mesma letra não são diferentes, conforme determinado pelo teste ANOVA a um nível 5% de probabilidade.

Os valores das médias do CIA foram  $65 \pm 4$  (tabela 4.4) para solos não ornitógenicos,  $62 \pm 9$  (tabela 4.4) para os solos com influência das aves e  $61,2 \pm 0,9$  (tabela 4.4) para solos biogênicos, não tendo sido encontrada diferença estatística entre as médias. Esses valores indicam um baixo grau de intemperização generalizado para os conjuntos de solos da Península Fildes, quando comparado com o observado por Nesbitt and Young, (1984), que sugerem CIA  $\leq 50$  para rochas frescas e CIA = 100 para rochas totalmente intemperizadas, sugerindo ainda que os solos dessa região são

mineralogicamente imaturos e dominados por minerais silicatados não argilosos. Já para o perfil F28, que possui grande quantidade de guano fresco nos primeiros 20 cm e uma mistura dos produtos solúveis no resto do perfil do solo, os resultados foram atípicos (tabela 4.4), devido ao *input* de materiais ornitogênicos, e não são relevantes para uma discussão sobre intemperismo.

Assim como as razões  $Fe_2O_3/TiO_2$ , os índices de alterações intempéricas CIA, CIW e PIA demonstram que os solos apresentam aproximadamente o mesmo grau de alteração em todos os perfis estudados, variando apenas a quantidade de  $PO_4^{3-}$  e MO presentes. Estes, provenientes dos excrementos das aves depositados à superfície, eventualmente migram para baixo devido à alta solubilidade dos fosfatos formados pela decomposição do guano fresco, como a estruvita (reação 5, tabela 4.6), (Tatur e Keck, 1990), podendo acumular-se na base dos perfis de solos ornitogênicos antigos em formas de minerais fosfatados diferentes dos iniciais, sendo estes bem mais insolúveis.

Isto implica que os solos da Península Fildes e Ilha Ardley são formados basicamente por desintegração física dos substratos rochosos e que produtos do intemperismo químico, tais como minerais de argila estão em baixas quantidades, excetuando os fosfatos secundários, sugerindo que o intemperismo químico ocorre de forma limitada. Esta interpretação está de acordo com a conclusão de Jeong & Yoon (2001), que avaliaram que a formação argilominerais por reações químicas na Península Barton (área próxima e com mesmas condições de clima para formação de solos) é irrisória. Assim, a maior parte das frações finas do solos da Península Fildes e Ilha Ardley é resultante da fosfatização, no caso dos solos ornitogênicos, ou do intemperismo físico, com processos de crioturbação.

Uma vez constatada a heterogeneidade geoquímica dos solos da Península Fildes e Ilha Ardley, a intensidade das anomalias geoquímicas foi expressa por meio da taxa de enriquecimento dos elementos (IsoTi) em relação ao Ti, considerado como elemento de referência. Esses valores são apresentados na Tabela 4.5. Na tabela 4.6 são apresentadas as reações para os principais minerais fosfatados que são encontrados normalmente nos solos ornitogênicos, exceto leucofosfita e uratos, para os quais não encontrou-se dados na bibliografia. Para essas reações foram encontrados valores de  $\log K^0$  a 25 °C (Lindsay, 1979), e foram feitos cálculos a partir de dados termodinâmicos para valores de  $\log K^0$  a 0 °C, os quais refletem melhor a realidade nas comparações que foram feitas para solubilidade do minerais no campo. A equação usada foi  $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K^0$ , onde  $\Delta G_r^\circ$  = variação da energia livre de Gibbs; R = constante reais dos gases; T =

temperatura em Kelvin (Lindsay, 1979). Apesar da área em estudo registrar temperaturas menores que 0 °C, quando o solo se encontra congelado as reações de solubilizações deixam de ocorrer. A partir de valores de  $\log K^0$  a 0 °C foram calculadas as solubilidades dos minerais em pH = 4 e pH = 7, que refletem, no extremo inferior o menor pH registrado em amostra, e no extremo superior o pH próximo da maioria das amostras estudadas, e ainda refletindo a solubilidade na neutralidade.

**Tabela 4.5:** Taxa de Enriquecimento (%; IsoTi) calculados com: dados da Tabela 4.3 e valores de “background” para rocha local extraídos de Machado et al. (2001).

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Solos Não Ornitogênicos</b>								
<b>Mínimo</b>	-32,4	7,0	-49,3	-43,2	-52,5	-26,8	-75,6	-19,9
<b>Máximo</b>	44,8	109,1	40,4	34,4	114,9	94,4	-3,1	51,5
<b>Solos Ornitogênicos</b>								
<b>Mínimo</b>	-51,6	-86,8	-98,4	-58,3	-6,3	-66,4	-91,2	-47,2
<b>Máximo</b>	82,9	108,2	61,2	26,9	5572,5	186,3	9,3	85,6
<b>Solo Biogênico (F11)</b>								
<b>0-15 cm</b>	-85,7	-81,0	-88,8	-86,7	-77,8	-81,8	-90,3	-85,6
<b>15-20 cm</b>	40,6	97,1	8,3	27,6	85,1	73,6	-3,6	41,9
<b>20-35 cm</b>	23,6	85,9	7,2	7,7	55,6	54,8	-17,4	51,4
<b>35-70 cm</b>	40,2	76,5	40,4	14,8	56,4	94,4 <sub>+</sub>	-15,1	51,5
<b>Guano Fresco (F28)</b>								
<b>0-10 cm</b>	2,7	138,1	515,4	-9,8	90050	190,3	616,2	-42,6
<b>10-20 cm</b>	13,7	486,7	-69,3	-48,4	53789	330,7	375,7	45,2
<b>20-60 cm</b>	15,5	-0,7	-88,8	-0,8	24450	234,2	-72,8	95,6
<b>60-70 cm</b>	-44,3	11,6	-98,1	-68,2	11045	103,0	-66,3	55,1

Pela Tabela 4.5, verifica-se que os fatos mais relevantes identificados são: i) confirmação de que em geral há grande enriquecimento de P nos solos ornitogênicos; ii) que o perfil F11 é um sítio sob de influência exclusivamente biogênica, onde se verifica IsoTi negativo (-90,3 a -77,8%) para todos os elementos maiores do solo na porção de 0-15 cm e não mantendo essa tendência com o aumento da profundidade; ou seja, o *input* de grande quantidade de MO de origem marinha na superfície; iii) no perfil F28, além do grande enriquecimento por P (11045 a 90050%), há grande enriquecimento de Mg (515,4%; 0-10 cm) e Ca (375,7 a 616,2%; 0-20 cm) no topo do perfil. O Mg acompanha o P na estruvita, já o Ca acompanha na fluorapatita e hidroxiapatita (Tatur & Keck, 1990). Nota-se que ambos os elementos têm empobrecimento com o aumento da profundidade, fato esse relacionado com a alta solubilidade desses minerais (Tabela 4.6), e considerando ainda que a precipitação na região da Antártica Marítima excede a

evaporação de grande parte do ano (Lee *et al.*, 2004). Portanto, pouca ou nenhuma acumulação de sais solúveis é esperada, fato evidenciado nesse perfil pela composição química (tabela 4.3); iv) o Fe tem enriquecimento no P28 na base do perfil (55,1 a 95,6%; 20 a 70 cm), fato este explicado pela migração de íons  $\text{PO}_4^{3-}$  do topo para base, com posterior neoformação de fosfatos secundários de ferro e alumínio a partir de reações com a rocha, sendo esses minerais neoformados mais estáveis que os fosfatos inicialmente presentes (tabela 4.6). Este fato, mais a barreira física imposta pelo *permafrost*, leva à acumulação dessas fases minerais nas camadas mais profundas do perfil.

**Tabela 4.6:** Logaritmo das constantes de equilíbrio ( $\text{Log } K^0$ , a  $0^\circ\text{C}$  e a  $25^\circ\text{C}$ ), solubilidade a  $0^\circ\text{C}$  no  $\text{pH}=4$  e no  $\text{pH}=7$ , para vários fosfatos encontrados normalmente em solos ornitogênicos.

Reação	Equilíbrio químico	$\text{Log } K^0$ ( $25^\circ\text{C}$ )	$\text{Log } K^0$ ( $0^\circ\text{C}$ )	Solubilidade $\text{pH} = 4$	Solubilidade $\text{pH} = 7$
<b>Fosfatos de Alumínio</b>					
1	$\text{AlPO}_4$ (berlinita) + $2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,5	0,54	$1,86 \times 10^{-4}$	$1,86 \times 10^{-7}$
2	$\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (variscita) + $2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	-2,5	-2,77	$4,12 \times 10^{-6}$	$4,12 \times 10^{-9}$
3	$\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (k-taranakita) + $10 \text{H}^+ \leftrightarrow 3 \text{K}^+ + 5\text{Al}^{3+} + 8 \text{H}_2\text{PO}_4^- + 18 \text{H}_2\text{O}$	-22,3	-30,21	$2,52 \times 10^{-6}$	$3,35 \times 10^{-8}$
4	$\text{H}_6(\text{NH}_4)_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{NH}_4$ -taranakita) + $10 \text{H}^+ \leftrightarrow 3 \text{NH}_4^+ + 5 \text{Al}^{3+} + 8 \text{H}_2\text{PO}_4^- + 18 \text{H}_2\text{O}$	-19,1	-21,13	$9,30 \times 10^{-6}$	$1,24 \times 10^{-7}$
<b>Fosfato de Magnésio</b>					
5	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (estruvita) + $2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 6 \text{H}_2\text{O}$	6,40	+ 7,11	$5,03 \times 10^{-1}$	$5,03 \times 10^{-3}$
<b>Fosfatos de Ferro</b>					
6	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (estregita) + $2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	-6,85	-7,59	$1,60 \times 10^{-8}$	$1,60 \times 10^{-11}$
7	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (vivianita) + $4 \text{H}^+ \leftrightarrow 3 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{PO}_4^- + 8 \text{H}_2\text{O}$	3,11	3,46	$1,22 \times 10^{-3}$	$4,85 \times 10^{-6}$
<b>Fosfatos de Cálcio</b>					
8	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (bruxita) + $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,63	0,70	$2,24 \times 10^{-2}$	$7,07 \times 10^{-4}$
9	$\text{CaHPO}_4$ (monenita) + $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,30	0,33	$1,58 \times 10^{-2}$	$4,64 \times 10^{-4}$
10	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroapatita) + $7 \text{H}^+ \leftrightarrow 5 \text{Ca}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	14,46	16,03	$7,72 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-5}$
11	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (fluorapatita) + $6 \text{H}^+ \leftrightarrow 5 \text{Ca}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{F}^-$	-0,94	-1,07	$1,79 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-6}$

**Tabela 4.7:** Faixas de concentração de elementos menores e traços em amostras de solos ornitogênicos e não ornitogênicos coletadas na Península Fildes e Ilha Ardley nesse trabalho, na Península Keller (Ilha Rei George), na Península Barton (Ilha Rei George), na Península Penguin (Ilha Rei George), na Ilha de Deception, na Península Byers (Ilha Livingston) e na Península Hurd (Ilha Livingston)

	-----MRC-----		Fildes e Ardley <sup>c</sup>		Península Keller <sup>d,e</sup>		Península Barton <sup>f</sup>
	VE <sup>a</sup>	VC ± IC <sup>b</sup>	Ornitogênicos (N=54)	Não ornitogênicos (N=17)	Sedimentos	Solos	Solos
Co	12,72	12,7±1,7	10,04-60,69	21,62-32,33	266-388 <sup>e</sup>		12,6-30,9
Cu	24,29	24,3±1,8	21,45-132,1	33,66-65,55	92 <sup>d</sup>	44 <sup>d</sup>	66,6-266,7
La	35,44	36,4±4	12,44-99,59	63,60-91,88	101-143 <sup>e</sup>		38,9-80,4
Mn	645,3	650±35	384-1785	545,9-1657	624 <sup>d</sup>	442 <sup>d</sup>	602-1501
Pb	20,9	21±3	10,39-47,00	9,70-29,07	10,5	11,5 <sup>d</sup>	
S	118,1	120±50	<10-934,2	45,18-91,88			
Sr	239,3	236±19	115,9-1196	330,6-452,8	63 <sup>d</sup>	118 <sup>d</sup>	237-529
Th	11,9	11,8±1,1	12,31-76,00	26,53-69,37	16,1-23,5 <sup>e</sup>		1,29-5,86
V	80,8	81,8±7	93,56-236,6	94,17-191,3	204 <sup>d</sup>	91 <sup>d</sup>	56,8-278
Zr	227,2	229±18	87,5-332,7	121,9-185,9			40,2-194,4

	Península Penguin <sup>g</sup>	Ilha Deception <sup>g</sup>	Península Byers <sup>h</sup>	Península Hurd <sup>h</sup>	Fildes <sup>i</sup>
	Sedimentos	Sedimentos	Solos	Solos	Rochas
Co			2,0-5,2	3,4-3,9	24-33
Cu	30-60	22-42	2,1-4,9	4,1-5,8	
La					4,63-30,9
Mn			439,7-1679	842,1-934,2	829-1356
Pb			202,6-1205	195,2-233,7	
S					
Sr			160,1-218,8	161,2-299,3	328-608
Th					
V	172-250	195-236			
Zr					38-97

<sup>a</sup> VE = Valor Experimental;

<sup>b</sup> VC ± IC = Valor Certificado ± Intervalo de Confiança a 5% probabilidade de erros

<sup>c</sup> Faixa de concentração em mg kg<sup>-1</sup> encontrada em solos deste trabalho

<sup>d</sup> Faixa de concentração em mg kg<sup>-1</sup> (Santos *et al.*, 2005)

<sup>e</sup> Faixa de concentração em mg kg<sup>-1</sup> (Santos *et al.*, 2007)

<sup>f</sup> Faixa de concentração em mg kg<sup>-1</sup> (Lee *et al.*, 2004)

<sup>g</sup> Faixa de concentração em mg kg<sup>-1</sup> (Guerra *et al.*, 2011)

<sup>h</sup> Faixa de concentração em mg kg<sup>-1</sup> (Navas *et al.*, 2008)

<sup>i</sup> Faixa de concentração em mg kg<sup>-1</sup> (Machado *et al.*, 2001).

Os teores de Co, Cu, S, Sr e Zr apresentaram valores relativamente mais elevados no grupo de amostra dos solos ornitogênicos em relação ao grupo dos não ornitogênicos, entretanto para os elementos La, Mn, Pb, Th e V não houve diferenças entre os dois grupos de solos (Tabela 4.7). Uma interpretação plausível para ganhos absolutos de certos elementos em um perfil de solo, onde não há fonte aparente dentro do próprio perfil, é o aporte alóctone. No caso em questão, esse aporte é claramente indicado pela adição do guano aos andesitos-basálticos em vias de alteração,

aumentando os teores de elementos como Co, Cu, Sr e Zr já relatados na literatura (Oliveira, *et al.*, 2009), além do S.

Os teores de S foram baixos, variando de <10 a 934,26 mg kg<sup>-1</sup> (tabela 4.7), refletindo que não foi verificada a influência de materiais sulfetados nos solos de Fildes e Ardley apesar de vários autores relatarem incidências de veios sulfetados na Ilha Rei George (Birkenmanjer *et al.*, 1980; Darmody *et al.*, 2000; Schaefer *et al.*, 2004), e ocorrência de andesitos piritizados e veios quartzo-pirita, em meio aos materiais mais máficos (Barton, 1965). Verificou-se ainda alta correlação de S e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (r = 0,80), o que sugere uma fonte de aporte semelhante, ou seja, grande parte de S nos solos provém da decomposição do guano. Essa hipótese é corroborada pelas maiores concentrações de S no perfil F28 (551,32 – 934,23 mg kg<sup>-1</sup>).

As faixas de concentração de Sr encontradas para solos não ornitogênicos e solos ornitogênicos foram 332,29 a 452,80 mg kg<sup>-1</sup> e 115,9 a 1196,3 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Para os solos sem influência das aves esses valores são concordantes aos encontrados por Lee *et al.* (2004) em solos derivados de rochas balsática-andesíticas (287 a 366,5 mg kg<sup>-1</sup>) da Península Barton, área próxima a região de estudo, e relativamente mais elevados que os encontrados por Navas *et al.* (2008) para solos da Península Byers (160,1 a 218,8 mg kg<sup>-1</sup>) e da Península Hurd (161,2 a 299,3 mg kg<sup>-1</sup>), ambas na Ilha Livingston, fato este explicado pela variação geogênica natural na formação dos solos de regiões próximas. Já para os solos ornitogênicos, o enriquecimento em Sr nas áreas sob influência direta das aves já foi relatado na literatura (Oliveira *et al.*, 2009), pois o Sr acompanha o Ca na apatita.

Os teores de Mn e V não apresentaram variações entre os dois grupos de solos estudados (Tabela 4.7) e são concordantes com os resultados encontrados por outros autores para solos e sedimentos da mesma região (Tabela 4.7; Lee *et al.*, 2004; Santos *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2007; Navas *et al.*, 2008; Guerra *et al.*, 2011).

Os teores de Co e Cu para o grupo dos solos sem influência das aves na formação estão de acordo com os resultados reportados em outros trabalhos para solos e sedimentos da mesma região (Tabela 4.7; Lee *et al.*, 2004; Santos *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2007; Guerra *et al.*, 2011), exceto quando comparado com os resultados de Navas *et al.* (2008), que encontrou faixas de concentrações muito inferiores para solos das Penínsulas Byers e Hurd na Ilha Livingston (Tabela 4.7). Isso pode ser devido à metodologia de abertura de amostra usada naquele trabalho, o qual utiliza apenas HF a

quente para digestão das amostras, ou seja, o metal que estiver ausente da fase silicatada da amostra não é totalmente dissolvido, gerando valores abaixo do real.

Não há nenhum outro estudo que determinou teores de metais em solos e sedimentos na Península Fildes e/ou Ilha Ardley. Machado *et al.* (2001) realizaram determinações de Co, Mn, La, Sr e Zr em rochas da Península Fildes, e uma comparação desses valores (Tabela 4.7) com os encontrados nesse trabalho (Tabela 4.7) permite observar que as faixas são semelhantes para Co, Mn e Sr, já para La e Zr houve certo enriquecimento em relação às rochas parentais.

#### 4.3.2. Caracterização mineralógica dos solos da Península Fildes e Ilha Ardley

A caracterização mineralógica das amostras de solos foi realizada através da análise de difratometria de raios-X em montagem de pó, com o propósito de se identificar as fases minerais das amostras de solo. Quando não se conseguiu uma análise conclusiva para atestar a presença de fosfato de ferro, usou-se a Espectroscopia Mössbauer para auxiliar na identificação. Para efeito de melhor compreensão entre os nomes dos minerais citados no texto abaixo e sua fórmula química, os mesmos estão relacionados no quadro 4.1.

**Quadro 4.1:** Relação dos minerais e sua fórmula química

Minerais encontrados	Fórmula Química
Apatita	$\text{Ca}_5(\text{F,OH})(\text{PO}_4)_3$
Clorita	$(\text{Mg,Al,Fe})_{12}(\text{Si, Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$
Esmeclita	
Estruvita	$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Leucofosfita	$\text{K Fe}_2(\text{PO}_4)_2\text{OH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ ou $(\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$
Piroxênio (Augita)	$(\text{Ca, Mg, Al})_2(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$
Plagioclásio (Albita)	$(\text{Na}_{1-0,9}\text{Ca}_{0-0,1})\text{Al}(\text{Al}_{0-0,1},\text{Si}_{1-0,9})\text{Si}_2\text{O}_8$
Plagioclásio (Anortita)	$(\text{Na}_{0,1-0}\text{Ca}_{0,9-1})\text{Al}(\text{Al}_{0,9-1},\text{Si}_{0,1-0})\text{Si}_2\text{O}_8$
Quartzo	$\text{SiO}_2$
Strengita	$\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Taranakita	$\text{H}_6(\text{K,NH}_4)_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
Uratos	$[(\text{NH}_4)_{0,69} \text{K}_{0,07} \text{Na}_{0,04}]_{0,80} (\text{Mg}_{0,06} \text{Ca}_{0,04} \text{Fe}_{0,03})_{0,10} \text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3 \text{N}_4$
Vivianita	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Como minerais predominantes detectados por DRX na totalidade dos perfis amostrados, tanto na Península Fildes quanto na Ilha Ardley, estão os plagioclásios

(anortita e albita), além de quartzo, magnetita, piroxênio (augita), argilominerais da classe das cloritas e esmectitas (Quadro 4.2). Schaefer *et al.* (2008), em estudos de micromorfologia e microquímica de criossolos da Ilha Rei George encontraram plagioclásios como o principal componente mineral da fração areia, sendo que os grãos variaram de frescos e inalterados a fortemente alterados e corroídos, que normalmente são substituídos por um argilomineral cristalino com alto teor de Mg; isso está de acordo com o que se constatou na análise mineralógica, com presença de plagioclásios variando de anortita e albita com possíveis substituições de acordo com a composição química local.

Nesta região da Antártica Marítima há predominância de plagioclásios mostrando diferentes graus de alteração nos grãos, mas piroxênios e magnetita também são bastante comuns, como observado nos perfis (Quadro 4.2). Esses minerais sofrem alterações principalmente pelos ciclos de congelamento-descongelamento anuais e crioturbação. Para Albuquerque Filho (2004), a lentidão dos processos pedológicos no Continente Antártico, em razão do clima frio, da baixa energia luminosa e umidade, associados com locais cujo aporte de matéria orgânica e água líquida é muito baixo, resultam em solos que apresentam estreita relação com o material de origem, em termos de características químicas e mineralógicas. No entanto, em locais como a Antártica Marítima, cujas características do ambiente, como luminosidade, temperatura, e umidade, são mais favoráveis, criam-se melhores condições para a atividade pedogenética. Nestes locais, os processos de hidrólise dos minerais e lixiviação de bases, além de maior presença de aves e colonização por cobertura vegetal mais densa, resultam em alterações físico-químicas dos solos reconhecidamente distintos da maior parte do continente (Albuquerque Filho, 2004).

A composição dos solos locais pode ser altamente diversificada e com translocação de grãos de rochas parentais que estão a metros ou quilômetros de distância. Isso indica que estes perfis de solo são formados a partir do extenso retrabalhamento mecânico e podem ter contribuição de uma variedade de rochas. Isto é esperado nesta parte da Antártica, como um resultado de soliflucção, crioturbação e outros processos periglaciais que ocorrem durante um ciclo anual. Já a alteração por intemperismo químico é limitada, pois não se encontrou nesses solos argilominerais com maior grau de alteração química, como a caulinita.

Machado *et al.* (2001), estudando os minerais máficos da Península Fildes, relataram que a classe dos piroxênios é dominante dentre os minerais que dão cor escura

às rochas vulcânicas básicas e intermediárias da região. Dentre os minerais de piroxênio, a augita foi considerada predominante nos solos, concordando com os resultados deste estudo. Os autores também observaram presença de olivina, que não foi detectada nesse trabalho, possivelmente devido à baixa quantidade presente.

O quartzo é um mineral que foi encontrado em todos os perfis, sem ser predominante na constituição dos solos antárticos.

No perfil F11 (solo biogênico) foram detectados os mesmos minerais encontrados em todos os solos não ornitogênicos, sendo a única diferença a forte presença de minerais amorfos apresentada nos difratogramas, associados a elevados teores de MO.

Nos perfis ornitogênicos F9, F14, F15, F16, F17, F20, F21, F22, F23, F24, F25, F27, F29, F30 e F31 com teores de P mais elevados (tabela 4.3), além de minerais provenientes da geogênese local, foram identificados leucofosfita e taranakita, que são fosfatos neoformados a partir das reações de solubilização do guano com K, Al e Fe das reações de intemperismo da rocha parental (Tatur, 1989; Tatur *et al.*, 1997), que por sua vez são aceleradas com o abaixamento do pH do meio devido à mineralização da MO e volatilização de componentes básicos do guano (ex. amônia) (Zhu *et al.*, 2005, 2008a,b). Nos perfis com aparente fraca influência ornitogênica (F2, F6, F7, F18 e F19) não foram identificados minerais fosfatados por DRX (quadro 4.2). Este fato está relacionado à baixa sensibilidade da técnica somada aos teores relativamente menores de P, apesar de se esperar algum tipo de mineral fosfatado neoformado. Nos solos formados sob ornitogênese ocorre um processo complexo de fosfatização, devido à reação do guano com a fase mineral do solo, com a ocorrência de diversos minerais de argila fosfatados, incomuns em solos de outros ambientes naturais do planeta (Simas *et al.*, 2004).

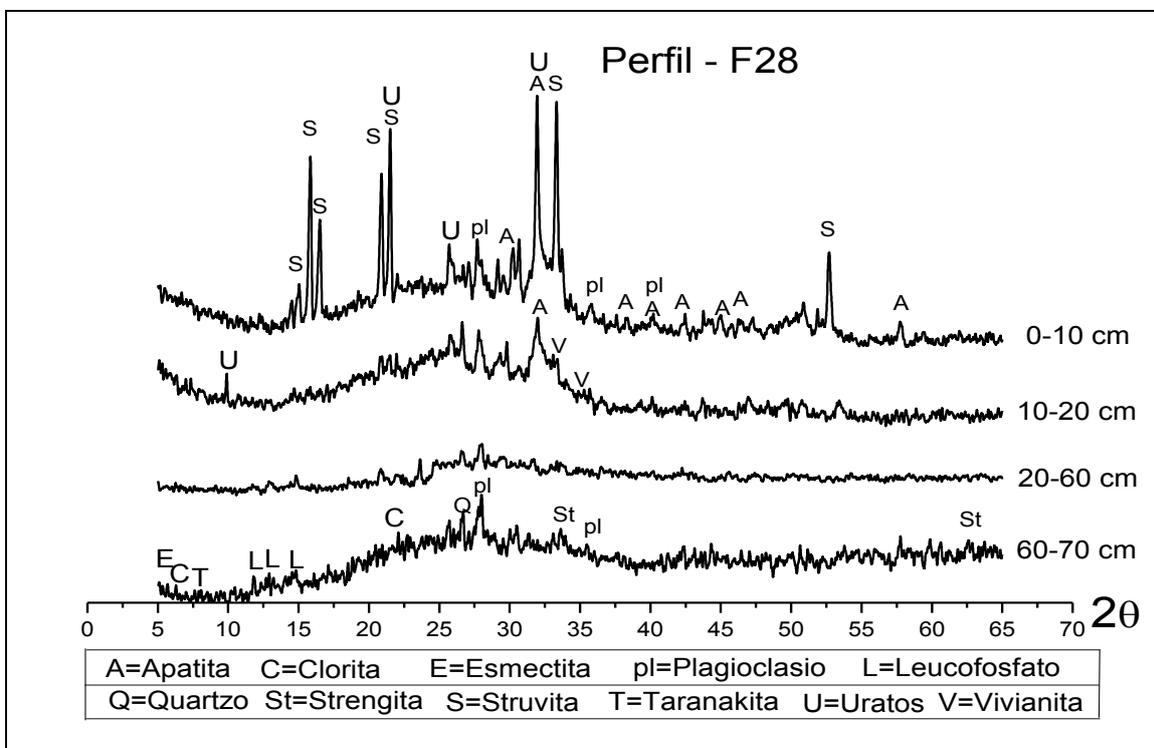
**Quadro 4.2:** Principais minerais presentes nos solos não ornitogênicos, ornitogênicos e biogênicos da Península Fildes e Ilha Ardley

Perfil / Minerais	Apatita	Clorita	Esmectita	Estruvita	Leucofosfato	Magnetita	Piroxênio (Augita)	Plagioclásio	Quartzo	Strengita	Taranakita	Uratos	Vivianita	Matéria Orgânica Amorfa
<b>Solos Não Ornitogênicos</b>														
F1		X	X			X	X	X	X					
F3		X	X			X	X	X	X					
F4		X	X			X	X	X	X					
F5		X	X			X	X	X	X					
F8		X	X			X	X	X	X					
F10		X	X			X	X	X	X					
<b>Solos Biogênicos</b>														
F11		X	X			X	X	X	X					X
<b>Solos Ornitogênicos</b>														
F2		X	X			X	X	X	X					
F6		X	X			X	X	X	X					
F7		X	X			X	X	X	X					X
F9		X	X		X	X	X	X	X		X			X
F12		X	X			X	X	X	X					
F14		X	X		X	X	X	X	X		X			X
F15		X	X		X	X	X	X	X		X			X
F16		X	X		X	X	X	X	X		X			
F17		X	X		X	X	X	X	X		X			
F18		X	X			X	X	X	X					
F19		X	X			X	X	X	X					
F20		X	X		X	X	X	X	X		X			
F21		X	X		X	X	X	X	X		X			
F22		X	X		X	X	X	X	X		X			
F25		X	X		X	X	X	X	X		X			X
F26		X	X		X	X	X	X	X	X	X			
F27		X	X		X	X	X	X	X		X			
F28	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X
F29		X	X		X	X	X	X	X		X			
F30		X	X		X	X	X	X	X		X			
F31		X	X		X	X	X	X	X		X			

O perfil F26 foi coletado em um local de antigo lago colmatado. Nesse ponto atualmente passa um canal de degelo ativo no verão, que deve ter sofrido influência ornitogênica em tempos pretéritos. Esse perfil é um ambiente diferente dos demais solos ornitogênicos, pois há abundância de água corrente que solubiliza os minerais

fosfatados normalmente encontrados em solos (apatita, estruvita, leucofosfita e taranakita), permanecendo quantidades consideráveis apenas de strengita, que é o mais insolúvel (tabela 4.6) dentre os minerais comumente verificados.

O perfil F28 tem várias singularidades que convém destacar: as mais altas concentrações de P dentre todos analisados (tabela 4.3); único a apresentar no campo (*in situ*) odor acentuado de amônia, característico de locais de pinguineiras em atividade ou recentes; único a apresentar pH nitidamente decrescente do topo para base (7,27 para 4,91; tabela 4.3). Devido a esses fatos, somados à variação vertical na composição mineralógica, não encontrada em nenhum outro perfil, selecionou-se os difratogramas do perfil F28 na figura 4.2.



**Figura 4.2:** Difratogramas das amostras de solo do perfil F28

Diferentemente dos demais perfis ornitogênicos em que foi constatada homogeneidade topo-base na distribuição vertical dos fosfatos dentro do perfil do solo, no perfil F28 verificou-se mudança acentuada da constituição dos fosfatos presentes. No topo do perfil do solo (0-10 cm) foram encontrados os minerais fosfatados apatita, estruvita e uratos (sais derivados de ácido úrico). O primeiro devido à decomposição de ossos diversos, o segundo proveniente da combinação da excreta dos pinguins com grande quantidade de fósforo e íons amônia com o excesso de íons de magnésio

proveniente da água do mar ou do intemperismo dos basaltos, ricos em Mg, resultando na precipitação de estruvita. Este último tem ocorrência dispersa na superfície das rochas ao redor de pinguineiras e também é um componente menor de guano fresco, mas não ocorre em solos ornitogênicos antigos (Tatur, 1989).

A segunda camada do perfil F28 (10-20 cm) é uma fase de transição entre uma fase orgânica mais fresca (topo do perfil) com a mistura de rocha e fosfatos mais antigos (base do perfil). Nesta faixa desaparecem os uratos e a estruvita, permanecendo a apatita, por DRX suspeita-se da presença de vivianita (fosfato de ferro II), não podendo ser conclusivo devido a baixa concentração do mineral.

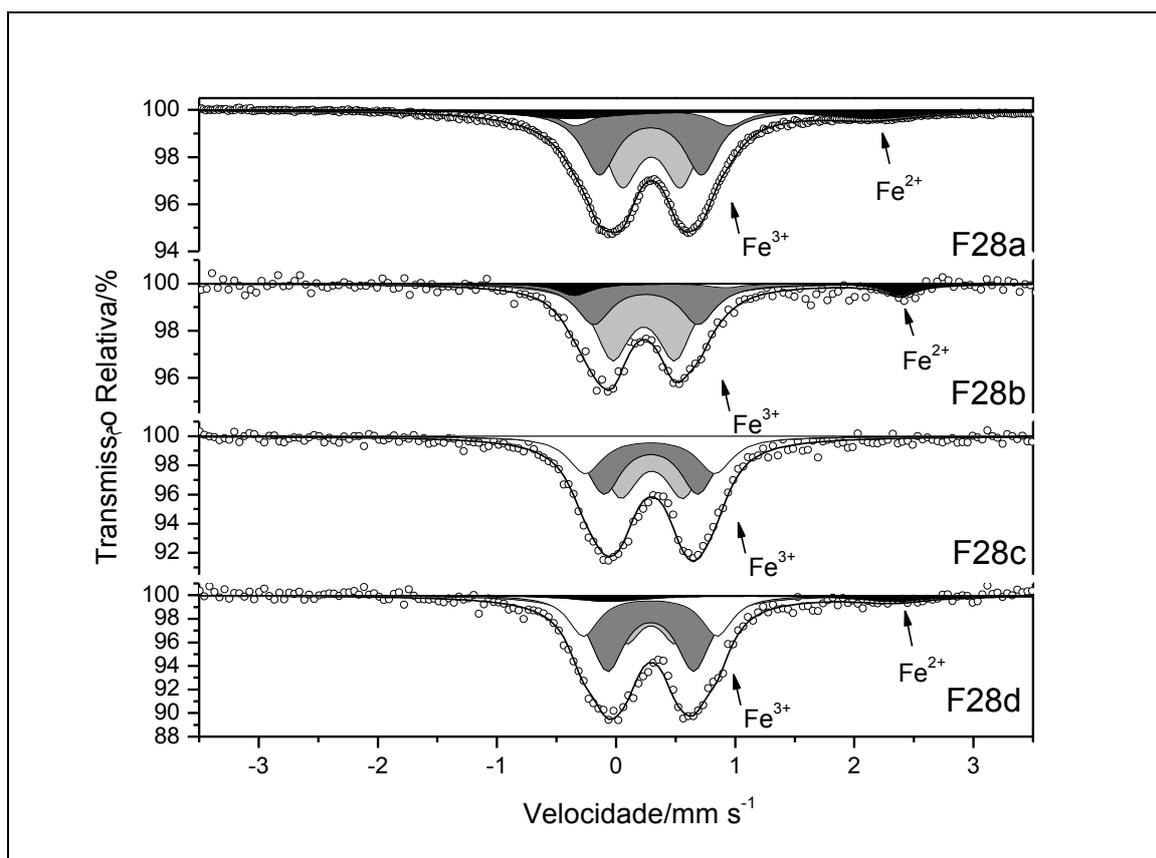
Através da análise dos parâmetros do Espectro de Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  foi confirmada a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  na fase fosfatada (tabela 4.8; figura 4.3). Comparando os dados de IS e QS para  $\text{Fe}^{2+}$  encontrados no perfil F28 (1,00 e 2,54; 1,17 e 2,73; 1,24 e 2,39 obtidos para F28a, F28b e F28d, respectivamente) com os obtidos a mesma temperatura para vivianita, 0,96 (IS) e 2,59 (QS) (Gonser e Grant, 1967), 1,34 (IS) e 2,92 (QS) (Platonov *et al.*, 1972),  $1,102 \pm 0,05$  (IS) e  $2,856 \pm 0,10$  (QS) (Piña, *et al.*, 2010) confirma-se que o  $\text{Fe}^{2+}$  nas amostras do perfil F28 estão na forma de vivianita, o que já suspeitava devido a análise do difratograma de raios – X (Figura 4.2).

O ambiente em questão, formado por excesso de  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , e grande quantidade de MO que, quando em decomposição, gera um local anóxico e com condições favoráveis às reações de redução do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , o que favorece a formação de vivianita, como reportado por Costa *et al.*, (2005). No perfil F28, há início das diversas reações de intemperismo do guano lixiviado com fragmentos de rocha local, resultando na neoformação de vários minerais fosfatados secundários, principalmente de Al e Fe, que são mais insolúveis (tabela 4.6).

**Tabela 4.8:** Parâmetros Mössbauer obtidos do refinamento dos dados experimentais

Amostra	*IS/mm s <sup>-1</sup>	**QS/mm s <sup>-1</sup>	***ASR/%	Sítio de <sup>57</sup> Fe
<b>F28a</b>	0,41	0,49	41	Fe <sup>3+</sup>
	0,40	0,86	36	Fe <sup>3+</sup>
	0,41	1,29	9	Fe <sup>3+</sup>
	1,00	2,54	14	Fe <sup>2+</sup>
<b>F28b</b>	0,39	0,52	56	Fe <sup>3+</sup>
	0,41	0,88	32	Fe <sup>3+</sup>
	0,42	1,27	3	Fe <sup>3+</sup>
	1,17	2,73	9	Fe <sup>2+</sup>
<b>F28c</b>	0,41	0,52	38	Fe <sup>3+</sup>
	0,40	0,79	37	Fe <sup>3+</sup>
	0,40	1,09	25	Fe <sup>3+</sup>
<b>F28d</b>	0,40	0,42	24	Fe <sup>3+</sup>
	0,40	0,72	45	Fe <sup>3+</sup>
	0,40	1,12	22	Fe <sup>3+</sup>
	1,24	2,39	8	Fe <sup>2+</sup>

\*Deslocamento Isomérico; \*\*Desdobramento Quadrupolar; \*\*\*Área Subespectral Relativa



**Figura 4.3:** Espectros de Mössbauer das amostras do perfil F28

Na base do perfil F28 (20-70 cm e 70-80 cm) a constituição fica idêntica a dos demais perfis de solos ornitogênicos, com a presença dos minerais fosfatados

leucofosfita, strengita e taranakita. Além desses, foram ainda encontrados em quantidades menores plagioclásios, quartzo, clorita e esmectita (quadro 4.2) derivados da rocha matriz, que foram enriquecendo com a profundidade e proximidade da rocha (fonte inorgânica de minerais).

Os resultados de mineralogia do trabalho possibilitaram a proposição de uma escala de tempo qualitativa de formação de solos ornitogênicos. Essa escala baseia-se nos minerais fosfatados predominantes no solo. Em pinguineiras ativas ou recentemente abandonadas nos solos foram encontrados basicamente fosfatos de magnésio e fosfatos de cálcio que são mais solúveis (tabela 4.6), ex: estruvita e apatita. Já em pinguineiras abandonadas antigas serão minerais predominantes os fosfatos de ferro, fosfatos de alumínio e fosfatos de ferro e alumínio, que são pouco solúveis (tabela 4.6), ex: strengita e taranakita. Constatou-se que todos os perfis coletados foram em pinguineiras antigas, exceto o perfil F28, que apesar de não ter sido coletado em uma pinguineira ativa mostra indícios de local de nidificação recentemente abandonado pelos pinguins.

#### **4.4. Conclusões:**

As conclusões dos dados discutidos neste estudo sobre a geoquímica e mineralogia dos solos da Península Fildes na Ilha Rei George e Ilha Ardley, ambas pertencentes ao Arquipélago das Shetlands do Sul, visando compreender a formação dos solos locais estão descritas abaixo:

1) Os solos ornitogênicos tiveram enriquecimento de P, Ca, Mg, K em relação aos solos sem influência de aves, sendo este fato resultado da entrada de massa nas áreas de nidificação de pinguins devido à deposição de uma grande quantidade de excretas ricas nesses elementos.

2) A formação dos solos em toda região estudada é predominantemente por desintegração física das rochas. As taxas de intemperismo químico (CIA, CIW e PIA) foram baixas para todos os solos, mas mesmo com a mineralização da MO proveniente do guano e o abaixamento do pH nos solos ornitogênicos, isso não resultou numa aceleração das reações de formação de solos.

3) A mineralogia dos solos é semelhante à rocha parental devido às baixas taxas de intemperismo, sendo os principais minerais encontrados plagioclásios (anortita e albita), quartzo, magnetita, piroxênio (augita) e argilominerais. Os argilominerais da

classe das cloritas e esmectitas foram os minerais predominantes detectados na totalidade dos perfis amostrados tanto na Península Fildes quanto na Ilha Ardley.

4) Nos perfis ornitogênicos, em adição aos minerais provenientes da rocha parental, foram detectados os minerais fosfatados secundários leucofosfita e taranakita em locais de antigas pinguineiras. Já em solos de aporte de guano recente verificou-se a presença de apatita, estruvita e uratos (sais derivados de ácido úrico).

5) A partir dos dados mineralógicos deste trabalho, criou-se uma escala de tempo qualitativa para medir a idade de formação dos solos ornitogênicos. Essa escala baseia-se em quais são os minerais fosfatados predominantes no solo. Em pinguineiras ativas ou recentemente abandonadas, nos solos encontraram-se basicamente fosfatos de magnésio e fosfatos de cálcio, que são mais solúveis (tabela 4.6), ex: estruvita e apatita. Já em pinguineiras abandonadas antigas serão minerais predominantes os fosfatos de ferro, fosfatos de alumínio e fosfatos de ferro e alumínio, que são pouco solúveis (tabela 4.6), ex: strengita, leucofosfato e taranakita. A ordem crescente de idade se dá com a predominância dos seguintes minerais fosfatados: fosfatos de magnésio < fosfatos de cálcio < fosfatos de alumínio < fosfato de ferro.

#### **4.5. Referências Bibliográficas:**

- Aiuppa, A., Allard, P., D'Alessandro, W., Michel, A., Parello, F. T. M., Valenza, M. Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2000.
- Albuquerque-Filho, M. R. Geoquímica de solos da Península Keller, Ilha Rei George, Antártica, como subsídio ao monitoramento ambiental. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2005.
- Barker P. P. & Griffiths D. H. The evolution of the Scotia Ridge and Scotia Sea. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 271, 151-183, 1972.
- Barker P. P. Magnetic lineations in the Scotia Sea. In R.J. Adie (ed.) *Antarctic Geology and Geophysics*. Oslo, Universitetsforlaget, 17-26. 1970.
- Barton, C. M. The geology of South Shetland Islands, III. The stratigraphy of King George Island. *British Antarctic Survey Report*, 44, 1-33, 1965.
- Birkenmajer, K. Quaternary geology at Arctowski Station, King George Island, South Shetland islands in 1980-1981. *Studia Geologica Polonica*, 74, 175-197. 1980.

- Blume, H. P., Chen, J., Kalk, E., Kuhn, D., Mineralogy and Weathering of Antarctic Cryosols. In: Kimble, J.M. (Ed.), *Cryosols – Permafrost-Affected Soils*. Springer-Verlag, Berlin, 415–426, 2004.
- Bockheim, J. G., Properties and Classification of Cold Desert Soils from Antarctica. Soil Science Society. *American Journal*. 61, 224–231, 1997.
- Bockheim, J. G.; Ugolini, F.C. A review of pedogenic zonation in well-drained soils of the southern Circumpolar region. *Quat. Res.* 34, 47–66, 1990.
- Brimhall, G. H.; Dietrich, W. E. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1986.
- Brimhall, G.H.; Chritopher, A; Lewis A. J; Ford, C.B; Bratt, J; Taylor,G; Warin, O. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma*, 51, 1991.
- Campbell, I. B., Claridge, G. G. C., Cryosols in the Extremely Arid Transarctic Mountains Region of Antarctica. In: Kimble, J.M. (Ed.), *Cryosols – Permafrost-Affected Soils*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 391–414. 2004a.
- Campbell, I. B., Claridge, G. G. C., Weathering processes in arid Cryosols. In: Kimble, J.M. (Ed.), *Cryosols – Permafrost-Affected Soils*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 447–458. 2004b.
- Campbell, I.B., Claridge, G. G. C. *Antarctica: soils, weathering processes and environment*. Elsevier-Amsterdam. 1987.
- Claridge G. G. C. and Campbell I. B. The salts in Antarctic soils, their distribution and relationship to soil processes. *Soil Science*, 123, 377–384, 1977.
- Costa, M. L.; Carmo, M. S.; Behling, H., Mineralogia e Geoquímica de sedimentos lacustres com substrato laterítico na Amazônia Brasileira. *Revista Brasileira de Geociências*. 35, 165-176, 2005.
- Darmody, R. G.; Thorn, C. E.; Harder, R. L.; Schlyter, J. P. L.; Dixon, J. C.; Weathering implications of water chemistry in an arctic-alpine environment, northern Sweden. *Geomorphology*, 34, 89-100. 2000.
- Embrapa. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo. *Manual de métodos de análises de solo*. Rio de Janeiro-RJ. 1997.

- Fedo, C. M.; Nesbitt, H. W.; Young, G. M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23, 921–924, 1995.
- Francelino, M. R.; Schaefer, C. E. G. R.; Simas, F. N. B.; Filho, E. I. F.; Souza, J. J. L. L.; Costa, L. M. Geomorphology and soils distribution under paraglacial conditions in an ice-free area of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Catena (Cremlingen)*, 45-52, 2011.
- Gonser, U. & Grant, R. G. Determination of Spin Directions and Electric Field Gradient Axes in Vivianite by Polarized Recoil-free Gamma-rays. *Physica Status Solidi*, 21, 331-42, 1967.
- Gregorich, E. G.; Hopkins, D. W.; Elberling, B.; Sparrow, A. D.; Novis, P.; Greenfield, L. G.; Rochette, P.; Emission of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and NO from lakeshore soils in an Antarctic dry valley. *Soil Biology and Biochemistry* 38, 3120–3129. 2006.
- Guerra, R., Fetter, E., Ceschim, L. M. M., Martins, C. C. Trace metals in sediment cores from Deception and Penguin Islands (South Shetland Islands, Antarctica). *Marine Pollution Bulletin*, 62, 2571–2575, 2011.
- Harnois, L. The CIW index: a new Chemical Index of Weathering. *Sedimentary Geology*, 55, 319–322, 1988.
- Holdgate, M. W., Allen, S. E., Chambers, M. J. G., A preliminary investigation of the soils of Signy Island, South Orkney Islands. *Bull. Br. Antarc. Surv.* 12, 53–71, 1967.
- Jeong, G. Y.; Yoon, H. I. The origin of clay minerals in soils of King George Island, South Shetland Islands, West Antarctica, and its implications for the clay-mineral compositions of marine sediments. *Journal of Sedimentary Research*, 71, 833–842, 2001.
- Kelly, W. C.; Zumberge, J. H. Weathering of a quartz diorite at Marble Point, McMurdo Sound, Antarctica. *Journal of Geology*, 69, 433–446, 1961.
- Lee, Y. I.; Lim, H. S.; Yoon, H. I. Geochemistry of soils of King George Island, South Shetland Islands, West Antarctica: Implications for pedogenesis in cold polar regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 4319–4333, 2004
- Lindsay, W. L. *Chemical Equilibria in Soils*. The Blackburn Press. New Jersey. 449p. 1979.

- Liu, X. D.; Li, H. C.; Sun, L. G.; Yin, X. B.; Zhao, S. P.; Wang, Y. H.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in the ornithogenic sediments from the Antarctic maritime as palaeoecological proxies during the past 2000 yr. *Earth and Planetary Science Letters*, 243, 424-438, 2006.
- Machado, A., Lima, E. F., Chemale Júnior, F., Liz, J. D., Ávila, J. N. Química Mineral das Rochas Vulcânicas da Península Fildes, Ilha Rei George, Antártica. *Revista Brasileira de Geociências*, 31(3), 299-306, 2001.
- Maynard, J. B., Sutton, S. J., Robb, L. J., Ferraz, M. F., Meyer, F. M. A paleosol developed on hydrothermally altered granite from the hinterland of the Witwatersrand basin: characteristics of a source of basin fill. *Journal of Geology*. 103, 357-377, 1995.
- Mendonça, E. S.; Scala Jr, N.L., Anosso, A. R.; Simas, F. N. B.; Schaefer, C. E. G. R. Spatial variability models of  $\text{CO}_2$  emissions from soils colonized by grass (*Deschampsia antarctica*) and moss (*Sanionia uncinata*) in Admiralty Bay, King George Island *Antarctic Science*, 23, 27-33, 2011.
- Michel, R. F. M.; Shaefer, C. E. G. R.; Dias, L. E.; Simas, F. N. B.; Melo, B.V.; Sa Mendonca, E. Ornithogenic Gelisols (Cryosols) from Maritime Antarctica. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 1370-1376, 2006.
- Navas, A., López-Martínez, J., Casas, J., Machín, J., Durán, J. J., Serrano, E., Cuchi, J. A., Mink, S. Soil characteristics on varying lithological substrates in the South Shetland Islands, Maritime Antarctica, *Geoderma*, 144, 123-139, 2008.
- Nesbitt, H. W., Young, G. M. Formation and diagenesis of weathering profiles. *Journal of Geology*. 97, 129-147, 1989.
- Nesbitt, H.W.; Young, G. M. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1523-1534, 1984.
- Oliveira, S. M. B., Pessenda, L. C. R., Gouveia, S. E. M., Favaro, D. I. T., Babinski, M. Evidência Geoquímica de Solos Formados pela Interação de Guanos com Rochas Vulcânicas, Ilha Rata, Fernando de Noronha (PE). *Geologia USP*, 9, 3-12, 2009.
- Piña, C., Arriola, H., Nava, N. Mössbauer spectroscopy of iron phosphate  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$  pigments. *Journal of Physics: Conference Series*, 217, 012037, 2010. doi:10.1088/1742-6596/217/1/012037.
- Platonov, A. N., Pol'shin, E. V., Tarashchan, A. V., Vorob'yeva, I. G. Mossbauer and Optical Spectroscopy of Iron in Some Natural Phosphates (In Russian). *Mineral. Sb. (Lvov)* 26, 257-68, 1972.

- Price, J. R.; Velbel, M. A. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chemical Geology*, 202, 2003.
- Santos, I. R., Fávares, D. I. T. Schaefer, C. E. G. R. Silva-Filho, E. V. Sediment geochemistry in coastal maritime Antarctica (Admiralty Bay, King George Island): Evidence from rare earths and other elements. *Marine Chemistry*, 107, 464–474, 2007.
- Santos, I. R., Silva-Filho, E. V., Schaefer, C. E. G. R., Albuquerque-Filho, M. R., Campos, L. S. Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 185–194, 2005.
- Schaefer, C. E. G. R.; Albuquerque Filho, M. R.; Simas, F. N. B.; Costa, L. M.; Pereira, V. V.; Guerra, M. B. B.; Gomes, M. R. M.; Indicadores biogeoquímicos de metais pesados e elementos maiores em solos e coberturas vegetais na península Keller, Antártica. In: Schaefer, C. E. G. R.; Francelino, M. R.; Simas, F. N. B.; Albuquerque Filho, M. R. *Ecossistemas Terrestres e Solos da Antártica Marítima*, 59-64. 2004. 192p.
- Simas, F. N. B.; Schaefer, C. E. G. R.; Melo, V. F.; Guerra, M. B. B.; Saunders, M.; Gilkes, R. J. Clay-sized minerals in permafrost-affected soils (Cryosols) from King George Island, Antarctica. *Clays Clay Minerals*, 54, 721–736, 2006.
- Sun, L. G.; Zhu, R. B.; Xie, Z. Q.; Xing, G. X. Emissions of nitrous oxide and methane from Antarctic tundra: role of penguin dropping deposition. *Atmospheric Environment*, 36, 4977–4982, 2002.
- Sun, L. G.; Zhu, R. B.; Yin, X. B.; Liu, X. D.; Xie, Z. Q.; Wang, Y. H. A geochemical method for reconstruction of the occupation history of penguin colony in the maritime Antarctic. *Polar Biology*, 27, 670–678, 2004.
- Tatur, A. Ornithogenic soils of the maritime antarctic. *Polish Polar Research*, 4, 481–532, 1989.
- Tatur, A., Barczuk, A. Ornithogenic phosphates on King George Island, Maritime Antarctic. In: Siegfried, W.R., Condy, P.R., Laws, R.M. (Eds.), *Antarctic Nutrient Cycles and Food Webs*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 163–169. 1985.
- Tatur, A., Myrcha, A. Ornithogenic soils. In: Rakusa-Suszczewski (Ed.), *The Antarctic Coastal Ecosystem of Admiralty Bay S*. Polish Academy of Sciences, Warsaw, pp. 161–165. 1993.

- Tatur, A., Myrcha, A., Niegodzisz, J. Formation of abandoned penguin rookery ecosystems in the maritime antarctic. *Polar Biology*, 17, 405–417, 1997.
- Thanachit, S; Suddhiprakarn, A; Kheoruenromne, I, Gilkes, R. J. The geochemistry of soils on a catena on basalt at Khon Buri, northeast Thailand. *Geoderma*, 2005.
- Tyrrel G. W. Report on rocks from West Antarctica and the Scotia Arc. *Discovery Reports*, 23, 37-102, 1945.
- Ugolini, F.C., 1970. Antarctic soils and their ecology. In: Holdgate, M.W. (Ed.), *Antarctic Ecology*, vol. 2. Academic Press, London, pp. 673–692.
- Ugolini, F.C., 1972. Ornithogenic soils of Antarctica. In: Llano, G.A. (Ed.), *Antarctic Terrestrial Biology Am. Geophys. Union AntarctRes. Ser.*, pp. 181–193.
- White, A. F; Blum, A. E. Effects of climate on chemical, weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1995.
- Yeo, J. P., Lee, J. I., Hur, S. D., Choi, B. G. Geochemistry of volcanic rocks in Barton and Weaver peninsulas, King George Island, Antarctica: implications for arc maturity and correlation with fossilized volcanic centers. *Geosciences Journal*, 8(1), 11–25, 2004.
- Zhu, R. B.; Kong, D. M.; Sun, L. G.; Geng, J. J.; Wang, X.R.; Glindemann, D. Tropospheric phosphine and its sources in coastal Antarctica. *Environmental Science and Technology*, 40, 7656–7661, 2006.
- Zhu, R. B.; Liu, Y. S.; Sun, L. G.; Xu, H.; Methane emissions from two tundra wetlands in eastern Antarctica. *Atmospheric Environment*, 41, 4711–4722, 2007.
- Zhu, R. B.; Liu, Y. S.; Xu, H.; Ma, J.; Gong, Z. J.; Zhao, S.P.; Methane emissions from three sea animal colonies in the maritime Antarctic. *Atmospheric Environment*, 42, 1197–1205, 2008a.
- Zhu, R. B.; Liu, Y. S.; Xu, H.; Ma, J.; Zhao, S. P.; Sun, L.G. Nitrous oxide emissions from sea animal colonies in the maritime Antarctic. *Geophysical Research Letters*, 35, 2008b.
- Zhu, R. B.; Sun, L. G.; Yin, X. B.; Xie, Z. Q.; Liu, X. D. Geochemical evidence for rapid enlargement of Gentoo penguin colony on Barton Peninsula in the Maritime Antarctic. *Antarctic Science*, 17, 11–16, 2005.
- Zhu, R., Liu, Y., Ma, E., Sun, J., Xu, H., Sun, L. Greenhouse gas emissions from penguin guanos and ornithogenic soils in coastal Antarctica: Effects of freezing–thawing cycles. *Atmospheric Environment*. 43, 2336–2347, 2009.

## **Capítulo 5: Considerações Finais**

O trabalho desta tese de doutorado gerou dados inéditos sobre:

(1) a composição das águas de degelo e de lagos da Península Fildes e da Ilha Ardley;

(2) a composição dos solos ornitogênicos e não ornitogênicos da mesma área, e os principais fatores que levam a sua formação;

(3) em especial, gerou um estudo detalhado sobre o mercúrio nos solos, principalmente naqueles com influência ornitogênica, onde foram pela primeira vez determinados os teores de mercúrio total, os quais são os mais altos já reportados na literatura;

(4) a correlação da composição das águas, em linhas gerais, com a litologia local. Onde o baixo grau de intemperismo químico local verificado gera teores baixos de elementos dissolvidos nas águas de degelo;

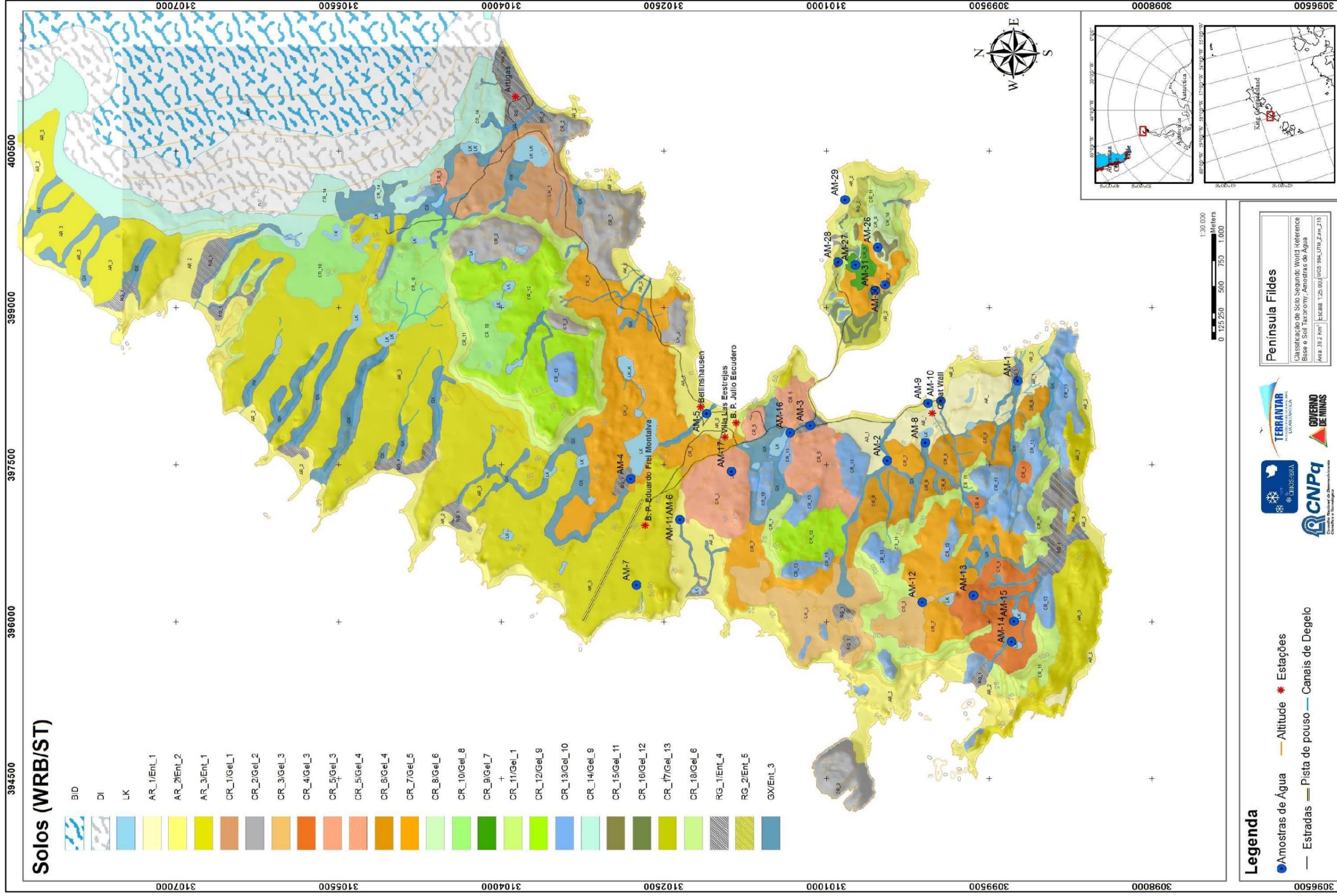
(5) o aporte de MO transferida do ecossistema marinho para o ecossistema terrestre em locais de nidificação, o que geram um ambiente diferenciado com solos mais ricos em C, N, P, Ca, Mg, K e outros metais que estão enriquecidos no guano dos pinguins, que reflete no enriquecimento dos elementos químicos pontualmente nas águas nestes locais;

(6) correlação significativa do conteúdo de Hg com MO, a qual é proveniente das fezes e da morte e decomposição das aves, principalmente pinguins, e de animais marinhos que vivem boa parte do tempo no terraço marinho. Sendo que pelo menos parte deste Hg pode ser proveniente da deposição atmosférica, seguido de complexação com a MO não pode ser descartada, visto que as taxas de deposição na Antártica na época da primavera são semelhantes as de centros industrializados em regiões temperadas e tropicais;

(7) a possibilidade de aporte antrópico de metais potencialmente tóxicos, em especial o Pb, devido à presença de bases de pesquisa internacionais no continente Antártico.

Verificou ainda a necessidade de continuação dos estudos para aprofundar os conhecimentos sobre as formas de interação do Hg com a MO local, posto que com a intensificação das conseqüências oriundas do fenômeno do aquecimento global, a informação sobre a estabilização das ligações do Hg com MO com o passar do tempo e mudanças na temperatura são de suma relevância.

# **Anexos:**



Apêndice 1: Pontos de coleta de água da Península Fildes e da Ilha Ardley plotados um mapa de classificação de solos da região

**Apêndice 2:** Valores obtidos, valores certificados e taxas de recuperação para o MRC NIST SRM-1643e (Trace Elements in Water).

<b>MCR - 1643e</b>			
Analito	Valor Obtido	Valor Certificado	Taxa de Recuperação
	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	(%)
Li	18,4	17,4	105,45
B	131,3	157,9	83,17
Na	16744	20740	80,73
Mg	8143	8037	101,33
Al	137,6	141,8	97,04
K	2247,3	2034	110,49
Ca	25468	32300	78,85
V	37,59	37,86	99,28
Cr	19,6	20,4	96,05
Mn	38,34	38,97	98,38
Co	26,58	27,06	98,24
Ni	61,61	62,41	98,72
Cu	21,13	22,76	92,85
Zn	77,3	78,5	98,48
As	59,81	60,45	98,94
Se	12,29	11,97	102,71
Rb	14,52	14,14	102,68
Sr	320,69	323,1	99,25
Cd	6,74	6,568	102,64
Sb	58,50	58,3	100,34
Ba	535,0	544,2	98,31
Ti	7,159	7,445	96,15
Pb	22,81	19,63	116,22

**Apêndice 3:** Valores de pH e condutividade das amostras de água da Península Fildes e Ilha Ardley

Amostras	pH	Cond μS/cm
AM-1	6,55	23,6
AM-2	6,95	14,7
AM-3	6,64	29,5
AM-4	6,50	121,1
AM-5	6,92	26,6
AM-6	6,55	32,5
AM-7	6,75	55,8
AM-8	6,89	44,3
AM-9	6,90	52,6
AM-10	6,70	24,3
AM-11	7,12	14,4
AM-12	7,40	12,9
AM-13	6,89	43,2
AM-14	6,87	62,2
AM-15	7,22	61,1
AM-16	7,01	10,9
AM-17	6,83	13,9
AM-26	7,00	19,0
AM-27	6,90	12,5
AM-29	6,52	110,1
AM-30	6,79	123,8
AM-31	6,76	28,6
Mínimo	6,50	10,9
Máximo	7,40	123,8

**Apêndice 4:** Informações detalhadas sobre cada perfil de solo coletado neste estudo.

### Perfil-1



**Figura 1** Leptosolo Gélico

#### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL Nº** - 01 data-22/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Leptosolo Gélico\*, textura Franco, A moderado, fase campos de Usnea/poucas briófitas, plano suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** - localizado em encosta suave, em terço superior – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 396950 e Long 3099999.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – Terço superior de encosta, com aproximadamente 5% de declividade, e sob cobertura de Usneas.

**ALTITUDE** - 117 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos,

afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins.

**PEDREGOSIDADE** – extremamente pedregosa.

**ROCHOSIDADE** - rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** - ondulado e forte ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** - Cobertura de Usneas/Poucas Briófitas.

**USO ATUAL** – Área de Especial Interesse Científico.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

A 0 - 10cm, franco; moderada média grumos; ligeiramente dura, firme, não plástico e ligeiramente pegajosa; transição difusa e ondulada.

CR 10 - 25cm, fraca média blocos sub-angulares; ligeiramente dura, firme, não plástico e ligeiramente pegajosa; transição difusa e ondulada.

R 25+ cm, franco; rochas fragmentadas; ligeiramente dura, firme, não plástico e ligeiramente pegajosa.

**Raízes:** Talos abundantes no A.

#### **Observações:**

- Per. I descrito e coletado em trincheira de 35cm de profundidade.
- Coletado em campo de polígonos arredondados
- Contato lítico fragmentado a 25/30 cm de profundidade



**Figura 2 Paisagem do sítio**

## Perfil-2



Figura 3 Leptossolo Ornitogênico Géllico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 02 data-22/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Leptossolo Ornitogênico Géllico\*, textura Franco Argilosa, A proeminente, fase colonização mista musgos/briófitas/Liquens, montanhoso escarpado.

**LOCALIZAÇÃO** - localizado em pequeno topo de morro próximo a escarpa – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 398019 e Long 3101596.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – topo de morro próximo a escarpa, com aproximadamente 5% de declividade, e sob cobertura mista musgos/briófitas/Liquens.

**ALTITUDE** - 65 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais fragmentados in loco pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins.

**PEDREGOSIDADE** – extremamente pedregosa.

**ROCHOSIDADE** - extremamente rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** - montanhoso/escarpado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** - Cobertura mista musgos/briófitas/Líquens.

**USO ATUAL** – Área de Especial Interesse Científico.

**DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

A 0 - 10cm, franco-argilosa; moderada média blocos sub-angulares; ligeiramente dura, firme, plástica e ligeiramente pegajosa; transição clara e ondulada.

BiC 10 - 20cm, franco-argilosa; fraca pequena blocos sub-angulares; ligeiramente dura, firme, plástica e ligeiramente pegajosa; transição clara e ondulada.

R 20+ cm, franco; rochas fragmentadas; macia, muito friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

**Raízes:** Talos abundantes no A.

**Observações:**

- Per. 2 descrito e coletado em trincheira de 30cm de profundidade.
- Coletado em campo de polígonos arestados
- Material do A preenchendo fraturas do rocha



**Figura 4** Paisagem do sítio

## Perfil-3



**Figura 5 Leptosolo Géllico**

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N° - 03** data-23/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Leptosolo Géllico\*, textura Franco Arenosa, A proeminente, fase Campo de Usneas e briófitas, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** - localizado em extenso planalto próximo ao litoral – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 398312 e Long 3099343.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – extenso planalto próximo ao litoral, com aproximadamente 5% de declividade, e sob Campo de Usneas e briófitas.

**ALTITUDE** - 45 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – extremamente pedregosa.

**ROCHOSIDADE** - rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** - montanhoso.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** - Cobertura Campo de Usneas e briófitas.

**USO ATUAL** – Área de Especial Interesse Científico.

**DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

0 - 10cm, franco-arenosa; rochas fragmentadas; macia, muito friável, não plástico e não pegajosa; transição difusa e irregular.

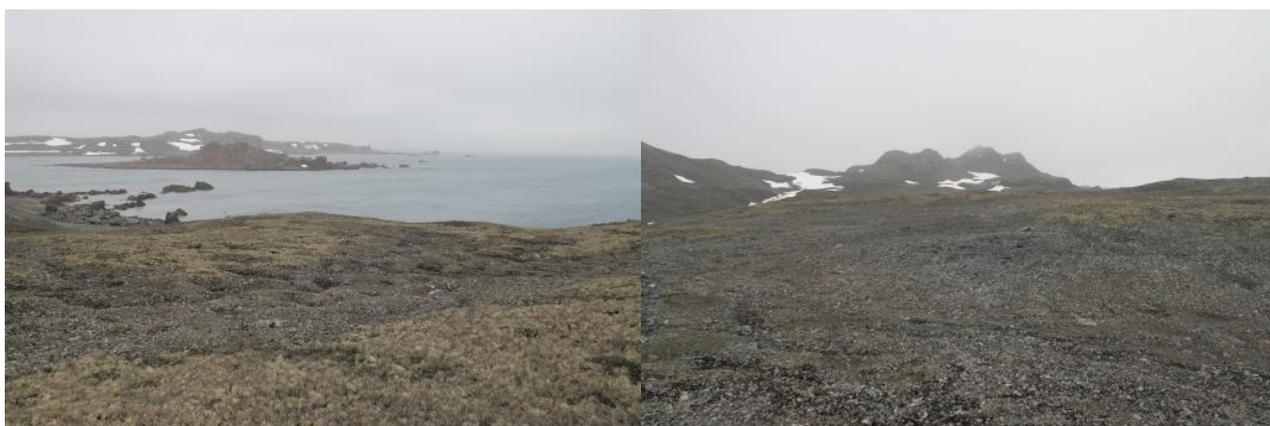
A 10 - 20cm, franco-arenosa; fraca pequena blocos sub-angulares; ligeiramente dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição difusa e irregular.

Cr 20+ cm, franco-arenosa; rochas fragmentadas; macia, muito friável, não plástico e não pegajosa.

**Raízes:** Talos abundantes no A.

**Observações:**

- Per. 3 descrito e coletado em trincheira de 30cm de profundidade.
- Coletado em campo de polígonos arestados



**Figura 6 Paisagem do sítio**

## Perfil-4



**PERFIL Nº - 04** data-23/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Túrbico Reductaquico poligonal \*, textura Franco / Franco-Arenosa, A moderado, fase campo de polígonos/vegetação esparsa de musgos e líquens, suave ondulado, Montanhoso.

**LOCALIZAÇÃO** - localizado em rampa suave em terço médio – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 397683 e Long 3099754.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – rampa suave, com aproximadamente 5% de declividade, e sob vegetação de musgos e líquens.

**ALTITUDE** - 52 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – extremamente pedregosa.

**ROCHOSIDADE** - rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado/Montanhoso.

**RELEVO REGIONAL** - montanhoso.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – mal drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** - Cobertura esparsa de musgos e líquens.

**USO ATUAL** – Área de Especial Interesse Científico.

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A1 0 - 10cm, franco; moderada pequena blocos subangulares; dura, firme, plástica e pegajosa; transição clara e ondulada.

2A 10 - 15cm, franco moderada pequena blocos subangulares; dura, firme, plástica e pegajosa; transição clara e ondulada.

2Bi 15 – 50cm, franco-arenosa; grãos simples; ligeiramente dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição clara e ondulada.

2BC 50 – 100+cm, franco-arenosa; grãos simples; ligeiramente dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

**Raízes:** Ausentes.

**Observações:**

- Per. 4 descrito e coletado em trincheira de 100cm de profundidade.
- Coletado em campo de polígonos arestados
- Borda do polígono preenchida com rochas grandes, médias e pequenas irregulares



**Figura 8** Paisagem do sítio

## Perfil-5



Figura 9 Criossolo Háplico Esquelético

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 05 data-25/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Háplico Esquelético \*,  
textura Franco Arenosa, A fraco, fase sem vegetação, suave ondulado, Montanhoso.

**LOCALIZAÇÃO** - localizado em moraina forntal aplainada – Península Fildes, Ilha  
Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 397579 e Long 3100568.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** –  
moraina frontal aplainada, com aproximadamente 5% de declividade, e sob vegetação  
esparsa de Usneas e briófitas.

**ALTITUDE** - 12 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas  
vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais  
transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos,  
afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – muito pedregosa.

**ROCHOSIDADE** - rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** - suave ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – mal drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – Sem vegetação..

**USO ATUAL** – Área de Especial Interesse Científico.

**DESCRITO E COLETADO POR** – Felipe Nogueira Bello Simas, Roberto Ferreira Machado Michel e Acauã Sabóia.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

A 0 - 20cm, franco-arenosa; grãos simples; ligeiramente dura, firme, não plástica e ligeiramente pegajosa; transição ondulada e difusa.

C1 20 - 80cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, firme, não plástica e não pegajosa; transição ondulada e difusa.

C2 80 – 100+cm, franco-arenosa; grãos simples; ligeiramente dura, firme, plástica e pegajosa.

**Raízes:** Ausentes.

#### **Observações:**

- Per. 5 descrito e coletado em trincheira de 100cm de profundidade.
- Coletado em antigo contato de geleira com o mar
- 50% de seixos no A e 70% no C2



**Figura 10** Paisagem do sítio

## Perfil-6



Figura 11 Criossolo Ornitogênico Léptico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 06 data-25/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Ornitogênico Léptico \*,  
textura Franco Arenosa, A moderado, fase campos de musgo e líquens, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – terraço marinho – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S  
WGS 84 Lat 397948 e Long 3100795.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – terraço  
marinho, com aproximadamente 3% de declividade, sob campos de musgo e líquens.

**ALTITUDE** – 9,6 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas  
vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais  
transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos,  
afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – muito rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** – suave ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – sob campos de musgo e Líquens.

**USO ATUAL** – Área de Especial Interesse Científico.

**DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

A 0 - 10cm, franco-arenosa; grãos simples; ligeiramente dura, macia, não plástica e não pegajosa; transição difusa e plana.

C1 10 - 30cm, franco-arenosa; grãos simples; ligeiramente dura, macia, não plástica e não pegajosa; transição difusa e plana.

C2 30 – 40cm, franco-arenosa; grãos simples; ligeiramente dura, macia, não plástica e não pegajosa; transição difusa e plana.

R 40+cm, Bruno franco-arenosa; grãos simples; ligeiramente dura, macia, não plástica e não pegajosa.

**Raízes:** Ausentes.

**Observações:**

- Per. 6 descrito e coletado em trincheira de 50cm de profundidade.
- Coletado em terraço marinho, antigo leito, intensamente colonizado por musgos



**Figura 12** Paisagem do sítio

## Perfil-7



Figura 13 Cambissolo Ornitogenico Húmico gélco

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 07 data-25/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Cambissolo Ornitogenico Húmico gélco\*, textura franco-argilosa, A proeminente, fase colonização mista musgos e Liquens, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – topo de pequeno morro residual próximo ao litoral/ninhal de skuas – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 397772 e Long 3101124.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – topo de pequeno morro residual próximo ao litoral, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização mista musgos e Liquens.

**ALTITUDE** – 31 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – ligeiramente pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – ligeiramente rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – colonização mista musgos e líquens

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

OH 10 - 0cm, franco-argilosa, grumos; ligeiramente dura, ligeiramente firme, plástica e pegajosa; transição clara e plana.

A 0 - 10cm, franco-argilosa, forte média blocos angulares; dura, firme, plástica e pegajosa; transição clara e plana.

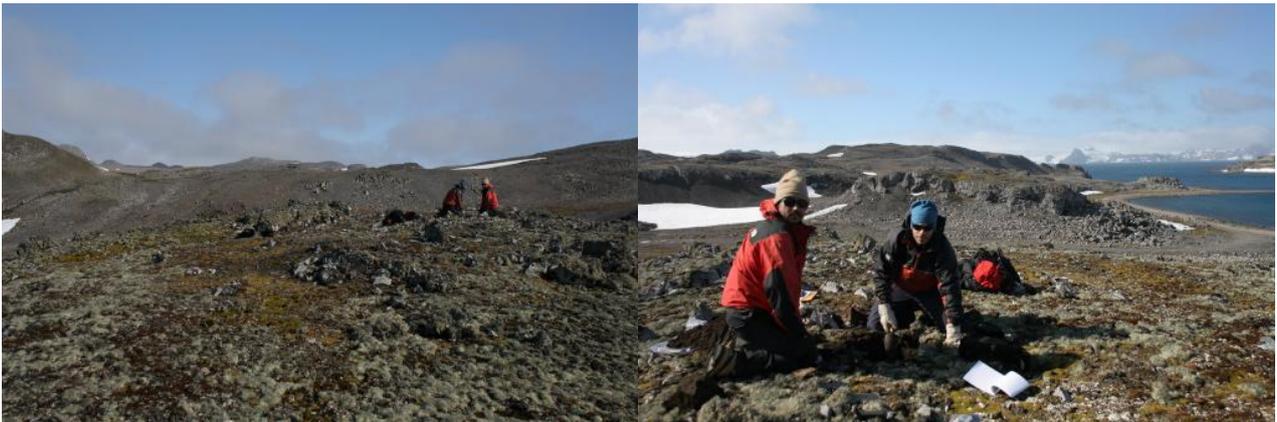
Bi 10 – 20cm, franco-argilosa. forte média blocos angulares; dura, firme, plástica e pegajosa; transição clara e plana.

CR 20 - 30cm, franco, moderada média blocos subangulares; ligeiramente dura, ligeiramente firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

**Raízes:** Talos abundantes no OH e A.

#### **Observações:**

- Per. 7 descrito e coletado em trincheira de 50cm de profundidade.
- Coletado em afloramento rochoso intensamente vegetado com presença de excretas e regurgito de Skua.



**Figura 14 Paisagem do sítio**

## Perfil-8



Figura 15 Criossolo Túrbico Reductaquico poligonal

### DESCRIÇÃO GERAL

**PERFIL N° - 08** data-25/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Túrbico Reductaquico poligonal \*, textura Franco / Franco-Arenosa, A moderado, fase campo de polígonos/vegetação esparsa de musgos e líquens, suave ondulado, Montanhoso.

**LOCALIZAÇÃO** – terço superior/topo próximo escarpa de frente para o litoral/área de nidificação de skuas – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 398018 e Long 3101592.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – terço superior/topo, área de nidificação de skuas, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização mista musgos e líquens.

**ALTITUDE** – 60 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais alterados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – ligeiramente pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – ligeiramente rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –monatanhoso.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – cobertura esparsa de musgos e líquens.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

AC1 1 0 - 20cm, franco; moderada pequena blocos subangulares; dura, firme, plástica e pegajosa; transição clara e ondulada.

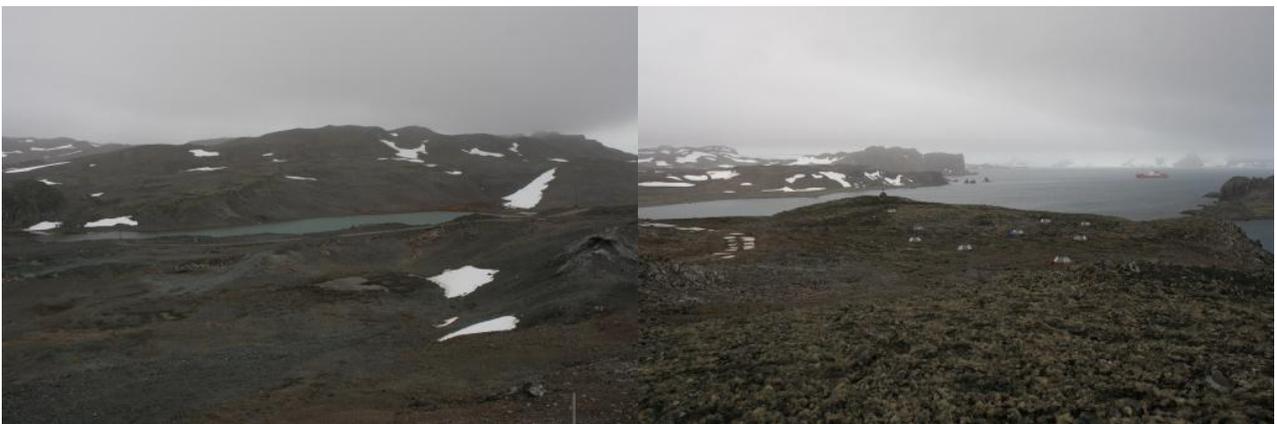
C2 20 - 30cm, franco; fraca pequena blocos subangulares; dura, ligeiramente firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição clara e ondulada.

C3 50 – 100cm, franco-arenosa; grãos simples; ligeiramente dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

**Raízes:** Talos raros.

#### **Observações:**

- Per. 8 descrito e coletado em trincheira de 100cm de profundidade.
- Coletado em pequeno vale suspenso colonizado por vegetação esparsa em área de nidificação de escuas
- Neste sítio foi instalado sistema de monitoramento da camada ativa nas seguintes profundidades: 10,50cm (temp)/32,50cm (temp)/ 67.5cm (temp)/ 83,50/ 90 cm (umidade)



**Figura 16** Paisagem do sítio

## Perfil-9



Figura 17 Criossolo Ornitogenico Espódico Arênico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL Nº** - 09 data-27/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Ornitogenico Espódico Arênico \*; textura Franco Arenosa; A proeminente, fase montículos de musgo; suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – pequena formação residual em fundo de vale (Vale Grande) próximo ao litoral/elevada atividade da fauna– Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 396597 e Long 3102150.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** –fundo de vale (Vale Grande) próximo ao litoral, com aproximadamente 5% de declividade, sob montículos de musgo.

**ALTITUDE** – 28 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOSTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – não pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – não rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – montículos de musgo.

**USO ATUAL** – Área de Especial Interesse Científico.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

A 0 - 3cm, franco-arenosa; moderada média blocos subangulares; ligeiramente dura, firme, plástica e pegajosa; transição clara e plana.

B 3 - 32cm, franco-arenosa; fraca média blocos; ligeiramente dura, firme, plástica e ligeiramente pegajosa; transição difusa e ondulada.

Bhs 32 - 70cm, franco-arenosa; moderada média blocos; ligeiramente dura, firme, plástica e pegajosa; transição difusa e ondulada.

Bh70 - 75cm, franco-arenosa; moderada média blocos; ligeiramente dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição difusa e ondulada.

Permafrost 75+cm, franco-arenosa; maciça; ligeiramente dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

**Raízes:** Talos abundantes no A.

#### **Observações:**

- Per. 7 descrito e coletado em trincheira de 75cm de profundidade.
- Coletado em fundo de vale (Vale Grande) próximo ao litoral, na área de influencia da pista de pouso e hangar de aeronaves.



**Figura 18** Paisagem do sítio

## Perfil-10



figura 19 Criossolo Túrbico Reductaquico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 10 data-27/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Túrbico Reductaquico \*, Franco-Arenosa, A fraco, fase sem vegetação, suave ondulado, Montanhoso.

**LOCALIZAÇÃO** – pequena moraina suavizada, fundo de vale (Vale Grande) – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 396585 e Long 3102038.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – fundo de vale, com aproximadamente 3% de declividade, em área ausente de vegetação.

**ALTITUDE** –18 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – ligeiramente pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – ausente.

## DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

C1 0 - 60cm, franco-arenosa; grãos simples; ligeiramente dura, firme, não plástica e não pegajosa; transição plana e difusa.

C2 60 - 100cm, franco-arenosa; grãos simples; ligeiramente dura, firme, não plástica e não pegajosa; transição plana e difusa.

### Observações:

- Per. 10 descrito e coletado em trincheira de 100cm de profundidade.



Figura 20 Paisagem do sítio

## Perfil-11



Figura 21 Criossolos Biogênico Hístico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N° - 11** data-27/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolos Biogênico Hístico \*, textura Franco/ Franco-Arenosa, A proeminente, fase colonização algas talosas, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – terraço marinho de primeiro nível muito próximo ao litoral/intensa atividade de leões e elefantes marinhos– Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 396214 e Long 3102043.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – pequeno barranco próximo ao litoral, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização de algas talosas.

**ALTITUDE** – 7 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – ligeiramente pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** – ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – algas talosas.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

A 0 - 15cm, franco; fraca pequena blocos subangulares; ligeiramente dura, firme, não plástica e não pegajosa; transição clara e plana.

2O 15 - 20cm, franco; fraca pequena blocos subangulares; ligeiramente dura, firme, não plástica e não pegajosa; transição clara e plana.

3Bi 20 – 35cm, franco; moderada pequena blocos subangulares; ligeiramente dura, firme, não plástica e não pegajosa; transição clara e plana.

3C 35 - 70cm, franco-arenosa; fraca pequena blocos subangulares; macia, friável, não plástica e não pegajosa; transição difusa e plana.

R 70+cm, arenosa; rochas fragmentadas; macia, friável, não plástica e não pegajosa.

**Raízes:** Talos abundantes no A.

#### **Observações:**

- Per. 11 descrito e coletado em trincheira de 70cm de profundidade.
- Coletado em terraço marinho de primeiro nível em praia intensamente colonizada por leões e elefantes marinhos .



**Figura 22 Paisagem do sítio**

## Perfil-12



Figura 23

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL Nº** - 12 data-27/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criosolo Ornitogenico Arenico Háplico \*, textura Franco Arenosa, A proeminente, fase colonização mista musgos e líquens, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – praia localizada em pequena península/intensa colonização de p.antártica– Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 395957 e Long 3101922.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – praia, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização mista musgos e líquens.

**ALTITUDE** – 9 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – pedregosa.

**ROCHOSIDADE** –rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – musgos e líquens.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

A 0 - 10cm, franco-arenosa; fraca média blocos subangulares; ligeiramente dura, firme, não plástica e não pegajosa; transição gradual e plana.

C 10 - 25cm, franco-arenosa; moderada média granular; ligeiramente dura, firme, plástica e ligeiramente pegajosa; gradual e plana.

**Raízes:** Talos abundantes no A.

**Observações:**

- Per. 12 descrito e coletado em trincheira de 25cm de profundidade.
- Coletado praia intensamente vegetada em área de intensa colonização de p. antartica.



Figura 24 Paisagem do sítio

## Perfil-14



Figura 25 Criossolo Ornitogênico Fólico

### DESCRIÇÃO

**PERFIL N° - 14** data-29/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Ornitogênico Fólico \*, textura Franco-arenosa, A proeminente, fase colonização mista musgos e líquens /Prasiola, ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – topo de morro residual localizado na Península Ardley – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 399709 e Long 3100522.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – topo de morro, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização mista musgos e líquens/prasiola.

**ALTITUDE** – 77 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

### GERAL

## **VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – musgos e líquens /Prasiola**

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

O 0 - 5cm, franco-arenosa; grumos; ligeiramente dura, firme, não plástica e ligeiramente pegajosa; transição difusa e plana.

A 5 - 10cm, franco-arenosa; fraca pequena blocos subangulares; ligeiramente dura, firme, não plástica e ligeiramente pegajosa; transição difusa e plana.

R 10+, franco-arenosa; rochas grãos simples; macia, friavel, não plástica e não pegajosa.

**Raízes:** Talos abundantes no O e A.

### **Observações:**

- Per. 14 descrito e coletado em trincheira de 10cm de profundidade.
- Coletado em topo de morro intensamente vegetado com presença de excretas e regurgito de aves.



**Figura 26 Paisagem do sítio**

## Perfil-15



Figura 27 Criossolo Ornitogênico Hístico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 15 data-29/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Ornitogênico Hístico \*,  
textura Franco, A proeminente, fase colonização mista musgos e líquens /Prasiola,  
ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – topo de morro residual localizado na Península Ardley – Península  
Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 398670 e Long 3100507.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – topo  
de morro residual localizado na Península Ardley, com aproximadamente 3% de  
declividade, colonização mista musgos e líquens /Prasiola.

**ALTITUDE** – 69 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas  
vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais  
transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos,  
afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – ligeiramente pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – musgos e líquens/prasiola.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

O1 5 - 0cm, franco-arenosa; maciça; ligeiramente dura, firme, não plástica e ligeiramente pegajosa; transição difusa e ondulada.

A 0 - 5cm, franco-arenosa; maciça; ligeiramente dura, firme, não plástica e ligeiramente pegajosa; transição clara e ondulada.

P 5 – 8cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa.

**Raízes:** Talos abundantes no A1.

#### **Observações:**

- Per. 15 descrito e coletado em trincheira de 10cm de profundidade.

- Coletado em transição entre dois morros intensamente vegetados com presença de excretas e regurgito aves.



**Figura 28** Paisagem do sítio

## Perfil-16



Figura 29 Criossolo Ornitogênico Mólico fosfatizado

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 16 data-29/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Ornitogênico Mólico fosfatizado \*, textura Franco, A proeminente, fase colonização montículos de musgo, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – superfície aplainada elevada próxima a colônia de pingüins ativa– Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 400037 e Long 3100511.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – superfície aplainada elevada, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização montículos de musgo.

**ALTITUDE** – 42 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – ligeiramente pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** – ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – montículos de musgo.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

O 5 - 0cm, franco; maciça; dura, firme, não plástica e pegajosa; transição clara e plana.

A 0 - 10cm, franco; maciça; dura, firme, não plástica e pegajosa; transição difusa e irregular.

Bp 10 – 30cm, franco; maciça; dura, firme, não plástica e pegajosa; transição clara e irregular.

Bp 30 – 60, franco; maciça; dura, firme, não plástica e pegajosa; transição difusa e irregular.

Bp3 60 – 70, franco; maciça; dura, firme, não plástica e pegajosa; transição difusa e irregular.

Permafrost 70+, franco-arenosa.

**Raízes:** Talos abundantes no O e A.

#### **Observações:**

- Per. 16 descrito e coletado em trincheira de 80cm de profundidade.

- Coletado em superfície aplainada intensamente vegetada com presença de excretas de aves.



**Figura 30** Paisagem do sítio

## Perfil-17



Figura 31 Criossolo Ornitogênico Hístico fosfatizado

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 17 data-29/02/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial - Criossolo Ornitogênico Hístico fosfatizado \*, textura Franco, A proeminente, fase algas talosas, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – terço superior em rampa, colônia de papua – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 0400086 e Long 3100498.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – terço superior em rampa, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização de algas talosas.

**ALTITUDE** – 38 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

## VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Algas Talosas.

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A1 0 - 10cm, franco; moderada pequena blocos subangulares; dura, firme, ligeiramente plástica e pegajosa; transição difusa e irregular.

A2 10 - 30cm, franco; moderada pequena blocos subangulares; dura, firme, ligeiramente plástica e pegajosa; difusa e irregular.

C1 20 – 40cm, franco-arenosa; grãos simples; ligeiramente dura, firme, não plástica e ligeiramente pegajosa; clara e ondulada.

C2 40 - 70cm, franco-arenosa; grãos simples; ligeiramente dura, firme, não plástica e ligeiramente pegajosa

**Raízes:** Talos abundantes no A1.

#### **Observações:**

- Per. 17 descrito e coletado em trincheira de 70cm de profundidade.
- Coletado em terço superior intensamente vegetado com presença de excretas e regurgito aves.



Figura 32 Paisagem do sítio

## Perfil-18



Figura 33 Criossolo Ornitogenico Arênico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 18 data-01/03/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Ornitogenico Arênico \*; textura Franco Arenosa; A proeminente, fase campos de Musgos e Liquens; suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – terraço marinho de segundo nível próximo ao litoral/niho de petrel– Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 399512 e Long 3100881.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – terraço marinho de segundo nível, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização de Musgos e Liquens.

**ALTITUDE** – 12 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** – ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – Campos de Musgo e Líquens.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

Cf 0 - 40cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa; difusa e plana.

**Raízes:** Talos raros no Cf.

#### **Observações:**

- Per. 18 descrito e coletado em trincheira de 40cm de profundidade.
- Coletado em campo de polígonos intensamente vegetado.



**Figura 34 Paisagem do sítio**

## Perfil-19



Figura 35 Criossolo Ornitogênico Arênico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL Nº** - 19 data-01/03/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Ornitogênico Arênico \*, textura Franco Arenosa, A proeminente, fase colonização mista musgos e líquens, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – terraço marinho de segundo nível próximo ao litoral/niho de petrel– Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 399544 Long 310087.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – terraço marinho de segundo nível, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização de musgos e líquens.

**ALTITUDE** –12 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – musgos e líquens.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

A 0 - 10cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa; clara e plana.

C 10 - 20cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa.

**Raízes:** Talos raros no A.

#### **Observações:**

- Per. 19 descrito e coletado em trincheira de 30cm de profundidade.
- Coletado em campo de polígonos intensamente vegetado.



**Figura 36** Paisagem do sítio

## Perfil-20



Figura 37 Criossolo Ornitogênico Arênico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 20 data-01/03/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Ornitogênico Arênico \*,  
textura Franco Arenosa, A proeminente, fase algas talosas, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – terraço marinho de segundo nível em área de nidificação atual de  
Petreis – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 399493 e Long  
3100913.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – terraço  
marinho de segundo nível, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização  
de algas talosas.

**ALTITUDE** – 12 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas  
vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais  
transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos,  
afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – ligeiramente rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – Algas Talosas.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

A 0 - 10cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa; clara e plana.

C1 10 - 30cm, 10cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa; clara e plana.

2C 30 – 50cm, 10cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa; gradual e plana.

3C 50 - 70cm, 10cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa;

**Raízes:** Talos raros no A.

#### **Observações:**

- Per. 20 descrito e coletado em trincheira de 70cm de profundidade.

- Coletado no entorno de ninhal de Petrel intensamente vegetado por algas, com presença de excretas e regurgito de Skua.



**Figura 38 Paisagem do sítio**

## Perfil-21



Figura 39 Criossolo Léptico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 21 data-03/03/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Léptico\*, textura Franco Arenosa, A moderado, fase colonização mista musgos e líquens, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – terço superior de encosta próxima ao litoral – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 398723 e Long 3100685.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – terço superior de encosta, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização mista musgos e líquens.

**ALTITUDE** – 60 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – muito pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – muito rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – musgos e líquens.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

Pav 0 - 10cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa; clara e plana.

O 10 - 30cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa; clara e plana.

C 10 – 20cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa.

**Raízes:** Talos abundantes no Pav.

#### **Observações:**

- Per. 21 descrito e coletado em trincheira de 30cm de profundidade.
- Coletado em terço superior intensamente vegetado com raras excretas aves.



**Figura 40** Paisagem do sítio

## Perfil-22



Figura 41 Cambissolo Ornitogenico Léptico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL Nº** - 22 data-03/03/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Cambissolo Ornitogenico Léptico reductáquico\*, textura Franco Arenosa, A proeminente, fase montículos de musgo, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – pequena bacia de acumulação em posição de topo – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 397772 e Long 3101124.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – topo de pequeno morro residual próximo ao litoral, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização mista briófitas/Líquens.

**ALTITUDE** – 31 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –montanhoso.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – mal drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – montículos de musgo.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

A 0 - 20cm, franco-arenosa; maciça; macia, friável, não plástica e ligeiramente pegajosa; transição clara e irregular.

BC 20 - 50cm, franco-arenosa; moderada média granular; ligeiramente dura, firme, plástica e ligeiramente pegajosa.

**Raízes:** Talos abundantes no A.

#### **Observações:**

- Per. 22 descrito e coletado em trincheira de 50cm de profundidade.
- Coletado em local abaciado intensamente vegetado por briófitas.



Figura 42 Paisagem do sítio

## Perfil-23



Figura 43 Criossolo Leptico Reductiáquico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 23 data-03/03/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Leptico Reductiáquico\*, textura Franco Arenosa, A moderado, fase montículos de musgo, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – fundo de pequena bacia de acumulação em posição de topo – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 398779 e Long 3100764.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – fundo de pequena bacia de acumulação, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização montículos de musgo.

**ALTITUDE** – 60 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – muito pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – ligeiramente rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** – ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – mal drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – montículos de musgo.

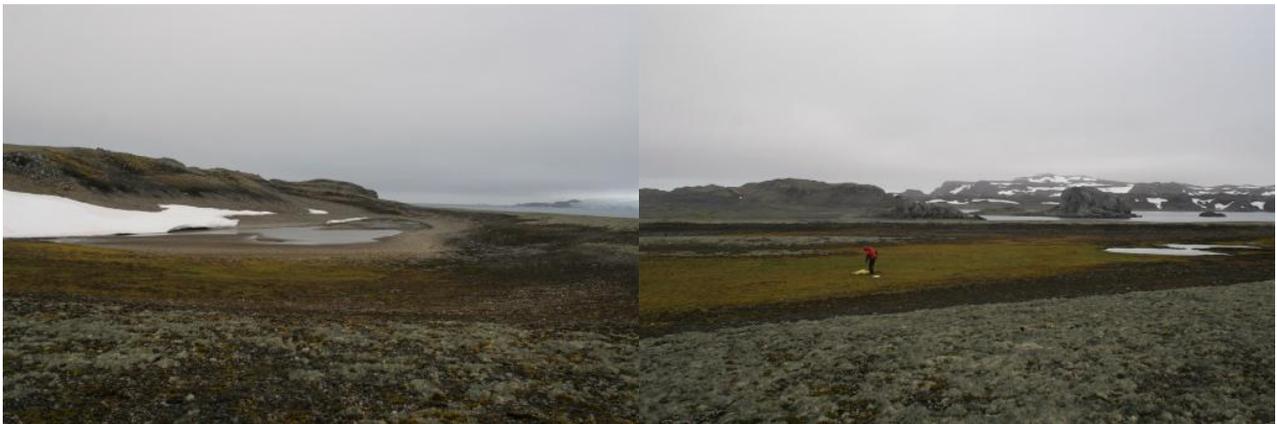
### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

O 0 - 20cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e nãopegajosa; clara e plana.

**Raízes:** Talos abundantes no.

#### **Observações:**

- Per. 23 descrito e coletado em trincheira de 20cm de profundidade
- Coletado em posição rebaixada da paisagem, intensamente vegetado por briófitas.



**Figura 44** Paisagem do sítio

## Perfil-25



Figura 45 Criossolo Hiper-esquelético poligonal

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL Nº** - 25 data-03/03/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial - Criossolo Hiper-esquelético poligonal\*, textura Franco Arenosa, A moderado, fase colonização mista musgos e líquens, campo de polígonos, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – topo de pequena moraina suavizada – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 398788 e Long 3100738.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – topo de moraina, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização mista musgos e líquens.

**ALTITUDE** – 31 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – muito pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – ligeiramente rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – musgos e líquens.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

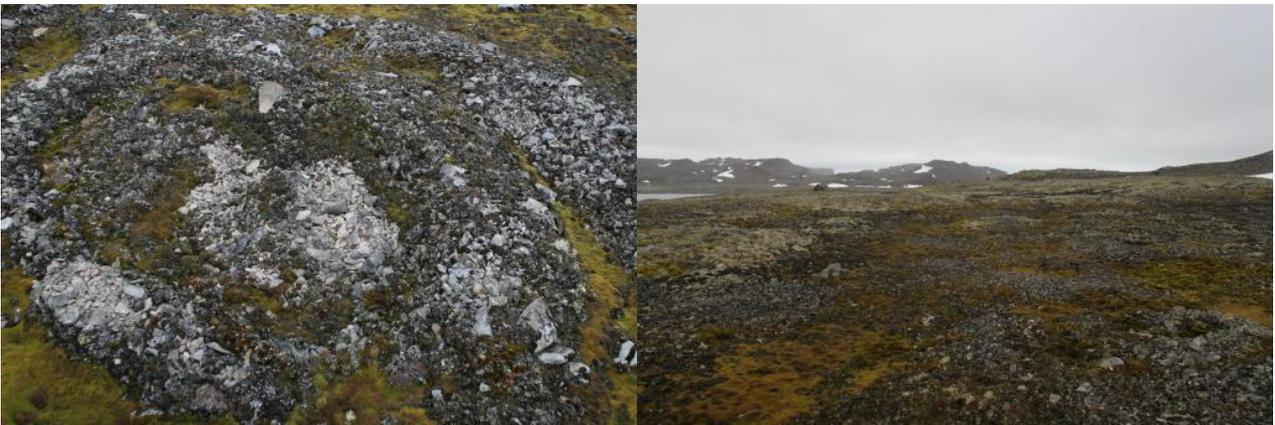
A 0 - 20cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa; difusa e plana.

C 20 - 40+cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa.

**Raízes:** Talos abundantes no A.

#### **Observações:**

- Per. 25 descrito e coletado em trincheira de 40cm de profundidade em campo de polígonos.
- Coletado em moraina suavizada intensamente vegetada.



**Figura 46 Paisagem do sítio**

## Perfil-26



**Figura 47 Criossolo Háplico Reductáguico**

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 26 data-03/03/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Háplico Reductáguico, textura Franco Arenosa, A fraco, fase sem vegetação, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** –canal de degelo em antigo fundo de lago – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 399257 e Long 3100481.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – antigo fundo de lago, com aproximadamente 3% de declividade, sem vegetação.

**ALTITUDE** – 30 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – não pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – não rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – ausente.

**DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

C1 0 - 3cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa; difusa e plana.

C2 3 - 15cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa; difusa e plana.

C2 15 – 30cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa.

**Raízes:** ausentes.

**Observações:**

- Per. 26 descrito e coletado em trincheira de 30cm de profundidade.

- Coletado em zona de acumulação de sedimentos em antigo fundo de lago sem vegetação.



**Figura 48** Paisagem do sítio

## Perfil-29



Figura 49

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL Nº** - 29 data-04/03/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criosolo Ornitogenico Arênico \*, textura o Arenosa, A proeminente, fase colonização montículos de musgo, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – terraço marinho de primeiro nível– Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 399693 e Long 3100928.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – praia, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização montículos de musgo.

**ALTITUDE** – 31 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – ligeiramente pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – ligeiramente rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** – ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – montículos de musgo.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

A 0 - 10cm, arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa; clara e plana.

C 10 - 30cm, arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa.

**Raízes:** Talos abundantes no OH e A.

**Observações:**

- Per. 29 descrito e coletado em trincheira de 30cm de profundidade.
- Coletado em praia intensamente vegetada com presença de excretas e regurgito de aves.



**Figura 50 Paisagem do sítio**

## Perfil-30



Figura 51 Criossolo Ornitogênico Mólico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 30 data-04/03/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial - Criossolo Ornitogênico Mólico\*, textura Franco, A proeminente, fase colonização mista musgos e líquens, suave ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – topo de morro na porção central da península Ardley – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 399200 e Long 3100687.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – topo de morro, com aproximadamente 3% de declividade, sob colonização mista musgos e líquens.

**ALTITUDE** – 50 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** – pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – ligeiramente rochosa.

**RELEVO LOCAL** – suave ondulado.

**RELEVO REGIONAL** –ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – musgos e líquens.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

A 0 - 10cm,; franco; moderada pequena blocos subangulares; dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; clara e plana.

Bi 15 - 25cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friavel, não plástica e não pegajosa; clara e plana.

C 25 – 35cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friavel, não plástica e não pegajosa.

**Raízes:** Talos abundantes no OH e A.

### **Observações:**

- Per. 30 descrito e coletado em trincheira de 35cm de profundidade.

- Coletado em topo de morro intensamente vegetado com presença de excretas e regurgito de Skua.



**Figura 52** Paisagem do sítio

## Perfil-31



Figura 53 Criossolo Léptico

### **DESCRIÇÃO GERAL**

**PERFIL N°** - 31 data-04/03/2008

**CLASSIFICAÇÃO** Base de Referência Mundial- Criossolo Léptico, textura Franco Arenosa, A fraco, fase sem vegetação, ondulado.

**LOCALIZAÇÃO** – topo de pequeno morro na porção central da península Ardely – Península Fildes, Ilha Rei George. UTM 21S WGS 84 Lat 3999378 e Long 3100605.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – topo de pequeno morro residual, com aproximadamente 3% de declividade, sem vegetação.

**ALTITUDE** – 45 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** - rochas vulcânicas máficas intemperizadas, em sua maioria basaltos andesíticos e materiais transportados pelo Glaciar Collins.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** - produto de meteorização dos basaltos andesíticos, afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins..

**PEDREGOSIDADE** –pedregosa.

**ROCHOSIDADE** – ligeiramente rochosa.

**RELEVO LOCAL** – ondulado.

**RELEVO REGIONAL** – ondulado.

**EROSÃO** – não aparente.

**DRENAGEM** – bem drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – ausente.

### **DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

C 0 - 20cm, franco-arenosa; grãos simples; macia, friável, não plástica e não pegajosa.

**Raízes:** ausente.

### **Observações:**

- Per. 31 descrito e coletado em trincheira de 20cm de profundidade.



**Figura 54** Paisagem do sítio