

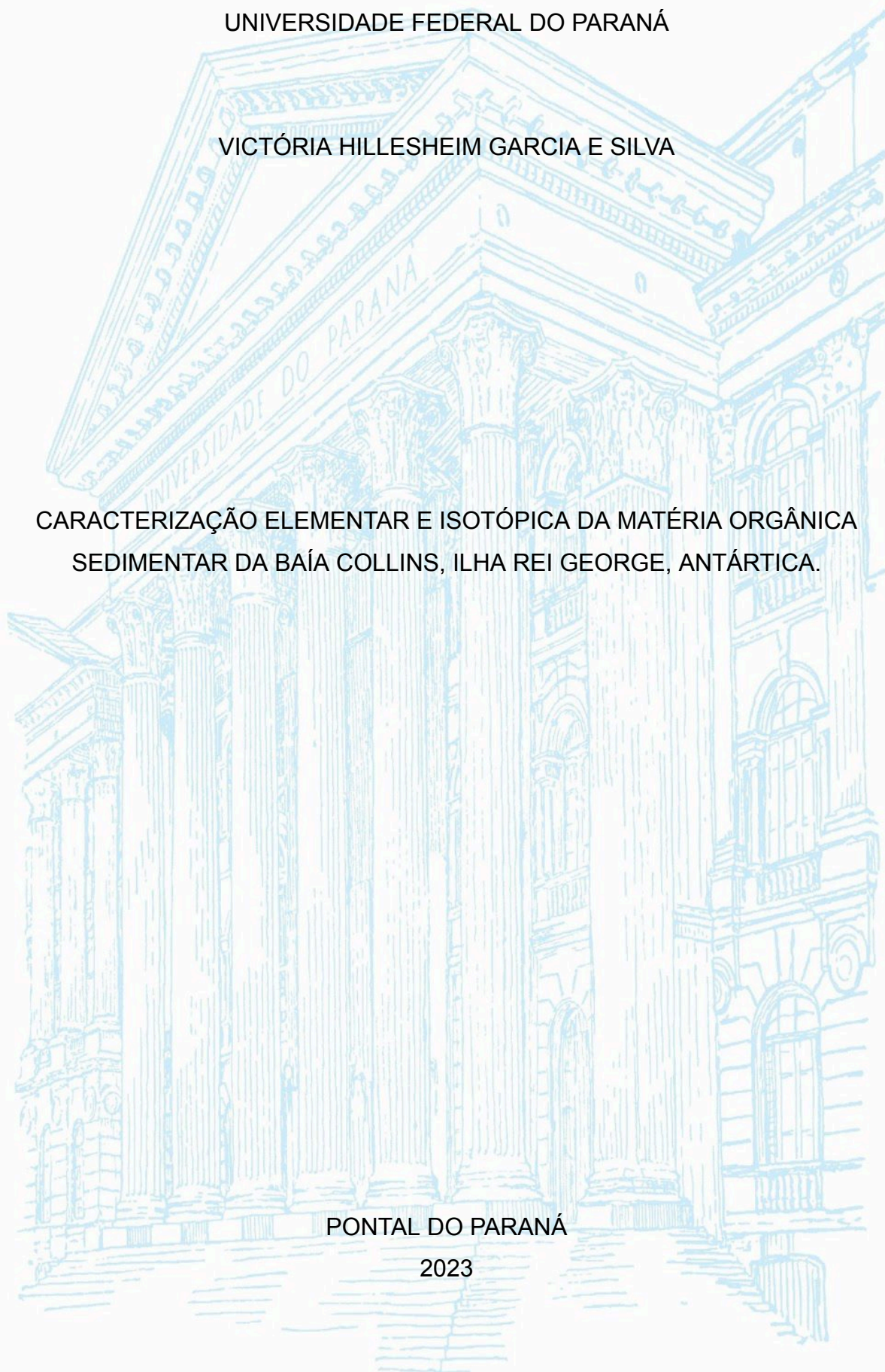
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VICTÓRIA HILLESHEIM GARCIA E SILVA

CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA  
SEDIMENTAR DA BAÍA COLLINS, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA.

PONTAL DO PARANÁ

2023



VICTÓRIA HILLESHEIM GARCIA E SILVA

CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA  
SEDIMENTAR DA BAÍA COLLINS, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Oceanografia, Campus Pontal do Paraná - Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tatiane Combi  
Coorientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE OCEANOGRAFIA  
Avenida Deputado Aníbal Khury, 2033, - Bairro Balneário Pontal do Sul, Pontal do  
Paraná/PR, CEP 83255-976  
Telefone: (41) 3511-8626 - <http://www.ufpr.br/>

ATA DE REUNIÃO  
TERMO DE APROVAÇÃO

Victória Hillesheim Garcia e Silva

**“CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR  
DA BAÍA COLLINS, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA”**

Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos membros:



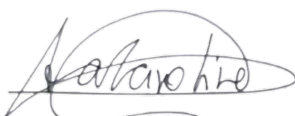
Prof. Dr. César de Castro Martins

Prof. Coorientador - Universidade de São Paulo - USP



Dra. Lígia Dias de Araújo

Universidade de São Paulo - USP



Dra. Ana Caroline Cabral

Universidade Federal do Paraná - UFPR

Pontal do Paraná, 05 de dezembro de 2023

*Dedico esse trabalho aos meus pais que sempre me apoiaram em todos os meus sonhos e aventuras e a todos os amigos que fiz durante a faculdade e que vou levar para vida.*

## AGRADECIMENTOS

Nesses últimos cinco anos tive muitas oportunidades de conhecer pessoas incríveis, de ir para lugares diferentes e realizar sonhos pequenos e grandes. Foi uma jornada cheia de conhecimento, crescimento pessoal e amadurecimento. Tudo isso só foi possível graças a inúmeras pessoas que me acompanharam de longe e de perto. Não vou mentir, não foi uma jornada fácil ou tranquila, teve partes difíceis, mas neste momento sentada em um café nas margens do lago Atitlán na Guatemala, ouvindo *Stairway to Heaven* (Led Zeppelin) e refletindo sobre a vida, eu tenho certeza que tudo valeu a pena.

Começando pelos meus pais, eu não poderia ter pessoas melhores ao meu lado. Em todos os momentos eles sempre me apoiaram e fizeram de tudo para que eu tivesse todas as oportunidades possíveis. Se eu escolhi Oceanografia foi por causa de todo o contato com o mar que eles incentivaram desde que eu era pequena. Nossas viagens onde eu aprendi a mergulhar e me encantei com o mundo debaixo d'água, ou então todas as manhãs de surf no Mariscal, todas as nossas aventuras pegando marisco, pescando siri ou acampando em praias pelo Brasil. Eles definitivamente foram a minha inspiração para a escolha do curso.

Agora sobre Pontal, é até difícil colocar nos agradecimentos todas as pessoas que me foram importantes nesses cinco anos porque não caberia em uma página só. Fiz amizades para a vida toda e com certeza todos foram importantíssimos na conclusão dessa etapa da minha vida. Lucas, Isabella, Gabrielle R. Gabrielle L., Bryan, Fabiola, Carolina e também minha irmã do coração Jamile, muito obrigada por todos os momentos juntos. Muito obrigada por todas os surtos compartilhados, por todos os risos, por todos os choros, por todas as noites de pizza e Netflix, todos os surfes, todos os dias de fotossíntese na praia durante o inverno de Pontal, todas as idas para Ilha do Mel, ou então viagens para Curitiba. Vocês foram e sempre vão ser minha família em Pontal.

Também agradeço a todos os professores que tive o prazer de conhecer não apenas dentro da sala de aula, mas também pelos corredores do CEM e com quem pude passar às vezes horas conversando sobre diversos temas aleatórios. Em especial, tenho muito a agradecer ao Professor Maikon Di Domenico por todo o apoio desde o voluntariado acadêmico no meu primeiro ano até o incentivo com o estágio fora do Brasil. E agora quem fez com que esse TCC se tornasse realidade.

Agradeço o Professor César de Castro Martins e meus amigos e colegas do Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha (LaGPoM), que desde o início compartilharam muito conhecimento comigo, em especial a Viviane que me auxiliou em todas as etapas deste Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), desde a análise das amostras até a escrita e publicação da pesquisa.

Agradeço também a Professora Natalia Venturini do Laboratório de Biogeoquímica Marina (LABIM) da Universidad de la República, Uruguai pela parceria e disponibilização das amostras deste estudo, a Professora Márcia Caruso Bicego e a Doutora Satie Taniguchi do Laboratório de Química Orgânica Marinha (LabQOM) da Universidade de São Paulo pelas análises elementares e isotópicas, e ao Programa de Bolsas de Inovação Científica da Fundação Araucária por terem feito esse TCC possível.

Este trabalho foi executado no âmbito do projeto CARBMET (As múltiplas faces do carbono orgânico e metais no ecossistema subantártico: variabilidade espaço-temporal, conexões com fatores ambientais e a transferência entre compartimentos) financiado pelo CNPq (442692/2018-8) e Ministério de Ciência e Tecnologia.

Enfim, muitas coisas aconteceram nesses cinco anos e em meio de tantas pessoas e momentos eu fui crescendo como pessoa e oceanógrafa. Vejo com muito carinho esse curso e sei que ainda existe muito por vir nos próximos anos.

*“Get lost before you find yourself.”*

John Green

*“I believe it is in our nature to explore, to reach out into the unknown.”*

Ernest Shackleton

## RESUMO

O continente Antártico é um ambiente singular, afastado das principais atividades humanas, tornando esta região uma importante área de estudo para pesquisas com o propósito de compreender os processos ecológicos e evolutivos da Terra, em condições de mínima interferência antrópica. Desta forma, a matéria orgânica (MO) sedimentar é uma importante fonte de nutrientes para as comunidades biológicas em ambientes marinhos, sendo que a sua qualidade e quantidade são influenciadas por diversos fatores como as condições ambientais (temperatura, pH, oxigênio dissolvido e salinidade), processos biogeoquímicos, taxa de sedimentação, entre outros. Portanto, é fundamental compreender as fontes de MO sedimentar, assim como a sua composição no fundo marinho, e utilizar ferramentas geoquímicas para analisá-la. Para isso, foram realizadas coletas de sedimentos marinhos (camada superficial 0 - 2 cm) com um pegador de fundo de inox do tipo *Van Veen*, 10 pontos distribuídos ao longo das margens de deposição de sedimento da Baía Collins, situada em um setor da Baía Maxwell, localizada na Ilha Rei George, Antártica. Esta baía se tornou objeto de pesquisa devido a presença da estação antártica de pesquisa uruguaia Artigas na margem oeste. A análise da MO sedimentar foi feita utilizando os parâmetros: carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), razão entre o COT e o NT (razão C/N) e as razões isotópicas de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e de nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ). O estudo contou com os procedimentos laboratoriais de pesagem e acondicionamento de 6 - 8 mg de amostra seca em cápsulas de estanho para a determinação do teor de NT e da razão  $\delta^{15}\text{N}$ . Para a determinação do teor de COT e da razão  $\delta^{13}\text{C}$ , foi realizada a pesagem das amostras, seguida da eliminação de carbonatos e posterior secagem em estufa. Por fim, ocorreu a pesagem e acondicionamento das amostras secas e descarbonatadas da mesma forma que feito para as amostras utilizada na análise de nitrogênio. A medição dos parâmetros elementares e isotópicos foi feita em um analisador elementar (EA) Costech acoplado a um espectrômetro de massa de razão isotópica Thermo-Finnigan IRMS Delta V Plus. O teor médio obtido para o COT foi de  $0,89 \pm 0,21\%$  variando entre 0,50% no ponto M2 e 1,28% no ponto BC1C. Para o NT, a média foi de  $0,14 \pm 0,02\%$ , com o mínimo de 0,10% e máximo de 0,18%, obtidos nos mesmos pontos verificados para o COT. Para ambos os parâmetros citados, os menores valores estão associados com locais próximos à costa. A razão C/N apresentou uma média de  $7,36 \pm 0,86$  sendo que todos os resultados dessa razão estiveram entre 5,80 e 8,64, sugerindo MO sedimentar relacionada ao aporte recente de excrementos de animais marinhos para a região. Já para a razão  $\delta^{13}\text{C}$ , foi obtida a média de  $-25,22 \pm 0,33\text{‰}$ , com mínimo de  $-25,75\text{‰}$  no ponto M5 e máximo de  $-24,61\text{‰}$  no ponto BC1B, indicando uma MO sedimentar associada a fontes como espécies de fito- e zooplâncton de ocorrência na Antártica, musgos, líquens, ou até mesmo fezes frescas de animais marinhos. Essa distribuição para a razão  $\delta^{13}\text{C}$  mostrou que os pontos próximos da costa foram mais enriquecidos no isótopo  $^{13}\text{C}$ , enquanto os pontos da porção central da baía apresentaram valores menos enriquecidos em  $^{13}\text{C}$ . Para a razão  $\delta^{15}\text{N}$ , a média foi de  $1,08 \pm 1,62\text{‰}$ , com mínimo de  $-1,75\text{‰}$  no ponto M2 e máximo de  $2,88\text{‰}$  no ponto BC1C, podendo estar relacionado com espécies da comunidade planctônica e excrementos de pinguins. Os dados deste estudo devem ser úteis em estudos futuros mais amplos, para entender as alterações na composição da MO sedimentar em um cenário de mudança climática e aquecimento global.

Palavras chave: Aquecimento Global; Degelo; Península Antártica.

## ABSTRACT

The Antarctic continent is a unique environment far from human activity, making this region an important study area for research with the purpose of understanding the Earth's ecological and evolutionary processes, under conditions of minimal anthropogenic interference. This study investigated the processes involving sedimentary organic matter (OM) and their sources and composition in the seabed sediment. Sedimentary OM is an important source of nutrients for biological communities in marine environments, and its quality and quantity are influenced by several factors such as environmental conditions (e.g., temperature, pH, dissolved oxygen, and salinity), biogeochemical processes, sedimentation rate, and others. Therefore, it is essential to understand the sources of sedimentary OM and apply the geochemical tools to analyse the environmental changes. Marine sediments (surface layer 0 - 2 cm) were sampled with a Van Veen stainless steel bottom sampler along the sediment deposition margins of Collins Bay, located in a sector of Maxwell Bay, in King George Island, Antarctica. This bay was chosen due to the presence of the Uruguayan Artigas Antarctic research station on the west bank. The sedimentary OM analysis was carried out based on the parameters: total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), ratio between TOC and TN (C/N ratio) and the carbon ( $\delta^{13}\text{C}$ ) and nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}$ ) isotopic ratios. The study included laboratory procedures of weight and packaging of 6 - 8 mg of dry sample in tin capsules to determine the TN content and the  $\delta^{15}\text{N}$  ratio. The samples were weighed, and carbonates were eliminated and subsequently dried in an oven to determine the TOC content and the  $\delta^{13}\text{C}$  ratio. Finally, samples were weighed and packaged in the same way as was done for the nitrogen analyses. Elemental and isotopic parameters were obtained on a Costech elemental analyzer (EA) coupled to a Thermo-Finnigan IRMS Delta V Plus isotope ratio mass spectrometer. The mean value obtained for TOC was  $0.89 \pm 0.21\%$ , varying between 0.50% at site M2 and 1.28% at site BC1C. For the TN, the average was  $0.14 \pm 0.02\%$ , with a minimum of 0.10% and a maximum of 0.18%, at similar sites verified for the TOC. The sites with the lowest values of TOC and TN are located close to the coast. The C/N ratio presented an average of  $7.36 \pm 0.86$ , with all results for this ratio being between 5.80 and 8.64, that suggests sedimentary OM from marine animal excrement. As for the  $\delta^{13}\text{C}$ , an average of  $-25.22 \pm 0.33\text{‰}$  was obtained, with a minimum of  $-25.75\text{‰}$  at site M5 and a maximum of  $-24.61\text{‰}$  at site BC1B, indicating that sedimentary OM may have its origin in sources such as Antarctic phyto- and zooplankton species, mosses, lichens, or even 'fresh' feces from marine animals. This distribution for the  $\delta^{13}\text{C}$  ratio showed that sites close to the coast were more enriched in the  $^{13}\text{C}$  isotope, while sites in the central sector of the bay presented values less enriched in  $^{13}\text{C}$ . For the  $\delta^{15}\text{N}$  ratio, the average was  $1.08 \pm 1.62\text{‰}$ , with a minimum of  $-1.75\text{‰}$  at site M2 and a maximum of  $2.88\text{‰}$  at site BC1C, which may be related to the OM from planktonic community species and penguin excrement. These results may contribute to understand changes in sedimentary OM in a scenario of climate change and global warming.

Keywords: Stable isotopes; Organic matter; Antarctic Peninsula.

**LISTA DE FIGURAS**

FIGURA 1 – ÁREA DE ESTUDO	29
FIGURA 2 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE COT (%)	35
FIGURA 3 – GRÁFICO <i>BOXPLOT</i> DOS VALORES DE COT (%)	36
FIGURA 4 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE CARBONATO (%)	37
FIGURA 5 – GRÁFICO <i>BOXPLOT</i> DOS VALORES DE CARBONATO (%)	37
FIGURA 6 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE NT (%)	38
FIGURA 7 – GRÁFICO <i>BOXPLOT</i> DOS VALORES DE NT (%)	39
FIGURA 8 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DA RAZÃO C/N	40
FIGURA 9 – GRÁFICO <i>BOXPLOT</i> DOS VALORES DA RAZÃO C/N	41
FIGURA 10 – GRÁFICO DE COT (%) <i>VERSUS</i> NT (%)	42
FIGURA 11 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	43
FIGURA 12 – GRÁFICO <i>BOXPLOT</i> DOS VALORES DE $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	43
FIGURA 13 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE $\delta^{15}\text{N}$ (‰)	44
FIGURA 14 – GRÁFICO <i>BOXPLOT</i> DOS VALORES DE $\delta^{15}\text{N}$ (‰)	45
FIGURA 15 – FAIXAS DE VALORES DE $\delta^{13}\text{C}$ DA MATÉRIA ORGÂNICA DE DIFERENTES ORIGENS NA REGIÃO ANTÁRTICA	48

**LISTA DE TABELAS**

- TABELA 1 – LOCALIZAÇÃO E PROFUNDIDADE DOS PONTOS DE COLETA DA BAÍA COLLINS, ANTÁRTICA 31
- TABELA 2 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE COT(%), NT(%) E ISÓTOPOS ESTÁVEIS  $\delta^{13}\text{C}$  E  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) DETERMINADOS EM SEDIMENTOS DA BAÍA COLLINS, ANTÁRTICA 33
- TABELA 3 – TABELA COM OS RESULTADOS DE GRANULOMETRIA DOS SEDIMENTOS COLETADOS PARA O PRESENTE ESTUDO NA BAÍA COLLINS, ANTÁRTICA 34
- TABELA 4 – TABELA COMPARATIVA DOS VALORES DE  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) DETERMINADO EM SEDIMENTOS DA BAÍA COLLINS COM SEDIMENTOS DE OUTRAS REGIÕES DA ANTÁRTICA 47
- TABELA 5 – TABELA COMPARATIVA DOS VALORES DE  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) DETERMINADO EM SEDIMENTOS DA BAÍA COLLINS COM SEDIMENTOS DE OUTRAS REGIÕES DA ANTÁRTICA 49

**SUMÁRIO**

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	12
1.1 HIPÓTESE DE TRABALHO	14
1.2 OBJETIVO GERAL	14
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b>	16
2.1 ÁREA DE ESTUDO: BAÍA COLLINS, ANTÁRTICA	16
2.2 MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR	17
2.3 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR	19
2.4. CICLOS BIOGEOQUÍMICOS DO CARBONO E NITROGÊNIO	21
2.5 ASSIMILAÇÃO DO CARBONO PELOS ORGANISMOS	24
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b>	27
3.1 ÁREA DE ESTUDO	27
3.2 AMOSTRAGEM	29
3.3 PROCEDIMENTO LABORATORIAL	30
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	32
4.1 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DAS FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR	33
4.1.1 RAZÃO C/N	33
4.1.2 CARBONO ORGÂNICO	36
4.1.3 CARBONO INORGÂNICO	38
4.1.4 NITROGÊNIO TOTAL	40
4.2 CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DAS FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR	41
4.2.1 RAZÃO ISOTÓPICA DO CARBONO ( $\delta^{13}\text{C}$ )	41
4.2.1 RAZÃO ISOTÓPICA DO NITROGÊNIO ( $\delta^{15}\text{N}$ )	43
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	49
<b>REFERÊNCIAS</b>	50

## 1. INTRODUÇÃO

O continente Antártico é um ambiente único e extremo; é considerada uma das regiões mais isoladas quanto a áreas habitadas e diferente de qualquer outro lugar do planeta, devido a uma combinação de fatores geográficos, climáticos e oceanográficos (BARGAGLI 2008; COWAN *et al.*, 2011; MARTINS *et al.*, 2021). Essa singularidade da Antártica em ser um ambiente naturalmente preservado, a torna um laboratório natural único para estudos científicos sobre os processos ecológicos e evolutivos da Terra e uma referência global em termos de conservação ambiental.

O Tratado da Antártica, assinado em 1959 por 14 nações, estabelece diretrizes para a proteção ambiental e proíbe qualquer atividade de exploração mineral, minimizando assim a interferência humana (BRASIL, 1975). No entanto, mesmo sendo uma região tão extrema e com muitas particularidades, a Antártica vem sendo impactada há muitos anos. As mudanças nos padrões de ventos, a redução da cobertura de gelo oceânico e as modificações na hidrologia têm consequências significativas já que os ecossistemas ecológicos e criosféricos antárticos são altamente sensíveis às mudanças ambientais e climáticas globais (TURNER, 2005). Desta forma, a Antártica não está totalmente isenta de impactos antropogênicos, mesmo com o Tratado Antártico. Atividades relacionadas à pesquisa científica como construções de estações de pesquisa e a circulação de profissionais, transporte atmosférico de material antrópico, pesca e o turismo crescente ainda geram danos ao meio ambiente na forma de passivos ambientais, como por exemplo, a introdução crônica ou acidental de petróleo e derivados e o descarte de esgoto no meio marinho (ARONSON, 2011; BARGAGLI, 2008; TIN, 2008).

Desta forma, a compreensão da ciclagem de nutrientes, como o carbono e o nitrogênio, é fundamental para entender a dinâmica dos ecossistemas antárticos e seu papel nos processos biogeoquímicos, além de fornecer informações sobre possíveis fontes de matéria orgânica (MO) de origem antropogênica (CORBETT, 2015; SCHULZ & ZABEL, 2006). Com isso, o sedimento desempenha um papel significativo como um registro de processos naturais e antropogênicos em ambientes aquáticos. Nesse contexto, os depósitos detriticos funcionam como fonte e armazenamento de compostos orgânicos, além de servir como reservatório de

substâncias químicas relevantes para o entendimento das mudanças ambientais (TORRES, 2012).

Portanto, a compreensão das entradas de MO nos sedimentos antárticos e como elas são refletidas em sedimentos recentes é de suma importância para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos locais e globais (LIU *et al.*, 2006; WISNIESKI *et al.*, 2016).

Assim, os estudos que investigam *proxies* de distribuição da MO sedimentar fornecem informações valiosas sobre a relevância relativa de suas diferentes fontes (marinhas, terrestres ou antropogênicas), possibilitando a inferência sobre a contribuição de material de origem aquática e continental na região estudada, a identificação dos tipos de vegetação de maior importância para a área, bem como as condições específicas de deposição e soterramento (LI, 2020). Essas informações facilitam a compreensão e interpretação dos padrões resultantes da interação desses processos complexos, especialmente em um ambiente tão singular e preservado como a Antártica.

A fim de aprofundar a compreensão do meio ambiente, o *proxy* 'isótopos estáveis' registrado nos sedimentos marinhos é utilizado como uma das principais ferramentas geoquímicas para investigar as fontes da MO, analisar os fluxos de energia nas cadeias alimentares e compreender os caminhos pelos quais os nutrientes são reciclados entre os ambientes terrestres e aquáticos (LEIN *et al.*, 2011). Por meio dessa análise, obtêm-se dados essenciais para a compreensão dos ambientes, os processos físicos e biogeoquímicos que ocorrem na região, além das condições climáticas, oceanográficas e das influências humanas (CORBETT *et al.*, 2015).

Esse *proxy* da razão isotópica do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ), é uma ferramenta fundamental para avaliar a contribuição de diferentes fontes de MO, incluindo a produção primária e detritos orgânicos. Além disso, a composição isotópica do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) é outro parâmetro geoquímico importante na avaliação da origem e grau de retrabalhamento da MO nos sedimentos marinhos, capaz de indicar fontes e os processos de ciclagem de nutrientes, como a desnitrificação e a fixação biológica de nitrogênio (PEREIRA & BENEDITO, 2007).

A partir dos teores de carbono orgânico total (COT) e do nitrogênio total (NT), pode-se obter a razão COT/NT, também chamada de razão C/N. Essa razão é

frequentemente utilizada como indicador da origem e composição da MO sedimentar, pois diferentes fontes de MO apresentam valores específicos da razão C/N (RULLKÖTTER, 2000).

Desta forma, a combinação dos *proxies* de parâmetros elementares, como o COT, NT e a razão entre eles (C/N), juntamente com as razões entre os isótopos estáveis de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e de nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ), fornecem informações mais precisas sobre as fontes de MO presentes nos sedimentos da Antártica.

Assim sendo, o presente projeto tem como propósito contribuir para a compreensão das múltiplas faces do carbono orgânico e nitrogênio total presentes nos sedimentos depositados na região antártica. A obtenção de dados para esse ambiente deve auxiliar na elucidação de questões sobre o aporte de MO biogênica e antrópica, assim como apontar possíveis conexões com mudanças ambientais recentes.

### 1.1 HIPÓTESE DE TRABALHO

Se diferentes assinaturas isotópicas do carbono e nitrogênio podem ser relacionadas a fontes naturais e antrópicas da matéria orgânica sedimentar, a variabilidade nos valores destes indicadores geoquímicos em escala espacial irá refletir às mudanças ambientais do local.

### 1.2 OBJETIVO GERAL

Determinar a composição elementar e isotópica do carbono e do nitrogênio em amostras de sedimentos superficiais coletadas na Baía Collins, Ilha Rei George, Antártica, a fim de avaliar as possíveis fontes da matéria orgânica sedimentar na região.

### 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o conteúdo de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT), e as razões isotópicas do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) em amostras de sedimentos coletados na Baía Collins;
- Identificar as principais fontes de matéria orgânica para a Baía Collins a fim de avaliar as possíveis fontes biogênicas (marinha e/ou terrígena) e/ou antrópicas;
- Analisar a distribuição espacial dos *multiproxy* mencionados anteriormente diante das diferentes influências ambientais que afetam o ciclo biogeoquímico do carbono e do nitrogênio em sedimentos locais.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 ÁREA DE ESTUDO: BAÍA COLLINS, ANTÁRTICA

O continente Antártico é considerado um grande planalto de gelo de 14 milhões de km<sup>2</sup> cercado pelo Oceano Antártico e com condições climáticas extremas, incluindo temperaturas abaixo de zero durante a maior parte do ano, ventos fortes e tempestades de neve frequentes (TURNER *et al.*, 2021). Sendo o continente mais meridional do globo, a Antártica age como um importante regulador térmico do planeta, controlando as circulações atmosférica e oceânica, contribuindo para a captura de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e a circulação de massas d'água profundas, exercendo influência sobre o clima e as condições de vida na Terra (FERRARI, 2014).

Essa parte do globo é significativamente moldada por uma corrente oceânica contínua, a Corrente Circumpolar Antártica (CCA), que dificulta a mistura das águas do Oceano Atlântico, Índico e Pacífico, criando uma barreira natural que limita a dispersão de espécies e a troca de nutrientes entre as diferentes regiões oceânicas (FOGWILL *et al.*, 2020). A separação da Antártica de outros continentes pela CCA contribui com os baixos índices de espécies de fauna superior, o que gera um impacto na biodiversidade e na produtividade local; no entanto, a região marítima é uma das mais ricas em nutrientes do planeta, contando com comunidades biológicas marinhas extremamente abundantes (TYNAN, 1998; YANG, 1990).

Na região oeste do continente antártico está situada a Baía Collins, inserida na Baía Maxwell, que se encontra ao sul da Ilha Rei George, na Península Fildes, a 120 km da porção continental. Com seis estações científicas permanentes, construídas entre 1968 e 1994, a Baía Maxwell é a maior área livre de gelo na ilha e, portanto, um importante centro logístico para todo o continente (BRAUN *et al.*, 2012; BUENO *et al.*, 2018). Essa baía é uma porção relevante da Península Antártica devido a sua extensão, localização estratégica e biodiversidade marinha, sendo um importante habitat para uma grande variedade de organismos marinhos, incluindo baleias, pinguins, focas, krill e diversas espécies de peixes e crustáceos (HAWKINS, 2018).

No entanto, a Baía Maxwell não pode ser tratada como um ambiente plenamente prístino pois apesar de apresentar baixo índice demográfico e apenas em épocas específicas do ano, já existem dados obtidos para outros pontos da Península Antártica ao longo dos últimos anos que comprovam a contaminação orgânica e inorgânica dos solos e de sedimentos lacustres e marinhos em vários locais (e.g., AISLABIE *et al.*, 1999; BÍCEGO *et al.*, 2009; BUENO *et al.*, 2018; CHU *et al.*, 2019; COMBI *et al.*, 2017; CURTOSI *et al.*, 2007; MARTINS *et al.*, 2004; TORT *et al.*, 2017; VODOPIVEZ *et al.*, 2019; 2021). As estações de pesquisa científica, o tráfego de embarcações, o turismo de avistamento de animais da megafauna, a pesca, entre outras atividades, causa impactos diversos como a poluição do ar, do solo e da água, a introdução de espécies exóticas trazidas nos cascos dos navios ou na água de lastro destes, além do risco de naufrágios e incêndios (ARONSON *et al.*, 2011; CURTOSI *et al.*, 2007). A introdução de hidrocarbonetos do petróleo e outras fontes de impacto antrópico associadas ao descarte de esgotos, mesmo que seja em baixa quantidade, pode gerar alterações para a fauna, flora e dinâmica biogeoquímica local, uma vez que já existe uma sensibilidade ecossistêmica maior por ser um ambiente praticamente intocado (RODRÍGUEZ *et al.*, 2018).

## 2.2 MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR

A matéria orgânica (MO) sedimentar é proveniente da biomassa produzida no continente e no ambiente marinho, e está diretamente relacionada aos ciclos biogeoquímicos globais, em especial com o ciclo do carbono orgânico (MARTINS *et al.*, 2003; MEYERS, 1997; RULLKÖTTER, 2000). Essa MO sedimentar é composta por restos de organismos marinhos e terrestres como plantas, animais e microrganismos, que foram incorporados e preservados nos sedimentos de fundo ao longo do tempo geológico (MEYERS, 1997). Desta forma, a MO sedimentar é responsável por fornecer nutrientes e outros elementos essenciais para o desenvolvimento das comunidades biológicas em ambientes aquáticos. Além disso, a MO sedimentar é capaz de absorver e reter substâncias tóxicas hidrofóbicas, como

elementos traços e poluentes orgânicos persistentes, reduzindo a disponibilidade destes na coluna d'água (RULLKÖTTER, 2000).

Há dois tipos de origem (ou fonte) da MO sedimentar marinha. A primeira é a autóctone, sendo esta produzida no próprio ambiente, como resultado da fotossíntese ou quimiossíntese. A segunda é associada a MO alóctone que tem origem externa ao ambiente e é, por exemplo, associada a erosão de rochas, ao material continental e efluentes domésticos, sendo transportados por via fluvial e eólica (RULLKÖTTER, 2000).

Sendo assim, a MO sedimentar pode ser utilizada como indicador de mudanças ambientais, como alterações na produtividade primária, no fluxo de nutrientes e na qualidade da água (MEYERS, 1997). A quantidade e qualidade dessa MO em sedimentos são influenciadas por diversos fatores, como a taxa de deposição de sedimentos, a disponibilidade de nutrientes, a temperatura e a oxigenação da água, entre outros. A deposição de MO é maior em áreas próximas a fontes de MO, como estuários, mangues e áreas de ressurgência, onde a produtividade primária é elevada (GATTUSO, 1998).

Os sedimentos costeiros são geralmente caracterizados por uma significativa heterogeneidade de MO, uma vez que o aporte continental pode transportar tanto materiais terrígenos naturais como material com alterações decorrentes das atividades antropogênicas que ocorrem em sua bacia de drenagem, tais como introduções irregulares de esgoto e a queima de combustíveis fósseis (PUSCEDDU *et al.*, 2000). Essas atividades antropogênicas podem modificar a composição química da MO, resultando em uma ampla variedade de misturas que influenciam na disponibilidade de nutrientes e substâncias químicas. Como resultado, há uma maior disponibilidade de carbono e nitrogênio em ambientes impactados, onde a quantidade desses elementos pode ser maior do que os produtores biológicos são capazes de assimilar (GATTUSO, 1998).

Por essa razão, é necessário compreender e distinguir as principais fontes de MO nos sedimentos marinhos, utilizando ferramentas geoquímicas como indicadores da composição elementar e isotópica da MO. Dessa forma, a análise da MO em sedimentos pode fornecer informações valiosas sobre a saúde dos ecossistemas

aquáticos, entender a mudança climática atual e contribuir para o desenvolvimento de estratégias de manejo e conservação desses ambientes.

### 2.3 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR

A composição elementar e isotópica da MO sedimentar é uma área da pesquisa oceanográfica que auxilia na compreensão aprofundada dos processos ambientais, das fontes desta MO, dos fluxos de energia nas cadeias alimentares e das rotas pelas quais os nutrientes são reciclados considerando os compartimentos terrestres e aquáticos (LEIN *et al.*, 2011). Este estudo é possível pois a quantidade e proporção dos elementos e seus respectivos isótopos estáveis variam de acordo com o tipo/origem e maturação da MO. Com isso, pode-se obter dados importantes sobre os ambientes, os processos físicos e biogeoquímicos que influenciam as características naturais no local, assim como condições climáticas e oceanográficas, e o impacto antrópico (CORBETT *et al.*, 2015).

A partir dos teores de carbono orgânico total (COT) e do nitrogênio total (NT), pode-se obter a razão COT/NT, também chamada de razão C/N. Essa razão é frequentemente utilizada como indicador da origem e composição da MO presente nesses materiais, pois diferentes fontes de MO apresentam valores específicos de razão C/N (RULLKÖTTER, 2000). A utilização da razão C/N na caracterização elementar dos sedimentos é particularmente útil, pois engloba uma grande variedade de fontes de sedimentos e MO, incluindo fontes alóctones e/ou autóctones, terrestres e/ou marinhas, bem como fontes antropogênicas (MEYERS, 1997). A determinação da razão C/N pode, portanto, indicar aportes provenientes de fontes humanas e demonstrar a importância destas fontes para o ambiente, auxiliando na caracterização de ambientes costeiros com base na composição elementar da MO sedimentar.

Os isótopos são átomos de um mesmo elemento químico e que, portanto, apresentam o mesmo número atômico (Z), ou seja, o mesmo número de prótons em seu núcleo, mas se diferem no número de nêutrons que alteram o número de massa (A), ou seja, a soma de partículas presentes no núcleo do átomo (HAMMOND,

1998). Na geoquímica marinha, isótopos estáveis específicos são relevantes para os estudos da MO sedimentar como, por exemplo, o hidrogênio ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $\delta\text{D}$ ), oxigênio ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ), enxofre ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ) e, principalmente, o carbono ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ) e o nitrogênio ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) (MEYERS, 1997).

A forma elementar do carbono e do nitrogênio, bem como seus isótopos estáveis, são *proxies* geoquímicos estudados no ambiente marinho, pois estão diretamente associados ao ciclo da MO marinha e terrígena. Esses elementos estão presentes em muitos processos biológicos, sendo amplamente distribuídos em diferentes compartimentos através da formação e degradação da MO, habilitando diversos estudos para comparar parâmetros climáticos, biológicos, geológicos entre outros, de milhares de anos atrás até eventos atualmente em curso na Terra (MEYERS, 1997).

Existem dois isótopos estáveis de carbono na natureza e que ocorrem em proporções mensuráveis: o  $^{12}\text{C}$  que é o isótopo mais abundante e 'leve', representando 98,89% do carbono total, e o  $^{13}\text{C}$  que é o mais 'pesado' e representa apenas 1,11% do total de átomos deste elemento (ALVES, 2006). Espera-se que estas proporções sejam relativamente estáveis em qualquer material orgânico. Atualmente, com os espectrômetros de massa modernos, é possível observar o fracionamento isotópico, que é um processo natural no qual ocorre a preferência por um determinado isótopo em detrimento de outro durante os processos ambientais que envolvem a transferência e incorporação de isótopos (PENNING *et al.*, 2008). Ou seja, um isótopo pode ter sua distribuição alterada, o que resulta em uma variação na proporção  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  da ordem de partes por mil (‰). Isso pode ocorrer em diversos processos naturais, como por exemplo, quando uma molécula contendo carbono passa de um estado físico para outro, como a evaporação e a condensação, ou durante uma reação química como a fotossíntese, e a respiração (ALVES, 2006).

A medição da composição isotópica de carbono considera a relação  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  das amostras em relação a um padrão internacional, que é a rocha calcária Pee Dee Belemnite (PDB) encontrada na Carolina do Sul, EUA, e que apresenta uma relação molar de 0,01124 (COPLEN, 1995). Os desvios em relação ao padrão são expressos em termos de diferença de  $\delta^{13}\text{C}$  em relação ao padrão. Ou seja, se a relação molar

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  do material a ser estudado é inferior à do PDB, sua razão  $\delta^{13}\text{C}$  será negativa, ou seja, 'empobrecido' em  $^{13}\text{C}$ .

A razão isotópica do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) é uma ferramenta fundamental para compreender a origem da MO presente nos sedimentos. O isótopo  $^{12}\text{C}$  ocorre de forma enriquecida em organismos fotossintéticos, enquanto o  $^{13}\text{C}$  está mais presente nos organismos consumidores dentro da teia trófica. Essa distinção permite avaliar a contribuição de diferentes fontes de MO, incluindo a produção primária e detritos orgânicos.

A composição isotópica do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ), calculada através dos isótopos estáveis  $^{15}\text{N}$  e  $^{14}\text{N}$ , é outra ferramenta importante na avaliação da origem e retrabalhamento da MO nos sedimentos marinhos (PEREIRA & BENEDITO, 2007). A medição da composição isotópica do nitrogênio considera a relação  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  das amostras em relação a um padrão internacional, que é o gás  $\text{N}_2$  atmosférico (DAWSON & BROOKS, 2001). A razão  $\delta^{15}\text{N}$  permite indicar a origem da MO, bem como os processos de ciclagem de nutrientes, como a desnitrificação e a fixação biológica de nitrogênio. Portanto, o uso dessas ferramentas é fundamental para entender a dinâmica do ecossistema marinho e o papel da MO nos processos biogeoquímicos.

## 2.4 CICLOS BIOGEOQUÍMICOS DO CARBONO E NITROGÊNIO

Os ciclos geoquímicos do carbono e nitrogênio são primordialmente regidos por eventos naturais nos quais esses elementos são trocados entre diferentes reservatórios, como a atmosfera, biosfera, litosfera e hidrosfera; porém a atividade antrópica recente também tem interferido na dinâmica natural destes elementos (CLOERN *et al.*, 2016; MARTINS *et al.*, 2003). Esses ciclos são importantes para a manutenção do equilíbrio ecológico do planeta e para o sustento da vida, já que essas trocas envolvem a produção da MO biogênica e transformação em material fóssil através de processos químicos, físicos e biológicos em diferentes escalas temporais (BICKERT, 2006; MARTINS *et al.*, 2003).

O ciclo do carbono é objeto de estudo em escala global pois esse elemento e os respectivos compostos orgânicos estão envolvidos em processos essenciais

relacionados à transformação da MO, como a respiração, fotossíntese, degradação e metabolismo (MARTINS *et al.*, 2003; RULLKÖTTER, 2000).

A maior fonte de carbono na atmosfera ocorre na forma de  $\text{CO}_2$ , produzido principalmente pela queima de combustíveis fósseis e pela respiração dos seres vivos. O oceano possui um importante papel no sequestro do carbono atmosférico através da dissolução do gás na água do mar e também durante a fixação através da fotossíntese, realizada por produtores primários, como macro e principalmente microalgas (XU *et al.*, 2019).

O  $\text{CO}_2$  dissolvido na água forma ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), que por ser instável, é convertido em bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), sendo que essas formas de carbono inorgânico dissolvido são essenciais para o metabolismo dos organismos marinhos (MEYERS, 1997). Durante a fotossíntese, o carbono orgânico é utilizado pelos organismos como fonte de energia e para o crescimento, onde o  $\text{CO}_2$  é convertido em MO, representado do ponto de vista molecular pelos carboidratos, lipídios e proteínas. Parte desse carbono orgânico é consumido por animais herbívoros, que podem ser posteriormente consumidos por predadores, transferindo assim o carbono ao longo das cadeias alimentares marinhas. Além disso, a MO contendo o carbono orgânico produzido pelos organismos marinhos pode ser retrabalhada por bactérias e fungos, através do processo de decomposição, liberando  $\text{CO}_2$  de volta para a coluna d'água (MEYERS, 1997). Parte desse material decomposto se deposita no assoalho oceânico fazendo parte da MO sedimentar e, com o tempo, é soterrado entrando no ciclo do carbono geológico, enquanto outra parte permanece como fração solúvel devido a processos físicos e químicos (SCHULZ e ZABEL, 2006).

Já o ciclo do nitrogênio envolve a troca desse elemento entre a atmosfera, a biosfera e os solos, sendo que ele é um elemento essencial para a formação de proteínas e do DNA dos seres vivos (MARTINS *et al.*, 2003). Devido à sua capacidade de estabelecer ligações químicas múltiplas, o nitrogênio desempenha um papel crucial na criação de uma ampla gama de compostos encontrados na natureza e é, de fato, o elemento mais abundante na atmosfera terrestre, onde está na forma de gás molecular ( $\text{N}_2$ ), mas que não é diretamente aproveitável pelos seres vivos. No entanto, algumas bactérias têm a capacidade de fixar o nitrogênio,

transformando-o em compostos e espécies iônicas que podem ser utilizados pelos vegetais terrestres (RULLKÖTTER, 2000).

As plantas absorvem as espécies nitrogenadas do solo e os utilizam para a produção de biomassa. Quando essa MO cumpre seu ciclo de vida, é decomposta, e o nitrogênio é liberado novamente no solo na forma de gás amônia ( $\text{NH}_3$ ), outros compostos químicos e espécies iônicas nitrogenadas; então esses compostos podem ser convertidos novamente em  $\text{N}_2$  pela ação de bactérias desnitrificantes, completando o ciclo (RULLKÖTTER, 2000).

Assim como para os organismos terrestres, a maior parte do nitrogênio na atmosfera não é utilizável pelos produtores primários e animais marinhos. Então, os organismos marinhos dependem da conversão do  $\text{N}_2$  em formas biologicamente disponíveis, como amônia ( $\text{NH}_3$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) (SCHULZ & ZABEL, 2006). Esse ciclo nos oceanos começa com a fixação do  $\text{N}_2$  atmosférico por bactérias marinhas e cianobactérias que convertem o composto em  $\text{NH}_3$ , podendo então ser oxidado por outras bactérias em  $\text{NO}_2^-$ , que pode ser novamente oxidado em  $\text{NO}_3^-$ , a forma predominante de nitrogênio disponível nos oceanos (SCHULZ & ZABEL, 2006).

O nitrato é um nutriente muito importante para o crescimento das plantas marinhas e para a produção primária nos oceanos. Durante a assimilação, os organismos marinhos capturam o  $\text{NO}_3^-$  dissolvido e o incorporam na forma de compostos orgânicos, como aminoácidos e proteínas. O nitrogênio orgânico é então transferido ao longo das cadeias alimentares marinhas quando os organismos são consumidos. Além disso, o nitrogênio também pode ser transformado em formas gasosas, como o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e o  $\text{N}_2$ , por processos de desnitrificação. Isso ocorre em áreas onde o oxigênio é limitado, como sedimentos marinhos, e é realizado por bactérias que convertem  $\text{NO}_3^-$  em  $\text{N}_2$  (SCHULZ & ZABEL, 2006). Essa remoção do nitrogênio da coluna d'água, tanto por soterramento quanto por desnitrificação, representa um equilíbrio em relação à fixação de nitrogênio durante o processo de ciclo biogeoquímico (SCHULZ & ZABEL, 2006).

O estudo detalhado dos ciclos geoquímicos do carbono e nitrogênio é essencial para a compreensão dos efeitos das atividades humanas na atmosfera e no meio ambiente. Um exemplo claro de como essas atividades antrópicas podem

afetar os ciclos geoquímicos globais é o aumento na concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera, contribuindo para a amplificação do efeito estufa e o consequente aquecimento global.

Tal aumento é resultado da constante troca de carbono orgânico entre diferentes compartimentos, à queima de combustíveis fósseis e biomassa vegetal e à mineração (PECCERILLO, 2021). Além disso, o uso excessivo de fertilizantes nitrogenados na agricultura pode levar a um aumento da concentração de  $\text{NO}_3^-$  no solo e na água, e a emissão de  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ , associados a queima de combustíveis fósseis, aumenta a concentração destes gases na atmosfera (CLOERN *et al.*, 2016; MARTINS *et al.*, 2003). Essas interferências diretas e indiretas nos ciclos geoquímicos globais, juntamente com processos naturais, geram variações na composição e concentração desses elementos em todos os compartimentos, incluindo a atmosfera, hidrosfera e litosfera, o que pode ter consequências prejudiciais para a saúde humana e para o meio ambiente (PECCERILLO, 2021). Embora ainda não se compreenda completamente o impacto global dessas mudanças, é necessário realizar estudos para entender esses processos em todos os compartimentos e diferentes regiões do planeta.

## 2.5 ASSIMILAÇÃO DO CARBONO PELOS ORGANISMOS

A proporção  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  das plantas é uma medida da quantidade relativa dos dois isótopos de carbono encontrados nos tecidos vegetais e organismos marinhos. Essa proporção é expressa em termos de delta ( $\delta$ ) em relação a um padrão internacional, sendo o  $^{12}\text{C}$  o isótopo mais abundante do carbono, enquanto o  $^{13}\text{C}$  é o mais escasso (MEYERS, 1997). Durante a fotossíntese, as plantas fixam o  $\text{CO}_2$  atmosférico, que contém uma mistura de ambos os isótopos. Desta forma, a proporção da quantidade de cada isótopo na planta reflete a proporção do  $\text{CO}_2$  atmosférico original utilizado durante a fotossíntese. Na assimilação do carbono, as diferentes espécies de plantas podem apresentar variações significativas na forma como realizam a assimilação de carbono, dependendo do tipo de mecanismo fotossintético utilizado (NOBEL, 1991). No geral, existem três classificações distintas quanto a forma de assimilação de carbono e formação da MO, sendo elas: as

plantas CAM, C3 e C4. Através disso, é possível diferenciar esses tipos de plantas através da razão  $\delta^{13}\text{C}$ , pois diferentes estratégias fotossintéticas resultam em diferenças nas proporções isotópicas na composição da MO (MONSON, 1989).

As plantas CAM (Metabolismo Ácido das Crassuláceas) são espécies adaptadas a ambientes secos e apresentam uma estratégia de fotossíntese que minimiza a perda de água. Durante o dia, essas plantas mantêm seus estômatos fechados para evitar a transpiração, o que limita a entrada de  $\text{CO}_2$  (MONSON, 1989). Para contornar essa limitação, as plantas CAM fixam  $\text{CO}_2$  durante a noite, convertendo-o em ácido málico, que é armazenado em vacúolos. Durante o dia, esse ácido é convertido em  $\text{CO}_2$  novamente e utilizado na fotossíntese. Esse processo permite que as plantas CAM reduzam a perda de água e maximizem a assimilação de carbono. Desta forma, por utilizarem uma via metabólica diferente das plantas C3 e C4, as plantas CAM apresentam MO mais 'empobrecida' em  $^{13}\text{C}$  (NOBEL, 1991).

As plantas CAM aquáticas, tem um tipo de assimilação de carbono característico de organismos que habitam ambientes com condições de estresse hídrico, como alta salinidade e escassez de água, sendo que a principal barreira à liberação de  $\text{CO}_2$  é a resistência extremamente alta da água à difusão (KEELEY, 1998). Essas plantas habitam locais onde a fotossíntese é potencialmente limitada pelo carbono, muitas delas ocupando poças rasas/temporárias moderadamente férteis e que experimentam flutuações diárias extremas na disponibilidade de carbono. As plantas CAM são capazes de aproveitar os níveis elevados de  $\text{CO}_2$  noturno nesses habitats, o que dá a elas uma vantagem competitiva sobre as espécies não-CAM que necessitam de carbono durante o dia e uma vantagem sobre as espécies que consomem energia no transporte de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) pela membrana celular (WONG & SACKETT, 1978). Algumas plantas aquáticas do tipo CAM são distribuídas em lagos altamente inférteis, onde a extrema limitação de carbono e luz são fatores seletivos importantes para a formação de MO.

As plantas C3 utilizam o ciclo de Calvin-Benson para fixar  $\text{CO}_2$  durante a fotossíntese. Durante o dia, as plantas C3 abrem seus estômatos para permitir a entrada de  $\text{CO}_2$ , que é fixado em ribulose-1,5-bisfosfato (RuBP) para formar compostos orgânicos (EHLERINGER & CERLING, 2002).

As algas C3 são as mais comuns no ambiente marinho e utilizam o ciclo de Calvin-Benson como rota de fixação de carbono. Nesse processo, o CO<sub>2</sub> atmosférico é capturado e convertido em carboidratos utilizando a enzima Ribulose-1,5-Bisfosfato-Carboxilase/Oxigenase, mais conhecida como enzima RuBisCO (PEDERSEN *et al.*, 2018). Esse tipo de assimilação é mais eficiente em ambientes com níveis normais de CO<sub>2</sub> e luminosidade.

Já as plantas C4 apresentam uma adaptação que lhes permite realizar a fotossíntese mesmo em condições de estresse hídrico e temperaturas elevadas. Essas plantas apresentam uma anatomia diferenciada, com células específicas para a captação de CO<sub>2</sub> (células do mesofilo) e outras para a sua fixação (células da bainha do feixe vascular). O CO<sub>2</sub> captado pelas células do mesofilo é transformado em oxalacetato (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>), que é transportado para as células da bainha do feixe vascular e convertido em malato (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>), que é então utilizado na fixação de CO<sub>2</sub> pelo ciclo de Calvin-Benson. Como resultado, a MO produzida é mais 'enriquecida' em <sup>13</sup>C (EHLERINGER & CERLING, 2002).

As algas C4 possuem uma adaptação adicional para otimizar a assimilação de carbono em ambientes com altas taxas de fotoinibição e baixas concentrações de CO<sub>2</sub>. Nesse mecanismo, essas algas realizam uma primeira fixação de CO<sub>2</sub> no mesófilo para então o CO<sub>2</sub> ser transferido para as células da bainha. Essa estratégia permite uma maior concentração de CO<sub>2</sub> próximo à enzima RuBisCO, aumentando a eficiência da assimilação (WONG & SACKETT, 1978).

Assim, através de estudos de carbono elementar e isótopos de carbono, é possível identificar o tipo de planta e até mesmo contribuir para a reconstrução da história do clima e das mudanças ambientais em determinada região, com base nas variações isotópicas encontradas na MO produzida por diferentes espécies de vegetais. Na Antártica, embora seja cercada por uma região marítima muito rica em nutrientes, há uma flora terrestre ou de transição extremamente pobre, com limitada presença de plantas com flores. Os musgos e líquens são os organismos que apresentam a maior biodiversidade nos ecossistemas das áreas de degelo da Antártica, podendo exercer uma contribuição significativa para a composição florística dessas áreas (OCHYRA *et al.*, 2008).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 ÁREA DE ESTUDO

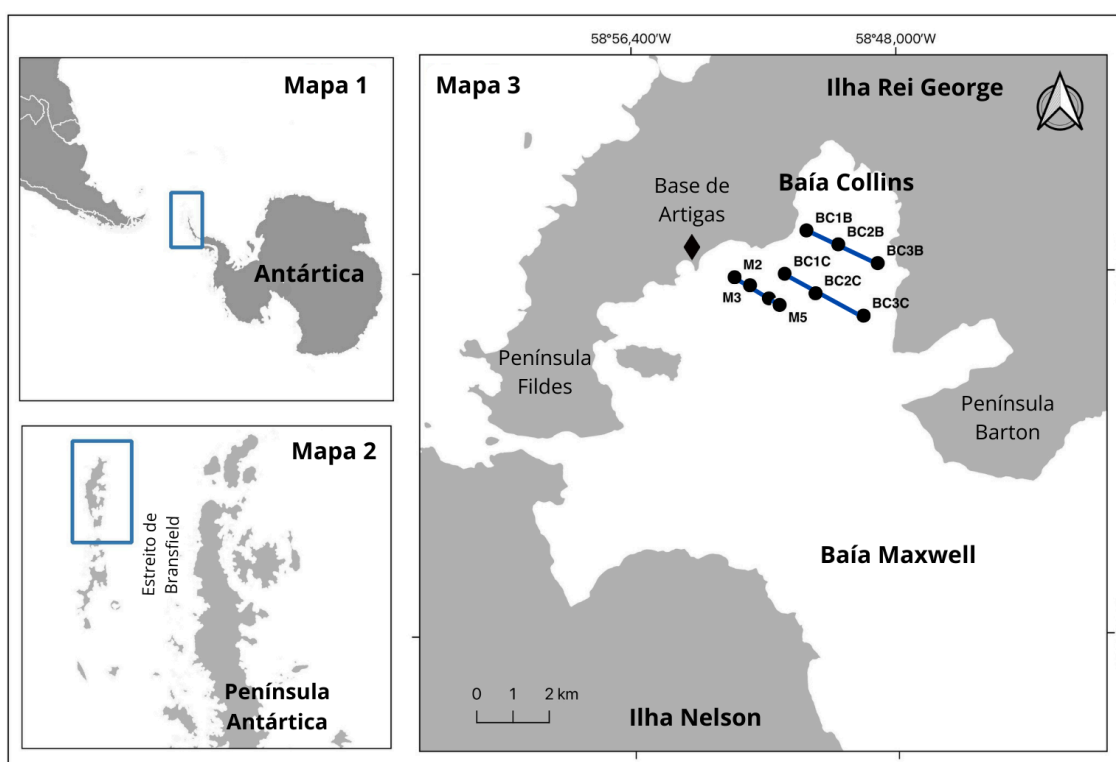
A Ilha Rei George (62°23'S, 58°27'W) representa a maior ilha do Arquipélago Shetland do Sul, as quais compõem um conjunto insular de 550 km formado por ilhas de origem magmáticas do período Jurássico-Quaternário (MONIEN, 2011). Essas ilhas encontram-se separadas da Península Antártica Ocidental pelo Estreito de Bransfield.

O clima é marítimo frio, alcançando uma média anual de temperatura do ar de -1,9°C, porém que se apresenta mais úmido e quente em relação a outras áreas da Antártica, especialmente quando comparado a porção continental (LEE, 2004; MONIEN, 2011). A velocidade do vento é de cerca de 7,9 m s<sup>-1</sup>, com as principais direções sendo de NW e SW (LEE, 2004). Durante o verão, as temperaturas são, frequentemente, positivas, tornando essa ilha uma das poucas regiões com degelo substancial, e com a umidade relativa atingindo valores de até 89% e taxa de precipitação de 438 mm (MONIEN, 2011). Com o degelo, o solo fica exposto e nesta parte da Antártica, os sedimentos são caracterizados por uma predominância muito maior de processos de crioturbação, resultando em horizontes quebrados, material misturado, cascalhos, intrusões orgânicas, entre outros padrões (CAMPBELL & CLARIDGE, 1987).

O local do estudo está situado a norte da Baía Maxwell, que é um fiorde em curvatura (formato de U) com um comprimento de 14 km e uma largura em torno de 6-14 km, separada do Estreito de Bransfield por um profundo cânion submarino (KHIM & YOON, 2003; MONIEN, 2011). Está localizada no extremo sudoeste da Ilha Rei George, cercada pela Ilha Nelson e pela Península Fildes (YOON, 2000). A Baía Maxwell conta com uma parte central plana com profundidades de água variando de 400 a 550 m de profundidade e uma parte mais rasa no extremo norte com maiores irregularidades topográficas, sendo a maior parte da costa interna dessa baía governada por promontórios e praias rochosas (GRIFFITH & ANDERSON, 1989; YOON, 2000).

A Baía Maxwell conta com uma salinidade baixa e alta turbidez, indicando o desenvolvimento de plumas de detritos resultado do incremento da entrada terrígena durante a estação de água de degelo (YOON *et al.*, 1998) A norte da Baía Maxwell, se encontra a Baía Collins, onde as amostras foram coletadas na região externa, acerca do lado sul da Geleira Collins, comumente chamada de Domo de Bellingshausen ou Pequeno Domo (Figura 1).

FIGURA 1 – ÁREA DE ESTUDO.



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Mapa 1 - Continente Antártico; Mapa 2 - Ilha Rei George, localizada próxima à Península Antártica; Mapa 3 - Baía Collins, onde se encontram os três transectos com dez pontos amostrais.

A corrente subsuperficial entra na baía a partir do Estreito de Bransfield com água de mar aberto relativamente fria, com temperaturas pouco abaixo de 0,0 °C e salinidade de 34,0 a 34,5 PSU (KHIM & YOON, 2003; ROESE & DRABBLE, 1998). Essa água é então recoberta por uma camada superficial de água mais quente, com temperaturas entre 0,0 °C até 1,1°C, e menor salinidade, em torno de 34,0 PSU, já

que é misturada com água doce de degelo e do escoamento superficial (KHIM & YOON, 2003).

De julho a setembro, a Baía Maxwell fica totalmente coberta por gelo marinho, que começa a derreter no final de outubro, formando *icebergs* que podem ser encontrados flutuando pelas águas da baía. Cursos com grandes volumes de água doce derretida são formados no continente gerando um aspecto turvo nas águas superficiais (YOON, 1998). Para os meses de novembro a fevereiro, ou seja, verão austral, a baía é livre de gelo e massas de água diferentes podem ser distinguidas (GRIFFITH & ANDERSON, 1989; MONIEN, 2011), levando ao aumento da produção biológica primária (KHIM & YOON, 2003). A maioria dos detritos transportados pelo gelo, portanto, se origina do desprendimento de *icebergs* nas bordas das geleiras, enquanto as partículas de granulação fina são descarregadas pela água doce continental durante o verão.

### 3.2 AMOSTRAGEM

As amostras estudadas neste projeto foram coletadas na Baía Collins, próximo da antiga Estação Antártica Uruguaia General Artigas, no verão de 2019 pelo Laboratório de Biogeoquímica Marina (LABIM) da Universidad de la República, Montevideu, Uruguai, e enviadas ao Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha (LaGPoM) do Centro de Estudos do Mar (CEM) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Natalia Venturini.

Foram realizados três transectos de coleta na baía, onde foram posicionados 10 pontos de amostragem (Figura 1, Tabela 1). Em cada ponto, foram obtidos 200 g de sedimento superficial (camada superior de 0 - 2 cm). Essas amostras foram coletadas com um pegador de fundo de inox do tipo *Van Veen*, ao longo das margens de deposição de sedimentos.

As amostras foram então acondicionadas em bandejas de alumínio previamente calcinadas (450 °C, 4h) e posteriormente congeladas, para então passarem pelo processo de liofilização. Por fim, as amostras foram cuidadosamente homogeneizadas com auxílio de almofariz e pistilo, e armazenadas em frascos previamente limpos até análise posterior. As análises de carbono orgânico total

(COT), nitrogênio total (NT), razão C/N e isótopos estáveis ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) foram realizadas no LaGPoM.

TABELA 1 – LOCALIZAÇÃO E PROFUNDIDADE DOS PONTOS DE COLETA DA BAÍA COLLINS, ANTÁRTICA

LEGENDA: Tabela com os valores referentes à latitude e longitude e profundidade dos pontos amostrais.

Pontos Amostrais	Latitude (S)	Longitude (W)	Profundidade (m)
BC1B	62°10'47.40"	58°50'51.90"	66
BC2B	62°11'00.07"	58°49'51.60"	57
BC3B	62°11'17.00"	58°48'36.40"	57
BC1C	62°11'26.00"	58°51'34.00"	106
BC2C	62°11'43.70"	58°50'35.60"	186
BC3C	62°12' 03.82"	58°49'04.34"	97
M2	62°11'28.80"	58°53'09.64"	136
M3	62°11'36.00"	58°52'40.20"	166
M4	62°11'47.90"	58°52'04.32"	206
M5	62°11'53.80"	58°51'44.00"	216

FONTE: O autor (2023).

### 3.3 PROCEDIMENTO LABORATORIAL

Para a determinação da porcentagem de nitrogênio total (NT) e da razão isotópica  $\delta^{15}\text{N}$ , foram pesadas entre 6 - 8 mg de amostra seca em uma balança de precisão semi-micro analítica Ohaus Discovery (precisão = 0.00001 g), para então serem acondicionadas em cápsulas de estanho. Após esse procedimento, as amostras foram enviadas para o Laboratório de Química Orgânica Marinha (LabQOM), do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO/USP), para serem medidas em um analisador elementar (EA) Costech acoplado a um espectrômetro de massa de razão isotópica Thermo-Finnigan IRMS Delta V Plus.

Já para a determinação da porcentagem de COT e da razão  $\delta^{13}\text{C}$ , foi necessário realizar o procedimento de eliminação de carbonatos da amostra através

de ataque ácido com solução de ácido clorídrico ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), conforme descrito por Costa *et al.* (2016).

Para tal, tubos Falcon® previamente limpos e secos foram pesados, antes das amostras serem acondicionadas nos mesmos e, posteriormente, cerca de 0,5 g de sedimento seco foram pesados nos tubos. Em seguida foram adicionados 2 mL de HCl ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), deixados em temperatura ambiente por 24 h, para eliminação dos carbonatos. Após isso, foi realizada a lavagem dos sedimentos com água Milli-Q®, e a checagem do pH com fitas MQuant® (Merck) no sobrenadante, até o mesmo estar neutro. As amostras foram levadas à estufa por três dias na temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  para serem secas e depois pesadas para obtenção da porcentagem de carbonato de cada amostra. Depois disso elas foram homogeneizadas novamente com auxílio de almofariz e pistilo, e, passaram pelo mesmo procedimento de pesagem, análise elementar e espectrômetro de massa feito para o nitrogênio. E com isso foi possível obter os resultados para COT e razão  $\delta^{13}\text{C}$ .

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos e utilizados para a elaboração dos gráficos estão apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3.

TABELA 2 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE COT(%), NT(%) E ISÓTOPOS ESTÁVEIS  $\delta^{13}\text{C}$  E  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) DETERMINADOS EM SEDIMENTOS DA BAÍA COLLINS, ANTÁRTICA

LEGENDA: Tabela com os valores referentes aos teores de COT, NT,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , C/N e Carbonatos. Seguem ainda, os dados estatísticos de média, desvio padrão, mínimo (menor) e máximo (maior), para a campanha amostral. Os valores destacados em verde são os maiores valores para cada parâmetro e os valores destacados em vermelho são os menores valores para cada parâmetro.

Pontos Amostrais	COT (%)	NT (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	Razão C/N	Carbonatos (%)
BC1B	0,690	0,112	-24,607	-0,153	7,19	13,71
BC2B	0,959	0,148	-25,154	1,341	7,56	14,04
BC3B	0,761	0,113	-24,885	1,224	7,86	14,24
BC1C	1,283	0,176	-24,897	2,881	8,50	14,53
BC2C	0,974	0,145	-25,491	2,240	7,84	16,82
BC3C	0,904	0,163	-25,219	2,771	6,47	19,17
M2	0,502	0,101	-25,294	-1,752	5,80	11,40
M3	1,074	0,145	-25,461	2,017	8,64	14,55
M4	0,952	0,154	-25,438	1,890	7,21	14,00
M5	0,789	0,141	-25,745	-1,708	6,53	14,33
<b>Menor valor</b>	0,502	0,101	-25,745	-1,752	5,80	11,40
<b>Maior valor</b>	1,283	0,176	-24,607	2,881	8,64	19,17
<b>Média</b>	0,89	0,14	-25,22	1,08	7,36	14,68
<b>Desvio Padrão</b>	0,21	0,02	0,33	1,62	0,86	1,94

FONTE: O autor (2023).

TABELA 3 – TABELA COM OS RESULTADOS DE GRANULOMETRIA DOS SEDIMENTOS COLETADOS PARA O PRESENTE ESTUDO NA BAÍA COLLINS, ANTÁRTICA

LEGENDA: Tabela com os valores referentes a porcentagem de três principais classes de tamanhos de grãos dos sedimentos encontrados em cada amostra, assim como o diâmetro médio, e o desvio padrão de cada ponto amostral.

<b>Pontos Amostrais</b>	<b>Cascalho (%)</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Lama (%)</b>	<b>Diâmetro médio (Φ)</b>	<b>Desvio Padrão (Φ)</b>
BC1B	0,6	6,8	92,6	6,2	1,2
BC2B	18,8	13,1	68,1	3,6	3,8
BC3B	6,6	18,1	75,3	5,3	2,5
BC1C	2,4	9,5	88,1	6,0	1,5
BC2C	1,4	4,8	93,8	6,3	1,2
BC3C	3,3	4,4	92,3	6,3	1,4
M2	11,2	45,0	43,8	4,0	2,8
M3	2,6	9,5	87,9	6,1	1,6
M4	0,2	3,9	95,9	6,3	1,1
M5	0,4	4,9	94,7	6,2	1,2

FONTE: Venturini et al. (2020)

#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DAS FONTES DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR

##### 4.1.1 Razão C/N

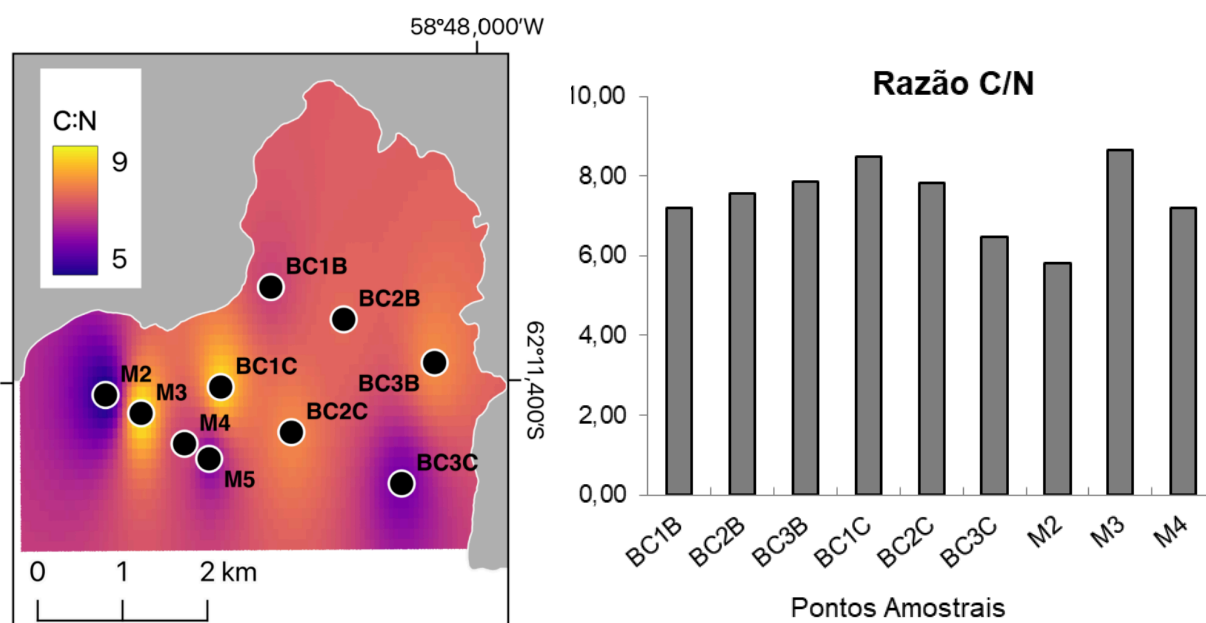
A razão C/N (ou seja, COT/NT, sendo adotada neste trabalho a correção com a massa atômica desses elementos, ou seja,  $C = COT/12$  e  $N = NT/14$ ) nos permite identificar a origem da MO sedimentar presente nas amostras e na escala espacial considerada neste trabalho.

A razão C/N apresentou uma média de 7,36 e desvio padrão de 0,86, sendo que todos os resultados dessa razão nas amostras estudadas estiveram entre 5,80 no ponto M2 e 8,64 no ponto M3.

Essa razão geralmente varia entre 6 e 10 para matéria orgânica associada ao fitoplâncton, entre 3 e 5 para bactérias e acima de 12 para organismos de origem terrestres (FABIANO E PUSCEDDU, 1998; LAMB *et al.*, 2006; MEYERS 1994). Como a maioria dos pontos amostrais apresentou a razão C/N ~ 7, isso indica uma origem autóctone da matéria orgânica particulada derivada principalmente de fitoplâncton e bactérias com uma contribuição discreta de detritos terrestres.

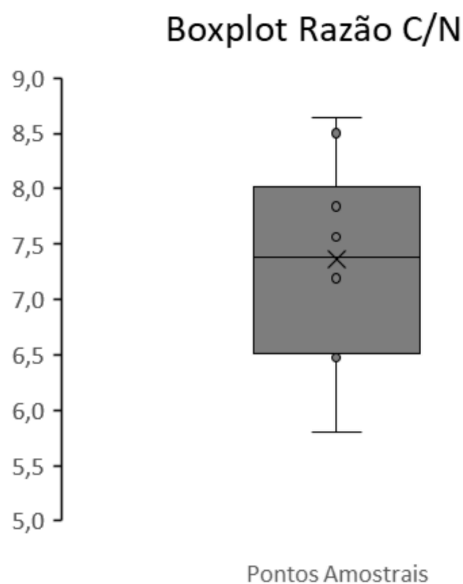
A distribuição espacial dos valores obtidos mostra uma proximidade entre os locais de valores máximo e mínimo dessa razão (Figura 8), concentrados na margem oeste da baía. Entretanto, a baixa variabilidade nos valores de C/N foi confirmada com a ausência de *outlier* no gráfico *boxplot* (Figura 9).

FIGURA 8 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DA RAZÃO C/N



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Mapa de distribuição e gráfico de barras dos valores da razão C/N nos pontos amostrais ao longo da área de estudo (Baía Collins). Os valores mais baixos são representados pela cor roxa (próximo a 5,00), intermediários por laranja (próximo a 7,00) e mais altos por amarelo (próximo a 9,00).

FIGURA 9 – GRÁFICO *BOXPLOT* DOS VALORES DA RAZÃO C/N

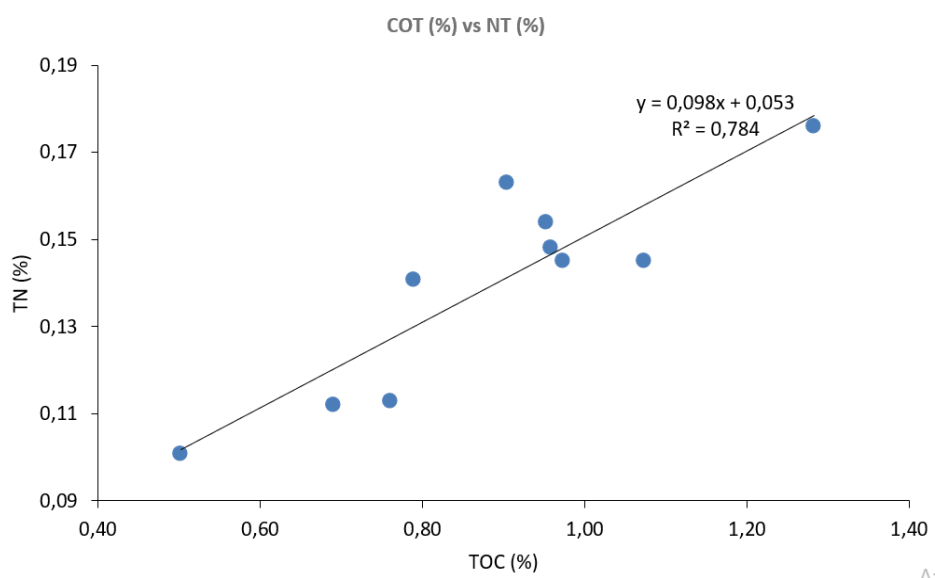
FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: *Boxplot* realizado para a razão C/N, calculada nas amostras estudadas.

A existência de correlação linear entre COT e NT permite avaliar a origem do nitrogênio na MO sedimentar encontrada nas amostras da Baía Collins, sendo ele correspondente a fração orgânica ou inorgânica.

A regressão linear realizada para COT e NT (%) teve como resultado o gráfico de dispersão representado na Figura 10. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para a razão COT/NT possui um valor de 0,78, representando uma correlação positiva, o que demonstra uma relação direta entre as variáveis NT e COT. Assim, quanto maior a quantidade de COT no sedimento, maior será a quantidade de NT (e vice-versa), indicando ainda que esta relação direta expressa a natureza orgânica do nitrogênio no NT, permitindo então, a utilização da razão C/N como proxy para a determinação da MO sedimentar na Baía Collins.

FIGURA 10 – GRÁFICO DE COT (%) VERSUS NT (%)



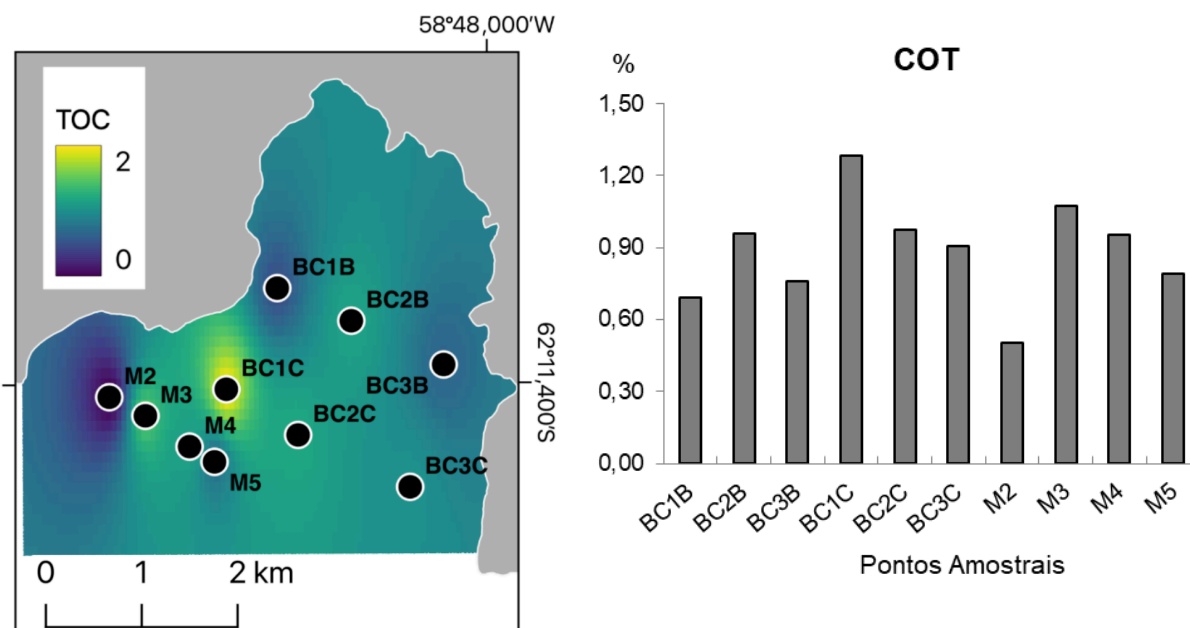
FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Regressão linear entre COT (%) vs NT (%), calculada nas amostras estudadas.

#### 4.1.2 Carbono Orgânico

A análise da caracterização elemental do carbono é de suma importância para a compreensão das fontes, distribuição e processos de deposição e preservação da matéria orgânica na Baía Collins, bem como para elucidar a influência dessas fontes na dinâmica dos ecossistemas marinhos. Na Figura 2 é possível observar a distribuição espacial dos valores de COT (%) e a comparação entre esses valores.

FIGURA 2 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE COT (%).

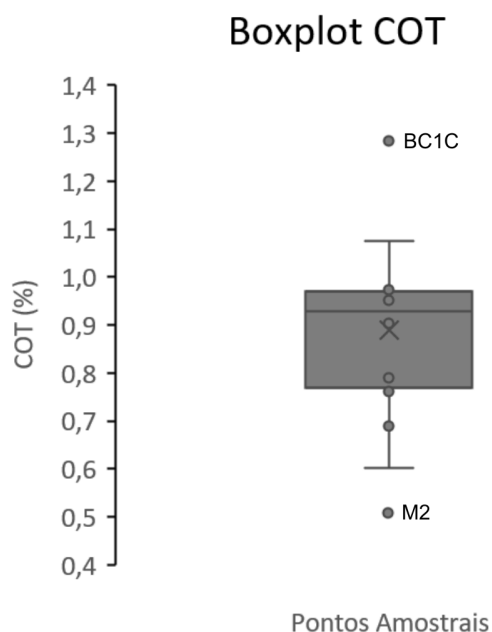


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Mapa de distribuição e gráfico de barras dos valores de COT (%) nos pontos amostrais ao longo da área de estudo (Baía Collins). Os valores mais baixos no mapa são representados pela cor roxo escuro (próximo a 0,5%), intermediários por verde (próximo a 1%) e mais altos por amarelo (próximo a 1,5%).

Os resultados obtidos variaram entre 0,50% no ponto M2 e 1,28% no ponto BC1C, com média  $\pm$  desvio padrão igual a  $0,89 \pm 0,21\%$ . Foi observado que M2 é o ponto mais próximo à costa da Península Fildes e à Estação Antártica Artigas, e o ponto BC1C também próximo à costa da Península Fildes, porém a leste de M2. Outro fato a ser levado em consideração é a granulometria do ponto M2 a qual conta com uma grande quantidade de areia e cascalho, diferente dos outros pontos que contam com uma porcentagem relativa maior de sedimentos finos (lama).

Desta forma, para a confirmação da baixa variabilidade nos valores de COT, foi realizado um gráfico *boxplot* (Figura 3) com os valores obtidos para COT (%). Neste gráfico, os pontos BC1C e M2 foram destacados como *outliers*, ou seja, valores que estão afastados do padrão dos demais.

FIGURA 3 – GRÁFICO *BOXPLOT* DOS VALORES DE COT (%).

FONTE: O autor (2023).

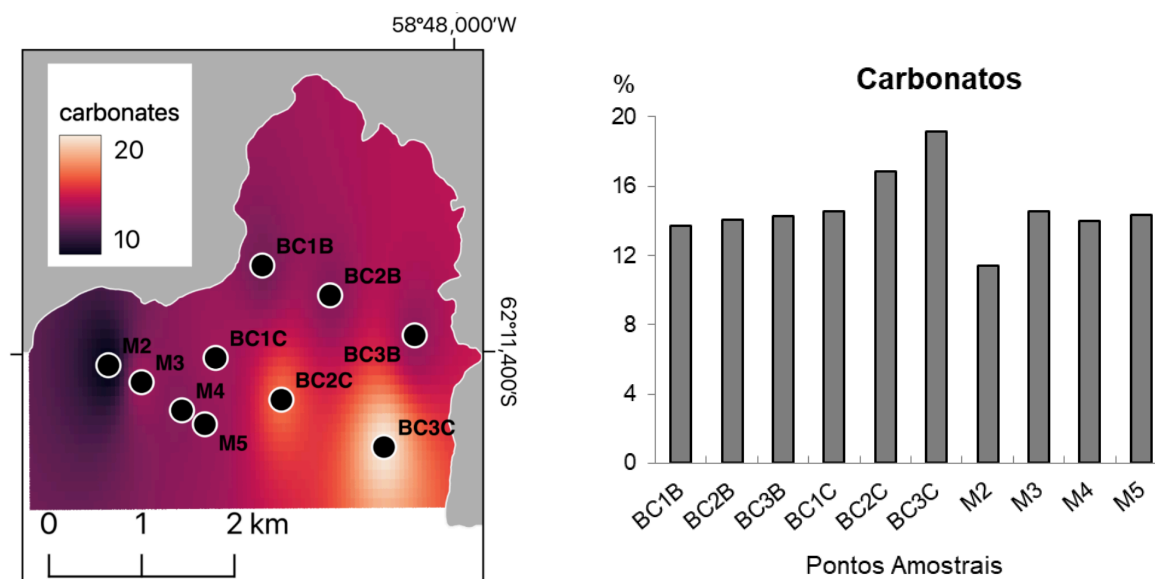
LEGENDA: *Boxplot* realizado para as amostras da variável COT (%), com a representação dos pontos *outliers* BC1C e M2.

#### 4.1.3 Carbono Inorgânico

O percentual de carbonato determinado ao longo da área de estudo está representado no mapa de distribuição e na tabela de comparação entre os resultados das amostras presentes na Figura 4.

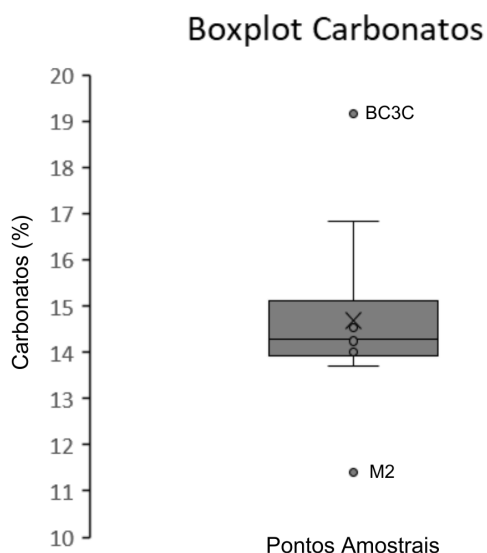
Para os carbonatos, a média foi de 14,68% com desvio padrão de 1,94%, sendo o maior valor em BC3C com 19,17% e o menor valor sendo novamente verificado no ponto M2 com 11,40%. Percebe-se que os valores mais altos, entre 16,00 e 19,00 %, foram encontrados nos pontos BC2C e BC3C, concentrados na porção mediana da baía até a costa leste, sendo que esse último ponto configurou-se como um *outlier* de acordo com o *boxplot* apresentado na Figura 5. Já o valor mais baixo foi encontrado no ponto M2, em torno de 11,00%, e que também se apresentou como um *outlier*. Os outros pontos amostrais apresentaram valores constantes, com teores em torno de 14,00% de carbonatos.

FIGURA 4 – DISTRIBUIÇÃO DOS TEORES DE CARBONATO (%).



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Mapa de distribuição e gráfico de barras dos valores de carbonato (%) nos pontos amostrais ao longo da área de estudo (Baía Collins). Os valores mais baixos são representados pela cor roxo escuro (próximo a 10%), intermediários por vermelho (próximo a 15%) e mais altos por branco (próximo a 20%).

FIGURA 5 – GRÁFICO *BOXPLOT* DOS TEORES DE CARBONATO (%).

FONTE: O autor (2023).

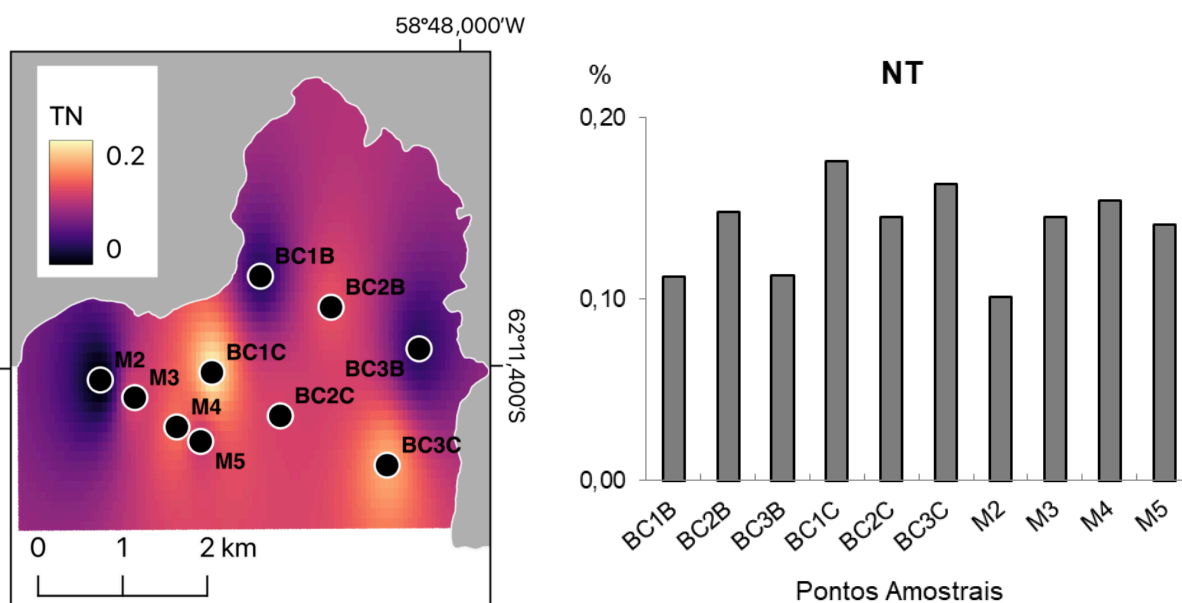
LEGENDA: *Boxplot* realizado para o teor de carbonatos (%) encontrado nas amostras estudadas, com a representação dos pontos *outliers* BC3C e M2.

#### 4.1.4 Nitrogênio Total

A análise elementar do nitrogênio leva em conta seu percentual total (NT, %), e a partir do percentual obtido nas amostras da Baía Collins, gerou-se o mapa de distribuição espacial mostrado na Figura 6.

Os resultados obtidos para NT variaram entre 0,10% no ponto M2 e 0,18% no ponto BC1C com média  $\pm$  desvio padrão igual a  $0,14 \pm 0,02\%$ . Foi observado que ambos os pontos de menor e maior valor de NT coincidiram com os pontos de menor e maior valor de COT, sendo M2 (ponto amostral com menores valores de COT e NT) o ponto mais próximo à costa da Península Fildes e à estação antártica Artigas, e o ponto BC1C também próximo à costa da Península Fildes, porém a Leste de M2.

FIGURA 6 – DISTRIBUIÇÃO DOS TEORES DE NT (%).

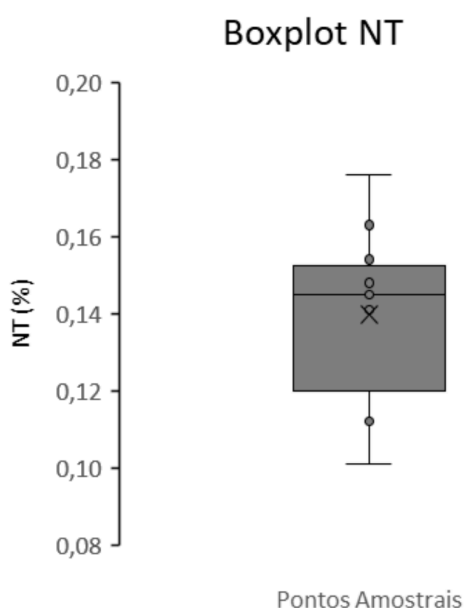


FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Mapa de distribuição e gráfico de barras dos valores de NT (%) nos pontos amostrais ao longo da área de estudo (Baía Collins). Os valores mais baixos são representados pela cor roxo escuro (próximo a 0,00%), intermediários por rosa (próximo a 0,10%) e mais altos por amarelo (próximo a 0,20%).

Percebe-se que os valores mais altos, entre 0,16 e 0,17%, ocorreram nos pontos BC1C e BC3C, próximo da costa e em ambas as margens da baía. Para a confirmação da baixa variabilidade nos valores de NT, foi realizado um gráfico *boxplot* (Figura 7).

FIGURA 7 – GRÁFICO *BOXPLOT* DOS TEORES DE NT (%)



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: *Boxplot* realizado para o teor de nitrogênio total (%), encontrado nas amostras estudadas.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DAS FONTES DE MO SEDIMENTAR

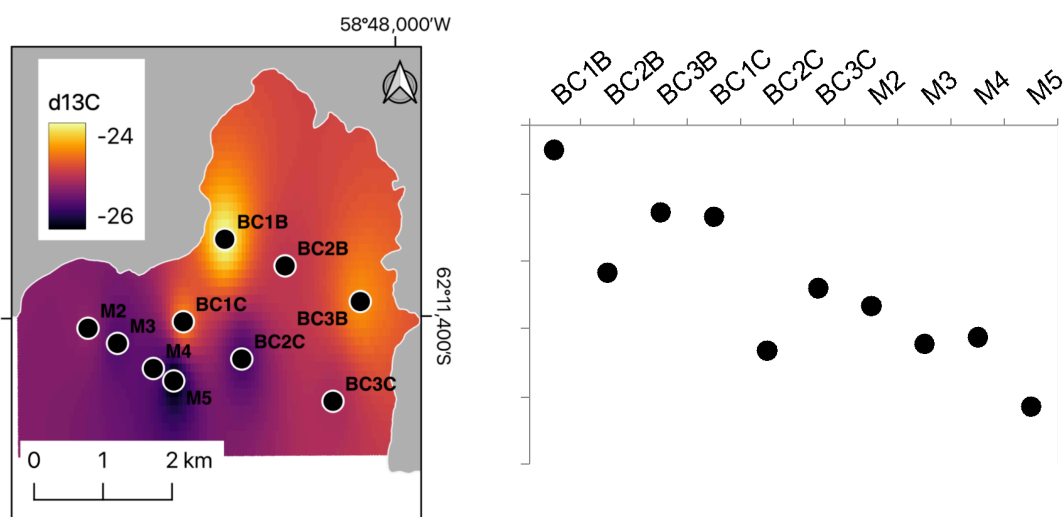
### 4.2.1 Razão Isotópica do Carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ , ‰)

A partir da  $\delta^{13}\text{C}$  pode-se identificar a origem da MO sedimentar presente nas amostras obtidas, considerando o caráter espacial deste estudo. A seguir, apresenta-se o mapa de distribuição espacial da  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) com a área de estudo (Figura 11).

Os valores variaram entre -25,75‰ no ponto M5 e -24,61‰ no ponto BC1B, com média e desvio padrão igual a  $-25,22 \pm 0,33$ ‰. Os pontos BC1C e BC3B os quais apresentaram os maiores valores de  $\delta^{13}\text{C}$  respectivamente, são pontos

próximos da costa da Península Fildes. A confirmação da baixa variabilidade nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , verificada na Figura 11, foi feita através de um gráfico *boxplot* (Figura 12).

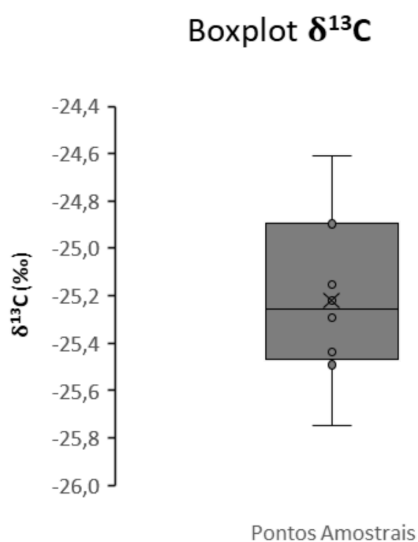
FIGURA 11 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE  $\delta^{13}\text{C}$  (‰)



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Mapa de distribuição e gráfico de linha dos valores da razão  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) nos pontos amostrais ao longo da área de estudo (Baía Collins). Os valores mais baixos são representados pela cor roxa escura (próximo a -26,00‰), intermediários por laranja (próximo a -24,00‰) e mais altos por amarelo (próximo a -24,00‰)

FIGURA 12 – GRÁFICO *BOXPLOT* DOS VALORES DE  $\delta^{13}\text{C}$  (‰).



FONTE: O autor (2023).

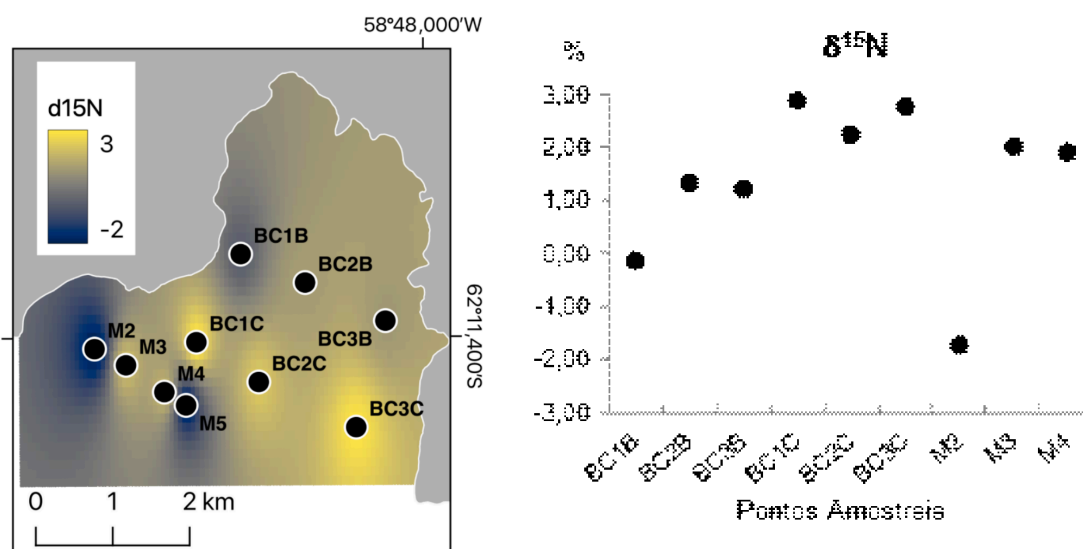
LEGENDA: *Boxplot* realizado para a razão  $\delta^{13}\text{C}$  (‰), determinada nas amostras analisadas.

#### 4.2.1 Razão isotópica do Nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ , ‰)

A  $\delta^{15}\text{N}$ , assim como  $\delta^{13}\text{C}$  auxilia na identificação das fontes da MO sedimentar. Neste sentido, o mapa de distribuição para os valores encontrados para  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) mostra a influência das fontes de MO na Baía Collins (Figura 13).

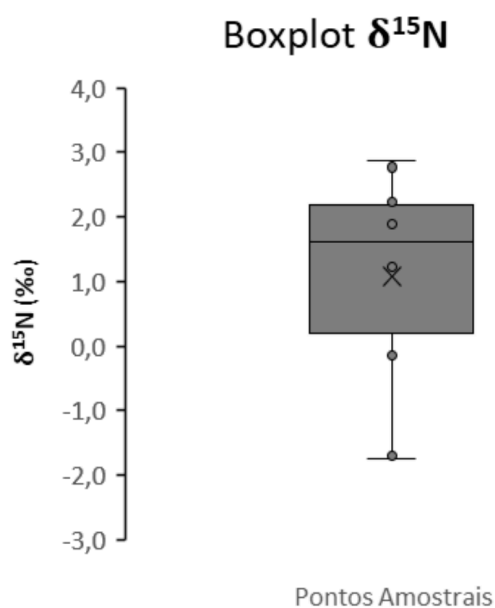
A razão apresentou uma média de 1,08‰ com desvio padrão de  $\pm 1,62$ ‰, sendo a variação de -1,75‰ no ponto M2 a 2,88‰ no ponto BC1C (Figura 12). Entre as duas razões isotópicas avaliadas, os valores de máximo e mínimo não coincidiram entre si nos mesmos pontos, porém para  $\delta^{15}\text{N}$ , os pontos com menor e maior valor coincidiram com os pontos de menor e maior valor de COT e NT (M2 e BC1C, respectivamente). Os pontos BC1C e BC3B, os quais apresentaram os maiores valores de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ , respectivamente, são pontos próximos da costa da Península Fildes, assim como o ponto de menor valor de  $\delta^{15}\text{N}$ , que também se encontra próximo à costa da Península Fildes e à estação antártica Artigas (ponto M2). Para a baixa variabilidade nos valores de  $\delta^{15}\text{N}$  foi constatada em um gráfico *boxplot* (Figura 14).

FIGURA 13 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE  $\delta^{15}\text{N}$  (‰)



FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: Mapa de distribuição e gráfico de linha dos valores da razão  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) nos pontos amostrais ao longo da área de estudo (Baía Collins). Os valores mais baixos são representados pela cor azul escuro (próximo a -2,00‰), intermediários por marrom (próximo a 1,00‰) e mais altos por amarelo (próximo a 3,00‰)

FIGURA 14 – GRÁFICO *BOXPLOT* DOS VALORES DE  $\delta^{15}\text{N}$  (‰)

FONTE: O autor (2023).

LEGENDA: *Boxplot* realizado para a razão  $\delta^{15}\text{N}$  (‰), determinada nas amostras analisadas.

O fitoplâncton é uma importante fonte de carbono orgânico nas águas rasas da Antártica, sendo limitados pela variação da luz dependendo da turbidez e da mistura das camadas superiores da água, que é geralmente consequência dos ventos fortes do local (SCHLOSS *et al.*, 2002). Por isso, o valor de  $\delta^{13}\text{C}$  associado a MO marinha representa um sinal isotópico misto de detritos de pequenas plantas terrestres como líquens e musgos, a produção primária por organismos aquáticos e a biomassa microbiana (HOEFS, 2009).

Os valores típicos de  $\delta^{13}\text{C}$  da MO terrestre variam entre -28,00 e -25,00 ‰, enquanto o valor médio de  $\delta^{15}\text{N}$  deve oscilar em torno de 0,4‰. Em contraste, a MO marinha exibe valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -23,00 e -18,00‰ e valores  $\delta^{15}\text{N}$  de 3,00 a 9,00‰ (BIANCHI & CANUEL, 2011; MEYERS, 1994, 1997). Para o fitoplâncton marinho, especificamente, valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -23,00 e -18,00‰ e entre 6,00 e +9,00‰ para entre  $\delta^{15}\text{N}$  foram descritos por Bianchi & Canuel (2011) and Fry & Sherr (1984).

No entanto, segundo Laws *et al.* (1995), esses valores podem ser aplicados para latitudes menores, entre 40°N e 40°S, em que o  $\delta^{13}\text{C}$  da MO varia entre

-18,50‰ e -22,00‰, com um enriquecimento significativo do isótopo leve ( $^{12}\text{C}$ ) nas águas frias do Ártico e nas altas latitudes do Oceano Antártico. Isto é consistente com a tendência relatada de aumento nos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  da superfície oceânica em direção aos trópicos em ambos os hemisférios (GOERICKE e FRY, 1994; HOFMANN, 2000). Por exemplo, na Baía de Prydz na Antártica, situada na latitude 64°– 69°S, o fitoplâncton é o principal contribuinte da MO e o  $\delta^{13}\text{C}$  é, em média, -28,01‰ (YU, *et al.*, 2011).

Resultados apresentados por Lee *et al.* (2009) mostraram que as plantas terrestres na Península de Barton, localizada na porção sudoeste da Ilha Rei George, apresentaram composições isotópicas específicas de carbono e nitrogênio, com valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variando entre -26,90 e -23,60‰. Segundo Cipro (2011), ao longo da costa da Baía do Almirantado na Ilha Rei George, o  $\delta^{13}\text{C}$  dos líquens varia de -21,13 a -18,43‰ e musgos de -25,99 a -21,64‰.

Nas amostras analisadas no presente estudo, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variaram entre uma faixa estreita de -25,75 a -24,61‰, indicando enriquecimento de  $^{13}\text{C}$  em relação aos valores reportados por Tian *et al.* (2015) para a Enseada Ardley, localizada ao norte da Ilha Ardley e com média  $-27,45\text{‰} \pm 0,47\text{‰}$ , e também para Enseada Great Wall, localizada no extremo sudoeste da Ilha Rei George, a leste da Estação antártica chinesa Grande Muralha, onde a média foi de  $-27,40 \pm 0,96\text{‰}$ . Ambos trabalhos analisaram áreas costeiras no interior da Baía Maxwell, sem a presença de geleiras e com entrada significativa de água de degelo (Tabela 4).

Já em comparação com as amostras estudadas por Venturini *et al.* (2020) também na Baía Collins, foi possível observar a média de  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-21,6 \pm 1,56\text{‰}$  e  $-23,10 \pm 1,50\text{‰}$  para diferentes transectos coletados em fevereiro de 2016 e  $-23,30 \pm 0,89\text{‰}$ ,  $-24,20 \pm 0,28\text{‰}$  e  $-24,10 \pm 0,75\text{‰}$  para diferentes transectos amostrados em janeiro de 2017 (Tabela 4). Essa comparação permite notar que mesmo se tratando da mesma baía, houve uma leve mudança na assinatura isotópica do carbono entre as campanhas de 2016/17 e 2019.

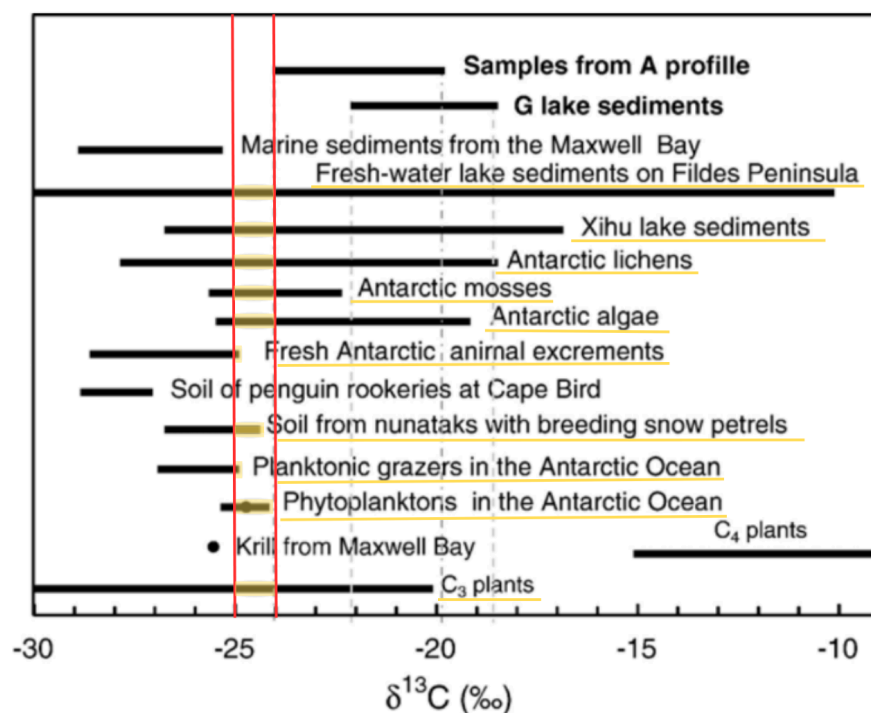
TABELA 4 – TABELA COMPARATIVA DOS VALORES DE  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) DETERMINADO EM SEDIMENTOS DA BAÍA COLLINS COM SEDIMENTOS DE OUTRAS REGIÕES DA ANTÁRTICALEGENDA: Tabela de comparação dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de diferentes trabalhos científicos.

Local	Data	Mínimo	Máximo	Média	Referência
Baía Collins	verão de 2019	-25,75	-24,61	-25,22 ± 0,33	Este trabalho
Norte da Baía Maxwell	fevereiro de 2016	- 20,10	- 24,10	- 21,60 ± 1,56 (transecto NC) - 23,10 ± 1,50 (transecto BA)	Venturini <i>et al.</i> (2020)
Norte da Baía Maxwell	janeiro de 2017	- 22,60	- 24,40	- 23,30 ± 0,89 (transecto NC) - 24,20 ± 0,28 (transecto BA) - 24,10 ± 0,75 (transecto CG)	Venturini <i>et al.</i> (2020)
Enseada Great Wall	Janeiro 2013	-26,12	-30,83	-27,40 ± 0,96	Tian <i>et al.</i> (2015)
Enseada Ardley	Janeiro 2013	-26,65	-28,21	-27,45 ± 0,47	Tian <i>et al.</i> (2015)
Ilha Ardley	testemunho	-19,15	-22,26	-	Liu <i>et al.</i> (2006)
Península Barton	testemunho	-19,87	-24,01	-	Liu <i>et al.</i> (2006)

FONTE: O autor (2023).

Segundo o estudo de Liu *et al.* (2006), que examinaram as composições isotópicas de carbono e nitrogênio em dois testemunhos de sedimentos dos últimos 2.000 anos, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  na Antártica podem ser resultado da contribuição de diversas fontes (Figura 15). Desta forma, os resultados de  $\delta^{13}\text{C}$  do presente estudo sugerem como fontes de MO dos sedimentos da Baía Collins, material agregado aos sedimentos provindos de lagos da Península Fildes, como por exemplo do Lago Xihu, líquens, musgos, algas, espécies antárticas de fito- e zooplâncton, além de excrementos de animais e plantas C3.

FIGURA 15 – FAIXAS DE VALORES DE  $\delta^{13}\text{C}$  DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR ASSOCIADA A DIFERENTES ORIGENS NA REGIÃO ANTÁRTICA.



FONTE: Modificado de Liu (2006).

LEGENDA: De cima para baixo: sedimentos marinhos da Baía Maxwell; sedimentos lacustres da Península de Fildes; sedimentos do lago Xihu na área da Estação Chinesa Grande Muralha; líquens; musgos; algas; excrementos frescos de animais antárticos; solo dos viveiros de pinguins em Cape Bird; solo de Nunataks enriquecidos com fezes petréis de neve em época de reprodução; herbívoros e fitoplâncton no Oceano Antártico; krill da Baía Maxwell; e plantas C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>.

Para os valores de  $\delta^{15}\text{N}$ , Venturini *et al.* (2020) apresentaram valores entre 1,51 a 6,64‰, para a amostragem de fevereiro de 2016, sendo as médias de  $4,74 \pm 1,89\%$  e  $4,22 \pm 2,58\%$  nos diferentes transectos estudados pelos autores. Na amostragem do ano seguinte, em janeiro de 2017, os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  variaram entre 7,38 e 10,02‰ com as médias de  $8,32 \pm 1,47\%$ ,  $8,55 \pm 0,93\%$  e  $9,20 \pm 0,30\%$  em diferentes transectos. Dessa forma também é possível notar a diferença entre os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  com os apresentados no presente estudo.

TABELA 5 – TABELA COMPARATIVA DOS VALORES DE  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) DETERMINADO EM SEDIMENTOS DA BAÍA COLLINS COM SEDIMENTOS DE OUTRAS REGIÕES DA ANTÁRTICA

LEGENDA: Tabela de comparação dos valores de  $\delta^{15}\text{N}$  de diferentes trabalhos científicos.

Local	Data	Mínimo	Máximo	Média	Referência
Baía Collins	verão de 2019	-1,75	2,88	1,08 ± 1,62	Este trabalho
Norte da Baía Maxwell	fevereiro de 2016	1,51	6,64	4,74 ± 1,89 (transecto NC) 4,22 ± 2,58 (transecto BA)	Venturini <i>et al</i> (2020)
Norte da Baía Maxwell	janeiro de 2017	7,38	10,02	8,32 ± 1,47 (transecto NC) 8,55 ± 0,93 (transecto BA) 9,20 ± 0,30 (transecto CG)	Venturini <i>et al</i> (2020)
Ilha Ardley	testemunho	4,75	18,34	-	Liu <i>et al.</i> (2006)
Península Barton	testemunho	5,17	10,38	-	Liu <i>et al.</i> (2006)

FONTE: O autor (2023).

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na Antártica, a MO particulada presente nas águas costeiras e que compõem os sedimentos marinhos pode estar relacionada ao material vivo e detritico gerado por algas, pela produção primária de fito- e zooplâncton e pela atividade bacteriana, assim como também ser resultado do transporte de MO particulada terrestre através do derretimento das calotas polares, principalmente durante o verão (FABIANO *et al.*, 1998; TIAN, *et al.*, 2015).

As características elementares e isotópicas da MO sedimentar surgem como ferramentas geoquímicas importantes para investigar as origens e a composição geoquímica dos sedimentos antárticos, viabilizando a identificação de variações espaciais e temporais, através da distribuição e comparação entre assinaturas distintas de diferentes locais e amostragens na Baía Collins.

Pode-se inferir que as análises conduzidas neste estudo desempenharam um papel crucial no avanço do entendimento da região, sob uma perspectiva geoquímica. A Baía Collins apresenta sedimentos com MO oriunda de múltiplas fontes, com sedimentos lacustres da Península Fildes, plantas de pequeno porte como líquens e musgos, bem como organismos marinhos como algas, fito- e zooplâncton da Antártica. Para uma identificação mais específica, bem como estimativas de quais fontes são predominantes, sugere-se estudos futuros envolvendo marcadores moleculares e testemunhos de sedimento a fim de identificar a variabilidade das fontes na região em diferentes cenários ambientais.

**REFERÊNCIAS**

AISLABIE, J. M. *et al.* **Polycyclic aromatic hydrocarbons in fuel-oil contaminated soils, Antarctica.** Chemosphere; v.39, p. 2201–2207.

ALVES, B. J. R. *et al.* **Emprego de isótopos estáveis para o estudo do carbono e do nitrogênio no sistema solo-planta.** Processos biológicos no sistema solo-planta: Ferramentas para uma agricultura sustentável. Brasília, Embrapa-SCT, cap. 13, p. 343-350, 2006.

ARONSON, R. B. *et al.* **Anthropogenic impacts on marine ecosystems in Antarctica.** Annals of The New York Academy of Sciences, v. 1223, n. 1, p. 82-107, 2011.

BARGAGLI, R. **Environmental contamination in Antarctic ecosystems.** Science of the Total Environment; v. 400, p. 212–226. 2008. DOI: i:10.1016/j.scitotenv.2008.06.062

BIANCHI, T.S., CANUEL, E.A., **Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems.** Princeton University Press, Princeton New Jersey, p. 395, 978-0-691-13414–7. 2011

BÍCEGO, M.C. *et al.* **Results from a 15-year study on hydrocarbon concentrations in water and sediment from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica.** Antarctic Science, v.21, p. 209–220. 2009

BICKERT, T. **Influence of geochemical processes on stable isotope distribution in marine sediments.** Marine Geochemistry. p. 339–369. 2006 DOI:10.1007/3-540-32144-6\_10

BRANDINI, F. P., & REBELLO, J. **Wind field effect on hydrography and chlorophyll dynamics in the coastal pelagial of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica.** Antarctic Science, v. 6, n. 4, pg 433-442. 1994

BRASIL. **Decreto nº 75.963, de 11 de julho de 1975.** Promulga o Tratado da Antártida. Lex: Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para assuntos Jurídicos, Brasília.

BRAUN, C. *et al.* **Environmental monitoring and management proposals for the Fildes region, King George Island, Antarctica.** Polar Research; v. 31, n. 1 p. 1-18. 2012. DOI: 10.3402/polar.v31i0.18206

BUENO, C. *et al.* **An Evaluation of Trace Metal Concentration in Terrestrial and Aquatic Environments near Artigas Antarctic Scientific Base (King George Island, Maritime Antarctica).** Water Air Soil Pollut; n. 398, p. 1-11. 2018. DOI: 10.1007/s11270-018-4045-1

CAMPBELL, I. B. & CLARIDGE, G. G. C. **Antarctica: Soils, Weathering Processes and Environment**. Developments in Soil Sciences. Elsevier. v. 68, n. 21, p. 4319-4333. 1987

CHU, W. *et al.* **Heavy metal pollution in Antarctica and its potential impacts on algae**. Polar Science. Elsevier. v. 20, n. 1, p. 75-83. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.polar.2018.10.004>

CIPRO, C. V., *et al.* **Organic pollutants and their correlation with stable isotopes in vegetation from King George Island, Antarctica**. Chemosphere, v. 85, pp. 393-398, 2011

CLOERN, J. E. *et al.* **Human activities and climate variability drive fast-paced change across the world's estuarine-coastal ecosystems**. Global Change Biology, v. 22, n. 2, p. 513-529, 2016.

COMBI, T. *et al.* **Depositional history and inventories of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment cores from an Antarctic Specially Managed Area (Admiralty Bay, King George Island)**. Marine Pollution Bulletin. v. 118, p. 447-451. 2017

COPLEN, T. B. **Reporting of stable carbon, hydrogen, and oxygen isotopic abundances. Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements**. International Atomic Energy Agency. v. 825, p. 31-34, 1995.

CORBETT, P. A. *et al.* **Tracking spatial distribution of human-derived wastewater from Davis Station, East Antarctica, using  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  stable isotopes**. Marine Pollution Bulletin; v. 90 (1-2), p. 41-47. 2015 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.11.034>

COSTA, E.S. *et al.* **Geochemical records in sediments of a tropical estuary (Southeastern coast of Brazil)**. Regional Studies in Marine Science; v. 6, p. 49-61. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2016.03.008>

COWAN, D. A. *et al.* **Non-indigenous microorganisms in the Antarctic: assessing the risks**. Trends in Microbiology; v. 19, p. 540-548. 2011. DOI: 10.1016/j.tim.2011.07.008

CURTOSI, A. *et al.* **Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and surface marine sediment near Jubany Station (Antarctica)**. Role of permafrost as a low-permeability barrier. Science of the Total Environment, v. 383, p. 193-204. 2007

DAWSON, T. E.; BROOKS, P. D. Fundamentals of stable isotope chemistry and measurement. In: Unkovich M. *et al.* (Ed.). Stable isotope techniques in the study of biological processes and functioning of ecosystems. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 2001. cap. I, p. 1-18.

EHLERINGER, J. R., & CERLING, T. E.; **C3 and C4 photosynthesis**. Encyclopedia of Global Environmental Change. v. 2, n. 4, p. 186-190, 2002.

FABIANO, M., & PUSCEDDU, A., **Total and hydrolizable particulate organic matter (carbohydrates, proteins and lipids) at a coastal station in Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica)**. *Polar Biology*, v. 19, pg. 125–132. 1998

FERRARI, R.; **Antarctic sea ice control on ocean circulation in present and glacial climates**. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. v. 111, n. 24, p. 8753-8758. 2014. <https://doi.org/10.1073/pnas.1323922111>

FOGWILL, C. J. *et al.* **Southern Ocean carbon sink enhanced by sea-ice feedbacks at the Antarctic Cold Reversal**. *Nature Geoscience*, v. 13, p. 489–497, 2020. DOI: 10.1038/s41561-020-0587-0

FRY, B., SHERR, E.B.  **$\delta^{13}\text{C}$  measurements as indicators of carbon flow in marine and fresh-water ecosystems**. *Marine Science*, v. 27, pg. 13–47. 1984

GATTUSO, J. P. *et al.* **Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems**. *Annual Review of Ecology and Systematics*. v. 29, p. 405-434. 1998. <https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.29.1.405>

GOERICKE, R.; FRY, B. **Variations of marine plankton  $\delta^{13}\text{C}$  with latitude, temperature, and dissolved  $\text{CO}_2$  in the world ocean**. *Global Biogeochemic Cycles*, v. 8, pg. 85-90. 1994

GRIFFITH, T.W. & ANDERSON, J.B. **Climatic control of sedimentation in bays and fjords of the northern Antarctic Peninsula**. *Marine Geology*. v. 85, p. 181-204. 1989

HAMMOND, C. R. **The Elements**. *Handbook of Chemistry and Physics*, v. 81, p. 1-42. 2000.

HAWKINS, S. J. *et al.* **Antarctic Marine Biodiversity: Adaptations, Environments and Responses to Change**. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*; 1 ed. Londres: CRC Press. v. 56, c. 3, p. 2-133. 2018.

HOEFS, J. **Stable Isotope Geochemistry**. ed. 6. Berlin: Springer-Verlag, 2009

HOFMANN, M., *et al.* **Stable carbon isotope distribution of particulate organic matter in the ocean: a model study**. *Marine Chemistry*, v. 72, pg. 131-150. 2000

KEELEY, J. E. **CAM Photosynthesis in Submerged Aquatic Plants**. *The Botanical Review*, The New York Botanical Garden. v. 64, n. 2, p. 121-175. 1998

KHIM, B.K. & YOON, H.I. **Postglacial marine environmental changes in Maxwell Bay, King George Island, West Antarctica**. *Polar Research*, v. 22, p. 341–353. 2003

LAMB, A.L., WILSON, G.P., LENG, M.J. **A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material.** Earth Science Reviews, v. 75, pg. 29–57. 2006

LAWS, E. A., *et al.* **Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ : theoretical considerations and experimental results.** Geochimica et Cosmochim Acta, v. 59, p. 1131-1138. 1995

LEE, Y. I., *et al.* **Geochemistry of soils of King George Island, South Shetland Islands, West Antarctica: implications for pedogenesis in cold polar regions.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 68, p. 4319–4333. 2004

LEE, Y. I.; LIM, H. S.; YOON, H. I. **Carbon and nitrogen isotope composition of vegetation on King George Island, maritime Antarctic.** Polar Biology, v. 32, pg. 1607-1615. 2009

LEIN, A. Y. *et al.* **Isotopic markers of organic matter transformation at the water-sediment geochemical boundary.** Doklady Earth Sciences. v. 436, part. 1, p. 83–87. 2011. DOI: 10.1134/s1028334x11010156

LI, Z.; SUN, Y.; NIE, X. **Biomarkers as a soil organic carbon tracer of sediment: Recent advances and challenges.** Earth-Science Reviews, 208, 103277. 2020

LIU, X. D. *et al.*  **$\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in the ornithogenic sediments from the Antarctic maritime as palaeoecological proxies during the past 2000 yr.** Earth and Planetary Science Letters, v. 243, p. 424–438. 2006

MARTINS, C. R. *et al.* **Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre.** Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, n. 5, p. 28–41, 2003.

MARTINS, C.C. *et al.* **Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica.** Antarctic Science, v. 16, p. 117–122. 2004

MARTINS, C. C. *et al.* **Sources and depositional changes of aliphatic hydrocarbons recorded in sedimentary cores from Admiralty Bay, South Shetland Archipelago, Antarctica during last decades.** Science of the Total Environment; v. 795, n. 2021. Article 148881, 2021

MEYERS, P. A. **Preservation of source identification of sedimentary organic matter.** Chemical Geology. v. 144, p. 289–302. 1994. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90059-0)

MEYERS, P. A. **Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes.** Organic Geochemistry. v. 27, n. 5–6, p. 213-250. 1997. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00049-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00049-1)

MONIEN, P. *et al.* **A geochemical record of late Holocene palaeoenvironmental changes at King George Island (maritime Antarctica).** *Antarctic Science*. v. 23, n. 3, p. 255–267. 2011. DOI:10.1017/S095410201100006X

MONSON, R. **On the Evolutionary Pathways Resulting in C4 Photosynthesis and Crassulacean Acid Metabolism (CAM).** *Advances in Ecological Research*. v. 19, p. 57-110. 1989. [https://doi.org/10.1016/S0065-2504\(08\)60157-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2504(08)60157-9).

NOBEL, P. S. **Achievable productivities of certain CAM plants: basis for high values compared with C3 and C4 plants.** *New Phytologist*, v. 119, n. 2, p. 183-205, 1991.

NOWLIN, W. D.; KLINCK, J. M. **The physics of the Antarctic Circumpolar Current.** *Reviews of Geophysics*. v. 24, n. 3, p. 469–491, 1986. <https://doi.org/10.1029/rg024i003p00469>

OCHYRA, R. *et al.* **The illustrated moss flora of Antarctica.** Laboratory of Bryology, Institute of Botany, Polish Academy of Sciences, Cambridge University Press. 2008

PECCERILLO, A. **The Geochemical Cycles and the Environment - How Man is Changing the Earth.** In: *Air, Water, Earth, Fire*. Springer. 2021 <https://doi.org/10.1007/978-3-030-78013-5-8>

PEDERSEN, O., *et al.* **CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> dynamics in leaves of aquatic plants with C3 or CAM photosynthesis – application of a novel CO<sub>2</sub> microsensor.** *Annals of Botany*. p. 1-11. 2018. DOI:10.1093/aob/mcy095

PENNING, H., *et al.* **Rate-dependent carbon and nitrogen kinetic isotope fractionation in hydrolysis of isoproturon.** *Environmental science & technology*. v. 42, p. 7764-7771. 2008. <https://doi.org/10.1021/ES801101C>.

PEREIRA, A. L.; BENEDITO, E. **Isótopos estáveis em estudos ecológicos: métodos, aplicações e perspectivas.** *Repositório Institucional da Universidade Estadual de Maringá (RI-UEM)*. v.13, n.1-2, p.16-27, 2007.

PUSCEDDU, A. *et al.* **Organic matter composition in coastal sediments at Terra Nova Bay (Ross Sea) during summer 1995.** *Polar Biology*. v. 23, p. 288-293. 2000 <https://doi.org/10.1007/s003000050446>.

RODRÍGUEZ, C. *et al.* **Hydrocarbons in soil and meltwater stream sediments near Artigas Antarctic Research Station: origin, sources, and levels.** *Antarctic Science*; v. 30(3), p. 170–182. 2018

ROESE, M. & DRABBLE, M. **Wind driven circulation in Potter Cove.** *Berichte zur Polarforschung*, v. 299, p. 40-46. 1998

RULLKÖTTER, J. **Organic matter: the driving force for early diagenesis.** Marine Geochemistry. p. 129–172. 2000. DOI:10.1007/3-540-32144-6\_4

SCHLOSS, I. R.; FERREYRA, G. A.; RUIZ-PINO, D. **Phytoplankton biomass in Antarctic shelf zones: a conceptual model based on Potter Cove, King George Island.** Marine Systems, v. 36, pg. 129-143. 2002

SCHULZ, H. D., & ZABEL, M.; **Marine Geochemistry.** Berlin, Springer. 2<sup>ed</sup>. Bremen Germany; 2006. <https://doi.org/10.1007/3-540-32144-6>

SMITH, R. I. L. **Introduced plants in Antarctica: potential impacts and conservation issues.** Biological Conservation. v. 76, n. 2, p. 135–146. 1996 doi:10.1016/0006-3207(95)00099-2

STENNI, B. *et al.* **Antarctic climate variability on regional and continental scales over the last 2000 years.** Climate of the Past. v. 13, n. 11, p. 1609-1634. 2017

TIAN, S. *et al.* **Sources and distribution of particulate organic carbon in Great wall Cove and Ardley Cove, king George island, west Antarctica.** Advances in Polar Science. v. 26, pg. 55–62. 2015

TIN, T., *et al.* **Review: Impacts of Local Human Activities on the Antarctic Environment.** Antarctic Science v. 21, p. 3-33. 2008 <https://doi.org/10.1017/S0954102009001722>

TORRES, I. C. *et al.* **Stable isotope ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) values of sediment organic matter in subtropical lakes of different trophic status.** Journal of Paleolimnology, v. 47, n. 4, p. 693-706. 2012

TORT, L. F. L. *et al.* **Wastewater contamination in Antarctic melt-water streams evidenced by virological and organic molecular markers.** Science of the Total Environment, v. 609, p. 225-231. 2017

TURNER, J. *et al.* **Extreme Temperatures in the Antarctic.** Journal of Climate; v. 34, p. 2653-2668, 2021. DOI: 10.1175/JCLI-D-20-0538.1

TYNAN, C. T. **Ecological importance of the Southern Boundary of the Antarctic Circumpolar Current.** Nature. v. 392, p. 708-710. 1998

VENTURINI, N. *et al.* **Between-summer comparison of particulate organic matter in surface waters of a coastal area influenced by glacier meltwater runoff and retreat.** Polar Science, v. 26, pg. 1-14. 2020

VODOPIVEZ, C. *et al.* **Element concentrations of environmental concern in surface sediment samples from a broad marine area of 25 de Mayo (King George) Island, South Shetland Islands.** Science of the Total Environment. v. 646, p. 757-769. 2019

VODOPIVEZ, C. *et al.* **Low levels of PAHs and organotin compounds in surface sediment samples from a broad marine area of 25 de Mayo (King George) Island, South Shetland Islands.** *Science of the Total Environment.* v. 785, p. 147-206. 2021

WISNIESKI, E., CESCHIM, L. M., & MARTINS, C. C. **Validation of an analytical method for geochemical organic markers determination in marine sediments.** *Química Nova,* v. 39, p. 1007-1014. 2016

WONG, W. W., & SACKETT, W. M. **Fractionation of stable carbon isotopes by marine phytoplankton.** *Geochimica et Cosmochimica Acta,* v. 42, n. 12, p. 1809-1815. 1978. doi:10.1016/0016-7037(78)90236-3

XU, X. *et al.* **Progress, challenges and solutions of research on photosynthetic carbon sequestration efficiency of microalgae.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* v. 110, p. 65-82. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.050>

YANG, J. S. **Nutrients, Chlorophyll-a and Primary Productivity in Maxwell Bay, King George Island, Antarctica.** *Korean Journal of Polar Research.* v. 1, n.1, p. 11-18. 1990

YOON, H., *et al.* **Distribution and dispersal pattern of suspended particulate matter in Maxwell Bay and its tributary, Marian Cove, in the South Shetland Islands, West Antarctica.** *Marine Geology.* v. 152, p. 261–275. 1998

YOON, H.I., *et al.* **Glaciomarine sedimentation and its paleoceanographic implications along the fjord margins in the South Shetland Islands, Antarctica during the last 6000 years.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology,* v. 157, p. 189–211. 2000

YU, P. S., *et al.* **Characteristics of particulate organic carbon in the Prydz Bay of Antarctica.** *Acta Oceanologica Sinica (Chinese Edition),* v. 33, pg. 181-186. 2011