

ELIAS DE LIMA NETO

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS NAS IMEDIAÇÕES DE UM
REFÚGIO ANTÁRTICO, ILHA ROBERT, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

L732a
2015

Lima Neto, Elias de, 1987-

Avaliação da contaminação dos solos nas imediações de um
refúgio antártico, Ilha Robert, Antártica Marítima / Elias de
Lima Neto. – Viçosa, MG, 2015.

x, 47f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Carlos Ernesto Gonçalves R. Schaefer.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.38-47.

1. Solos - Poluição - Antártica. I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Solos. Programa de Pós-graduação em
Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

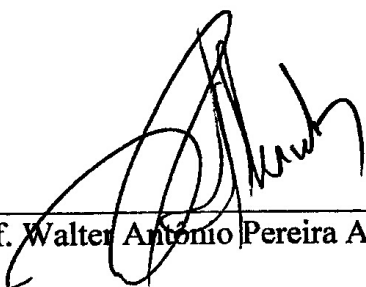
CDD 22. ed. 631.4

ELIAS DE LIMA NETO

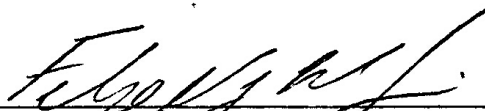
**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS NAS IMEDIAÇÕES DE UM
REFÚGIO ANTÁRTICO, ILHA ROBERT, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

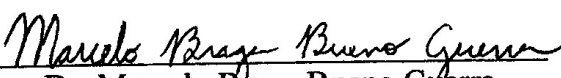
APROVADA: 25 de junho de 2015.



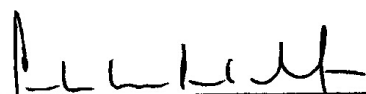
Prof. Walter Antonio Pereira Abrahão



Prof. Felipe Nogueira Bello Simas



Dr. Marcelo Braga Bueno Guerra
(Coorientador)



Prof. Carlos E. G. R. Schaefer
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

À vida, por me proporcionar experiências maravilhosas e desafios, sem deixar que eu esmoreça diante das dificuldades.

À minha mãe pela educação, incentivo e amor. Suas palavras e apoio fizeram e fazem toda a diferença em cada conquista.

Ao meu pai pelo seu afeto e entusiasmo, combustíveis que me encorajaram durante minha jornada acadêmica para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

Aos meus irmãos, Antonio, Thiago, Maria Vitória e Larissa, pelo carinho e apoio e, sem dúvida, parte do que eu faço é para vocês.

À minha “Tia Bete” sempre amorosa e presente, que tornou minha jornada acadêmica muito mais tranquila.

À minha tia Valdirene pelo carinho, cuidado e incentivo inicial para que eu pudesse alcançar meu sonho, em uma Universidade Federal.

À “Van van”, pelo seu afeto, carinho, atenção e zelo. Sem dúvidas todos os adjetivos seriam insuficientes para quem me acolheu como se fosse de sua própria família.

Ao meu tio Paulo pelo exemplo de pessoa, entusiasmo e afeto familiar, além de ter sido um dos meus grandes patrocinadores.

Ao meu tio Manoel pela sua sabedoria, orientação e exemplo de afeto familiar. Um grande guerreiro da vida.

À minha companheira, amiga, cúmplice, motivadora e namorada Anna Laura, pela sua participação na minha construção pessoal, e por fazer dos meus caminhos, um caminho a dois.

A toda a minha família que sempre me apoiou e incentivou.

Ao cursinho Revisão pela bolsa de estudos e aos seus professores pelas ótimas aulas (Take, Cida, Claudinei e Guido). Em especial ao professor Itsuro pela sua dedicação ao ensino, e didática sem igual no ensino da matemática, mesmo aos domingos pela manhã.

Ao professor Carlos Ernesto G. R. Schaefer, pela amizade, orientação, confiança e oportunidades de trabalho. Além, das palavras motivadoras que serviram para que eu chegasse mais longe.

Ao Marcelo B. B. Guerra, pela amizade, profissionalismo e orientação ao longo dos trabalhos que desenvolvemos juntos.

Aos colegas do Laboratório de Geoquímica pela amizade e auxílio para o desenvolvimento dos trabalhos.

Aos meus colegas André e Mayara que me auxiliaram nas atividades de campo e desenvolvimento da dissertação.

Ao meu amigo alpinista Chico Petroni, pela companhia agradável e de alto nível intelectual, nas incursões antárticas.

Ao meu companheiro André Medeiros, pela ótima companhia em campo e pela ajuda nos mapas.

Ao departamento de solos por viabilizar e acreditar no desenvolvimento do meu trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Elementos traço.....	3
2.2 Uso e ocupação da Antártica e sua relação com os elementos traço	5
2.3 Técnicas para estudos geoquímicos	7
2.4 Estudos de elementos traço em solos da Antártica Marítima	9
3 OBJETIVO GERAL	11
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
4.1 Área de estudo	11
4.2 Coleta e processamento das amostras	13
4.3 Caracterização química	15
4.3.1 Micro-fluorescência de raios X dispersiva em energia (μ -EDXRF).....	15
4.3.2 Determinação dos teores pseudototais dos elementos Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn .	15
4.3.3 Fusão alcalina.....	15
4.4 Determinação quantitativa por ICP OES.....	16
4.5 Fator de enriquecimento e índice de geoacumulação	16
4.6 Análises estatísticas.....	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5.1 Caracterização da matriz do solo com base nos elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, Ti e Zr, granulometria, concentração de fósforo e teor de matéria orgânica	18
5.2 Concentração pseudototal de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn.....	22
5.3 Micro-fluorescência de raios X dispersiva em energia	27

5.4 Fatores de enriquecimento	28
5.5 Índice de geoacumulação	30
5.6 Comparação entre o fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (Igeo)	32
5.7 Análise estatística multivariada	34
6 CONCLUSÕES	36
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação do grau de enriquecimento geoquímico com base nos valores de fator de enriquecimento.....	17
Tabela 2- Classificação do grau de contaminação baseado nos valores de índice de geoacumulação	18
Tabela 3- Parâmetros analíticos de desempenho na determinação por ICP OES dos elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, Ti e Zr em extratos obtidos por fusão alcalina	19
Tabela 4- Estatística descritiva das concentrações dos elementos constituintes da matriz do solo nas camadas de 0-10 cm e 10-20 cm	19
Tabela 5- Distribuição granulométrica das amostras em função das duas diferentes profundidades de coleta (0-10 cm e 10-20 cm)	21
Tabela 6- Parâmetros analíticos de desempenho na determinação de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn por ICP OES em extratos obtidos com o ataque água régia	22
Tabela 7- Apresentação das concentrações obtidas pela extração com água régia do material de referência e seus valores certificados	23
Tabela 8- Quadro comparativo entre teores de metais potencialmente tóxicos encontrados no presente estudo, concentrações para os mesmos metais determinadas em outros estudos geoquímicos na Antártica, em amostras geológicas e valores de prevenção para a qualidade do solo	23
Tabela 9- Estatística descritiva das concentrações de metais, na camada de 0-10 cm, obtidos pela digestão pseudototal	24
Tabela 10- Matriz de correlação de Pearson entre os elementos traço do solo na camada de 0-10 cm.....	25
Tabela 11- Resultados obtidos no cálculo dos fatores de enriquecimento para os elementos Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn, com base na concentração dos extratos da digestão pseudototal.....	29
Tabela 12- Resultados obtidos pelo cálculo dos índices de geoacumulação para os elementos Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn, com base na concentração dos extratos da digestão pseudototal	31
Tabela 13- Coeficientes de variação dos valores dos fatores de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (Igeo)	32
Tabela 14- Resultado da análise de componentes principais para as três primeiras componentes encontradas.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Mapa do Arquipélago das Shetlands do Sul, com destaque para as bases de pesquisas permanentes e sazonais (Refúgios), além de áreas cujos solos foram estudados acerca das concentrações de elementos traço.....	10
Figura 2- Localização da Ilha Robert e Península Coppermine no interior da Antártica e arquipélago das ilhas Shetlands do Sul.....	12
Figura 3- Pontos de coleta de solos na Península Coppermine, Ilha Robert.....	14
Figura 4- Ilustração de um dos pontos de coleta	14
Figura 5- Distribuição das concentrações dos elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Si , Ti e Zr nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm.....	20
Figura 6-Triângulos texturais das amostras estudadas nas profundidades 0 cm-10 cm e 10 cm-20 cm.....	21
Figura 7- Curva de distribuição das concentrações e <i>Box Plot</i> das concentrações de Cr e Cu nas profundidades de 0-10 cm (A) e 10-20 cm (B)	26
Figura 8- Curva de distribuição dos dados e <i>Box Plot</i> das concentrações de Ni e Pb nas profundidades de 0-10 cm (A) e 10-20 cm (B)	26
Figura 9- Curva de distribuição dos dados e <i>Box Plot</i> das concentrações de Ni e Pb nas profundidades de 0-10 cm (A) e 10-20 cm (B)	27
Figura 10- Fragmentos de espectros de microfluorescência de raios X da amostra mais contaminada em Pb na área de estudo, de uma amostra de referência e de um fragmento de tinta amplamente distribuído na área de estudo.....	28
Figura 11- <i>Box Plot</i> dos resultados obtidos pelo cálculo dos fatores de enriquecimento para os elementos Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn, com base na concentração dos extratos da digestão pseudototal referentes à camada de 0-10 cm.....	30
Figura 12- <i>Box Plot</i> dos Índices de geoacumulação obtidos pelo cálculo dos índices de geoacumulação para os elementos Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn, com base na concentração dos mesmos nos extratos da digestão pseudototal referentes à camada de 0-10 cm	31
Figura 13- Gráficos de correlação entre o fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (Igeo) para os elementos estudados	33
Figura 14- Gráficos de correlação entre o fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (Igeo) para os elementos estudados	34

Figura 15- A: Gráfico dos <i>scores</i> da CP1 e CP2 para as amostras de solos estudadas; B: Gráfico dos pesos da CP1 e CP2 para os sete elementos analisados.....	36
---	----

RESUMO

LIMA NETO, Elias de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2015. **Avaliação da contaminação dos solos nas imediações de um refúgio antártico, Ilha Robert, Antártica Marítima.** Orientador: Carlos Ernesto Gonçalves Reynaud Schaefer. Coorientador: Marcelo Braga Bueno Guerra.

A Antártica é uma das regiões mais remotas e conservadas do planeta, porém não está livre dos efeitos negativos das atividades humanas. Atualmente, as atividades científicas e turísticas são as principais responsáveis pela contaminação local. Acidentes em estações científicas, derrames de combustíveis fósseis, despejo de esgotos domésticos, são algumas das causas de contaminação local. Com isso, o monitoramento ambiental é uma parte fundamental da estrutura de gerenciamento ambiental previsto pelo Protocolo de Madri. Uma das estratégias do monitoramento ambiental é a determinação das concentrações de elementos traço no solo. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização geoquímica dos solos próximos ao Refúgio Luis Risopatrón, Península Coppermine, Ilha Robert, Antártica Marítima, por meio da determinação das concentrações dos metais potencialmente tóxicos (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn), a fim de avaliar os efeitos antrópicos e subsidiar valores de *background* para estudos futuros. Para tal, foram coletadas 42 amostras de solo nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm, nas imediações do Refúgio. A caracterização química preliminar do solo foi realizada por meio da análise por microfluorescência de raios X. Posteriormente, foi usada a fusão alcalina para a posterior determinação das concentrações totais dos elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, Ti e Zr, e digestão pseudototal com água régia, para a determinação dos elementos potencialmente tóxicos Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn, e a quantificação dos elementos foi realizada por ICP OES. Na avaliação do grau de contaminação do solo foram calculados os seguintes índices: Fatores de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (Igeo). Os principais elementos contaminantes verificados foram Pb e Zn, cujos valores de FE e Igeo, nas amostras mais contaminadas, variaram respectivamente, entre 2,6 - 17 e 1,76 - 3,21 para o Pb. Por meio da Análise de Componentes Principais, constatou-se que 2 componentes explicavam 83,61 % da variância dos dados, a primeira associada a elementos de origem geogênica (Cr, Ni e V) e a segunda associada a potenciais contaminantes do solo (Cu, Pb e Zn). Tais resultados evidenciam uma potencial contaminação ambiental variando de baixa a moderada, com poucos pontos intensamente contaminados.

ABSTRACT

LIMA NETO, Elias de, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2015. **Soil contamination assessment in the vicinity of an antarctic refuge, Robert Island, Maritime Antarctic.** Adviser: Carlos Ernesto Gonçalves Reynaud Schaefer. Co- Adviser: Marcelo Braga Bueno Guerra.

Antarctica is one of the most remote and preserved region of the planet, however it is not free from the negative effects caused by human activities. Currently, scientific and tourist activities are the greatest responsible for on-site contamination. Accidents in the scientific stations, fossil fuel spills and domestic sewage discharge are some causes of local contamination. Therefore, the environmental monitoring is of key importance for the environmental management framework as established by the Madrid Protocol. One of the environmental monitoring strategies is the determination of trace elements concentrations in soil samples. The aim of this study was to fulfill the geochemical characterization of soils nearby Luis Risopatrón Refuge, Coppermine Peninsula, Robert Island, Maritime Antarctica, for the determination of the concentrations of potentially toxic metals (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V and Zn) in order to evaluate the anthropogenic impacts and to provide background data for future studies. It was collected 42 soil samples, in two profiles (0-10 cm and 10-20 cm), near the Refuge. The preliminary chemical characterization of the soil samples were made by micro-X-ray fluorescence. Afterwards, alkaline fusion was used to access the total concentrations of Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, Ti and Zr, and pseudototal digestion with aqua regia, for the determination of the following potentially toxic elements Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V and Zn. Elemental quantification was performed by ICP OES. For the evaluation of the soil contamination degree, it was calculated the Enrichment Factors (EF) and Geo-accumulation Index (Igeo). The main contaminants were Pb and Zn, which presented EF and Igeo values, in the most contaminated samples, ranging from 2.6 to 17 and from 1.76 to 3.21, respectively. With the help of Principal Component Analysis, it was found that 2 components were responsible to explain 83,61 % of the total data variance, the first one associated with the geogenic elements (Cr, Ni and V), and the second one associated with potential soil contaminants (Cu, Pb and Zn). These results showed environmental contamination degree ranging from low to moderate, with few hotspots with heavily contaminated soils.

.

1 INTRODUÇÃO

O continente antártico exerce papel fundamental nas dinâmicas terrestres, como circulações atmosféricas e oceânicas, além de potencial reservatório hídrico, por concentrar 90 % da água doce do mundo em forma de gelo. Dos 14 milhões de quilômetros quadrados do continente, apenas 0,5 % são livres de gelo e a maior parte das atividades biológica e humana concentram-se nessas áreas (CAMPBELL & CLARIDGE, 1987). A Antártica também representa papel crucial na compreensão das mudanças climáticas globais, por possuir em suas espessas camadas de gelo o registro do clima terrestre dos últimos milhões de anos.

Embora a Antártica seja vista como a última região inexplorada da Terra e como um símbolo de conservação global, ela não está livre dos efeitos negativos das atividades antrópicas, seja por dispersão global de poluentes ou pela poluição local em razão de acidentes associados à ocupação do continente, como bases de pesquisas científicas (MORENO et al., 1997; BARGAGLI, 2005; GUERRA et al., 2013). Em função desses riscos e eventos, foram elaboradas diretrizes com o intuito de mitigar o impacto antrópico sobre a Antártica (BARGAGLI, 2005).

A lei internacional que rege as atividades na Antártica é definida pelo Tratado Antártico complementado pelo Protocolo de Madri (BRASIL, 1998). Este traz diretrizes ambientais, regulamentando as atividades humanas, como o gerenciamento de resíduos sólidos e o monitoramento ambiental. Outra medida definida pelo Protocolo de Madri é a definição de áreas especialmente protegidas. Estas áreas têm por objetivo conservar locais livres de atividades humanas para que sejam utilizados como áreas de referência para futuros estudos científicos, além da conservação de assembleias de espécies endêmicas e proteção de grandes colônias de aves e mamíferos (SECRETARIAT OF THE ANTARCTIC TREATY, 2011a).

A Península Coppermine é uma das áreas antárticas especialmente protegidas. Esta península está situada na porção oeste da Ilha Robert, parte do arquipélago das Shetlands do Sul, entre as Ilhas Nelson e Greenwich. A região possui uma das maiores extensões de área coberta por musgos e *Deschampsia* antártica (TORRES-MELLADO, JAÑA & CASANOVA-KATNY, 2011). Sua geologia é em maior parte formada por rochas olivina-basalto em forte contraste com os andesitos dominantes nas Shetlands do Sul, além de tufos, brechas vulcânicas e intrusões basálticas (MACHADO et al., 2005). Dentre os animais destacam-se os

petréis, andorinhas do mar, gaivotas dominicanas, elefantes marinhos e focas de Weddell (SCAR, 2011).

Tais características corroboram a definição da Península Coppermine como Área Antártica Especialmente Protegida, com o intuito de reduzir os possíveis impactos cumulativos das atividades humanas e resguardar a área à pesquisa científica. Para tal, a avaliação dos impactos antrópicos na região é um importante mecanismo de gestão ambiental, além de subsidiar prerrogativas inerentes ao Protocolo de Madri, que preveem o monitoramento das áreas antárticas exploradas por atividades científicas (EEA, 2014).

O monitoramento ambiental é uma parte fundamental da estrutura de gerenciamento ambiental previsto pelo Protocolo de Madri. As atividades de monitoramento fornecem dados para auxiliar nas decisões das políticas ambientais, no entendimento do ambiente e controle das atividades antrópicas (ANTARCTICA NEW ZEALAND, 2014). Dentre os compartimentos ambientais, o solo é um dos indicadores da poluição, registrando os efeitos adversos das atividades modificadoras do ambiente. Portanto, seu estudo é essencial aos processos de gestão e monitoramento ambiental.

A determinação de concentrações de elementos traço nos solos, e em outras matrizes, é utilizada em estudos envolvendo o monitoramento ambiental das estações de pesquisa ao longo das Shetlands do Sul, Antártica Marítima, (GUERRA et al., 2011a; GUERRA et al., 2011b; GUERRA et al., 2012; SANTOS et al., 2005; LOHAN, STATHAM & PECK, 2001). Nestes casos, os principais meios de aporte de contaminantes pelas estações científicas são devido à utilização de combustíveis fósseis, incineração de resíduos e utilização de tintas para a proteção das estruturas físicas e a própria logística local (SANTOS et al., 2005; TIN, et al., 2008).

Embora diversos estudos tenham sido realizados avaliando-se as estações de pesquisa (SANTOS et al., 2005; R. GUERRA et al., 2011; GUERRA et al., 2011b; GUERRA et al., 2012; LU et al., 2012; FERRO, MOTA & CANÁRIO, 2013; VODOPIVEZ et al., 2015), ainda pouco se sabe sobre a influência dos refúgios antárticos sobre a contaminação ambiental. Os refúgios comumente são utilizados sazonalmente, entretanto suas estruturas não recebem manutenção contínua, resultando em acúmulo de resíduos e deterioração física pelo tempo.

Portanto, trabalhos voltados ao monitoramento ambiental associado aos refúgios são relevantes para a conservação do ambiente antártico.

Neste contexto, o refúgio chileno Luis Risopatrón, construído na Península Coppermine em 1957, é utilizado sazonalmente para dar suporte às atividades científicas, e conta, atualmente, com quatro módulos habitacionais que podem comportar entre 5 e 16 pessoas (INACH, 2014; SECRETARIAT OF THE ANTARCTIC TREATY, 2013). Porém, até o momento não existem trabalhos sobre o impacto antrópico devido à utilização do refúgio, apenas estudos que se concentram em aspectos botânicos e geológicos da região (TORRES-MELLADO, JAÑA & CASANOVA-KATNY, 2011; MACHADO et al., 2005).

O objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização geoquímica dos solos próximos ao Refúgio Luis Risopatrón por meio da determinação das concentrações dos metais potencialmente tóxicos (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn), a fim de avaliar os efeitos antrópicos e fornecer valores de *background* para estudos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Elementos traço

Elementos traço são aqueles normalmente presentes em baixas concentrações relativas no solo, plantas, águas naturais e seres humanos. Tal definição engloba um grande número de elementos com diferentes características químicas (PIERZYNSKI, SIMS & VANCE, 2005). O conceito tem sido utilizado para se referir a metais, semimetais e alguns não metais presentes em baixas concentrações (menor que 1000 mg kg⁻¹) em solos e plantas (ADRIANO, 2001; SPARKS, 2003; KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

Dentro da problemática da poluição ambiental, os elementos traço estão associados à deterioração da qualidade dos solos, corpos hídricos e, conseqüentemente, organismos vivos (LEE & LEHMDEN, 1973). Apesar da baixa ocorrência de elementos traço no ambiente, os mesmos apresentam elevada persistência, o que pode ocasionar processos de bioacumulação. Dependendo da concentração, forma química e meio de exposição, os elementos traço são altamente tóxicos aos organismos vivos.

A presença de elementos traço no solo está associada aos diferentes processos de incorporação. Os elementos traço litogênicos são aqueles oriundos diretamente do material de

origem. Os elementos traço pedogênicos, bem como suas concentrações e distribuição no perfil do solo, estão associados aos processos pedogenéticos sofridos pelo material de origem. Os elementos traço antropogênicos são aqueles diretamente ou indiretamente depositados no solo em decorrência das atividades humanas (KABATA-PENDIAS, 2011).

A distribuição global de elementos traço é fortemente controlada pelos processos atmosféricos. Tais elementos são dissipados na forma de partículas, aerossóis, dissolvidos em gotículas de chuva ou gases. As dispersões locais decorrem, principalmente, do carreamento de sedimentos contaminados (ADRIANO, 2001). O solo como reservatório desses elementos desempenha papel crucial, pois age como receptor e depurador, controlando o transporte químico dos mesmos para a atmosfera, hidrosfera e biosfera (KABATA-PENDIAS, 2011).

Alguns elementos traço são considerados essenciais do ponto de vista biológico fazendo parte de processos metabólicos de organismos vegetais e animais. Alguns destes elementos essenciais à vida animal e vegetal são: vanádio, cromo, níquel, cobre, zinco, arsênio, selênio e molibdênio (MERTZ, 1981). Porém, a exposição a altas doses ou de forma crônica pode resultar em efeitos deletérios aos organismos.

A contaminação por elementos traço geralmente se dá por via acidental, seja pela ingestão de alimentos ou água contaminados, ou inalação de ar contaminado. Dentre os efeitos da contaminação podem-se citar problemas reprodutivos, alterações genéticas, efeitos neurotóxicos, dentre outros (JÄRUP, 2003; WIRTH & MIJAL, 2010).

As principais fontes de elementos traço associados às atividades humanas estão relacionadas ao descarte de produtos manufaturados, resíduos agrícolas, cinzas da queima de carvão e combustíveis fósseis. Tais lançamentos representam um aporte maior que os produzidos pelos processos de intemperismo naturais das rochas. Os principais elementos traço contaminantes são: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, V e Zn (ADRIANO, 2001).

Segundo Kabata-Pendias (2011), a fitodisponibilidade dos elementos traço no solo, oriundos de processos antropogênicos, é significativamente maior quando comparada aos oriundos de processos pedogenéticos. Os processos e características do solo que controlam o comportamento dos elementos traço são: adsorção, absorção, oxirredução, intemperismo das rochas, variação do pH, trocas iônicas e as características físico-químicas dos elementos no meio (ADRIANO, 2001).

Com isso, a melhor compreensão dos processos biogeoquímicos que controlam o ciclo dos elementos traço e o conhecimento da distribuição e abundância desses elementos nos compartimentos bióticos e abióticos, são fundamentais para o uso sustentável da terra e para diminuição dos riscos à saúde humana devido à exposição a tais contaminantes (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

2.2 Uso e ocupação da Antártica e sua relação com os elementos traço

A Antártica é reconhecida como uma das áreas mais conservadas do planeta, servindo de modelo para o entendimento das mudanças climáticas que estão ocorrendo em ritmo acelerado, notadamente nas últimas décadas (JUSTINO et al., 2014). Entretanto, as atividades antropogênicas têm alterado as características naturais da região antártica desde o século XVIII, com as primeiras expedições de exploração e pesca.

Até o século XX ocorreu intensa caça aos pinguins, focas e baleias, além da fixação do homem no continente pela construção de estações baleeiras (TIN et al., 2008). Na ausência de regulamentação específica durante esse período, tais atividades geraram impacto sobre o ecossistema local devido à caça predatória, contaminação do solo, lançamento de efluentes sem tratamento no mar, não gerenciamento dos resíduos sólidos, entre outros (AUSTRALIAN GOVERNMENT, 2011).

Com o intuito de preservar o ecossistema local, a primeira medida regulatória foi a proposição do Tratado Antártico em 1959, cujos princípios são: a não militarização do continente, a liberdade de condução da pesquisa científica, a proteção do meio ambiente e a interrupção de qualquer reivindicação territorial (SECRETARIAT OF THE ANTARCTIC TREATY, 2011b).

Associado ao Tratado Antártico, em 1991 foi criado o Protocolo de Madri - Protocolo de Proteção Ambiental - que prevê a proteção da flora e da fauna, o controle do turismo, a prevenção da contaminação marinha e a gestão de resíduos (BRASIL, 1998). Este protocolo deu à Antártica o status de "Reserva Natural Internacional dedicada à Ciência e à Paz" (AUSTRALIAN GOVERNMENT, 2012).

No período da negociação do Protocolo Ambiental, uma grande quantidade de pesquisas sobre os impactos das atividades humanas na Antártica foi produzida (WOLFF, 1990;

GREGORY, 1990; POPLE, SIMPSON & CAIRNS, 1990; WAYNE, 1990; VILLENEUVE, FOGELQVIST & CATTINI, 1988; SOLOMON, 1990; BARGAGLI, 2005). O foco destas pesquisas convergiu em torno da poluição ambiental, perturbação da fauna e flora, e dos impactos da pesca sobre o ecossistema marinho (TIN et al., 2008). Desde então, novos estudos estão sendo conduzidos e, segundo o SCAR (Scientific Committee on Antarctic Research) (2014), são divididos internacionalmente em três grandes áreas, a saber: Ciências da Terra, Ciências da Vida e Ciências Físicas.

As Ciências da Terra desenvolvem pesquisas nas áreas da geologia, pedologia (estudo do *permafrost*), dentre outras. As Ciências da Vida focam nos estudos da fauna, biodiversidade e contaminação ambiental. As Ciências Físicas realizam estudos relacionados ao ar, gelo, neve, meteorologia e contaminação ambiental (SCAR, 2014).

No estudo sobre a contaminação ambiental por elementos traço são utilizadas diversas matrizes ambientais e organismos. Poblet et al. (1997) utilizaram líquens para o monitoramento da contaminação ambiental por elementos traço. Moreno et al. (1997) utilizaram diferentes organismos, como algas, invertebrados e vertebrados na determinação de valores basais para diferentes metais no ambiente antártico. Préndez & Carrasco (2003) determinaram a concentração de elementos traço na água de degelo em diferentes localidades e sua correlação com as atividades humanas. Santos et al. (2005) estudaram sedimentos da Baía do Almirantado buscando entender o processo de antropização na área. Guerra et al. (2011a), dentro da problemática da antropização, avaliaram o nível de poluição por elementos traço em solos da Baía Esperança (Hope Bay), e Jerez et al. (2013) estudaram a biodisponibilidade e biomagnificação de elementos traço em diferentes colônias de pinguins.

Na maior parte dos estudos citados, a contaminação por elementos traço está associada às áreas de ocupação humana, como estações de pesquisa ou antigas estações baleeiras. Os elementos mais comumente encontrados em concentrações anômalas são: Cd, Cr, Cu, Mn, Ni Pb e Zn. Entretanto, concentrações elevadas de Cr e Ni podem ser encontradas naturalmente, como descritas por Malandrino et al. (2009), ao realizar a determinação de elementos traço em solos de geologia basáltica.

Atualmente, a ocupação antártica é caracterizada pela intensa presença de pesquisadores (bases científicas) e atividades turísticas, que produzem resíduos e consomem expressiva

quantidade de combustíveis fósseis gerando passivos ambientais que podem ocasionar efeitos adversos ao ambiente (TIN et al., 2008). Assim, estudos de monitoramento dos ciclos naturais e dos efeitos humanos podem gerar informações importantes para o gerenciamento do uso e ocupação da Antártica.

2.3 Técnicas para estudos geoquímicos

Solos e sedimentos são muitas vezes os meios receptores de contaminantes liberados para o ambiente, e os meios que oferecem suporte às comunidades biológicas. Mudanças nas características do solo ou sedimento podem causar transtornos significativos aos organismos. Desta forma, os solos e os sedimentos são também uma importante fonte de contaminantes aos organismos, os quais se tornam ainda mais importantes quando estas matrizes sofrem perturbações físicas promovidas principalmente por atividades antrópicas (COMNAP & SCAR, 2000).

A presença de elementos traço no ambiente não representa, necessariamente, efeito tóxico aos organismos ali presentes. Os efeitos tóxicos dependerão da rota de exposição, da dose, da espécie química, dentre outros fatores (USEPA, 2012). A mobilidade, disponibilidade e os teores dos elementos traço no ambiente podem ser comparados aos valores de referência para a avaliação da poluição ambiental e de seus efeitos tóxicos (COMNAP & SCAR, 2000).

No Brasil, a resolução CONAMA nº 420 propõe valores orientadores para o solo. Dentre os procedimentos analíticos mais comumente empregados, podem ser citados aqueles preconizados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, o USEPA 3050B e o USEPA 3051. Ambos os procedimentos se baseiam em digestões ácidas, sendo que o USEPA 3051 prescreve uma digestão ácida assistida por radiação micro-ondas. Para a avaliação da periculosidade do resíduo sólido pode ser empregado o procedimento analítico EPA 1311 (CONAMA, 2009). Neste procedimento é avaliado o potencial de lixiviação de determinadas substâncias orgânicas e inorgânicas presentes em líquidos, sólidos ou resíduos multifásicos. A aplicação desta técnica visa prever a mobilidade de substâncias dispostas em solos ou corpos de água expostas às intempéries ambientais (USEPA, 1992).

Nos estudos de solos e sedimentos antárticos, a caracterização geoquímica pode ser conduzida aplicando-se métodos equivalentes aos recomendados pelos órgãos ambientais.

Com isso, os valores de referência preestabelecidos podem ser utilizados para a avaliação das áreas estudadas (COMNAP & SCAR, 2000).

Uma das técnicas empregadas nas avaliações ambientais sobre a contaminação do solo é a microfluorescência de raios X dispersiva em energia (μ -EDXRF). Esta é uma técnica espectroanalítica multielementar que possui elevada resolução espacial permitindo a obtenção da distribuição dos elementos majoritários, minoritários e traços em uma amostra indeformada. Sendo a técnica apropriada para a detecção de elementos cujos números atômicos sejam maiores que 11, além de requerer o mínimo preparo de amostras sólidas a serem analisadas. Outra vantagem é a menor produção de resíduos, diferentemente das digestões ácidas. Os espectros obtidos por este método, combinado com análises estatísticas multivariadas, pode fornecer informações complementares sobre fontes de contaminação (GUERRA et al., 2012; HORTA et al., 2015; KANIU & ANGEYO, 2015).

A EDXRF como instrumento analítico para a análise do solo, já foi utilizada em estudos ambientais e associados à agricultura. Singh et al. (2011) ao estudar a distribuição de elementos químicos no perfil do solo, concluiu que a técnica de EDXRF associada à análise de componentes principais, é uma importante ferramenta na avaliação do comportamento dos elementos no solo, das interações entre os elementos estudados, bem como na avaliação do efeito da adição de novos elementos ao solo.

Alguns estudos sobre a contaminação ambiental na Antártica sugerem como possível fonte de contaminação do solo, os fragmentos de tinta provenientes das estações de pesquisa. Os fragmentos de tinta são produzidos pela degradação pelo tempo da camada de tinta aplicada sobre as construções. Utilizando a fluorescência de raios X portátil, Turner et al. (2015) estudaram a composição química de fragmentos de tinta oriundos de barcos abandonados em lagos, estuários e marinas da Inglaterra. Os espectros de fluorescência de raios X obtidos na análise de duas amostras revelaram a presença de As, Ba, Cr, Cu, Sr, Pb, V e Zn. As variações na constituição química das amostras estão relacionadas às características de cada tinta, como a cor por exemplo. Com isso, o princípio espectroanalítico da fluorescência de raios X, mostra-se apropriado ao estudo de fragmentos de tinta e na investigação de potenciais fontes de contaminação por elementos traço no solo.

As determinações quantitativas de elementos traço em sedimentos e solos são, em sua maioria, conduzidas após a realização de digestões ácidas. As digestões, como já mencionado, seguem os protocolos analíticos de renomados órgãos ambientais como USEPA e CETESB no Brasil.

Um dos métodos de digestão ácida mais empregado é a digestão com água régia ($\text{HCl} : \text{HNO}_3$, 3:1, v v⁻¹). Este é um método de digestão pseudototal, ou semitotal, mais apropriado que as digestões totais para a avaliação de elementos potencialmente tóxicos no solo, além de possibilitar a determinação de concentrações máximas biodisponíveis (TOWNSEND et al., 2007, CHEN & MA, 2001, CASADO-MARTINEZ, SMITH & RAINBOW, 2013). Outro método utilizado é a fusão alcalina, empregada na digestão total de solos e rochas. Desta forma, é possível caracterizar a matriz do solo, além de determinar o elemento zircônio, metal utilizado no cálculo do Fator de Enriquecimento segundo Lee et al. (1997) (UCHIDA, TAGAMI & TABEL, 2005).

2.4 Estudos de elementos traço em solos da Antártica Marítima

Em função das demandas do Protocolo de Madri sobre o monitoramento dos sítios ocupados pelas atividades científicas, além das explorações científicas, diversos trabalhos foram publicados acerca do estudo dos elementos traços no solo. Dentre estes trabalhos destacam-se aqueles realizados nas Shetlands do Sul (Figura 1).

Lu et al. (2012) estudaram solos da Península Fildes, Ilha Ardley, Antártica Marítima. Neste trabalho foram determinados valores basais de metais no solo. Para este objetivo foram coletadas 30 amostras de solo (na camada superficial de 0-10 cm) em diferentes áreas, próximas às bases e distantes das mesmas.

A digestão ácida, com ácido nítrico concentrado, assistida por radiação micro-ondas foi utilizada para a determinação dos teores totais dos metais. Os principais metais contaminantes apontados neste estudo foram o Pb, Cd, e o Hg. Para auxiliar na interpretação dos dados foram utilizados o índice de geoacumulação e o fator de enriquecimento, bem como a análise de componentes principais. Tais avaliações mostraram o incremento de metais pelas atividades antrópicas. A análise de componentes principais foi utilizada para a identificação da fonte de contaminação. Embora tenham sido aventadas as possíveis fontes de contaminação, nenhum material foi analisado para comprovar tais fontes. Com base na baixa

correlação entre as concentrações dos elementos Pb, Cd e Hg, os pesquisadores concluíram que as fontes de contaminação para esses elementos são distintas. Dentre as possíveis fontes de contaminação, foram citados derivados de petróleo, tintas e disposição incorreta de resíduos.

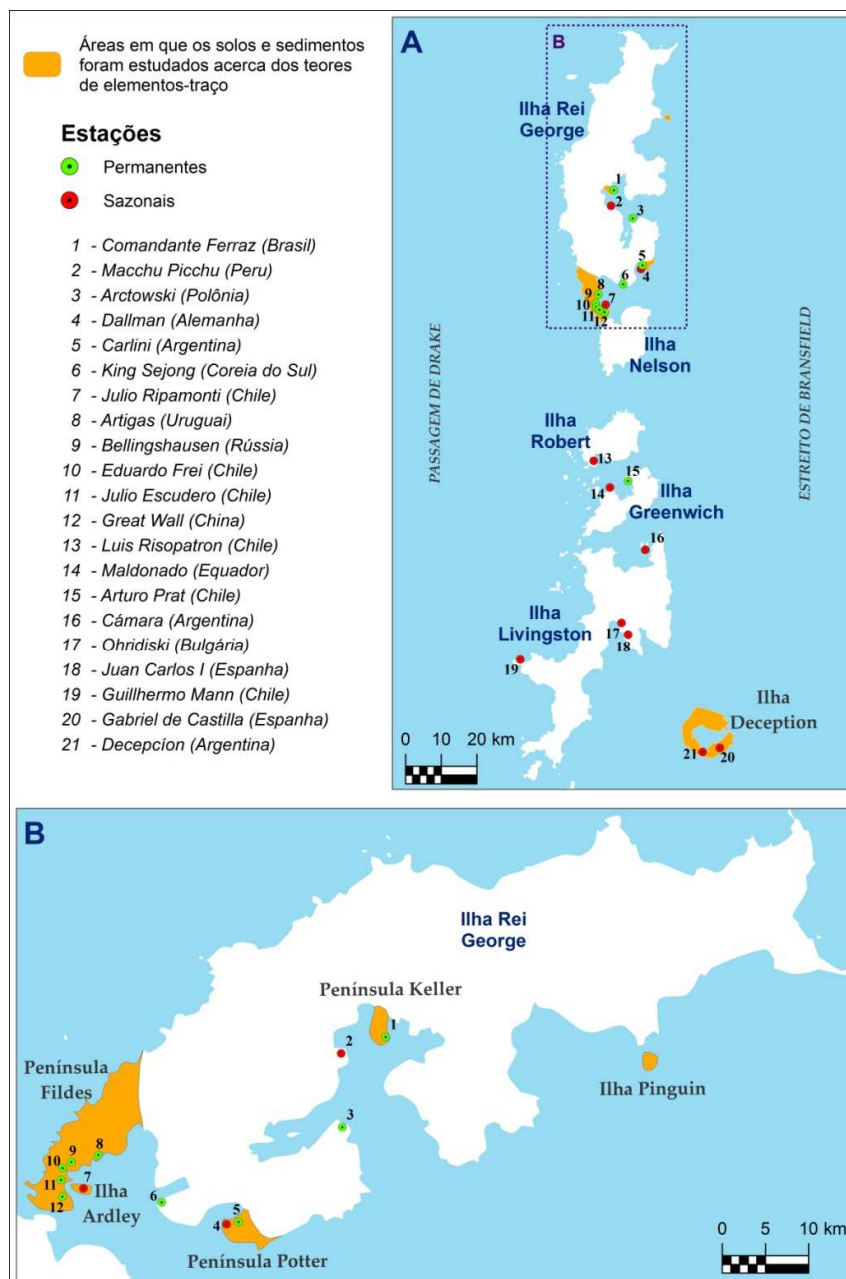


Figura 1- Mapa do Arquipélago das Shetlands do Sul, com destaque para as bases de pesquisas permanentes e sazonais (Refúgios), além de áreas cujos solos foram estudados acerca das concentrações de elementos traço.

Em estudos semelhantes, Guerra et al. (2011b) estudaram solos da Península Keller, Ilha Rei George, Antártica Marítima. Neste estudo foram coletadas 49 amostras de solo em locais diferentes. A análise preliminar foi conduzida por meio da fluorescência de raios X, utilizando radiação Síncrotron, e a digestão ácida foi realizada com água régia, a fim de determinar a concentração pseudototal dos elementos Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Neste estudo, por meio da utilização de estatística multivariada, Análise de Componentes Principais e Análise de Agrupamento Hierárquico, concluiu-se que as amostras de solos próximos aos tanques de óleo, apresentavam maiores concentrações de Pb, Ni e Cr. As concentrações de Pb e Ni estavam acima dos valores de prevenção para a qualidade do solo preconizados pela CETESB, sugerindo potencial risco ambiental.

Outro estudo conduzido nas ilhas Shetlands do Sul, Antártica Marítima, foi realizado por Ferro, Mota & Canário (2013) em que as concentrações de As, Cd, Cu e Pb foram determinadas em solos coletados na Ilha Deception. Para este estudo foram coletadas 32 amostras de sedimentos, nos seguintes pontos de coleta: nas proximidades da estação de pesquisa Gabriel de Castilla, *Fumarole bay*, *Murature beach* e *Colatina beach*. Para a determinação das concentrações dos elementos estudados, foi utilizada a digestão ácida com solução de água régia e posterior adição de ácido fluorídrico. Os resultados apresentaram baixo coeficiente de variação (0,1 - 2,6 %) o que indica teores basais para os elementos sugerindo homogeneidade na concentração dos mesmos ao longo da área de estudo. Para corroborar tal constatação, foram calculados os fatores de enriquecimento, cujos valores estavam em torno de 1, o que indica teores basais para os elementos Cd, Cu e Pb. Valores anômalos de fator de enriquecimento para o As foram atribuídos às atividades vulcânicas na ilha. A homogeneidade dos fatores de enriquecimento e os baixos coeficientes de variação das concentrações dos elementos estudados são atribuídos ao baixo efeito antrópico local.

3 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo avaliar os efeitos antropogênicos associados à ocupação sazonal do Refúgio Luis Risopatrón, na Península Coppermine, por meio da caracterização geoquímica do solo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A Antártica Marítima é composta por um arquipélago denominado Shetlands do Sul, da que faz parte a Ilha Robert (Figura 2-A). Nesta ilha encontra-se a península Coppermine (Figura 2-B) que conta com a presença do refúgio chileno Luis Risopatrón ($62^{\circ}23'S$, $59^{\circ}42'W$). O refúgio é composto por quatro habitações das quais três estão em mau estado de conservação, com diversos resíduos depositados em seu interior e ao seu redor.

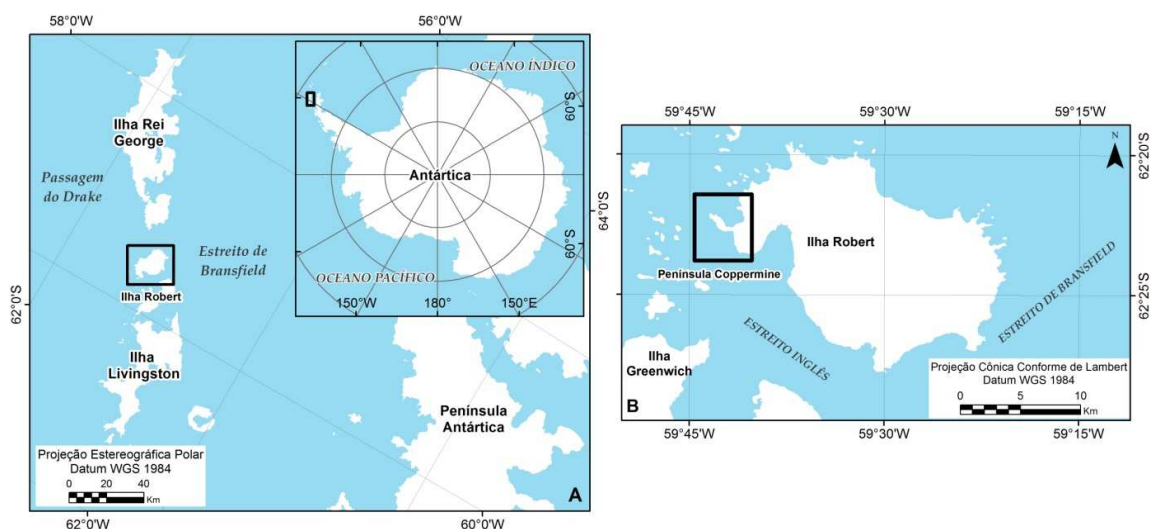


Figura 2- Localização da Ilha Robert e Península Coppermine no interior da Antártica e arquipélago das ilhas Shetlands do Sul

A geologia da península Coppermine é composta de rochas vulcânicas máficas, escuras, principalmente olivina-basalto (MACHADO et al., 2005). A vegetação é formada, em maior parte, por musgos, além de líquens e gramíneas. As principais espécies de musgos são *Sanionia uncinata* e *Papaver alpinum*. A principal gramínea é a *Deschampsia antarctica*, tendo a maior distribuição espacial quando comparada à ocorrência em outras localidades antárticas (TORRES-MELLADO, JAÑA & CASANOVA-KATNY, 2011).

Em virtude da sua riqueza florística, a Península Coppermine é classificada como Área Antártica Especialmente Protegida (SECRETARIAT OF THE ANTARCTIC TREATY, 2012). Estas áreas são assim classificadas para evitar o impacto cumulativo das diversas nações que atuam na região e aperfeiçoar os esforços na obtenção de dados científicos (WEBER & MONTONE, 2006).

Segundo o Anexo V do Protocolo de Madri, as áreas antárticas especialmente protegidas podem ser definidas como:

- Áreas que não sofreram interferências das atividades humanas, portanto, podem ser utilizadas como áreas de referência para pesquisas futuras, em comparação com as áreas antropizadas;
- Principais exemplos representativos de ecossistemas antárticos: glacial, aquático, marinho ou terrestre;
- Áreas com importantes espécies antárticas, incluindo áreas de nidificação ou grandes colônias de aves e mamíferos;
- Localidades únicas ou habitats específicos de qualquer espécie;
- Áreas de especial interesse para as atividades científicas presentes e futuras;
- Exemplos únicos de formações geológicas, glaciológicas ou geomorfológicas;
- Áreas de grande valor cênico e natural;
- Sítios ou monumentos de reconhecido valor histórico; e
- Outras áreas que podem ser necessárias para proteger os valores estabelecidos nos itens acima.

4.2 Coleta e processamento das amostras

Os solos foram coletados na expedição de 2014, OPERANTAR XXXII. A partir das imediações das habitações foram realizadas amostragens em 21 pontos, totalizando 40 amostras (Figura 3 e Figura 4). Para todos os pontos foram coletadas amostras de solos na profundidade de 0-10 cm. Adicionalmente foram coletadas amostras na profundidade de 10-20 cm, exceto nos pontos P7 e P21, devido ao encharcamento do solo.

No laboratório, as amostras de solo foram secas em estufa a 50 °C, até apresentarem peso constante. O material seco foi moído em almofariz de ágata e passado em peneira com abertura de 2 mm. Após a homogeneização dessa fração, foi retirada uma subamostra representativa para ser moída novamente e passada em peneira com abertura de 74 µm.

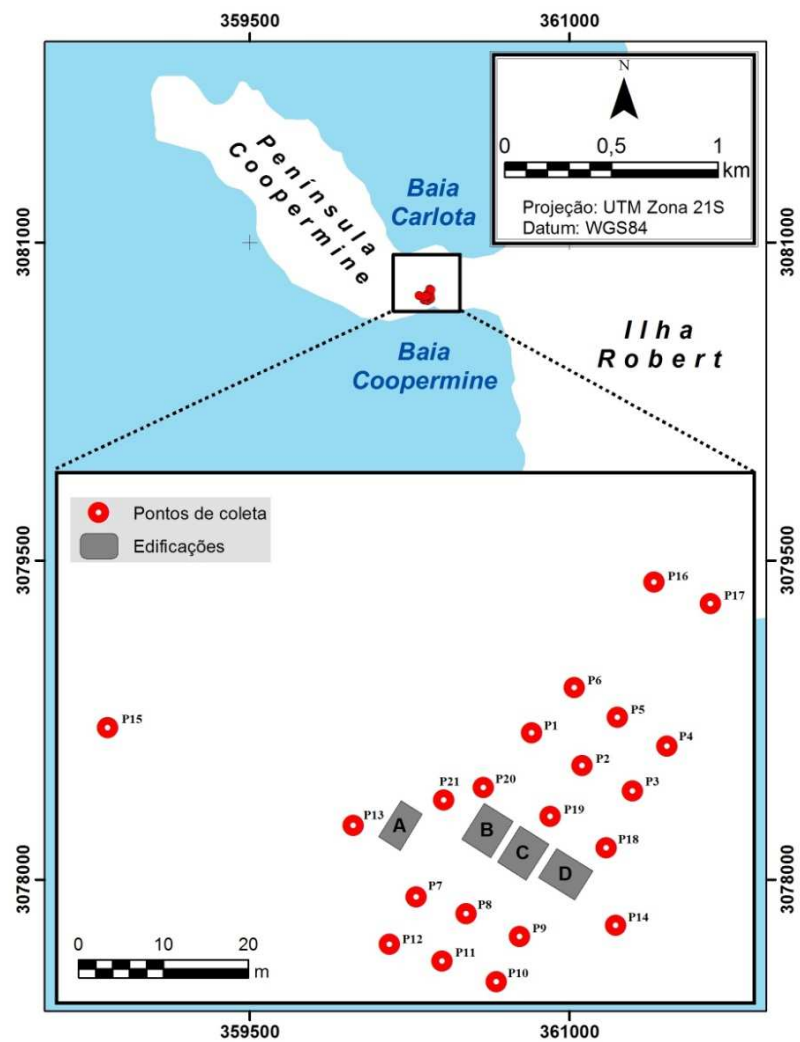


Figura 3- Pontos de coleta de solos na Península Coppermine, Ilha Robert



Figura 4- Ilustração de um dos pontos de coleta

4.3 Caracterização química

4.3.1 Micro-fluorescência de raios X dispersiva em energia (μ -EDXRF)

A análise por μ -EDXRF foi utilizada em uma etapa preliminar para orientar os processos analíticos posteriores. Para tal, utilizou-se um equipamento de microfluorescência de raios X (μ -EDX-1300, Shimadzu) do Departamento de Solos da UFV.

No preparo das amostras foram utilizados 300 mg de amostra de solo, previamente secas e moídas (partículas menores que 74 μ m), sendo submetidas à pressão de 1 ton cm⁻² durante 1 min, em moldes de aço inoxidável de 15 mm de diâmetro.

A análise das pastilhas foi realizada nas seguintes condições operacionais: distância de trabalho de 1,5 mm; diâmetro do feixe de 50 μ m; região espectral de 1 a 40 keV; tensão do tubo de raios X de 30 kV; corrente elétrica de 200 μ A e tempo de medida de 1200 s por pastilha.

4.3.2 Determinação dos teores pseudototais dos elementos Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn

A extração com água régia foi realizada de acordo com a norma DIN 38414-S7. Neste procedimento foram pesados 300 mg de solo seco (partículas menores que 74 μ m), em triplicata. Os 300 mg de material pesado foram transferidos para tubos de bloco digestor aos quais foram acrescentados 3 mL de solução de água régia, preparada imediatamente antes do uso. Depois de adicionada a solução, o material foi deixado em repouso por 12 h à temperatura ambiente, em capela de exaustão e após este período o material foi aquecido por 3 h a 120 °C em bloco digestor utilizando funis de vidro como aparato de refluxo. O extrato obtido foi transferido para tubos plásticos limpos e seu volume completado até 50 mL com água deionizada.

4.3.3 Fusão alcalina

A fusão alcalina foi realizada com base na metodologia de Pansu & Gautheyrou (2006). Em cadinhos de grafite foram adicionados previamente 250 mg de metaborato de lítio, sobre este foi adicionado 60 mg de solo (partículas menores que 74 μ m) e recoberto por mais 250 mg de metaborato de lítio. O procedimento foi realizado em triplicata. Os cadinhos foram levados à mufla e submetidos a dois estágios de aquecimento. No primeiro estágio o material

foi aquecido, a partir da temperatura ambiente, até a temperatura de 450 °C a uma taxa de 3 °C min⁻¹. Em seguida permaneceu a 450 °C por 1h até o início do segundo estágio, cuja taxa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹ até 1000 °C, permanecendo nesta temperatura por 10 min. Após esta etapa a mufla foi desligada e as amostras mantidas em seu interior até a temperatura de 200 °C. Os sólidos obtidos foram transferidos para tubos de centrífuga de 50 mL contendo 25 mL de solução de HNO₃ 10% v v⁻¹. Para a dissolução dos sólidos, os tubos foram levados ao agitador horizontal por 4h a 90 opm. Após a dissolução, o volume foi completado para 50 mL utilizando-se água deionizada.

4.4 Determinação quantitativa por ICP OES

Os elementos Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Ti, V, Zn e Zr foram quantificados, nos extratos obtidos com os procedimentos citados acima, por meio do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Optima 7300 DV, Perkin Elmer, Shelton, CT, USA) do Departamento de Solos da UFV.

4.5 Fator de enriquecimento e índice de geoacumulação

O fator de enriquecimento e índice de geoacumulação são métodos para a determinação do enriquecimento geoquímico de solos e sedimentos. Em função dos valores calculados para cada índice de enriquecimento as amostras são enquadradas em diferentes classes. Embora as metodologias utilizem terminologias diferentes (contaminação e poluição) com relação aos poluentes, a semântica dos termos contaminação e poluição parecem não estar associadas aos significados consolidados. Knox (1999) e colaboradores definiram contaminação como a alteração das características químicas normais do solo. Já o termo poluição como alterações no solo realizadas por atividades humanas e que podem levar riscos aos organismos que usam o solo.

Como pontos positivos para o uso do fator de enriquecimento, Lee et al.(1997) destacaram que a metodologia tende a reduzir a tendência de variação dos resultados em função da mineralogia do solo, tamanho das partículas, além de possibilitar inferência sobre a contaminação antrópica. Assim como o fator de enriquecimento, o Índice de geoacumulação também é utilizado para inferência sobre a origem antrópica da contaminação.

O fator de enriquecimento foi calculado seguindo a proposta de Lee et al. (1997). O Zr foi empregado como elemento de referência para a normalização dos dados, por ser um elemento químico de pouca mobilidade no solo e fracamente associado às atividades humanas. Para o cálculo dos fatores de enriquecimento foi utilizada a seguinte fórmula:

$$FE = \frac{Me(amostra) / Re(amostra)}{Me(controle) / Re(controle)}$$

onde, FE - fator de enriquecimento; Me (amostra; controle) - é a concentração do metal de interesse na área de estudo e na área controle; Re (amostra; controle) - é a concentração do elemento de referência na área de estudo e na área controle. Com base nos valores calculados, as amostras podem ser enquadradas em uma das classes propostas por Sutherland (2000) apresentadas na tabela (Tabela 1).

Tabela 1- Classificação do grau de enriquecimento geoquímico com base nos valores de fator de enriquecimento

Valor do Fator de Enriquecimento (FE)	Categorias de valor de enriquecimento
<2	Poluição mínima ou não poluído
2-5	Poluição moderada
5-20	Nível significativo de poluição
20-40	Forte sinal de poluição
>40	Extremamente poluído

O índice de geoacumulação (Igeo) foi calculado seguindo a proposição de Muller (1979). A fórmula para o cálculo é expressa a seguir:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 B_n}$$

onde, C_n é a concentração do metal no solo estudado, B_n é a concentração de referência para o metal “n” e 1,5 expressa a variabilidade litológica. Com base nos índices calculados, o solo pode ser classificado em sete classes de contaminação (Tabela 2).

Tabela 2- Classificação do grau de contaminação baseado nos valores de índice de geoacumulação

Igeo	Classe	Denominação qualitativa do solo
$I_{geo} \leq 0$	0	Praticamente não contaminado
$0 < I_{geo} < 1$	1	Pouco contaminado a moderadamente contaminado
$1 < I_{geo} < 2$	2	Moderadamente contaminado
$2 < I_{geo} < 3$	3	Moderadamente contaminado a intensamente contaminado
$3 < I_{geo} < 4$	4	Intensamente contaminado
$4 < I_{geo} < 5$	5	Intensamente contaminado a extremamente contaminado
$I_{geo} \geq 5$	6	Extremamente contaminado

Para o cálculo do fator de enriquecimento e índice de geoacumulação o ponto P15 (Figura 3) foi adotado como referência. A escolha do ponto foi pautada na inspeção em campo, de forma que o ponto estivesse distante suficientemente das instalações habitacionais e dentro do mesmo contexto geológico/geomorfológico.

4.6 Análises estatísticas

As análises descritivas dos dados foram conduzidas por meio do software Sigma Plot 11.0. Os resultados foram interpretados em função dos parâmetros descritivos gerais (média, mediana e coeficiente de variação) para os elementos químicos estudados. A análise de componentes principais (análise estatística multivariada) foi realizada por meio do software XLSTAT, 2015.1 (Microsoft Excel). Os resultados foram avaliados em função das possíveis associações entre elementos químicos e potenciais efeitos para a contaminação local.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da matriz do solo com base nos elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, Ti e Zr, granulometria, concentração de fósforo e teor de matéria orgânica

A determinação quantitativa dos elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, Ti e Zr nos extratos obtidos pela fusão alcalina foi realizada utilizando-se ICP OES, cujos parâmetros analíticos de desempenho são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Parâmetros analíticos de desempenho na determinação por ICP OES dos elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, Ti e Zr em extratos obtidos por fusão alcalina

Parâmetros analíticos	Elementos							
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Si	Ti	Zr
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	19,31	214,82	17,18	48,53	44,98	307,59	2,88	1,05
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	58,52	650,97	52,05	147,06	136,31	932,10	8,72	3,17
Coeficiente de correlação* (r)	1,0000	0,9999	0,9998	0,9999	0,9998	0,9993	0,9999	0,9993

* coeficiente de correlação da curva de calibração para cada elemento determinado por ICP OES

A concentração dos elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, Ti e Zr, em mg g^{-1} , que compõem a matriz do solo, diferiram pouco entre as amostras de solo de diferentes profundidades (Figura 5). A estatística descritiva das concentrações dessas amostras em função da profundidade coletada é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4- Estatística descritiva das concentrações dos elementos constituintes da matriz do solo nas camadas de 0-10 cm e 10-20 cm

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Si	Ti	Zr
Camada de 0-10 cm								
Distância interquartil	52,138	35,011	43,215	3,844	29,403	103,215	3,504	0,062
Máximo	100,754	61,685	83,630	6,351	51,498	240,575	6,965	0,111
Mínimo	48,615	26,674	40,415	2,508	22,094	137,360	3,461	0,049
Mediana	81,663	49,432	68,835	4,919	39,259	217,707	5,495	0,089
25%	79,011	45,400	66,175	4,494	36,101	210,392	5,184	0,083
75%	86,948	51,645	73,824	5,153	42,469	224,745	5,826	0,098
Média	81,972	47,749	68,815	4,850	38,876	213,366	5,472	0,089
Desv. Padrão	10,863	8,141	9,062	0,828	6,589	21,664	0,696	0,014
Camada de 10-20 cm								
Distância interquartil	37,886	28,504	21,299	2,91	28,219	34,291	2,247	0,098
Máximo	98,254	54,758	77,199	7,348	52,147	229,353	6,139	0,103
Mínimo	60,368	26,254	55,901	4,439	23,928	195,061	3,891	0,00492
Mediana	86,56	47,947	70,648	4,905	34,306	209,611	5,653	0,0543
25%	82,487	42,581	65,879	4,621	31,274	204,32	5,296	0,0117
75%	90,912	52,615	72,684	5,641	38,578	223,253	5,82	0,0887
Média	86,044	46,074	69,164	5,286	36,367	212,767	5,526	0,0505
Desv. Padrão	8,429	7,906	5,162	0,82	7,381	10,729	0,519	0,0366

As concentrações medianas dos elementos Al e Si foram semelhantes às reportadas por Smellie (1987). Onde as concentrações de Al e Si, em fragmentos de rochas de olivina-basalto na Antártica Marítima, foram de $84,44 \text{ mg g}^{-1}$ (Al) e $224,47 \text{ mg g}^{-1}$ (Si) em James Ross Island,

78,83 mg g⁻¹(Al) e 230,07 mg g⁻¹ (Si) em Bull Nunatak, e 78,25 mg g⁻¹(Al) e 230,07 mg g⁻¹ (Si) em Argo Point. Sobre os demais elementos, apenas o Fe apresentou concentração mediana superior em relação às amostras de Bull Nunatak e Argo Point.

Já Machado et al. (2005), embora ao estudarem uma litologia diferente, fragmentos de intrusões basálticas na Península Coppermine, encontraram concentrações semelhantes ao presente estudo, exceto para o elemento Ca. Isto ocorreu possivelmente em função da ocorrência de cristais e microcristais de minerais dos tipos piroxênios e plagioclásios nos basaltos da Península Antártica (SMELLIE, 1987).

As semelhanças geoquímicas, em termos de concentração, entre fragmentos de rocha e a composição química da matriz do solo do presente estudo, são características que indicam o baixo grau de intemperismo sofrido pelo material de origem do solo. Sendo que o intemperismo físico o principal agente da pedogênese, em função dos ciclos de congelamento e descongelamento (SIMAS et al., 2006). Por consequência, essas características dão origem a solos pouco desenvolvidos, esqueléticos e com pouca distinção em profundidade, o que explica a homogeneidade geoquímica ao longo dos 20 primeiros centímetros dos solos estudados (Figura 5).

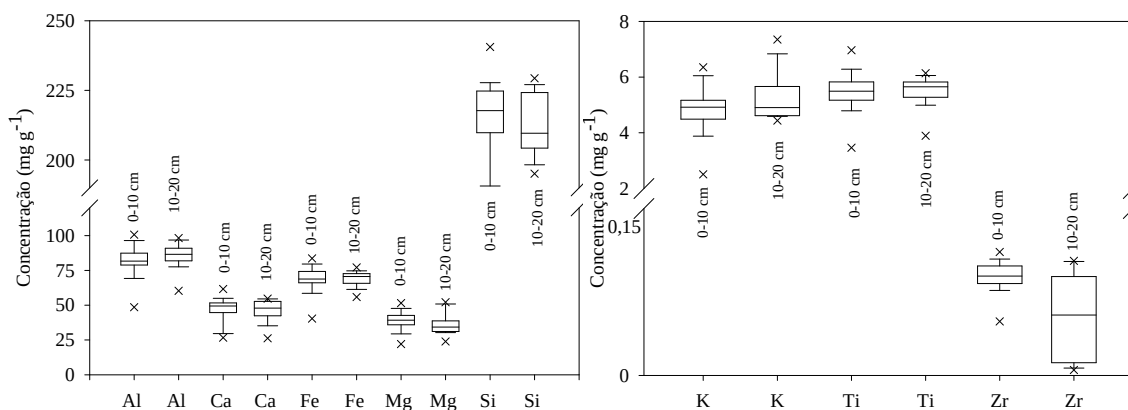


Figura 5- Distribuição das concentrações dos elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Si, Ti e Zr nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm

A caracterização granulométrica também foi realizada para caracterizar a matriz no solo. O predomínio da fração areia sobre o silte e a argila (Figura 6 e Tabela 5), corrobora as características de um solo jovem pouco desenvolvido. Tais resultados estão de acordo com outros trabalhos realizados no arquipélago das Shetlands do Sul, cujos resultados

demonstraram o mesmo predomínio (MICHEL et al., 2014; SOUZA et al., 2014; SMYKLA et al., 2015).

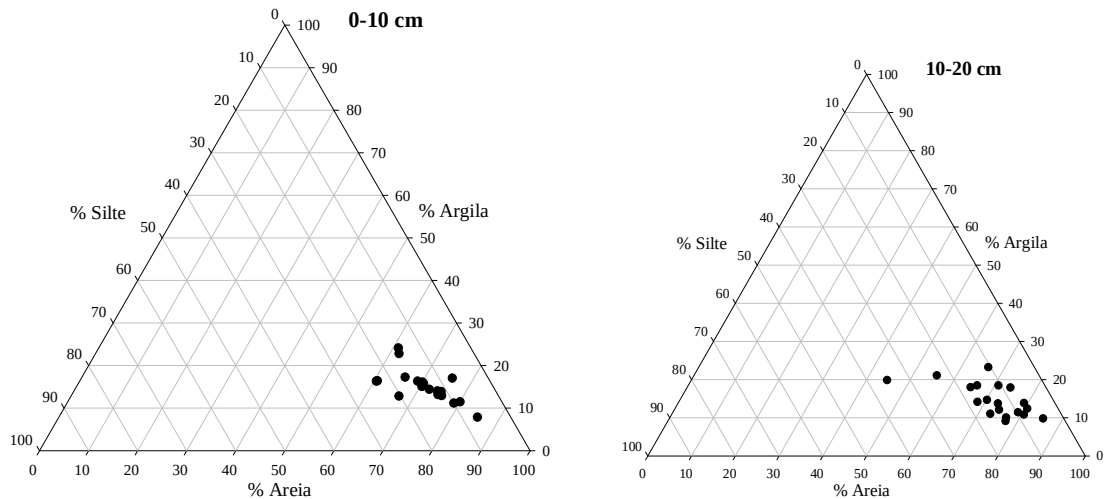


Figura 6-Triângulos texturais das amostras estudadas nas profundidades 0 cm-10 cm e 10 cm-20 cm

Tabela 5- Distribuição granulométrica das amostras em função das duas diferentes profundidades de coleta (0-10 cm e 10-20 cm)

Amostras	Areia	Argila	Silte	Areia	Argila	Silte
	(%)					
	0-10 cm			10-20 cm		
P1	61,08	24,14	14,78	66,19	23,28	10,53
P2	70,44	15,76	13,80	73,14	13,76	13,09
P3	70,02	16,11	13,87	74,23	12,11	13,65
P4	60,68	16,42	22,90	55,51	21,11	23,37
P5	66,87	12,82	20,31	44,76	19,88	35,35
P6	60,50	16,34	23,16	68,26	14,18	17,55
P8	78,87	11,17	9,96	78,88	11,46	9,65
P9	70,42	15,08	14,50	72,75	11,08	16,17
P10	75,51	12,95	11,54	76,83	10,11	13,06
P11	79,99	11,50	8,51	77,20	9,15	13,64
P12	74,92	13,89	11,18	80,52	10,86	8,61
P13	74,64	13,17	12,18	79,04	13,89	7,07
P14	72,24	14,42	13,34	85,43	9,83	4,73
P15	85,35	7,88	6,78	80,52	12,42	7,05
P16	74,08	14,04	11,89	70,17	14,71	15,11
P17	61,89	22,83	15,29	73,93	17,93	8,13
P18	75,62	17,05	7,33	66,04	18,47	15,49
P19	68,90	16,36	14,75	64,76	18,05	17,19
P20	65,90	17,28	16,82	70,90	18,48	10,61

Sobre o aspecto ambiental, a presença da fração areia sobre as frações silte e argila estão diretamente associadas às questões ambientais que envolvem a fixação ou disponibilidade de contaminantes. Visto que as argilas possuem capacidade de imobilização de elementos potencialmente tóxicos superiores à areia, afetando diretamente a biodisponibilidade de contaminantes (MENDONÇA et al., 2013).

5.2 Concentração pseudototal de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn

A determinação quantitativa dos elementos Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn nos extratos da digestão por água régia, foi realizada utilizando-se ICP OES, cujos parâmetros analíticos de desempenho são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Parâmetros analíticos de desempenho na determinação de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn por ICP OES em extratos obtidos com o ataque água régia

Parâmetros analíticos	Elementos							
	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,68	0,48	13,00	2,77	1,98	18,61	3,49	32,00
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5,10	1,45	39,40	8,41	5,99	56,38	10,59	96,97
Coeficiente de correlação* (r)	0,9993	0,9997	0,9995	0,9997	0,9999	0,9990	0,9999	0,9997

*Coeficiente de correlação da curva de calibração para cada elemento determinado por ICP OES

A concentração dos elementos determinados na amostra de referência Montana II Soil (NIST 2711a), foi comparada aos dados fornecidos em seu certificado relacionados aos valores extraídos pelos métodos USEPA 200.7 e 3050B. Estes métodos são utilizados para a estimativa de concentrações biodisponíveis.

A maior parte dos elementos extraídos com água régia apresentaram concentrações dentro da faixa certificada para a fração lixiviável (Tabela 7). Apenas os elementos Cr e V, apresentaram recuperação acima do valor certificado.

Tabela 7- Apresentação das concentrações obtidas pela extração com água régia do material de referência e seus valores certificados

Elementos analisados	Concentrações encontradas	Fração lixiviável (NIST 2711a)
	mg kg ⁻¹	
Cd	54,46	43 - 56
Cr	24,87	12 - 18
Cu	143,99	120 - 160
Mn	486,84	450 - 580
Ni	17,35	13 - 18
Pb	1183,45	1100 - 1400
V	49,20	24 - 34
Zn	337,75	310 - 380

As concentrações pseudototais dos metais investigados, na camada de 0-10 cm, foram comparadas com os valores de prevenção, para a contaminação do solo, preconizados pela CETESB (Tabela 8). Estes valores (valores de prevenção) são concentrações de substâncias químicas utilizadas para subsidiar a qualidade do solo e das águas subsuperficiais, de maneira que funções primárias do ecossistema não sejam comprometidas (CETESB, 2014).

Tabela 8- Quadro comparativo entre teores de metais potencialmente tóxicos encontrados no presente estudo, concentrações para os mesmos metais determinadas em outros estudos geoquímicos na Antártica, em amostras geológicas e valores de prevenção para a qualidade do solo

Locais de coleta	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
	mg kg ⁻¹						
Solo (P15) ^a	<0,05	52,31	47,78	40,42	7,30	109,9	43,88
Solo (P19) ^a	< 0,05	72,3	106,8	37,8	101,7	122,0	148,02
Solo (Trinity House Ruins) ^b	< 0,04	35	195	12,6	103	-	263
Solo (McMurdo) ^c	0,13	172	39	98	5,8	-	115
Sedimento (Ferraz) ^d	-	31	92	10,1	10,5	204	89
Solo (Ferraz) ^d	-	40	44	5,1	11,5	91	52
Rochas basálticas ^e	0,2	200	100	150	5	250	100
Rochas basálticas(Coppermine) ^f	-	329	72	104	2	270	65
Valores de prevenção ^g	1,3	75	60	30	72	-	86

^aPresente estudo; ^bGuerra et al. (2011a); ^cCrockett (1998); ^dSantos et al. (2005); ^eTaylor (1964); ^fMachado et al. (2005); ^gCETESB (2014)

Todas as amostras de solo apresentaram concentrações de Ni superiores aos valores de prevenção (30 mg kg⁻¹). As concentrações de Cu excederam o valor de prevenção (60 mg kg⁻¹) em mais de 75 % das amostras, já as concentrações de Cr e Zn foram superiores aos valores

de prevenção, 75 mg kg⁻¹ e 86 mg kg⁻¹ respectivamente, em aproximadamente 25 % das amostras analisadas (Tabela 9).

Tabela 9- Estatística descritiva das concentrações de metais, na camada de 0-10 cm, obtidos pela digestão pseudototal

	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Distância interquartil	76,736	59,030	401,333	15,501	94,399	52,178	104,137
Máximo	129,05	106,812	799,268	52,584	101,699	160,853	148,015
Mínimo	52,314	47,782	397,935	37,083	7,301	108,675	43,878
Mediana	68,377	69,026	568,957	47,186	20,358	131,896	70,228
25%	60,552	63,531	492,786	43,848	10,474	125,235	54,002
75%	82,205	75,027	713,814	49,701	34,404	150,548	92,022
Média	76,65	71,570	594,644	46,335	27,747	134,513	78,416
Desv. Padrão	23,242	14,297	124,978	4,348	24,483	15,855	29,559

Embora as concentrações dos elementos Cu, Cr e Ni tenham excedido os valores de prevenção para o solo, atenta-se para a ocorrência natural de altas concentrações desses metais no solo em função da influência geológica basáltica, como reportado por Malandrino et al. (2009) ao estudar solos e sedimentos da Baía de Terra Nova, Antártica, além de resultados de amostras de rochas como reportado por Taylor (1964). Machado et al. (2005) encontraram concentrações de 329 mg kg⁻¹ de Cr e 104 mg kg⁻¹ de Ni nas rochas basálticas da Ilha Robert (Tabela 8).

A literatura associa a presença dos elementos Cu, Cr e Ni em solos de origem basáltica a diferentes tipos de minerais encontrados no solo como, por exemplo, cromita (FeCr₂O₄) e forsterita (Mg₂[Ni]SiO₄). Outra possibilidade da presença natural de elementos traço é pela substituição isomórfica nos diferentes grupos minerais que compõem as rochas basálticas como olivina, plagioclásio, piroxênio e magnetita (SIEGEL, 2002; KING, 2015). Com relação ao Cu, alguns trabalhos nas Shetlands do Sul atribuíram altos teores deste elemento como resultado da mineralização da calcopirita (GUERRA et al., 2011a; R, GUERRA et al., 2011; Lu et al., 2012). Neste sentido, a contribuição oriunda do material de origem decorrente da mineralização do mineral tende a ser maior do que a contaminação antropogênica.

Concentrações elevadas de Cr também são atribuídas à presença de minerais deste elemento, normalmente presentes em rochas básicas (R, GUERRA et al., 2011), o que inclui o grupo das olivina-basalto, rocha que ocorre na área de estudo. Assim como o Cu e o Cr, o Ni

também está fortemente associado à geoquímica natural das rochas basálticas. Normalmente, a concentração média de níquel no solo é de 4 - 50 mg kg⁻¹, valores maiores são associados aos depósitos sedimentares e materiais de origem compostos por magmas alcalinos ou ultrabásicos (BARAŁKIEWICZ & SIEPAK, 1999).

Para avaliar as relações entre os elementos estudados bem como suas possíveis origens foi calculada a matriz de correlação de Pearson (Tabela 10) com base nas concentrações pseudototais dos elementos traço. As correlações positivas entre pares indicam que os elementos podem ser derivados da mesma fonte, ao passo que correlações negativas, evidenciam diferentes origens, sendo assim, diferem em suas dinâmicas geoquímicas (CHANDRASEKARAN et al., 2015).

Tabela 10- Matriz de correlação de Pearson entre os elementos traço do solo na camada de 0-10 cm

	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Cr	1	0,48549*	0,68492*	0,60786*	-0,03206	0,77873*	0,34988
Cu	0,48549*	1	0,32766	0,06362	0,56486*	0,27688	0,85728*
Mn	0,68492*	0,32766	1	0,79534*	-0,10082	0,82115*	0,09254
Ni	0,60786*	0,06362	0,79534*	1	-0,36441	0,81613*	-0,03529
Pb	-0,03206	0,56486*	-0,10082	-0,36441	1	-0,13402	0,63832*
V	0,77873*	0,27688	0,82115*	0,81613*	-0,13402	1	0,09657
Zn	0,34988	0,85728*	0,09254	-0,03529	0,63832*	0,09657	1

*Nível de significância a 5%

Pela matriz de correlação (Tabela 10) é possível evidenciar a relação entre os elementos Cr, Mn, Ni e V, resultado que corrobora a hipótese de origem geogênica desses elementos já aventada em outros estudos (Tabela 8).

Os elementos Pb e Zn também apresentaram concentrações superiores aos valores de prevenção, entretanto a origem do Pb está associada às atividades antrópicas, pelo fato das maiores concentrações de Pb estarem na camada 0-10 cm, camada diretamente afetada pelas atividades humanas no Refúgio. Os gráficos a seguir apresentam a distribuição das concentrações dos metais estudados em diferentes profundidades (Figura 7, Figura 8 e Figura 9).

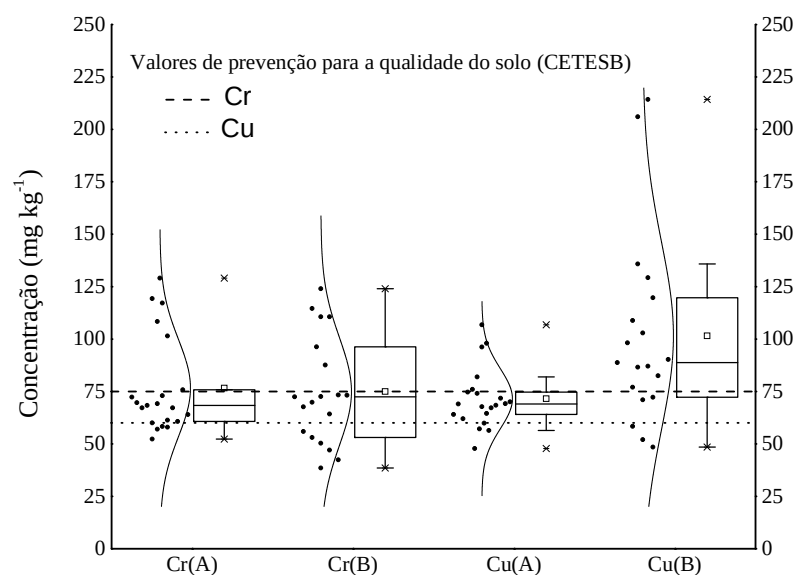


Figura 7- Curva de distribuição das concentrações e *Box Plot* das concentrações de Cr e Cu nas profundidades de 0-10 cm (A) e 10-20 cm (B)

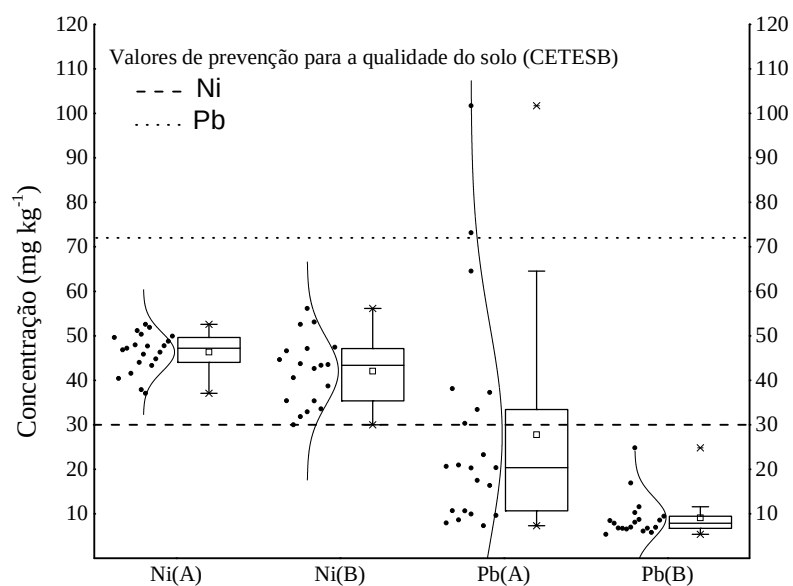


Figura 8- Curva de distribuição dos dados e *Box Plot* das concentrações de Ni e Pb nas profundidades de 0-10 cm (A) e 10-20 cm (B)

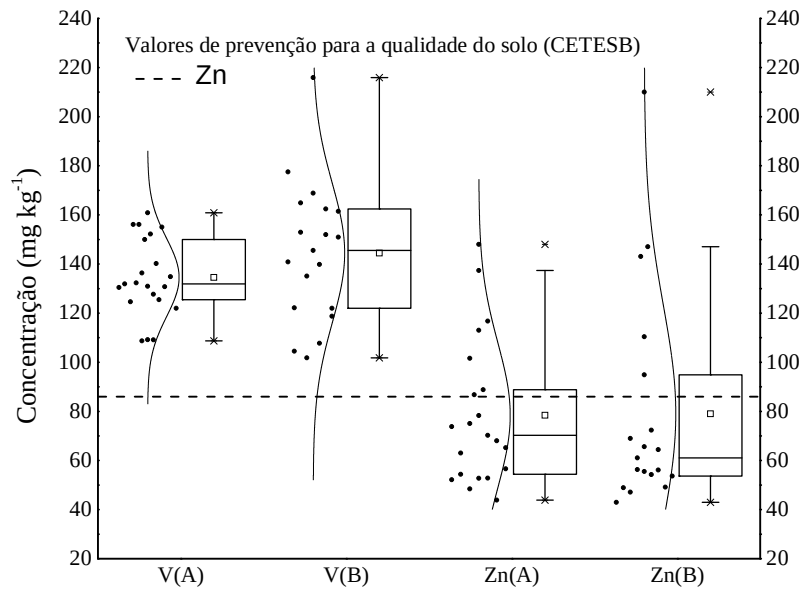


Figura 9- Curva de distribuição dos dados e *Box Plot* das concentrações de Ni e Pb nas profundidades de 0-10 cm (A) e 10-20 cm (B)

5.3 Micro-fluorescência de raios X dispersiva em energia

A análise de fragmentos de tintas, amplamente distribuídos no solo na área de estudo, revelou a presença de Cr e Pb. Estes elementos foram identificados com base na presença dos picos $K\alpha$ e $K\beta$ do Cr, e $L\alpha$ e $L\beta$ do Pb no espectro de fluorescência de raios X (Figura 10).

Em estudo semelhante, os metais Cr e Pb também foram identificados em diversos fragmentos de tintas coletados ao longo da Estação de Pesquisa Carlini na Península Potter, Antártica Marítima (VODOPIVEZ et al., 2015). Neste estudo, as concentrações de Cr e Pb nas tintas analisadas foram de 20 a 15100 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 153 a 115500 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Outros estudos já aventaram sobre as potencialidades de fragmentos de tintas como possíveis contaminantes de solos e sedimentos na Antártica Marítima (GUERRA et al., 2013; SANTOS et al., 2005; WEBSTER et al., 2003). No entanto, ainda não foi possível confirmar o potencial de contaminação, nem a origem dos contaminantes Cr e Pb associada aos fragmentos de tinta.

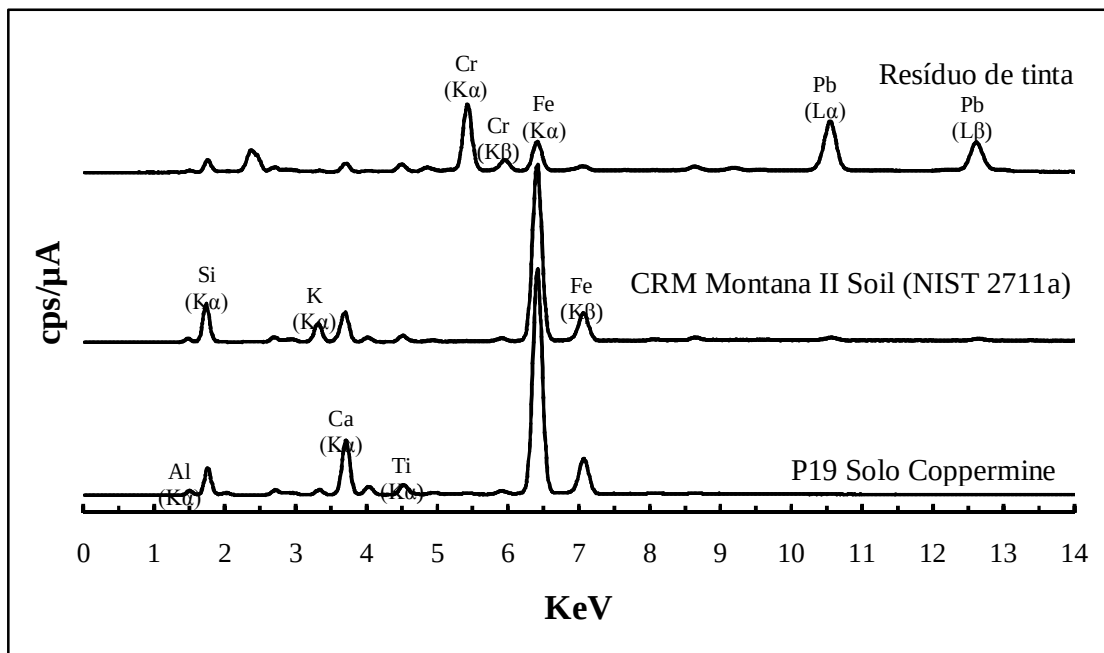


Figura 10- Fragmentos de espectros de microfluorescência de raios X da amostra mais contaminada em Pb na área de estudo, de uma amostra de referência e de um fragmento de tinta amplamente distribuído na área de estudo

Na Figura 10 são apresentados os espectros de fluorescência de raios X para duas amostras de solos, Montana II Soil (NIST 2711a) e uma amostra da área de estudo (P19). Em ambas foi observada baixa intensidade de fluorescência do Cr e Pb. As concentrações certificadas de Cr e Pb na amostra NIST 2711a são, respectivamente, $52,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e 1400 mg kg^{-1} . Com base nisso, o uso da microfluorescência de raios X para a detecção destes elementos traço em amostras de solos é desafiador devido aos elevados limites de detecção alcançados para tais elementos. Na amostra P19, cujas concentrações de Cr e Pb são respectivamente $72,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e $101,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Por inspeção visual do fragmento do espectro da amostra P19 não é possível observar a presença dos picos Pb (Lα) e Cr (Kα).

5.4 Fatores de enriquecimento

Os maiores valores de FE foram observados para os elementos Pb e Zn (Figura 11). As amostras P2, P3, P5, P8, P12, P16, P19 e P20 apresentaram grau de poluição expressivo para Pb, cujas concentrações variaram entre $7,30$ a $101,69 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb. Para estas mesmas amostras, as concentrações de Zn encontraram-se na faixa de poluição moderada, variando entre $43,87$ a $148,01 \text{ mg kg}^{-1}$ Zn. Os FE para todas as amostras são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Resultados obtidos no cálculo dos fatores de enriquecimento para os elementos Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn, com base na concentração dos extratos da digestão pseudototal

AMOSTRAS	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
P1	2,4	-	1,8	1,4	2,6	1,5	3,4
P2	1,9	1,9	1,8	1,5	6,1	1,6	2,7
P3	1,8	2,1	1,8	1,5	5,6	1,7	2,4
P4	1,5	1,6	1,8	1,5	1,8	1,5	1,5
P5	1,3	1,5	1,5	1,3	5,8	1,5	1,2
P6	1,3	1,8	2,0	1,4	1,5	1,4	1,4
P7	1,6	1,7	1,2	1,3	2,7	1,4	2,1
P8	1,9	2,3	1,4	1,5	12,8	1,5	2,9
P9	1,7	2,0	1,7	1,6	4,0	1,8	2,3
P10	1,4	1,6	1,4	1,5	3,6	1,4	1,8
P11	1,7	1,6	1,5	1,5	4,3	1,6	2,1
P12	2,5	3,4	2,0	2,1	6,5	2,3	3,8
P13	1,9	1,9	1,4	1,5	1,9	1,6	2,0
P14	1,6	1,4	1,5	1,4	1,4	1,5	1,5
P16	1,7	2,0	1,7	1,7	7,2	1,7	3,6
P17	2,5	1,6	2,0	1,5	1,3	1,7	1,4
P18	2,6	1,6	1,8	1,4	1,4	1,6	1,4
P19	1,7	2,7	1,5	1,1	17,0	1,4	4,1
P20	2,1	1,9	1,9	1,4	11,1	1,6	2,6
P21	2,5	2,2	1,7	1,4	3,0	1,5	2,9

Valores de FE ainda não foram reportados para áreas com presença de refúgios, neste sentido os resultados foram comparados com áreas de estações de pesquisa. Os valores de FE nas imediações do refúgio Risopatrón foram bastante inferiores aos encontrados em áreas de ocupação permanente. Por exemplo, em *Hope Bay*, Península Antártica, foram determinados FEs de 768 para o Pb e 35 para o Zn (Guerra et al., 2011a). Na estação Antártica Brasileira (Ilha Rei George, Antártica Marítima), pós-acidente ocorrido, foram encontrados valores de FE de 1320 para Pb e 1153 para Zn nas áreas diretamente afetadas (GUERRA et al., 2013).

Ainda na Antártica Marítima, a utilização do FE também foi empregada para a avaliação da contaminação de sedimentos em *Deception*, onde estão duas bases de pesquisa que funcionam apenas no verão (Gabriel Castilla (Estação espanhola) e Decepción (Estação argentina)). Neste contexto foram determinados valores médios de FE para As, Cu, Cd e Pb de aproximadamente 1, o que revela condições de poluição mínima a não poluída para os sedimentos analisados (FERRO, MOTA & CANÁRIO, 2013).

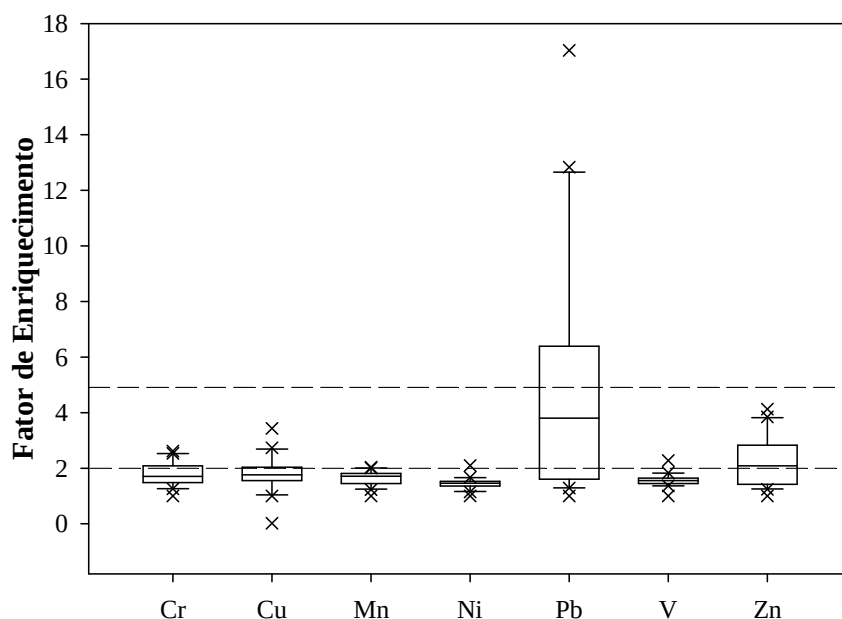


Figura 11- *Box Plot* dos resultados obtidos pelo cálculo dos fatores de enriquecimento para os elementos Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn, com base na concentração dos extratos da digestão pseudototal referentes à camada de 0-10 cm

5.5 Índice de geoacumulação

O índice de geoacumulação (Igeo) de Muller (1979) comumente usado em estudos ambientais (CHANDRASEKARAN et al., 2015; GHREFAT, ABU-RUKAH & ROSEN, 2011; HASAN et al., 2013; NAVA-MARTÍNEZ et al., 2012), foi empregado na avaliação da contaminação do solo por elementos potencialmente tóxicos.

A maior parte das amostras foram enquadradas na classe 0 ou 1, indicando baixo grau de contaminação ou nenhuma contaminação (Tabela 12 e Figura 12), Entretanto, algumas amostras próximas ao Refúgio (P16 (Igeo = 1,79), P19 (Igeo = 3,21), P20 (Igeo = 2,74), P8 (Igeo = 2,56)) foram enquadradas nas classes 2 ou 3, sendo classificadas como moderadamente contaminadas a intensamente contaminadas, com relação ao Pb. Os metais que contribuíram para tais classificações foram, principalmente, o Pb seguido pelo Zn.

Tabela 12- Resultados obtidos pelo cálculo dos índices de geoacumulação para os elementos Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn, com base na concentração dos extratos da digestão pseudototal

AMOSTRAS	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
P1	0,58	-0,43	0,14	-0,21	0,68	-0,11	1,06
P2	-0,10	-0,08	-0,16	-0,40	1,61	-0,32	0,43
P3	-0,18	0,05	-0,17	-0,46	1,47	-0,26	0,25
P4	-0,36	-0,26	-0,08	-0,35	-0,04	-0,36	-0,32
P5	-0,39	-0,15	-0,17	-0,34	1,77	-0,13	-0,44
P6	-0,43	0,08	0,23	-0,27	-0,14	-0,31	-0,32
P7	-0,22	-0,09	-0,58	-0,48	0,58	-0,38	0,19
P8	-0,20	0,06	-0,64	-0,54	2,56	-0,58	0,40
P9	-0,37	-0,07	-0,33	-0,44	0,89	-0,22	0,09
P10	-0,46	-0,21	-0,46	-0,36	0,94	-0,39	-0,06
P11	-0,22	-0,33	-0,40	-0,39	1,09	-0,32	0,05
P12	-0,44	0,00	-0,77	-0,71	0,92	-0,59	0,16
P13	-0,05	-0,05	-0,46	-0,37	-0,03	-0,31	-0,01
P14	-0,17	-0,35	-0,26	-0,34	-0,35	-0,28	-0,27
P16	-0,29	-0,05	-0,28	-0,31	1,80	-0,33	0,78
P17	0,47	-0,16	0,20	-0,29	-0,47	-0,07	-0,34
P18	0,72	-0,03	0,19	-0,22	-0,18	-0,03	-0,22
P19	-0,12	0,58	-0,32	-0,68	3,22	-0,42	1,17
P20	0,37	0,19	0,17	-0,28	2,74	-0,08	0,63
P21	0,60	0,45	0,05	-0,24	0,89	-0,07	0,83

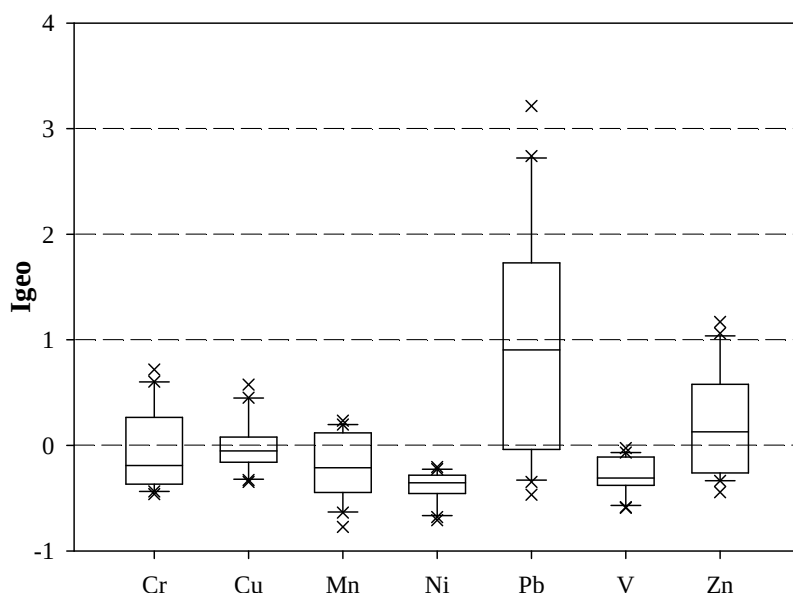


Figura 12- Box Plot dos Índices de geoacumulação obtidos pelo cálculo dos índices de geoacumulação para os elementos Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn, com base na concentração dos mesmos nos extratos da digestão pseudototal referentes à camada de 0-10 cm

5.6 Comparação entre o fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (Igeo)

O coeficiente de variação do FE e Igeo para Pb e Zn foram, respectivamente, 81,27 % e 36,76 %, e 103,64 % e 233,59 % (Tabela 13). Tal variabilidade pode representar a natureza difusa da contaminação e as diferentes fontes de contaminação.

Tabela 13- Coeficientes de variação dos valores dos fatores de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (Igeo)

	Cr	Cu	Mn	Ni %	Pb	V	Zn
FE	22,45	33,78	13,40	12,29	81,27	12,42	36,76
Igeo	-589,97	-412,67	-143,05	-34,78	103,64	-56,80	233,60

Ambos os índices demonstraram relações de poluição associadas ao Pb e Zn. As possíveis fontes antropogênicas associadas a estes contaminantes na Antártica são derrames de combustíveis, esgotos e resíduos de tinta (SANTOS et al., 2005), Embora outros metais (Ni, Cu e Cr) também estejam associados a derrames de combustíveis e resíduos de tintas (WEBSTER et al., 2003; ALAM & SADIQ, 1993).

Sobre a utilização dos métodos de cálculo dos índices de enriquecimento geoquímico FE e Igeo, ambos apresentaram tendências semelhantes de classificação sobre a contaminação do solo. Embora para a maior parte dos elementos analisados a concordância sobre os aspectos da contaminação tenham sido semelhantes (Figura 11 e Figura 12), mais amostras foram enquadradas como moderadamente contaminadas pelo Igeo. Outros estudos semelhantes chegaram à mesma conclusão (HASAN et al., 2013; HARIS & ARIS, 2013), possivelmente em função das especificidades intrínsecas do método.

Na avaliação de correlação entre os índices de enriquecimento (Figura 13 e Figura 14), observou-se baixos valores de correlação linear somente para os elementos V e Ni. Isto é um indício de que ambos os métodos são apropriados para a avaliação de anomalias naturais e as causadas por atividades humanas.

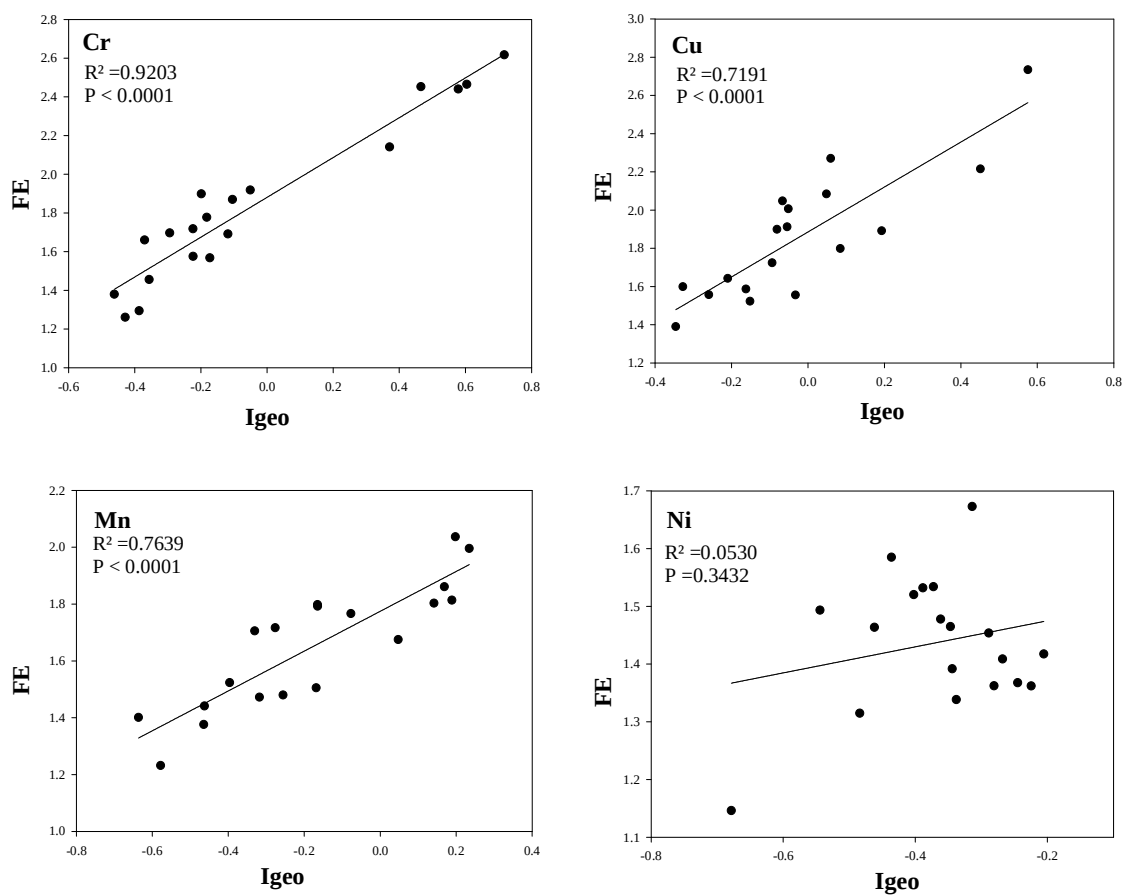


Figura 13- Gráficos de correlação entre o fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (Igeo) para os elementos estudados

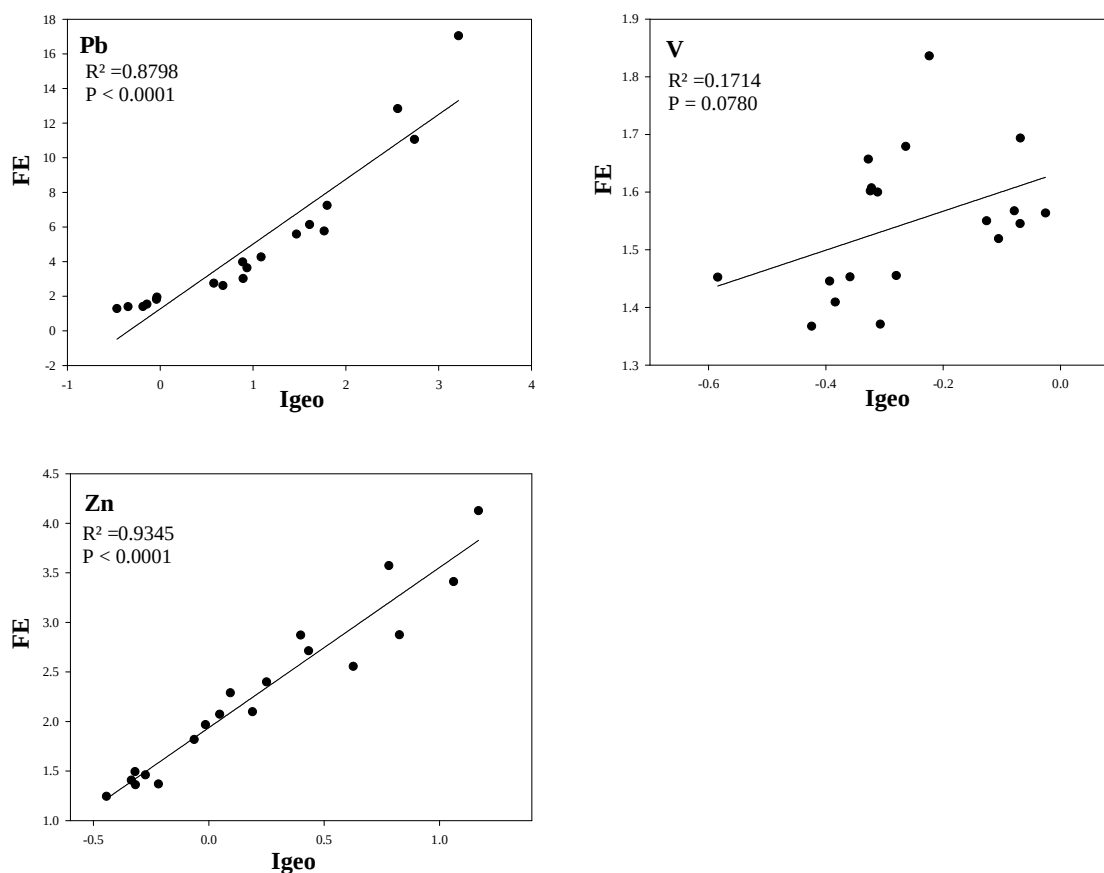


Figura 14- Gráficos de correlação entre o fator de enriquecimento (FE) e o índice de geoacumulação (Igeo) para os elementos estudados

5.7 Análise estatística multivariada

Ao todo foram obtidas 7 componentes principais (CPs) das quais apenas duas foram selecionadas por apresentarem autovalores maiores que um, segundo regra de Kaiser. Estas duas componentes (CP1 e CP2) são responsáveis pela explicação de 46,6043 % e 37,0077 %, respectivamente, da variação total dos dados, cuja porcentagem acumulada explica 83,6120 % da variância dos dados. Os pesos dos autovetores são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14- Resultado da análise de componentes principais para as três primeiras componentes encontradas

Componentes Principais	CP 1	CP 2	CP 3
Autovalor	3,2623	2,5905	0,3668
Variabilidade (%)	46,6043	37,0077	5,2398
% acumulada	46,6043	83,6120	88,8519
Autovetores:			
Cr	22,4522	1,0374	41,4465
Cu	3,5063	30,4297	0,3048
Mn	25,1950	0,0474	26,4643
Ni	21,5934	5,2644	0,8887
Pb	0,6672	30,2345	20,4906
V	26,0318	0,3836	1,0558
Zn	0,5542	32,6029	9,3492

De acordo com a Tabela 14 (autovetores das componentes principais), as variáveis que mais explicam a variabilidade da CP1 são o Cr, Ni e V, sendo que pela matriz de Pearson o Cr e V apresentam as maiores correlações (Tabela 10), indicando associação entre os mesmos. Estes elementos estão associados às características mineralógicas do material de origem da área de estudo, logo são potencialmente de origem geogênica. R. Guerra et al. (2011) encontraram concentrações naturalmente elevadas de Cr, Ni e V em sedimentos marinhos em *Penguin Island*, Ilhas Shetlands do Sul, e essas concentrações foram atribuídas ao material de origem olivina-basalto. Em James Ross e *Argo Point*, na Península Antártica, também foram encontradas concentrações elevadas de Cr e Ni, associados às formações rochosas olivina-basalto, com concentrações variando entre 238 a 276 mg kg⁻¹ de Cr e 167 a 197 mg kg⁻¹ de Ni (SMELLIE, 1987).

Já a CP2 apresenta as variáveis Cu, Pb e Zn como de maiores pesos. Este resultado associado aos valores obtidos pelos índices de enriquecimento geoquímico reforça a hipótese de que os elementos Pb e Zn estão associados às atividades antropogênicas. Outros estudos que avaliaram a contaminação por metais potencialmente tóxicos também encontraram contribuição significativa desses elementos nos solos. Como no estudo realizado em *Hope Bay*, na Península Antártica, cujas maiores concentrações de Pb e Zn no solo foram, respectivamente, 19381 mg kg⁻¹ e 5225 mg kg⁻¹ (GUERRA et al., 2011a) e em O'Higgins Base, também na Península Antártica, cujas concentrações de Pb e Zn, foram

respectivamente, 281 mg kg⁻¹ e 485 mg kg⁻¹ (CELIS et al., 2015). Embora o Cu tenha apresentado alto peso para o CP2, como já visto, aparenta estar associado ao material de origem, sendo assim de origem não antropogênica, diferentemente do Pb e Zn.

Com base na Figura 15 não foi possível observar tendências claras de contaminação em função da proximidade ao refúgio, mesmo com algumas amostras das imediações (P1, P8, P19 e P20) sendo influenciadas pela CP2. A maior parte das amostras coletadas, em concordância com os índices de enriquecimento geoquímicos, estão pouca, ou não contaminadas.

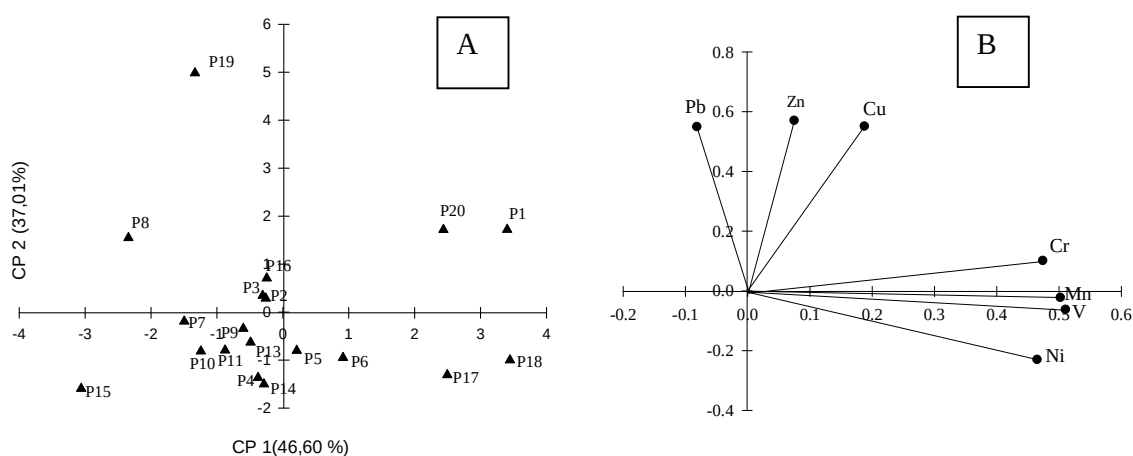


Figura 15- A: Gráfico dos scores da CP1 e CP2 para as amostras de solos estudadas; B: Gráfico dos pesos da CP1 e CP2 para os sete elementos analisados.

6 CONCLUSÕES

1. Apesar da ocupação pela atividade científica por mais de meio século, os resultados obtidos neste trabalho permitem sugerir que a contaminação ambiental varia de pouca a moderada nos solos da Península Coppermine, com poucos pontos intensamente contaminados, dentre os metais potencialmente tóxicos avaliados.
2. Excetuando o chumbo, que revelou uma evidente assinatura antropogênica na superfície, os demais metais (Mn, Ni, Cr, Cu e Zn) apresentaram concentrações baixas, notadamente de origem geogênica. As concentrações encontradas de Pb são, contudo, baixas.
3. Os índices de enriquecimentos geoquímicos Igeo e FE, embora sejam divididos em diferentes classes (qualitativamente) são apropriados para avaliar os efeitos das atividades humanas sobre a contaminação ambiental.

4. A utilização de valores orientadores de prevenção para a proteção da qualidade do solo independentemente de outros índices pode levar a interpretações equivocadas sobre o grau de contaminação do solo. Portanto, é sugerida a utilização dos índices FE e Igeo como complementos para a avaliação da contaminação do solo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANO, D. C. **Trace elements in terrestrial environments:** biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. 2ªed., Springer-Verlag, New York, Berlin Heidelberg, 867p., 2001.

ALAM, I. A. & SADIQ, M. Metal concentrations in Antarctic sediment samples collected during the Trans- Antarctica 1990 expedition. **Marine Pollution Bulletin**, v. 26, p. 523, 1993.

ANTARCTICA NEW ZEALAND. **Environmet. Monitoring and Report:** the environmental management framework. Disponível em: <<http://antarcticanz.govt.nz/environment/monitoring-reporting>>. Acesso em: 04 ago. 2014.

AUSTRALIAN GOVERNMENT. **Antartic Law and Treaty:** The Madrid Protocol. 2012. Disponível em: <<http://www.antarctica.gov.au/law-and-treaty/the-madrid-protocol>>. Acesso em: 29 jul. 2014.

AUSTRALIAN GOVERNMENT. **Environmental Management.** Human impacts in Antarctica. 2011. Disponível em: <<http://www.antarctica.gov.au/environment/human-impacts-in-antarctica>>. Acesso em: 29 jul. 2014.

BARAŁKIEWICZ, D. & SIEPAK, J. Chromium, Nickel and Cobalt in Environmental Samples and Existing Legal Norms. **Polish Journal of Environmental Studies**. v. 8, n. 4, p. 201-208, 1999.

BARGAGLI, R. **Antarctic Ecosystems Environmental Contamination, Climate Change, and Human Impact.** Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 395 p. 2005.

BRASIL. Presidência da República. Protocolo ao Tratado da Antártica sobre Proteção ao Meio Ambiente. **Decreto:** Nº 2.742, de 20 de Agosto de 1998. Brasília, em 20 de agosto de 1998.

CAMPBELL, I. B. & CLARIDGE, G. G. C. **Antarctica:** Soils, Weathering processes and environment. Developments in soil science 16. Elsevier Science Publishers. 368 p., 1987.

CASADO-MARTINEZ, M. C.; SMITH, B. D. & RAINBOW, P. S. Assessing metal bioaccumulation from estuarine sediments: comparative experimental results for the polychaete *Arenicola marina*. **Journal of Soils and Sediments**, v. 13, p. 429-440, 2013.

CELIS, J. E.; BARRA, R.; ESPEJO, W.; GONZÁLEZ-ACUÑA, D. & JARA, S. Trace Element Concentrations in Biotic Matrices of Gentoo Penguins (*Pygoscelis Papua*) and Coastal Soils from Different Locations of the Antarctic Peninsula. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 2266, p. 1-12, 2015.

CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo**. Basil, 2014.

CHANDRASEKARAN, A.; RAVISANKAR, R.; HARIKRISHNAN, N.; SATAPATHY, K. K.; PRASAD, M. V. R. Multivariate statistical analysis of heavy metal concentration in soils of Yelagiri Hills , Tamilnadu , India – Spectroscopical approach. **Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 137, p. 589-600, 2015.

CHEN, M. & MA, L. Q. Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 65, p. 491-499, 2001.

COMNAP & SCAR (Council of Managers of National Antarctic Programs & Scientific Committee on Antarctic Research). **Antarctic Environmental Monitoring Handbook**: Standard techniques for monitoring in Antarctica. Australia, 218p, 2000.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução** N° 420, de 28 de dezembro de 2009.

CROCKETT, A. B. Background levels of metal soils, McMurdo station, Antarctic. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 50, p. 289-296, 1998.

EEA (European Environment Agency). **Reporting Obligations Database (ROD)**. Disponível em: <<http://rod.eionet.europa.eu/instruments/576>>. Acesso em: 24 nov. 2014.

FERRO, A. M. D.; MOTA, A. M. & CANÁRIO, J. Sources and transport of As , Cu , Cd and Pb in the environmental compartments of Deception Island , Antarctica. **Marine Pollution Bulletin**, v. 77, p. 341-348, 2013.

GHREFAT, H.; ABU-RUKAH, Y.; ROSEN, M. Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafra Dam, Jordan. **Environmental monitoring and assessment**, v. 178, p. 95-109, 2011.

GREGORY, M. R. **Environmental and pollution aspects**. Antarctic sector of the Pacific. p. 291-324, 1990.

GUERRA, M. B. B.; NETO, E. L.; PRIANTI, M. T. A. A; PEREIRA-FILHO, E. R.; SCHAEFER, C. E. G. R. Post-fire study of the Brazilian Scientific Antarctic Station: Toxic element contamination and potential mobility on the surrounding environment. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 21-27, 2013.

GUERRA, M. B. B.; ROSA, P. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; MICHEL, R. F. M.; ALMEIDA, I. C.; PEREIRA-FILHO, E. R. Chemometric tools in chemical fractionation data of soil samples from five Antarctic research stations. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 23, p. 1388-1394, 2012.

GUERRA, M. B. B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; MICHEL, R. F. M.; ROSA, P. F.; PEREIRA-FILHO, E. R. Chemometric and analytical strategies for the study of soils from Maritime Antarctic. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, p. 148-157, 2011b.

GUERRA, M. B. B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; ROSA, P. F.; SIMAS, F. N. B.; PEREIRA, T. T. C. & PEREIRA-FILHO, E. R. Heavy Metals Contamination in Century-Old Manmade Technosols of Hope Bay, Antarctic Peninsula. **Water Air Soil Pollut**, v. 222, p. 91-102, 2011a.

HARIS, H. & ARIS, A. Z. The geoaccumulation index and enrichment factor of Mercury in mangrove sediment of Port Klang, Selangor, Malaysia. **Arab. J. Geosci.**, n. 6, p. 4119-4128, 2013.

HASAN, A. B.; KABIR, S.; SELIM REZA, A. H. M.; NAZIM ZAMAN, M.; AHSAN, A. & RASHID, M. Enrichment factor and geo-accumulation index of trace metals in sediments of the ship breaking area of Sitakund Upazilla (Bhatiary–Kumira), Chittagong, Bangladesh. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 125, p. 130-137, 2013.

HORTA, A.; MALONE, B.; STOCKMANN, U.; MINASNY, B.; BISHOP, T.F.A.; MCBRATNEY, A.B.; PALLASSER, R. & POZZA, L. Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review. **Geoderma**, v. 241-242, p. 180-209, 2015.

INACH (Instituto Antártico Chileno). **Refúgio Luis Risopatrón**. Disponível em: <<http://www.inach.cl/proyectos/plataformas/refugio-risopatron/>>. Acesso em: 24 nov. 2014.

JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, p. 167-182, 2003.

JEREZ, S.; MOTAS, M.; BENZAL, J.; DIAZ, J. & BARBOSA, A. Monitoring trace elements in Antarctic penguin chicks from South Shetland Islands, Antarctica. **Marine Pollution Bulletin**, v. 69, 67-75, 2013.

JUSTINO, F.; SILVA, A. S.; PEREIRA, M.P.; STORDAL, F.; LINDEMANN, D. & KUCHARSKI, F. The Large-scale Climate in Response to the Retreat of the West Antarctic Ice Sheet. **American Meteorological Society**, v. 28, p. 637-650, 2014.

KABATA-PENDIAS, A. & MUKHERJEE, A. B. **Trace Elements from Soil to Human**. Springer Berlin Heidelberg New York, p. 561, 2007.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4^o ed. Boca Raton, FL: CRC, p. 533, 2011.

KANIU, M.I. & ANGEYO, K.H. Challenges in rapid soil quality assessment and opportunities presented by multivariate chemometric energy dispersive X-ray fluorescence and scattering spectroscopy. **Geoderma**, v. 241-242, p. 32-40, 2015.

KING, H. **Minerals: Olivine**. Disponível em: < <http://geology.com/minerals/olivine.shtml>>. Acesso em 09 jun. 2015.

KNOX, A. S.; GAMERDINGER, A. P.; ADRIANO, D. C.; KOLKA, R. K. & KAPLAN, D. I. Sources and practices contributing to soil contamination, in Bioremediation of Contaminated Soils. **Am. Soc. Agron.**, Madison, WI, 53, 1999.

LEE, P. K.; TOURAY, J. C.; BAILLIF, & ILDEFONSE, J. P. Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. **Sci. Total. Environ.**, v. 201, p. 1-15, 1997.

LEE, R. E. & LEHMDEN, D. J. Trace Metal Pollution in the Environment. **Journal of the Air Pollution Control Association**, v. 23, p. 853-887, 1973.

LOHAN, M. C.; STATHAM, P. J.; PECK, L. Trace metals in the Antarctic soft-shelled clam *Laternula elliptica*: implications for metal pollution from Antarctic research stations. **Polar Biology**, v. 24, p. 808-817, 2001.

LU, Z.; CAI, M.; WANG, J.; YANG, H. & HE, J. Baseline values for metals in soils on Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica: the extent of anthropogenic pollution. **Environmental monitoring and assessment**, v. 184, p. 7013-7021, 2012.

MACHADO, A.; LIMA, E. F.; CHEMALE, F.; MORATA, D.; OTEIZA, O.; ALMEIDA, D. P. M.; FIGUEIREDO, A. M. G.; ALEXANDRE, F. M. & URRUTIA, J. L. Geochemistry constraints of Mesozoic–Cenozoic calc-alkaline magmatism in the South Shetland arc, Antarctica. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 18, p. 407-425, 2005.

MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O.; BUOSO, S.; CASALINO, C. E.; GASPARON, M.; GIACOMINO, A.; GIOIA, C. L. & MENTASTI, E. Geochemical characterisation of Antarctic soils and lacustrine sediments from Terra Nova Bay. **Microchemical Journal**, v. 92, p. 21-31, 2009.

MENDONÇA, T.; MELOA, VANDER F.; ALLEONIA, L. R. F.; SCHAEFER, CARLOS E. G. R. & MICHEL, R. F. M. Lead adsorption in the clay fraction of two soil profiles from Fildes Peninsula, King George Island. **Antarctic Science**, v. 25, p. 389-396, 2013.

MERTZ, W. The Essential Trace Elements. **SCIENCE**, v. 213, p. 1332-1338, 1981.

MICHEL, R. F. M.; SCHAEFER, C. E. G. R.; LÓPEZ-MARTÍNEZ, J.; SIMAS, F. N. B.; HAUS, N. W.; SERRANO, E. & BOCKHEIM, J. G. Geomorphology Soils and landforms from Fildes Peninsula and Ardley Island , Maritime Antarctica. **Geomorphology**, v. 225, p. 76-86, 2014.

MORENO, J. E. A.; GERPE, M. S.; MORENO, V. J. & VODOPIVEZ, C. Heavy metals in Antarctic organisms. **Polar Biol.**, v. 17, p. 131-140, 1997.

MULLER, G. Schwermetalle in den sediments des Rheins-Veran-derungen seitt 1971. **Umschan**, v. 79, p. 778-783, 1979.

NAVA-MARTÍNEZ, E. C.; FLORES-GARCÍA, E.; ESPINOZA-GOMEZ, H.; WAKIDA, F. T. Heavy metals pollution in the soil of an irregular urban settlement built on a former dumpsite in the city of Tijuana, Mexico. **Environmental Earth Sciences**, v. 66, p. 1239-1245, 2012.

PANSU, M. & GAUTHEYROU, J. **Handbook of Soil Analysis Mineralogical, Organic and Inorganic Methods**. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, New York. p. 993, 2006.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T. & VANCE, G. F. **Soils And Environmental Quality**. Trace Elements. 3° ed. Taylor and Francis. p. 332. 2005.

POBLET, A.; ANRADE, S.; SCAGLILOLA, M.; VODOPIVEZ, C.; CURTOSI, A.; PUCCI, A. & MARCOVENCCHIO, J. The use of epilithic Antarctic lichens (*Usnea aurantiacoatra* and *U. antarctica*)

to determine deposition patterns of heavy metals in the Shetland Islands, Antarctica. **The Science of the Environmental**, v. 207, p. 187-194, 1997.

POPLE, A.; SIMPSON, R. D. & CAIRNS, S. C. An incident of Southern Ocean oil pollution: effects of a spillage of diesel fuel on the rocky shore of Macquarie Island (sub-Antarctic). **Australian Journal of Marine & Freshwater Research**, v. 41, p. 603-620, 1990.

PRÉNDEZ, M. & CARRASCO, M. A. Elemental composition of surface waters in the antarctic peninsula and interactions with the environment. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 25, p. 347-363, 2003.

R. GUERRA; 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**, v. 62, p. 2571-2575, 2011.

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**, v. 50, p. 185-194, 2005.

SCAR (SCIENTIFIC COMMITTEE ON ANTARCTIC RESEARCH). **Standing Scientific Groups** (SSGs). Disponível em: <<http://www.scar.org/science>>. Acesso em: 29 jul. 2014.

SECRETARIAT OF THE ANTARCTIC TREATY. **Electronic Information Exchange System**. 2013. Disponível em: <<http://eies.ats.aq/Ats.IE/ieGenRpt.aspx?idParty=8&period=1&idYear=2013>>. Acesso em: 24 nov. 2014.

SECRETARIAT OF THE ANTARCTIC TREATY. **Management Plan for Antarctic Specially Protected Area N° 112**. 2012. Disponível em: <http://www.ats.aq/documents/recatt/Att506_e.pdf>. Acesso em: 24 jul. 2014.

SECRETARIAT OF THE ANTARCTIC TREATY. **The Antarctic Treaty**. 2011b. Disponível em: <<http://www.ats.aq/e/ats.htm>>. Acesso em: 29 jul. 2014.

SECRETARIAT OF THE ANTARCTIC TREATY. **The Protocol on Environmental Protection to the Antarctic Treaty: ANEXO V**. 2011a. Disponível em: < <http://www.ats.aq/e/ep.htm> >. Acesso em: 04 ago. 2015.

SIEGEL, F. R. **Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals**. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 218p., 2002.

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 Miner**, v. 54, p. 721 – 736, 2006.

SINGH, V.; AGRAWAL, H. M.; JOSHI, G. C.; SUDERSHAN, M. & SINHA, A. K. Elemental profile of agricultural soil by the EDXRF technique and use of the Principal Component Analysis (PCA) method to interpret the complex data. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 69, p. 969-974, 2011.

SMELLIE, J. L. Geochemistry and tectonic setting of alkaline volcanic rocks in the antarctic peninsula: A review. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 32, p. 269-285, 1987.

SMYKLA, J.; DREWNICK, M.; SZAREK-GWIAZDA, EWA; HIL, Y. S.; KNAP, W.; EMSLIE, S. D. Variation in the characteristics and development of soils at Edmonson Point due to abiotic and biotic factors, northern Victoria Land, Antarctica. **Catena**, v. 132, p. 56-67, 2015.

SOLOMON, S. Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion. **Nature**, v. 347, p. 347-354, 1990.

SOUZA, K. K. D.; SCHAEFER, C. E. G. R.; SIMAS, F. N. B.; SPINOLA, D. N. & DE PAULA, M. D. Geomorphology Soil formation in Seymour Island , Weddell Sea , Antarctica. **Geomorphology**, v. 225, p. 87-99, 2014.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**: Contaminants in Waters and Soils. 2^o ed. San Diego, Academic Press, 352p, 2003.

SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream , Oahu , Hawaii. **Environmental Geology**, v. 39, p. 611-627, 2000.

TAYLOR, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust : a new table. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 28, p. 1273-1285, 1964.

TIN, T.; FLEMING, Z. L.; HUGHES, K. A.; AINLEY, D. G.; CONVEY, P.; MORENO, C. A.; PFEIFFER, S.; SCOTT, J. & SNAPE, I. Impacts of local human activities on the Antarctic environment. **Antarctic Science**, p. 1-31, 2008.

TORRES-MELLADO, G. A.; JAÑA, R. & CASANOVA-KATNY, M. A. Antarctic hairgrass expansion in the South Shetland archipelago and Antarctic Peninsula revisited. **Polar Biol.**, v. 34, p. 1679-1688, 2011.

TOWNSEND, A. T.; PALMER, A. S.; STARK, S. C.; SAMSON, C.; R. C. SCOULLER & SNAPE, I. Trace metal characterisation of marine sediment reference materials MESS-3 and PACS-2 in dilute HCl extracts. **Baseline / Marine Pollution Bulletin**, v. 54, p. 226-246, 2007.

TURNER, A.; COMBER, S.; REES, A. B.; GKIOKAS, D. & SOLMAN, K. Metals in boat paint fragments from slipways, repair facilities and abandoned vessels: an evaluation using field portable XRF. **Talanta**, v. 131, p. 372-378, 2015.

UCHIDA, S.; TAGAMI, K. & TABELI, K. Comparison of alkaline fusion and acid digestion methods for the determination of rhenium in rock and soil samples by ICP-MS. **Analytica Chimica Acta**, v. 535, p. 317-323, 2005.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **METHOD 1311**: Toxicity characteristic leaching procedure. 1992.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Waste and Cleanup Risk Assessment: Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Part A**. 2012. Disponível em: <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragsa/pdf/rags_ch7.pdf>. Acesso em: 17 dez. 2014.

VILLENEUVE, J.; FOGELQVIST, E. & CATTINI, C. Lichens as bioindicators for atmospheric pollution by chlorinated hydrocarbons. **Chemosphere**, v. 17, p. 399-403, 1988.

VODOPIVEZ, C.; CURTOSI, A.; VILLAAMIL, E.; SMICHOWSKI, P.; PELLETIER, E. & MAC CORMACK W. P. Heavy metals in sediments and soft tissues of the Antarctic clam *Laternula elliptica*: More evidence as a ? possible biomonitor of coastal marine pollution at high latitudes? **The Science of the total environment**, v. 502, p. 375-384, 2015.

WAYNE, R. P. Atmospheric chemistry. **Science Progress**, v. 74, p. 379-409, 1990.

WEBER, R. R. & MONTONE, R. C. **Rede 2: Gerenciamento Ambiental na Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica**. 255 p., 2006.

WEBSTER, J.; WEBSTER, K.; NELSON, P. & WATERHOUSE, E. The behaviour of residual contaminants at a former station site, Antarctica. **Environmental Pollution**, v. 123, p. 163-179, 2003.

WIRTH, J. J. & MIJAL, R. S. Adverse effects of low level heavy metal exposure on male reproductive function. **Systems biology in reproductive medicine**, v. 56, p. 147-67, 2010.

WOLFF, E. W. Signals of atmospheric pollution in polar snow and ice. **Antarctic Science**, v. 2, p. 189-205, 1990.