



## Aplicação de índices de enriquecimento geoquímico no monitoramento ambiental da Península Coppermine, Ilha Robert, Antártica Marítima<sup>(1)</sup>.

Elias de Lima Neto<sup>(2)</sup>; André Thomazini<sup>(3)</sup>; Mayara Daher<sup>(4)</sup>; Marcelo B. B. Guerra<sup>(5)</sup>; Carlos E. G. R. Schaefer<sup>(6)</sup>.

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos do ICT Criosfera/CNPq

<sup>(2)</sup> Mestrando; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, MG; elias.neto@ufv.br; <sup>(3)</sup> Doutorando; Universidade Federal de Viçosa; <sup>(4)</sup> Doutoranda; Mayara Daher; Universidade Federal de Viçosa. <sup>(5)</sup> Pós-Doutorando; Universidade Federal de Viçosa; <sup>(6)</sup> Professor Titular, Universidade Federal de Viçosa.

**RESUMO:** A Antártica é uma das regiões mais remotas e conservadas do planeta, porém não está livre dos efeitos negativos das atividades humanas. A permanência das atividades científicas e turísticas são as principais responsáveis pela contaminação local, atualmente. Acidentes com estações, derrames de combustíveis fósseis, despejo de esgotos domésticos, são algumas causas da contaminação local. O Protocolo de Madri prevê prerrogativas associadas ao monitoramento ambiental das áreas ocupadas e utilizadas para pesquisa. Uma das estratégias do monitoramento ambiental é a determinação das concentrações de metais pesados no solo. Neste contexto o presente trabalho utilizou índices de geoacumulação para a avaliação da contaminação do solo nas imediações do Refúgio Risopatrón, Península Coppermine, Ilha Robert, Shetlands do Sul. 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 (Pb). Tais resultados evidenciaram uma contaminação ambiental variando de pouca a moderada, com poucos pontos intensamente contaminados, apesar da evidente acumulação de resíduos antrópicos.

**Termos de indexação:** Fator de Enriquecimento; Índice de Geoacumulação.

### INTRODUÇÃO

A Antártica é uma das regiões mais remotas e conservadas do planeta. Menos de 2% da sua superfície são livres de gelo (Bargagli, 2005), e a maior parte das atividades, biológica e humana, concentram-se nessas áreas. Embora distante das grandes aglomerações do planeta, a Antártica não está livre dos efeitos negativos das atividades humanas. A poluição local pode-se dar por dispersão global de contaminantes ou pela contaminação local, em razão de acidentes associados à ocupação do continente por bases de pesquisas científicas, atividades turísticas, e, outrora, pelas estações baleeiras (Tin et al., 2008; Guerra et al., 2013).

Em virtude da necessidade de preservação do ambiente antártico foi elaborado o Protocolo de Proteção Ambiental (Protocolo de Madri), com o intuito de mitigar o impacto antrópico sobre a Antártica. Este traz diretrizes ambientais, regulamentando as atividades humanas, como gerenciamento de resíduos sólidos, monitoramento ambiental, dentre outras (Brasil, 1998).

Uma das ferramentas para o monitoramento ambiental é a avaliação de elementos traços no solo. Visto que o solo como receptor desses elementos tem papel crucial, por ser receptor e depurador, controlando o transporte químico dos elementos traços para a atmosfera, hidrosfera e biosfera (Kabata-Pendias, 2011). Desta forma, o solo é um compartimento essencial à manutenção da homeostase ecológica do planeta, garantindo a produção primária do ecossistema terrestre, cuja qualidade sustenta as condições de vida humana.

Alguns trabalhos ao longo das Shetlands do Sul, Antártica Marítima, mostraram um aumento na concentração de elementos traços em áreas ocupadas por estações científicas (Guerra et al., 2011; Santos et al., 2005; Lohan et al., 2001). Os principais meios de aporte de contaminantes pelas estações científicas são devido à utilização de combustíveis fósseis, incineração de resíduos, utilização de tintas para a proteção das estruturas físicas e a logística local (Santos et al., 2005; Tin, et al., 2008).

A Península Coppermine é uma das regiões da Ilha Robert, Shetlands do Sul, que possui uma das maiores extensões de área antártica coberta por musgos e gramíneas (Torres-Mellado et al., 2011). Por estas características a Península Coppermine foi definida como Área Antártica Especialmente Protegida. Para tal, a avaliação dos impactos antrópicos na região, em função da presença de instalações prediais para permanência sazonal de pesquisadores, é um importante mecanismo para a gestão ambiental, além de subsidiar prerrogativas inerentes ao Protocolo de Madri, que prevê o monitoramento das áreas antárticas exploradas por atividades científicas.

Neste contexto foi avaliado o índice de enriquecimento geoquímico de metais



potencialmente tóxicos (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn), por meio do Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (Igeo) nas proximidades do Refúgio Risopatrón, Península Coppermine, Ilha Robert, Shetlands do Sul, Antártica Marítima.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Àrea de estudo

O refúgio chileno Luis Risopatrón está localizado na península Coppermine, Ilha Robert, Antártica Marítima. Essencialmente a geologia local é composta por rochas olivina-basalto, a vegetação é formada principalmente por musgos e gramíneas, além de líquens.

### Coleta e processamento das amostras de solo

Os solos foram coletados durante a OPERANTAR XXXII. As amostras foram obtidas através de coletas espaçadas em 10 m (Grid regular) a partir das imediações das habitações, totalizando 20 amostragens na profundidade de 0-10 cm.

No laboratório, as amostras 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 200 µm. O peneiramento das amostras foi realizado em peneiras de aço inoxidável.

### Determinação dos teores totais de Zr

A análise foi realizada com base na metodologia de Pansu & Gautheyrou (2003). Em cadinhos de grafite foram adicionados previamente 25 mg de metaborato de lítio, sobre este foi adicionado 60 mg de solo (partículas menores que 200 µm) e recoberto por mais 25 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<sup>-1</sup>. Em seguida permaneceu a 450 °C por 1h até o início do segundo estágio, cuja taxa de aquecimento foi de 10 °C min<sup>-1</sup> 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 HNO<sub>3</sub> 10% v v<sup>-1</sup>. Para a dissolução dos sólidos,

os tubos foram levados ao agitador horizontal por 4h a 90 rpm. Após a dissolução, o volume foi completado para 50 mL utilizando-se água deionizada.

### Determinação dos teores semitotais 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 200 µm), em triplicata. O material pesado foi transferido 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, 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.

### Cálculo do FE e Igeo

O fator de enriquecimento foi calculado conforme 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:  $FE = [(M_a/Zr_a)/(M_r/Zr_r)]$ . Onde, FE - fator de enriquecimento; M<sub>a</sub> - é a concentração de determinado metal na amostra analisada; Zr<sub>a</sub> - é a concentração do zircônio na amostra analisada; M<sub>r</sub> - é o metal analisado, porém de uma área controle; Zr<sub>r</sub> - é a concentração de zircônio da área controle.

O índice de geoacumulação (Igeo) foi calculado seguindo a proposição de Muller (1979). A fórmula para o cálculo é expressa a seguir:  $Igeo = \log_2(M_a/1,5M_r)$ . Onde Igeo - Índice de geoacumulação; M<sub>a</sub> - concentração de determinado metal analisado; M<sub>r</sub> - metal analisado da área controle.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fator de enriquecimento, amplamente utilizado desde 1974, é um método que permite distinguir entre fontes naturais e antropogênicas de contaminação (Zoller, et al., 1974; Lu et al., 2012). Alguns questionamentos são levantados sobre a metodologia utilizada (Reimann & Caritat, 2000), no que concerne a variabilidade dos elementos



químicos na crosta terrestre, ao se utilizar valores de background globais de metais como parâmetros de referência. Diferentemente, do presente trabalho, que utilizou uma amostra controle do mesmo ambiente estudado.

Neste estudo a área analisada (aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>) assenta-se sobre a mesma formação geomorfológica e litológica, e portanto, a área pode ser considerada homogênea. Logo para solos antárticos, pouco intemperizados e com características geoquímicas semelhantes, a utilização do fator de enriquecimento pode fornecer informações relevantes sobre o grau de antropização (Lu et al., 2012).

Com base nos valores calculados de FE, as amostras foram enquadradas em uma das cinco classes de poluição proposta por Sutherland (2000).

FE < 2 poluição mínima ou não poluído  
2 < FE < 5 poluição moderada  
5 < FE < 20 nível significativo de poluição  
20 < FE < 40 forte sinal de poluição  
FE > 40 extremamente poluído

Os maiores FE foram atribuídos aos elementos Pb e Zn (Figura 1). As amostras associadas às proximidades do refúgio apresentaram grau de poluição expressivo para Pb, cuja concentração variou entre 7,30 - 101,69 mg kg<sup>-1</sup>. Para estas mesmas amostras, as concentrações de Zn encontram-se na faixa de poluição moderada, variando entre 43,87 - 148,01 mg kg<sup>-1</sup>. Tais constatações evidenciam a relação com atividades antrópicas locais, de forma cumulativa.

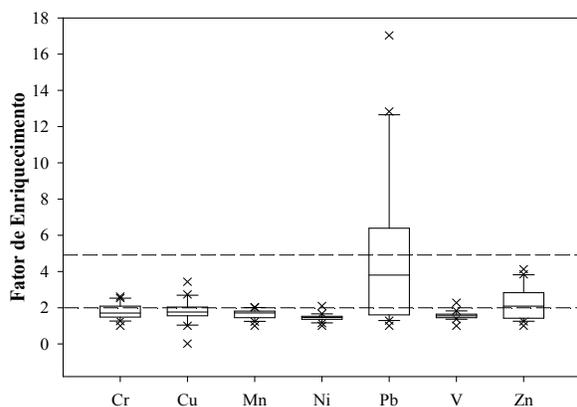


Figura 1- Fatores de Enriquecimento dos metais estudados.

O índice de geoacumulação (Igeo) de Muller (1979) comumente utilizado em avaliações ambientais (Chandrasekaran et al., 2015; Ghrefat et al, 2011), foi empregado na avaliação da contaminação elementar do solo.

Com base nos índices calculados, as amostras foram classificadas em uma das sete classes de

contaminação, a saber:

- Igeo ≤ 0 - Classe 0: praticamente não contaminado;
- 0 < Igeo < 1 - Classe 1: pouco contaminado a moderadamente contaminado;
- 1 < Igeo < 2 - Classe 2: moderadamente contaminado
- 2 < Igeo < 3 - Classe 3: moderadamente contaminado a intensamente contaminado;
- 3 < Igeo < 4 - Classe 4: intensamente contaminado;
- 4 < Igeo < 5 - Classe 5: intensamente contaminado a extremamente contaminado.
- 5 < Igeo - Classe 6: extremamente contaminado

A maior parte das amostras foram enquadradas na classe 0 ou 1, indicando baixo grau de contaminação ou nenhuma contaminação (Figura 2). Entretanto, algumas amostras próximas ao refúgio apresentaram Igeo para o Pb entre 1,76-3,21, com isso foram enquadradas nas classes 2 ou 3, sendo classificadas como moderadamente contaminadas a intensamente contaminadas.

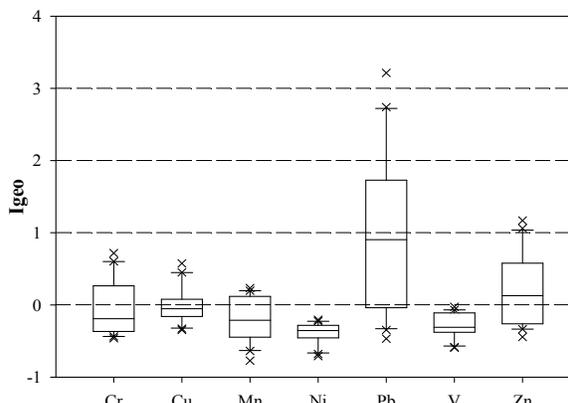


Figura 2- Índice de geoacumulação dos metais estudados.

Ambos os índices demonstraram relações de poluição associadas ao Pb e Zn. As principais fontes antropogênicas associadas a estes contaminantes na Antártica são derrames de combustíveis fósseis, lançamentos de esgotos sem tratamento e resíduos de tinta (Santos et al., 2006), embora outros metais (Ni, Zn, Cu, Cr, e Pb) também estejam associados a derrames de combustíveis (Alam & Sadiq, 1993) e (Cu) resíduos de tintas (Webster et al., 2003).

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%. Tal variabilidade pode representar a natureza difusa da contaminação e as diferentes fontes de contaminação. Para os demais elementos estudados, os valores de fator de enriquecimento encontram-se abaixo de 2, o que sugere níveis de poluição mínimos ou não poluído.



## CONCLUSÃO

A ocupação sazonal e cumulativa pela atividade científica continuada resultou em contaminação ambiental variando de pouca a moderada nos solos da Península Coppermine, com poucos pontos intensamente contaminados, revelando um efeito poluidor relativamente limitado, para os metais pesados estudados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao suporte técnico e logístico oferecido pela UFV e pelo PROANTAR, bem como aos recursos financeiros providos pelo CNPq e pelo Programa de Pós-Graduação em solos e nutrição de plantas da UFV.

## REFERÊNCIAS

ALAM, I. A. & SADIQ, M. Metal concentrations in Antarctic sediment samples collected during the Trans-Antarctica 1990 expedition. *Marine Pollution Bulletin*, 26, 523-527, 1993.

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

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.

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 – Spectroscopic approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 589-600, 2015.

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

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*, 178, 95-109, 2011.

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*, 110, 21-27, 2013.

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

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.*, 201, 1-15, 1997.

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*, 24, 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*, 184, 7013-7021, 2012.

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

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

REIMANN, C. & CARITAT, P. Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5084-509, 2000.

SANTOS, I. R.; SILVA-FILHO, E. V.; SCHAEFER, C. E. G. R.; ALBUQUERQUE-FILHO, M. R. & CAMPOS, L. S. Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 185-194, 2005.

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*, 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.*, 34, 1679-1688, 2011.

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

ZOLLER, W. H.; GLADNEY, E. S. & DUCE, R. A. Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole. *Science*, 183, 198-200, 1974.