**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Variação na composição isotópica do metano (CH₄) em sedimentos de
igarapés na Amazônia oriental**

José Mauro Sousa de Moura

**Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ecologia de Agroecossistemas.**

**Piracicaba
2005**

José Mauro Sousa de Moura
Biólogo

**Variação na composição isotópica do metano (CH₄) em sedimentos de igarapés na
Amazônia oriental**

Orientador:
Prof. Dr. MARCELO ZACHARIAS MOREIRA

**Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ecologia de Agroecossistemas.**

Piracicaba
2005

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Moura, José Mauro Sousa de

Variação na composição isotópica do metano (CH₄) em sedimentos de igarapés na
Amazônia Oriental / José Mauro Sousa de Moura. - - Piracicaba, 2005.
82 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2005.

1. Amazônia Oriental 2. Composição isotópica 3. Efeito estufa 4. Igarapé 5. Metano
6. Sedimento 7. Várzea I. Título

CDD 551.55

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

*Aos meus pais, **Manoel Batista e Francisca Sousa**, e à
minha família que tanto amo, com os quais aprendi as mais
importantes lições de vida, pelo apoio e incentivo que sempre me
deram, mesmo sabendo que a vida acadêmica tomaria muito de
meu tempo e de minhas atenções*

Dedico

*À minha avó **Aristotelina de Sousa**, em retribuição
ao carinho e por simbolizar a força que é preciso
termos pra superar os momentos de dificuldades*

Ofereço

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Marcelo Zacharias Moreira pela confiança e por saber compreender minhas deficiências e ajudar a superá-las durante todo esse tempo;

Aos integrantes do meu grupo de pesquisa (TG-04) no Projeto LBA, Christopher Martens, Howard Mendlovitz, Irene Cibelle, Mary Menton e Risonaldo Lima, pela oportunidade de trabalhar no projeto, ingressando assim no campo da pesquisa científica, pois sem a ajuda e companheirismo dessas pessoas seria impossível finalizar este trabalho;

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) e ao Laboratório de Ecologia Isotópica, por permitirem a realização das análises isotópicas;

Aos pesquisadores do CENA, Dr. Plínio Camargo, Dr. Reynaldo Victoria, pelo apoio durante o mestrado. Especialmente ao Dr. Jean Pierre Ometto e Dr. Luiz Martinelli, pelas contribuições sobre meu trabalho e por representarem a figura do pesquisador que pretendo um dia ser;

Ao Dr. Marcelo Bernardes pelas revisões nos manuscritos que deram origem a este documento e pelas valiosas contribuições dadas durante meu exame de qualificação;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão da bolsa de mestrado referente ao processo N° 03/03969-0;

Aos amigos do Projeto LBA, Augusto Maia, Bethany Reed, Bruce Daube, Chris Doughty, Cleilim Albert, Cleuton Silva, Elder Campos, Eleazar Brait, Eráclito Neto, Fernando Leão, Francisco Pereira “Seu Chico”, Genilson Rego, Gilson Rego, Gina Cardinot, Helber Freitas, Jackson Silva, Jadson Dias, Kadson Silva, Kemerson Silva, Kleber Portilho, Margareth Francis, Megan McGroddy, Osvaldo Moraes, Pedro Pantoja, Ricardo Sakai (por disponibilizar os dados de precipitação), Roberto Cardoso, Ronan Pereira, Rose dos Santos, Scott Miller, Tomás Domingues, Wanderley Pereira e Williams Castro, por tudo o que com eles aprendi enquanto trabalhava no projeto. Em especial à Lisa Merry, Dona Elena e Dona Santa pelo carinho que sempre me dedicaram;

Aos amigos feitos em Piracicaba, Alailson Santiago, Alessandra Montebelo, Alex Krusche, André Toledo, Antonia Peres, Carla Câmara, Janaína Braga, Thomas e Roberta Gloagum (pelo acolhimento em suas casas), Cátia Casagrande e Adriana Castelhanos (por me incluírem em suas orações), Christie Hauptert, Cléber Salimon, Daniel Victoria, Dona Maria, Edgar Tribuzy, Edmar Mazzi, Eduardo Miranda, Erich Collicchio, Fabiana Fracassi, Fátima Rasesa, Ivan Vieira, Jorge Moraes, Juliano Gropo, Laís Hanada, Luciene Lara, Marysol Schuler, Michelle Cogo, Neusa August, Rafael Rosolem “Pira” (pela recepção em Piracicaba), Rodrigo Menuzzo, Salomão e Adriane Sarmet, Sandra Furlan, Sebastião Ramos,

Simone Vieira, Uwe Herpin, Vânia Neu, Vicky Ballester, Yoko Ishida e estagiários, pela ajuda e amizade durante o tempo de mestrado. E especialmente a Willian Flores, pela grande amizade e pela presença amazônica que sua pessoa representava;

Às integrantes do “Dany e Gabi eventos”, Daniela Mariano e Gabriela Nardoto, por terem proporcionado tantos momentos de descontração e alegria;

Aos demais amigos cujos nomes não foram citados aqui, mas que contribuíram de forma indireta para realização deste trabalho ou mesmo para minha formação. Agradeço pela torcida, conselhos, repreensões, desentendimentos e etc, pois tudo que hoje sou devo a vocês;

Agradeço finalmente à Michela Figueira, que desde o primeiro dia em que a vi, me encantou com seu jeito... intrigante de nos fazer sentir bem com sua presença. Sou grato por tudo o que ela significou no passado, pelo que significa hoje, e independente do que possa acontecer, pelo o que significará no futuro.

*Que as palavras que falo
não sejam ouvidas como prece nem repetidas com fervor
apenas respeitadas como a única coisa
que resta a um homem inundado de sentimentos
pois metade de mim é o que ouço
a outra metade é o que calo*

Oswaldo Montenegro

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	12
RESUMO.....	13
ABSTRACT	15
1 INTRODUÇÃO	17
2 DESENVOLVIMENTO	20
2.1 Revisão bibliográfica	20
2.1.1 Vias metanogênicas.....	20
2.1.2 Contribuição das diferentes fontes e sumidouros para o balanço global de CH ₄	22
2.1.3 Aplicação de isótopos estáveis	24
2.2 Material e métodos	28
2.2.1 Áreas de estudo.....	28
2.2.1.1 Clima.....	32
2.2.1.2 Relevo e solos	33
2.2.1.3 Hidrografia	34
2.2.2 Métodos Amostrais	36
2.2.2.1 Coleta de amostras de metano (bolhas)	36
2.2.2.2 Coleta de amostras de sedimento	36
2.2.2.3 Coleta de amostras de vegetação e material depositado no solo.....	39
2.2.3 Métodos Analíticos.....	40
2.2.3.1 Análise da composição isotópica das amostras de CH ₄ em bolhas	40
2.2.3.2 Análise da concentração de metano em bolhas	42
2.2.3.3 Análise da composição isotópica do sedimento e vegetação predominante	43

2.2.4	Estimativa das possíveis fontes de carbono no sedimento dos igarapés	43
2.2.5	Análise estatística dos dados.....	44
2.3	Resultados	45
2.3.1	Composição isotópica do material depositado no solo do entorno e no fundo dos igarapés	45
2.3.1.1	Transectos	45
2.3.1.2	Perfis de sedimento	48
2.3.2	Influência da degradação da matéria orgânica na composição isotópica dos sedimentos.....	53
2.3.3	Contribuição de plantas C_3 e C_4 na constituição da matéria orgânica depositada no sedimento	54
2.3.4	Concentração de metano em bolhas	55
2.3.5	Composição isotópica de carbono do metano em bolhas.....	56
2.4	Discussões.....	64
2.4.1	Constituição da matéria orgânica depositada no entorno e no fundo dos igarapés	64
2.4.2	Diferenciação espacial na concentração de CH_4 em bolhas.....	67
2.4.3	Variações na composição isotópica do metano	68
3	CONCLUSÕES.....	72
	REFERÊNCIAS.....	74

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Contribuição de fontes individuais para emissão total de metano. Em (a) estão representadas as emissões antropogênicas de metano e em (b) as fontes naturais. Adaptado de Khalil (2000)..... 23
- Figura 2 - Representação do balanço isotópico de massa ponderado para as fontes de metano atmosférico. Adaptado de Chanton et al. (2000) 26
- Figura 3 - Localização da área de estudo e ilustração dos igarapés estudados 30
- Figura 4 - Localização da bacia de drenagem do igarapé Jamaraquá..... 31
- Figura 5 - Precipitação mensal medida por uma estação micrometeorológica instalada na Comunidade de Jamaraquá, Belterra-PA, referente ao período entre 01/08/2000 e 31/08/2003. No intervalo entre 01/09/2001 a 09/01/2002 (área hachurada) a precipitação não foi medida em função de problemas técnicos na estação..... 33
- Figura 6 - Variação do nível da água e precipitação mensal no igarapé Jamaraquá (A). Vazão e precipitação no rio Amazonas no município de Óbidos-PA (B)..... 35
- Figura 7 - Coleta de bolhas de metano através do revolvimento do sedimento (a) e coleta dos perfis de sedimento (b)..... 38
- Figura 8 - $\delta^{13}\text{C}$, percentagem de C, percentagem de N e razão C:N do material coletado a 5cm de profundidade no solo em transecto nas margens do igarapé de terra-firme (Jamaraquá). As identificações “ar” e “água” representam o ponto da primeira amostra coletada logo acima e abaixo da linha d’água, respectivamente 46
- Figura 9 - $\delta^{13}\text{C}$, percentagem de C, percentagem de N e razão C:N do material coletado a 5cm de profundidade no solo em transecto nas margens do igarapé de várzea (Maicá). As identificações “ar” e “água” representam o

- ponto da primeira amostra coletada logo acima e abaixo da linha d'água, respectivamente 47
- Figura 10 - Variação do $\delta^{13}\text{C}$ (a), percentagem de C (b), percentagem de N (c) e razão C:N (d) no sedimento do igarapé de terra-firme (Jamaraquá) 50
- Figura 11 - Variação do $\delta^{13}\text{C}$ (a), percentagem de C (b), percentagem de N (c) e razão C:N (d) no sedimento do igarapé de várzea (Maicá) 52
- Figura 12 - Composição isotópica da matéria orgânica ($\delta^{13}\text{C}$) em relação à razão C:N para o material depositado no sedimento de fundo dos igarapés de terra-firme e de várzea. Os retângulos indicam a distribuição dos dados para plantas C_3 (folhas) e C_4 (capim) coletadas em ambos os locais de estudo.. 53
- Figura 13 - Contribuição de plantas C_3 e C_4 na composição da matéria orgânica presente no sedimento do igarapé de terra-firme (a) e no igarapé de várzea (b). As barras verticais indicam os valores máximo e mínimo da distribuição das contribuições. A linha central mostra a mediana e as linhas inferior e superior mostram o primeiro e o terceiro quartil, respectivamente 54
- Figura 14 - Concentração de metano em bolhas coletadas durante o ano de 2004 nos igarapés Maicá, Açu e Jamaraquá 55
- Figura 15 - Variação sazonal de $\delta^{13}\text{CH}_4$ no igarapé Jamaraquá no período entre agosto/2000 e agosto/2003. As barras indicam o desvio padrão associado à variação mensal dos valores de $\delta^{13}\text{C}$. O gráfico inferior representa a variação no nível da água durante o ano de 2004, obtida a partir da leitura da régua instalada em um ponto fixo no igarapé..... 57
- Figura 16 - Variação no $\delta^{13}\text{C}$ do carbono em bolhas de metano em relação a variação no nível da água no igarapé Jamaraquá. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ correspondem às médias mensais referentes ao período entre agosto de 2000 e agosto de 2003 58
- Figura 17 - Variação sazonal de $\delta^{13}\text{CH}_4$ no igarapé Maicá no período entre agosto/2000 e agosto/2003. As barras indicam o desvio padrão associado

à variação mensal dos valores de $\delta^{13}\text{C}$. O gráfico inferior mostra as médias mensais da vazão do rio Amazonas no período entre dezembro de 1968 a setembro de 2002 medida na cidade de Óbidos-PA 59

Figura 18 - Variação no $\delta^{13}\text{C}$ do carbono em bolhas de metano do igarapé Maicá em relação a vazão do rio Amazonas. Vazão média mensal medida na cidade de Óbidos no período entre janeiro de 2000 e setembro de 2002 (Fonte: Agência Nacional das Águas). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ correspondem às médias mensais referentes ao período entre agosto/2000 e agosto de 2003 60

Figura 19 - Nível de oxigênio dissolvido (OD) na coluna d'água no igarapé Maicá (a). Variação do OD em relação à vazão do rio Amazonas. Dados do Projeto CAMREX (Carbon in the AMazon River EXperiment). As medidas de oxigênio dissolvido e vazão foram obtidas na estação de Marchantaria no rio Amazonas, próxima a Manaus. Adaptado de Forsberg et al. (1988)..... 61

Figura 20 - Variação sazonal de $\delta^{13}\text{CH}_4$ no igarapé Açu no período entre agosto/2000 e agosto/2003. As barras indicam o desvio padrão associado à variação mensal dos valores de $\delta^{13}\text{C}$. O gráfico inferior representa a variação no nível da água durante o ano de 2004, obtida a partir da leitura da régua instalada em um ponto fixo no igarapé 62

Figura 21 - Variação na composição isotópica do carbono de metano ($\delta^{13}\text{CH}_4$) nos igarapés Maicá, Açu e Jamaraquá. Os valores são médias e erros padrões mensais para cada sítio no período entre agosto/2000 e agosto/2003. O gráfico inferior mostra a precipitação mensal medida por uma estação micrometeorológica instalada na Comunidade de Jamaraquá, Belterra-PA. No intervalo entre 01/09/2001 a 09/01/2002 (área hachurada) a precipitação não foi medida em função de problemas técnicos na estação 63

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Valores médios e amplitude de variação do $\delta^{13}\text{CH}_4$ (‰) de bolhas em sedimentos em diferentes tipos de ambientes aquáticos 27
- Tabela 2 - Temperatura da água, nível de oxigênio dissolvido (OD) e composição isotópica da vegetação nos igarapés do Maicá e Jamaraquá. As médias ($\bar{\chi}$) são apresentadas junto com o correspondente 1 desvio padrão (σ) e o número de observações (N), na forma: $\bar{\chi} \pm \sigma$ (N) 39
- Tabela 3 - Valores utilizados no cálculo de ponderação do erro da análise das amostras de metano em bolhas 42
- Tabela 4 - Densidade (ρ), $\delta^{13}\text{C}$, percentagem de carbono, percentagem de nitrogênio e razão C:N dos perfis de sedimento de fundo dos igarapés, coletados na fase de seca (novembro/2003 e janeiro/2005) e na fase de cheia (junho de 2004). Os dados apresentados representam as médias ($\bar{\chi}$) e o correspondente desvio padrão (σ) das sub-amostras de cada perfil, na forma: $\bar{\chi} \pm \sigma$ 48
- Tabela 5 - Médias ($\bar{\chi}$), desvio padrão (σ) e amplitude (hi) para os valores de $\delta^{13}\text{CH}_4$ para as fases cheia, vazante, seca e enchente nos igarapés estudados 56

RESUMO

Variação na composição isotópica do metano (CH_4) em sedimentos de igarapés na Amazônia Oriental

O estudo da composição isotópica de metano ($\delta^{13}\text{CH}_4$) fornece valiosa informação para o entendimento dos processos de produção, emissão e ciclagem desse gás nos ecossistemas. Neste trabalho, foram analisadas a concentração e as variações da composição isotópica do metano presente em bolhas de gás formadas no sedimento de igarapés. A composição isotópica da matéria orgânica (MO) presente na vegetação circundante, no solo (0-5 cm) das margens destes igarapés e no sedimento de fundo (em perfis), também foi analisada. Os sítios estudados foram dois igarapés de várzea (Açu e Maicá) e outro de terra-firme (Jamaraquá), localizados próximo às cidades de Santarém-PA e Belterra-PA, na Amazônia Oriental. A concentração de CH_4 no igarapé Jamaraquá ($44,9 \pm 2,0\%$) foi significativamente menor que a concentração encontrada nos igarapés Maicá ($59,8\% \pm 13,2\%$) e Açu ($76,5 \pm 16,6\%$). O conteúdo de C, conteúdo de N e razão C:N do material depositado nas margens foram maiores no igarapé de terra-firme (C= 16,0%, N= 1,1% e C:N= 14,7) em relação ao igarapé de várzea (C= 1,8%, N= 0,2% e C:N= 10,4). O valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ da MO foi menor no igarapé de terra-firme ($-29,6\text{‰}$) que no igarapé de várzea ($-26,5\text{‰}$). De modo similar, os perfis de sedimento no igarapé de terra-firme apresentaram maiores quantidades de MO que os de várzea. Os valores médios para o $\delta^{13}\text{C}$, conteúdo de C, conteúdo N e razão C:N na terra-firme foram -29‰ , 10,9%, 0,6% e 16,4, respectivamente. Já no igarapé de várzea, os valores médios para esses mesmos parâmetros foram -23‰ , 1,0%, 0,1% e 9,0, respectivamente. O $\delta^{13}\text{CH}_4$ variou sazonalmente e espacialmente entre os ecossistemas estudados, esta variação está provavelmente associada às mudanças: 1) nas fontes de MO (plantas C_3 e C_4); 2) nos processos de fracionamento durante a decomposição dessa MO; 3) nos mecanismos de oxidação do CH_4 e 4) nas condições ambientais de cada sítio. Os igarapés de várzea, nos quais o CH_4 tende a ficar enriquecido em ^{13}C durante a estação seca, apresentaram valores maiores de $\delta^{13}\text{CH}_4$ em relação ao igarapé

de terra-firme, variando entre -58‰ e -55‰ no igarapé Açu e entre -59‰ e -52‰ no igarapé Maicá. O igarapé Jamaraquá apresentou a maior variação sazonal, com valores entre -62‰ e -74‰, tendendo a ficar mais empobrecido em ^{13}C durante a estação seca.

Palavras-chave: Metano; isótopos estáveis; Amazônia; igarapés; efeito estufa

ABSTRACT

The variation of isotopic composition of methane (CH₄) in stream sediments of Eastern Amazon

The study of isotopic composition of methane ($\delta^{13}\text{CH}_4$) provides valuable information for understanding the process of production, emission, and cycling of this gas in ecosystems. In this study, we analyzed the concentration and isotopic composition of methane trapped in gas bubbles formed in the sediment of streams. We also analyzed the isotopic composition of organic matter (OM) from the surrounding vegetation, from bottom sediments (cores), and stream shorelines. The studied sites were two “*varzea*” floodplain streams (Açu and Maica) and one “*terra-firme*” stream (Jamaraqua), located near Santarem-PA and Belterra-PA, in Eastern Amazon. Methane concentration in the Jamaraqua stream ($44.9 \pm 2.0\%$) was significantly lower than the concentration found in the Maica ($59.8\% \pm 13.2\%$) and Açu ($76.5 \pm 16.6\%$) streams. Carbon and nitrogen contents and C:N ratio from the material deposited in the shorelines were higher in “*terra-firme*” stream (C= 16.0%, N= 1.1% and C:N= 14.7) than in “*varzea*” stream (C= 1.8%, N= 0.2%, and C:N= 10.4). Mean $\delta^{13}\text{C}$ value of OM was lower in “*terra-firme*” stream (-29.6‰) than in “*varzea*” (-26.5‰). Similarly, the sediment cores at the “*terra-firme*” site had more OM than the “*varzea*” site. Mean values for $\delta^{13}\text{C}$, C content, N content, and CN ratio for “*terra-firme*” stream were: -29‰ , 10.9%, 0.6% and 16.4, while in the “*varzea*” stream the mean values for those parameters were: -23‰ , 1.0%, 0.1% and 9.0. The $\delta^{13}\text{CH}_4$ varied seasonally and spatially among the ecosystems and this variation is probably associated with: 1) changes in the inputs of OM (C_3 and C_4 plants); 2) changes in fractionation processes during its decomposition; 3) methane oxidation mechanisms, and 4) environmental factors at each site. The “*varzea*” streams, where the CH_4 tends to be more enriched in ^{13}C during the dry season, showed higher values of $\delta^{13}\text{CH}_4$ than “*terra-firme*” stream, with mean values varying from -58‰ to -55‰ at Açu stream and from -59‰ to -52‰ at Maica stream. The Jamaraqua stream showed the largest seasonal

variation in $\delta^{13}\text{CH}_4$ ranging from -62‰ to -74‰ and tending to be depleted in ^{13}C during the dry season.

Key-word: Methane; stable isotopes; Amazon; streams; greenhouse effect

1 INTRODUÇÃO

O metano (CH_4) é um gás de efeito estufa que se acumula atualmente na atmosfera em uma taxa de 0,4% ao ano (SOWERS et al., 2005). Em virtude de sua alta capacidade de absorção da radiação infra-vermelha irradiada da terra ele contribui intensamente para o aquecimento global (MORIIZUMI et al., 1996). O potencial de aquecimento do CH_4 é 24,5 vezes maior que o do CO_2 que é um dos principais contribuintes para o efeito estufa (HOUGHTON, 1994).

A concentração atmosférica de metano dobrou desde o período pré-industrial (CHAPPELLAZ et al., 1990; ADAMS; SEITZINGER; CRILL, 1996; ETHERIDGE et al., 1998), alcançando em 1990 o valor médio de 1,7 ppmv¹ (BREAS et al., 2002). O aumento das emissões de metano proveniente de fontes antropogênicas como cultivo de arroz, agropecuária e queima de combustíveis fósseis é tido como o principal fator para o rápido incremento de CH_4 na atmosfera, observado através dos registros preservados em perfis de gelo, espectro solar e medidas diretas da concentração atmosférica (WUEBBLES; HAYHOE, 2002).

Mudanças nas concentrações de CH_4 na atmosfera têm conseqüências importantes para o meio ambiente, tais como: aumento da temperatura na troposfera, aumento nas taxas de formação de ozônio e mudanças nas relações de radicais importantes incluindo vapor d'água e radicais de cloro (MARTENS et al., 1986). Análises feitas a partir de bolhas de ar presas em camadas polares mostram que a concentração de CH_4 encontrada atualmente não tem precedente igual em pelo menos 420 milhões de anos e que durante esse tempo a temperatura da terra aumentou e diminuiu em fase com a variação da concentração de metano (PETIT et al., 1999).

Ainda é muito difícil prever com que velocidade e o modo pelo qual essas mudanças irão afetar as condições de vida na terra, visto que, as propostas para a diminuição das emissões de gases de efeito estufa ainda não surtiram o efeito desejado, principalmente nas regiões que mais contribuem para a emissão desses gases. Devido a variedade de fontes potenciais de metano, as emissões são afetadas por vários

¹ ppmv = partes por milhão (10^6) por volume

fatores incluindo uso de energia, distribuição populacional, práticas agrícolas e o próprio clima (WUEBBLES; HAYHOE, 2002).

Avaliar o papel de cada uma dessas fontes e balanceá-las com o efeito dos poucos sumidouros existentes ainda é uma tarefa difícil, requerendo a aplicação de métodos capazes de diferenciar o metano proveniente de fontes bacterianas daquele proveniente de fontes não-bacterianas, como o produzido pela queima de biomassa e de combustíveis fósseis.

A composição isotópica do metano ($\delta^{13}\text{CH}_4$) atmosférico resolve uma importante restrição no balanço global de CH_4 (STEVENS; ENGELKEMEIR, 1988). Estudos do balanço global de CH_4 têm incluído análises dos isótopos estáveis de carbono do CH_4 (QUAY et al., 1988; STEVENS, 1988; STEVENS; ENGELKEMEIR, 1988; WAHLEN et al., 1989) empregando balanços de massa nos quais a composição isotópica ponderada de todas as fontes de CH_4 é igual ao valor médio do $\delta^{13}\text{C}$ do metano atmosférico, corrigido para o fracionamento devido à oxidação. O $\delta^{13}\text{C}$ do metano atmosférico depende da proporção de CH_4 proveniente das diferentes fontes (biogênicas e antropogênicas) e do efeito dos processos de consumo sobre estas fontes. A composição isotópica do metano pode também variar sazonalmente como resultado das mudanças nos mecanismos de oxidação e produção microbiana (MARTENS et al., 1992).

Algumas medidas de $\delta^{13}\text{CH}_4$ feitas em várzeas tropicais, especialmente na bacia do rio Amazonas (TYLER; BLAKE; ROWLAND, 1987; QUAY et al., 1988; CHANTON et al., 1989) mostram que mesmo entre ecossistemas similares, ocorrem diferenças significativas entre as fontes de metano, como as encontradas por Devol et al. (1996), entre bolhas desprendidas do sedimento ($\delta^{13}\text{C}$ isotopicamente leve) e capim flutuante (com $\delta^{13}\text{C}$ isotopicamente pesado).

Pressupõe-se que o $\delta^{13}\text{C}$ do metano emitido em áreas alagadas deve refletir o balanço entre as diferentes fontes de matéria orgânica existentes no entorno dessas áreas e que o metano emitido em igarapés de várzea deve ser enriquecido em ^{13}C em relação ao metano de igarapés de floresta de terra-firme, visto que nas várzeas a contribuição de plantas C_4 para composição da matéria orgânica que serve de substrato para geração de metano é maior. Sugere-se ainda que a composição isotópica da

matéria orgânica presente no sedimento desses igarapés refletirá os processos pelos quais o material presente na vegetação circundante é decomposto.

Desta forma, este trabalho objetivou a determinação das fontes de metano gerado no sedimento de igarapés em áreas de várzea e de floresta de terra-firme na Amazônia oriental. Para isso, utilizou-se a metodologia isotópica para analisar a composição isotópica do metano (bolhas) emitido em igarapés e determinar a composição isotópica da vegetação circundante nas bacias de drenagem, o que permitiu inferir a influência da composição isotópica do sedimento dos igarapés sobre a composição do metano emitido através das bolhas.

Este trabalho servirá de base para os estudos que visam integrar novos métodos para determinação dos processos de geração de metano em ambientes tropicais.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão bibliográfica

2.1.1 Vias metanogênicas

O metano é produzido fundamentalmente em condições de anaerobiose encontradas em áreas alagadas e em ecossistemas sedimentares por meio de duas vias metanogênicas principais que são a fermentação do acetato (CH_3COOH) e a redução do dióxido de carbono com o hidrogênio como fonte de elétron (CO_2/H_2) (MARTENS et al., 1986; WHITICAR; FABER; SCHOELL, 1986; SUGIMOTO; WADA, 1995).

Em áreas alagadas bactérias anaeróbicas convertem parcialmente a matéria orgânica em metano. Essa matéria orgânica é degradada por um conjunto de bactérias anaeróbicas que consomem enzimaticamente a celulose e outros compostos orgânicos mais complexos. Os compostos resultantes, como ácidos graxos, são por sua vez degradados por outras bactérias em acetato ou compostos contendo um átomo de carbono, por exemplo, CO_2 ou metanol (CH_3OH). Ao final desse processo, esse conjunto de bactérias reduz estes compostos a metano. Muitas bactérias metanogênicas podem usar ambas as vias, acetato ou CO_2 , mudando de uma para outra dependendo da disponibilidade do substrato (MARIK et al., 2002). Essas vias metanogênicas estão representadas a seguir:

O CH_3COOH , H_2 e CO_2 são gerados em ambientes ricos em matéria orgânica pela ação de bactérias anaeróbicas no alto da cadeia alimentar (CHANTON et al., 2004). A produção do acetato e a subsequente utilização deste composto são geralmente maiores na porção superior do sedimento em relação às camadas mais profundas (WHITICAR, 1999).

Em ambientes marinhos a formação de metano ocorre fundamentalmente por redução de CO_2 porque nestes ambientes a respiração ocorre por redução do sulfato, um processo que, do ponto de vista do balanço energético, é mais vantajoso que a produção metanogênica (WHITICAR; FABER; SCHOELL, 1986; WHITING; CHANTON, 1993; WHITING, 1996; WHITICAR, 1999; CHANTON et al., 2004).

Já em ambientes de água doce, onde a concentração de sulfato é significativamente menor, ocorre a produção de metano na superfície do sedimento via fermentação do acetato, dada a maior disponibilidade deste composto, o qual é proveniente da decomposição da matéria orgânica lábil que é derivada dos exsudados de raízes das plantas na rizosfera (WHITING; CHANTON, 1993; WHITICAR, 1999; CHASAR et al., 2000). Nesses ambientes o conteúdo de metano gerado via redução de CO_2 é menor que aquele proveniente da fermentação do acetato. Essa última via metanogênica é responsável por 30 a 73% da produção total de metano em ambientes de água doce (CAPPENBERG, 1974; WINFREY; ZEIKUS, 1979; WHITICAR; FABER; SCHOELL, 1986; SUGIMOTO; WADA, 1993). Já em ambiente marinho a via de geração de metano predominante é a redução do CO_2 (WHITICAR; FABER; SCHOELL, 1986).

Dados de ecossistemas aquáticos indicam que mais de 90% do CH_4 produzido nos sedimentos é oxidado por bactérias metanotróficas ao atravessar as interfaces sedimento-água ou água-ar (KING; BLACKBURN, 1996; CONRAD, 2002). A oxidação do metano é controlada por diversos fatores como a distribuição molecular do oxigênio, consumo cinético do oxigênio e do metano, competição entre bactérias metanotróficas e outros tipos de bactérias pelo substrato e respostas fisiológicas à anoxia intermitente. Estes fatores por sua vez são afetados pelo grau de iluminação, fotossíntese bentônica, concentração orgânica e por parâmetros hidrológicos (KING; BLACKBURN, 1996).

Segundo Chanton et al. (2004), bactérias metanogênicas consomem o CH_4 contendo os isótopos leves preferencialmente, deixando o metano enriquecido em isótopos pesados (^{13}C e D).

Plantas adaptadas ao ambiente inundado fornecem às suas raízes oxigênio transportando este elemento da atmosfera via aerênquima (preenchimento dos espaços intracelulares) (MARIK et al., 2002). Na via contrária, a emissão de metano em solos anaeróbicos ocorre por difusão molecular, processo dependente mais da diferença de

concentração entre o solo e a atmosfera do que da capacidade de transporte encontrada em alguns grupos de plantas com ventilação ativa (DACEY; KLUG, 1979; MARIK et al., 2002). Tanto a difusão molecular quanto a oxidação do metano resultam no enriquecimento do $\delta^{13}\text{C}$ e δD do metano remanescente (ALPERIN et al., 1992; MARIK et al., 2002).

2.1.2 Contribuição das diferentes fontes e sumidouros para o balanço global de CH_4

O interesse pelo papel de alguns ecossistemas no balanço global de gases de efeito estufa, principalmente aqueles com maior potencial de aquecimento da atmosfera; tem crescido em função das mudanças que esses ecossistemas vem sofrendo e das incertezas que se tem em mensurar a magnitude das fontes e sumidouros destes gases. O balanço de um gás traço consiste na integração quantitativa das fontes, sumidouros e da carga atmosférica deste gás. A carga atmosférica é definida como a massa total desse gás integrada com a atmosfera e seus reservatórios, o que normalmente inclui somente a troposfera e a estratosfera (CONNY; CURRIE, 1996).

Nos últimos dois séculos, a concentração de metano atmosférico dobrou, sendo responsável atualmente por 20% da forçante antropogênica climática por gases de efeito estufa (FRANKENBERG et al., 2005). Nos últimos 40 anos a concentração atmosférica de metano aumentou a taxa de 1% ao ano (CICERONE; OREMLAND, 1988). No entanto, durante os anos 80 essa taxa de crescimento diminuiu progressivamente (STEELE et al., 1992). Embora o aumento da concentração de metano na atmosfera seja altamente correlacionado com o aumento populacional (BLUNIER et al., 1993), nem o rápido incremento nem o recente declínio na taxa de crescimento são fenômenos bem entendidos no meio científico e não podem ser explicados como sendo respostas diretas às ações antrópicas.

A falta de explicações para causas na variação da taxa de crescimento do metano está diretamente relacionada às grandes incertezas na mensuração da magnitude e na distribuição espacial das fontes de metano (MILLER et al., 2002).

Figura 1 - Contribuição de fontes individuais para emissão total de metano. Em (a) estão representadas as emissões antropogênicas de metano e em (b) as fontes naturais. Adaptado de Khalil (2000)

Na Figura 1 são apresentadas as emissões de metano de origem antropogênica e natural. As emissões antropogênicas estão relacionadas com a degradação da matéria orgânica na forma de resíduos domésticos e industriais (esgoto, lixões, etc), com a agricultura, principalmente cultivo de arroz em áreas alagadas; com a pecuária, queima de biomassa e combustíveis fósseis (Figura 1a). Destes, a última classe é responsável por quase 30% de um total que varia em torno de 355 TgCH₄ ano⁻¹ (INTERGOVERNMENTAL PAINEL ON CLIMATE CHANGE-IPCC, 1995). Por outro lado, as fontes naturais de metano estão relacionadas com as emissões provenientes de cupins, da decomposição entérica no trato digestivo de animais ruminantes, dos oceanos e hidratos e de áreas alagadas (WUEBBLES; HAYHOE, 2002).

As áreas alagadas da Terra são responsáveis pela maior parte das emissões naturais de metano, contribuindo com cerca de 70% do total emitido, o que corresponde a cerca de 100 TgCH₄ ano⁻¹ (Figura 1b). Esse valor é semelhante à taxa de emissão por queima de combustíveis fósseis.

As áreas alagadas tropicais são conhecidas como a maior fonte natural de metano para atmosfera e estima-se que estas sejam responsáveis por até 60% do fluxo total de todas as áreas alagadas da Terra (BARTLETT; HARRISS, 1993). A bacia do rio

Amazonas cobre uma grande porção dos trópicos úmidos e a rede de drenagem deste rio excede a extensão de mais de um milhão de quilômetros quadrados (JUNK, 1997). Neste contexto, a planície amazônica assume um papel importante no fluxo regional de metano. As florestas alagadas, lagos e os bancos de macrófitas espalhadas ao longo da bacia são considerados fontes globais de metano para a atmosfera (BARTLETT et al., 1990).

Recentemente, Melack et al. (2004) combinando medidas de fluxo de metano com técnicas de geoprocessamento (medidas da variação temporal e espacial das áreas inundadas e da vegetação), estimaram o fluxo de metano para várzea do rio Amazonas em $1,3 \text{ TgC ano}^{-1}$. A extrapolação para a área total da bacia gerou o valor de 22 TgC ano^{-1} , o qual é equivalente a $0,5 \text{ PgC}$ na forma de CO_2 .

A magnitude das fontes de metano depende de um número grande fatores dentre os quais incluem-se: crescimento populacional, demanda por energia, demanda por alimento, uso da terra, práticas agrícolas e agropecuárias, precipitação e outras influências naturais ou antropogênicas ainda não noticiadas, mas que podem gerar mudanças significativas no futuro (WUEBBLES; HAYHOE, 2002).

2.1.3 Aplicação de isótopos estáveis

O benefício da informação isotópica na química da atmosfera deriva do fato de que as proporções de isótopos para um elemento em uma espécie molecular não estão estocasticamente distribuídas na atmosfera, mas, as distribuições dos isótopos são o resultado de processos determinísticos físicos e químicos (CONNY; CURRIE, 1996).

Visto que o metano deriva da decomposição da matéria orgânica, é importante conhecer a composição isotópica desse substrato. Durante a fotossíntese o CO_2 atmosférico é assimilado diferentemente por plantas de ciclo fotossintético C_3 e C_4 . Ambos os grupos assimilam o ^{12}C preferencialmente em relação ao ^{13}C e o resultado desse fracionamento isotópico é formação de tecidos vegetais cuja proporção entre os carbonos ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) é menor em relação a essa mesma proporção no CO_2 atmosférico (MARTINELLI et al., 1991). Plantas C_4 , predominantemente gramíneas, são aquelas

cuja fixação do CO_2 resulta na síntese do malato ou aspartato (compostos orgânicos com 4 carbonos). Em plantas C_3 a assimilação do CO_2 resulta na síntese do ácido fosfoglicérico (composto com 3 carbonos) (FARQUHAR; EHLERINGER; HUBICK, 1989; MEDINA et al., 1999). Na Amazônia, vários trabalhos têm demonstrado que o $\delta^{13}\text{C}$ de plantas C_3 é empobrecido em ^{13}C em relação ao $\delta^{13}\text{C}$ de plantas C_4 , apresentando valores médios de -13‰ e -27‰ , respectivamente (MARTINELLI et al., 1991; MARTINELLI et al., 1994; MARTINELLI et al., 1998; MEDINA et al., 1999; ADIS; VICTORIA, 2001; MARTINELLI et al., 2003).

O conhecimento sobre a composição isotópica das fontes de metano emitido naturalmente ou como resultado da ação antrópica é útil para o estabelecimento do balanço global das fontes e sumidouros de metano (CHANTON et al., 2004). Segundo Miller (2004), um melhor entendimento dos processos responsáveis pela determinação do fracionamento isotópico durante a produção e o consumo do metano permitem fazer o contraste entre as fontes e sumidouros no balanço global de metano. Medidas da composição isotópica das fontes de metano e na atmosfera podem reduzir as incertezas sobre seu balanço atmosférico e ainda ajudam a entender os processos envolvidos (MARIK et al., 2002).

O $\delta^{13}\text{C}$ do metano atmosférico depende da proporção de CH_4 proveniente das diferentes fontes (biogênica e antropogênica) e do efeito dos processos de consumo sobre estas fontes. Estudos da composição isotópica de gases traço na atmosfera têm fornecido valiosa informação para o entendimento da distribuição desses gases, bem como, da importância dos processos de produção e remoção na ciclagem atmosférica (BRENNINKMEIJER et al., 1995; ANDERSEN, 1996; CONNY; CURRIE, 1996; QUAY et al., 1999; MILLER; TANS, 2003; MILLER et al., 2003). Em adição, diferenças na composição isotópica das fontes e na distribuição espacial e temporal das fontes desses gases ajudam a determinar o balanço global dos gases traço na atmosfera (CONNY; CURRIE, 1996).

Na Figura 2 é mostrada a contribuição das fontes naturais e antropogênicas de metano para a atmosfera. Nesta representação o tamanho e a distância das barras em relação ao fulcro (triângulo escuro) exprime a importância da fonte. A abscissa (linha grossa) representa o $\delta^{13}\text{C}$ da fonte de metano e tamanho total da linha está relacionado

com a contribuição da fonte. A espessura das barras representa a faixa de variação do $\delta^{13}\text{C}$ das fontes. A posição do fulcro representa a composição isotópica ponderada global das fontes de metano, a qual é determinada a partir do valor atmosférico de metano corrigido para fracionamento isotópico associado aos processos de remoção do metano na atmosfera. O tamanho das barras nesta representação tem apenas o propósito ilustrativo e descreve parcialmente a massa do fluxo de cada fonte.

Figura 2 - Representação do balanço isotópico de massa ponderado para as fontes de metano atmosférico. Adaptado de Chanton et al. (2000)

É importante notar a variação no sinal isotópico do metano de acordo a natureza da fonte de emissão, indo desde valores isotopicamente mais pesados como aqueles provenientes da queima de combustíveis e biomassa (aproximadamente -23‰) até valores mais leves como aqueles observados em áreas tropicais alagadas e pântanos.

O valor médio global de $\delta^{13}\text{C}$ do metano atmosférico varia entre -47,3‰ e -46,2‰ (STEVENS; RUST, 1982; MILLER et al., 2002). Assim, o valor ponderado global das fontes de metano indicado pela posição do fulcro na Figura 2 (-53‰), é empobrecido em relação ao valor médio global de $\delta^{13}\text{C}$ do metano atmosférico. Essa diferença deve-se ao efeito cinético da reação do CH_4 com o radical hidroxila que preferencialmente remove da atmosfera o ^{12}C com um fracionamento de pelo menos 1,0054 (CANTRELL et al., 1990).

Outra característica importante mostrada na ilustração é o valor isotópico referente à fonte de metano proveniente dos bancos de capins presentes no rio

Amazonas (-47‰) que é apenas um pouco menos enriquecido em ^{13}C que o valor global de metano (-53‰). A espessura da barra que representa essa fonte é relativamente pequena e a variação do valor de $\delta^{13}\text{C}$ não representa fielmente a variação do $\delta^{13}\text{C}$ do metano emitido em toda a extensão da bacia amazônica.

Assim como as demais áreas alagadas na Terra, a planície de inundação da bacia amazônica apresenta uma grande variabilidade nos valores de $\delta^{13}\text{CH}_4$. A Tabela 1 mostra os valores de $\delta^{13}\text{CH}_4$ em estudos realizados em diferentes tipos de ambientes aquáticos. É possível notar que mesmo entre tipos iguais de ambiente ocorre alta variação nos valores de $\delta^{13}\text{CH}_4$, o que provavelmente está relacionado com diferenças nas características de cada ambiente ou no período em que os estudos foram realizados.

Tabela 1 - Valores médios e amplitude de variação do $\delta^{13}\text{CH}_4$ (‰) de bolhas em sedimentos em diferentes tipos de ambientes aquáticos

Ambiente	$\delta^{13}\text{CH}_4$ (‰)	Amplitude (‰)	Referência
Estuário nos Estados Unidos	-68.3	20	Chanton e Martens (1988)
Lago nos Estados Unidos	-69.8	23	Oana e Deevey (1960)
Lago nos Estados Unidos	-57.9	15	Woltemate; Whiticar e Schoell (1984)
Pântano no Canadá	-63.7	12	Hornibrook; Longstaffe e Fyfe (2000)
Pântano no Japão	-62.0	26	Sugimoto e Fujita (1997)
Tundra na Sibéria	-56.8	12	Voytov (1975)
Tundra nos Estados Unidos	-59.7	8	Martens et al. (1992)
Várzea amazônica	-54.1	16	Wassman et al. (1992)
Várzea amazônica	-44.4	11	Chanton et al. (1989)
Várzea amazônica	-58.4	33	Devol et al. (1996)
Várzea amazônica	-61.0	26	Quay et al. (1988)
Várzea amazônica	-56.0	17	Este trabalho
Terra-firme amazônica	-65.7	18	Este trabalho

As emissões de metano em áreas alagadas são altamente influenciadas por uma série de fatores ambientais os quais incluem: o tipo de vegetação predominante no local, disponibilidade de matéria orgânica e nutrientes, temperatura do solo e altura da coluna d'água (CHANTON et al., 1989; SUGIMOTO; FUJITA, 1997; BELLISARIO et al., 1999; JOABSSON; CHRISTENSEN; WALLÉN, 1999).

2.2 Material e métodos

2.2.1 Áreas de estudo

As áreas de estudo estão localizadas na região centro-oeste do Pará, nos municípios de Santarém e Belterra. Foram selecionados três igarapés da região para serem os sítios amostrais: 01 igarapé de terra-firme (igarapé Jamaraquá) e 02 igarapés de várzea (igarapé Açu e igarapé Maicá), ilustrados na Figura 3. Cada um deles apresenta diferentes características quanto à procedência da água que corre em seus leitos e quanto à vegetação que compõe as florestas do entorno.

É importante ressaltar que os igarapés do Maicá e Açu não têm bacias de drenagem bem delimitadas e não apresentam nascentes definidas onde aflora água subterrânea. Em ambos os casos, a formação dos igarapés se deu em função do preenchimento das depressões do terreno pelas águas dos rios Amazonas e Tapajós formando cursos d'água secundários.

O igarapé Maicá é um afluente do rio Amazonas e é circundado por vegetação característica de várzea. Em seu leito correm águas brancas ricas em sedimento em suspensão e nutrientes dissolvidos devido ao intemperismo das rochas andinas, caracterizadas pela tonalidade amarelada cujas profundidades limites de visibilidade vão de menos de 10 cm a 50 cm (SIOLI, 1970). Na Amazônia, as várzeas são marcadas pela presença de espécies vegetais altamente adaptadas aos pulsos anuais de inundação, que diminuem os níveis de oxigênio na rizosfera, requerendo o desenvolvimento de estratégias de sobrevivência e de reprodução por partes dessas plantas (JUNK et al., 2001; DE SIMONE et al., 2002; DE SIMONE; JUNK; SCHMIDT, 2003). Nesse igarapé ocorre durante a fase de cheia o crescimento de capim (planta C₄) do tipo *Paspalum sp*, popularmente conhecido como “premembeca”. Esse tipo de vegetação forma grandes aglomerados ao longo dos rios de água branca e em suas várzeas; a biomassa e exsudatos deste capim podem servir como substrato para a geração de metano (JUNK, 1970; HEDGES et al., 1986; DEVOL et al., 1995).

O igarapé Açu tem vegetação similar ao Maicá, mas o crescimento de capim no curso d'água e nos arredores não é tão representativo quanto no Maicá. Por ser um

canal que liga o rio Tapajós ao rio Amazonas, sofre, no período de cheia, influência das águas de ambos os rios. Tanto no igarapé Maicá como no Açu, os moradores locais promovem a pecuária de subsistência. Assim, o capim que cresce nesses igarapés é forrageado pelo gado que pasta nos arredores.

Diferentemente dos demais sítios, onde ocorre o crescimento de uma vegetação específica - capim no igarapé Maicá e plantas aquáticas de ciclo C_3 no Jamaraquá - durante o final do período de cheia, ocorre no igarapé Açu o crescimento de ambos os tipos de vegetação. Na parte do canal mais próxima ao rio Amazonas boa parte da vegetação natural foi convertida em pastagens o que facilita a propagação do capim (*Paspalum sp.*) no leito do igarapé em direção ao rio Tapajós. As plantas aquáticas crescem na porção intermediária do canal, onde as margens são cobertas por florestas e onde ocorre maior sombreamento no leito do igarapé.

Várzea

Igarapé Açú

Igarapé Maicá

Terra-firme

Igarapé Jamaraguá

Figura 3 - Localização da área de estudo e ilustração dos igarapés estudados

O igarapé Jamaraquá está localizado na Floresta Nacional do Tapajós e é circundado em toda sua extensão por floresta primária (plantas C_3 em sua maioria). A área da bacia de drenagem desse igarapé é de 46.552 km², dos quais 20.494 km² (44%) correspondem às áreas com altitude entre 5 e 131 metros (terras-baixas) e os demais 26.058 km² (56%) correspondem a uma área de platô com altitude entre 132 e 203 metros (Figura 4).

Figura 4 - Localização da bacia de drenagem do igarapé Jamaraquá

A largura desse varia entre 1,5 m (próximo às nascentes) e 50 m próximo ao local de coleta. Essa última medida chega a triplicar no período de cheia, quando as águas sobem inundando uma grande área. De modo similar ao que acontece com o rio Tapajós ao encontrar o rio Amazonas, quando as águas deste rio são represadas dando-lhe a forma de um grande lago com vários quilômetros de extensão (Figura 3), as águas do igarapé Jamaraquá também são represadas na foz deste curso d'água quando

este encontra o rio Tapajós. Nesta área o leito do igarapé é apenas circundado pela floresta, mas não encoberto por ela como acontece nas nascentes, isso possibilita a entrada de luz e favorece o crescimento de uma diversidade de plantas aquáticas de ciclo C_3 , principalmente do gênero *Utricularia*, que cobrem todo o fundo do curso d'água. A presença dessas plantas e da vegetação circundante representa um grande volume de biomassa vegetal que cicla nesse ambiente.

Embora o solo seja considerado pobre (SILVER et al., 2000), a vegetação presente na bacia de drenagem do igarapé Jamaraquá é exuberante e sem sinais de perturbação antrópica, sendo classificada como floresta tropical densa semidecídua com elevado volume de madeira, comum em áreas sedimentares de relevo ondulado e com árvores emergentes (~50m) como *Manilkara huberi* (Ducke) Chev., *Hymenaea courbaril* L., *Bertholletia excelsa* Humb. e Bonpl. e *Tachigalia* spp. A copa encontra-se aos 40 metros e apresenta muitas epífitas (HERNANDEZ FILHO et al., 1993; PAROTTA; FRANCIS; DE ALMEIDA, 1995; ESPÍRITO-SANTO, 2003; RICE et al., 2004).

2.2.1.1 Clima

O clima de Santarém e Belterra, é do tipo Am (clima megatérmico, tropical úmido), segundo a classificação de Köppen, com temperatura média do mês mais frio acima dos 18°C e com estação seca sob influência das monções (PEREIRA; ANGELOCCI; SENTELHAS, 2002). A precipitação média anual é de 2096 mm, sendo o período seco (precipitação <100 mm mensais) menor que três meses.

Com base nos dados de precipitação obtidos em uma das torres do Projeto LBA-ECO (Projeto de Larga Escala da Biosfera-Atmosfera da Amazônia), observa-se a existência de períodos de seca e de chuva bem definidos, com a seca ocorrendo entre os meses de julho a dezembro, apresentando maior severidade nos meses de agosto até outubro (Figura 5). A temperatura varia de 24°C a 28°C, com amplitude térmica de 5°C (NIMER, 1977; SALATI; MARQUES, 1984).

Figura 5 - Precipitação mensal medida por uma estação micrometeorológica instalada na Comunidade de Jamaraquá, Belterra-PA, referente ao período entre 01/08/2000 e 31/08/2003. No intervalo entre 01/09/2001 a 09/01/2002 (área hachurada) a precipitação não foi medida em função de problemas técnicos na estação

2.2.1.2 Relevo e solos

Os Latossolos representam aproximadamente 40% dos solos da Amazônia sendo comuns no nordeste e sudeste desta região (MORAES et al., 1995). Nesta região os Latossolos ocorrem em relevo plano a suavemente ondulado. A textura destes solos varia de arenosa a muito argilosa. Nestes solos predominam óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, gipsita, caulinita e quartzo. Em Santarém os solos apresentam textura que varia de muito argilosa à arenosa.

Enquanto as terras baixas das margens do rio Tapajós são compostas por Argissolos sujeitos à lixiviação severa causando diminuição da matéria orgânica e de minerais (LUCAS et al., 1996), o platô é formado por solos férricos (Latossolo, argiloso amarelo) ricos em complexos organo-minerais (ROULET et al., 1998), em geral a 100 metros acima do nível do rio.

O solo predominante na área do igarapé Jamaraquá (terra-firme) é do tipo Latossolo argiloso pobre em nutrientes, com presença de Argissolos arenosos, ambos com baixo teor de matéria orgânica e baixa capacidade de troca iônica (SILVER et al., 2000).

A bacia de drenagem do igarapé Jamaraquá está localizada em uma unidade geomorfológica de bacias planas, cuja drenagem ocorre com dissecação profunda e as formas de relevo apresentam topos planos (ESPÍRITO-SANTO, 2003). A bacia é recoberta por floresta tropical densa com árvores uniformes e apresenta solos distróficos do tipo latossolo amarelo (RADAMBRASIL, 1976; INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS / INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS / PRO-NATURE FOUNDATIONE INTERNATIONAL TROPICAL TIMBER, 1992).

2.2.1.3 Hidrografia

Tendo em vista que na Amazônia as estações que medem a vazão dos rios não são numerosas e que muitas delas estão desativadas, não foi possível acompanhar com precisão a variação no nível da água nos pontos de coleta. Utilizou-se então, dados das estações mais próximas.

Para o rio Amazonas foram utilizados os dados da estação 170500001 da Agência Nacional das Águas, localizada no município de Óbidos-PA (110 km de Santarém), considerando que estes representam bem a variação do nível da água nos igarapés do Maicá e igarapé Açu.

No rio Tapajós a estação mais próxima está localizada no município de Itaituba-PA, distante 250 km de Santarém. Desta forma, para termos uma melhor representação da variação do nível da água nos igarapés do Jamaraquá e Açu, foram utilizados os dados obtidos a partir da leitura de uma régua instalada em um ponto fixo em cada igarapé. A leitura da régua foi realizada mensalmente nos mesmos dias das coletas de bolhas de metano.

As fases de cheia, seca, subida e descida das águas foram definidas de acordo com o nível da água medido, de modo similar ao descrito por Forsberg et al. (1988). Para isso determinaram-se os quartis referentes à distribuição anual das médias de vazão e definiu-se o período de seca e cheia como os meses referentes ao primeiro e último quartil da distribuição, respectivamente. O segundo e terceiro quartis representariam então os períodos de subida e descida das águas.

Em função do enorme volume de água no rio Amazonas, existe um descompasso entre o pico máximo de precipitação (março) e o período de maior vazão do rio (junho). Já no igarapé Jamaraquá houve apenas um mês de diferença entre meses com picos máximos de precipitação e vazão, sendo eles abril e maio, respectivamente (Figura 6).

Figura 6 - Variação do nível da água e precipitação mensal no igarapé Jamaraquá (A)². Vazão e precipitação no rio Amazonas no município de Óbidos-PA (B)³

² Os dados de precipitação representam as médias mensais no período entre 02/07/2000 e 31/12/2003 medida por uma torre micrometeorológica instalada na Comunidade de Jamaraquá. A variação no nível da água foi obtida a partir da leitura da régua durante o ano de 2004.

³ Os dados de precipitação representam as médias das normais no período de 1971 a 1990 (SENTELHAS et al., 1999). Os dados de vazão representam as médias mensais no período de Janeiro/1968 a Setembro/2002 em Óbidos-PA.

2.2.2 Métodos amostrais

2.2.2.1 Coleta de amostras de metano (bolhas)

As amostras de gás foram coletadas a uma profundidade que variou de 0,5 a 3,0 m dependendo do nível da água. No igarapé Maicá as coletas foram realizadas a uma distância aproximada de 15 km em relação ao rio Amazonas. No igarapé Açu as coletas foram realizadas a 2,5 km distante do rio Tapajós. Já no igarapé Jamaraquá o ponto de coleta localiza-se a apenas 900 metros de sua foz no rio Tapajós.

As coletas foram realizadas mensalmente, normalmente entre o décimo e décimo quinto dia do mês. O método utilizado para essas coletas, descrito por Martens et al. (1986), consistiu na agitação do sedimento dos igarapés provocando o desprendimento dos gases na forma de bolhas, as quais foram armazenadas em um funil plástico (4,1 L), sem que houvesse qualquer contato com o ar atmosférico. O gás foi então retirado desse funil por meio de uma seringa conectada a ele. As amostras foram injetadas em frascos de vidro e lacradas com tampas de borrachas ainda no meio aquático (Figura 7a). O volume de gás extraído variou em torno de 25 a 40 mL por amostra.

Foram coletadas 10 amostras em cada um dos sítios, totalizando uma série de 360 amostras em um ano de observações. Embora os pontos de coletas (10) estivessem bem próximos, as amostras foram coletadas em ambas as margens dos igarapés tentando-se encontrar uma maior variabilidade entre elas. Todas as amostras ficaram estocadas no laboratório do Projeto LBA-ECO em Santarém-PA e não receberam nenhum tratamento adicional até serem analisadas.

2.2.2.2 Coleta de amostras de sedimento

Para análise da composição isotópica do sedimento foram retirados dois perfis do sedimento de fundo nos igarapés do Maicá e do Jamaraquá. Seguiu-se o método descrito por Alperin et al. (1992) e Avery Jr. et al. (2003). Para retirada dos perfis foi usado um tubo de PVC, cuja área corresponde a 78,5 cm². Os tubos foram inseridos no

sedimento até a profundidade de aproximadamente 60cm, a extremidade inferior foi fechada e, em seguida, com o auxílio de um tubo de menor calibre, o sedimento foi empurrado para fora (Figura 7b).

Os perfis foram seccionados em anéis de aproximadamente 5cm de altura pesando em média 180 gramas cada. Esses anéis foram levados à estufa e secos a 100 °C por 48 horas no laboratório do Projeto LBA-ECO ainda em Santarém-PA. Posteriormente, essas amostras foram enviadas ao Laboratório de Ecologia Isotópica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP, onde foram processadas e analisadas. Realizaram-se três amostragens, duas no período de seca (novembro/2003 e janeiro/2005) e outra no período de cheia (junho/2004).

(a)

(b)

Figura 7 - Coleta de bolhas de metano através do revolvimento do sedimento (a) e coleta dos perfis de sedimento (b)

2.2.2.3 Coleta de amostras de vegetação e material depositado no solo

Amostras do material depositado sobre o solo foram coletadas durante a estação seca, a uma profundidade menor que 5 cm, em um transecto de aproximadamente 30 m que compreende desde o sedimento superficial do fundo dos igarapés até os primeiros vinte metros floresta adentro. Folhas verdes de plantas do sub-bosque e de capim também foram amostradas nas margens dos igarapés seguindo os mesmos transectos.

Durante as campanhas para coleta dos perfis de sedimento também foram realizadas medidas de campo da temperatura da água e do nível de oxigênio dissolvido na coluna d'água dos igarapés do Maicá e Jamaraquá em profundidade de aproximadamente 1 metro. A Tabela 2 resume os dados obtidos e mostra que houve uma pequena diferença entre os igarapés quanto às variáveis mensuradas.

Tabela 2 - Temperatura da água, nível de oxigênio dissolvido (OD) e composição isotópica da vegetação nos igarapés do Maicá e Jamaraquá. As médias ($\bar{\chi}$) são apresentadas junto com o correspondente 1 desvio padrão (σ) e o número de observações (N), na forma: $\bar{\chi} \pm \sigma$ (N)

Sítio	Temperatura (°C)	OD (mg L ⁻¹)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	
			Capim	Folhas
Jamaraquá	28 ± 0,7 (28)	8,8 ± 2,7 (30)	-	-31,7 ± 2,0 (11)
Maicá	31 ± 0,7 (21)	5,6 ± 1,5 (21)	-11,5 ± 0,5 (4)	-29,2 ± 1,9 (3)

2.2.3 Métodos Analíticos

2.2.3.1 Análise da composição isotópica das amostras de CH₄ em bolhas

A composição isotópica das amostras foi determinada por espectrometria de massas no Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/USP, utilizando-se um espectrômetro de massa (Delta Plus, ThermoQuest-Finnigan) acoplado a um concentrador de gases (PRECON, ThermoQuest-Finnigan). Este conjunto de aparelhos permite a introdução das amostras de gás dentro de um sistema de fluxo contínuo que proporciona a purificação do gás e conversão a CO₂ por combustão antes da introdução no espectrômetro de massa. Dessa forma, o metano injetado sofre combustão a 1000 °C e passa por um sistema de retenção de CO₂ através do congelamento em nitrogênio líquido, o que garante que o CO₂ analisado é proveniente somente da oxidação do metano.

A composição do metano ($\delta^{13}\text{CH}_4$) é expressa como desvio por mil (‰) em relação a um padrão primário conforme a seguinte equação:

$$\delta^{13}\text{C} - \text{CH}_4 = 1000 \times \left(\frac{R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}}{R_{\text{padrão}}} \right) \quad (1)$$

Onde:

R_{amostra} é a razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra e $R_{\text{padrão}}$ é a razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do padrão. O $\delta^{13}\text{CH}_4$ é calculado em relação ao padrão PDB ($R_{\text{padrão}} = 0.0112372$).

A calibração analítica foi feita através da análise de um gás padrão de metano importado do Laboratório de Ciências Marinhas da Universidade da Carolina do Norte - EUA, com o valor isotópico e de concentração de -18,6‰ e 100%, respectivamente.

O volume analisado variou de 10 a 40 µL por amostra, de acordo com a concentração. O controle analítico foi realizado através da observação dos valores de voltagem correspondentes à amplitude dos picos. Valores de voltagem menores que 1 e maiores que 7 volts implicam na incorreta integração dos picos e conseqüentemente no

erro analítico maior, podendo subestimar ou superestimar os valores de $\delta^{13}\text{C}$. Amostras cujas análises apresentaram estes valores foram re-analisadas ou descartadas.

Os resultados obtidos por espectrometria foram corrigidos de acordo com a leitura dos padrões, utilizando-se como fator de correção os valores médios das diferenças entre o valor obtido pelo espectrômetro e o valor real do padrão. Como as amostras foram analisadas em diferentes períodos do ano e em diferentes condições laboratoriais, os erros a serem corrigidos foram distintos.

O erro ponderado da análise foi obtido através da ponderação entre as diferenças nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ das amostras em relação ao $\delta^{13}\text{C}$ do padrão de metano utilizado, que é dada pela seguinte equação:

$$E_p = \frac{\sum_{i=1}^4 (\varepsilon_i * n_i)}{N} \quad (2)$$

Onde:

E_p é o erro ponderado;

ε_i é erro em relação ao $\delta^{13}\text{C}$ do padrão em cada período de análise;

n_i é o número de amostras analisadas por período;

N é número total de amostras

Os desvios em relação ao padrão variaram conforme o período de análise e tenderam a diminuir à medida que as análises foram sendo realizadas (Tabela 3). A análise de um maior número de amostras com menor desvio em relação ao padrão garantiu a validação do método.

Tabela 3 - Valores utilizados no cálculo de ponderação do erro da análise das amostras de metano em bolhas

Data da Análise	$\delta^{13}\text{C}$ Obtido (‰)	Desvio em relação ao padrão (‰)	Número de amostras por sítio				Erro Ponderado (‰)
			Maicá	Açu	Jamaraquá	Total	
Jul/02	-21,73	-3,13	17	20	22	59	-0,59
Nov/02	-19,52	-0,92	51	58	57	166	
Jul/03	-19,12	-0,52	105	99	131	335	
Jan/04	-18,51	0,09	87	96	89	272	

2.2.3.2 Análise da concentração de metano em bolhas

A concentração do metano foi determinada por cromatografia gasosa (Shimadzu 14A - Greenhouse), com detecção por ionização de chama, segundo o método descrito por Keller e Stallard (1994), com algumas adaptações. Resumidamente, o processo consiste no preenchimento de uma alça de amostragem com 2 mL da amostra gasosa; em seguida a amostra é carregada por nitrogênio (fluxo de 30 mL min⁻¹) para a coluna cromatográfica (HaySep D) e depois para o detector (FID - Flame Ionization Detection) onde uma mistura de ar sintético e hidrogênio (H₂) garantem a combustão da amostra. A temperatura da coluna foi mantida a 60°C. O tempo de retenção para o metano foi de 1,68 min. Além do padrão utilizado para análise isotópica, também foram usados na análise cromatográfica padrões da White Martins com diferentes concentrações para o estabelecimento das curvas de calibração.

A precisão analítica, expressa pela variação (desvio padrão) nos resultados da análise de sub-amostras desses padrões, representa o erro analítico observado e foi de 1,6%.

Embora a amostragem de bolhas de metano tenha iniciado em agosto de 2000, somente as amostras coletadas durante os anos de 2003 e 2004 foram analisadas quanto à concentração. As demais não serão consideradas neste documento.

2.2.3.3 Análise da composição isotópica do sedimento e vegetação predominante

Com o objetivo de medir a composição isotópica somente do sedimento presente nas amostras, realizou-se a separação das partes macroscópicas da matéria orgânica em decomposição (pedaços de raízes, folhas, madeira, etc); em seguida o material resultante foi macerado e peneirado em malha de 0,25 mm.

O material peneirado foi pesado em cápsulas de estanho (Elemental Microanalysis) com peso variando de 12 a 40 mg. Posteriormente, as amostras sofreram combustão em meio oxidante num analisador elementar (Carlo Erba EA 1110 CHNS, CE Instruments). O gás CO₂ resultante da combustão sofre purificação em uma coluna cromatográfica e é carregado em direção a um espectrômetro de massa para razões isotópicas (Delta Plus, ThermoQuest-Finnigan). O $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica presente no sedimento foi calculado através do mesmo princípio da equação 1.

2.2.4 Estimativa das possíveis fontes de carbono no sedimento dos igarapés

A percentagem de carbono no sedimento derivado de floresta (plantas C₃) e de capim (plantas C₄) foi obtida através do cálculo de diluição isotópica, conforme as equações 3 e 4. Embora possam existir outras fontes para o carbono depositado no sedimento, tais como: matéria orgânica em suspensão na água, matéria orgânica autóctone, a contribuição dessas fontes não é expressiva. Portanto, consideraram-se as plantas C₃ e C₄ como sendo as únicas fontes.

$$Cc_3 = \left[\frac{\delta_{\text{sed}} - \delta c_4}{\delta c_3 - \delta c_4} \right] \times 10^2 \quad (3)$$

$$Cc_4 = 100 - Cc_3 \quad (4)$$

Onde:

C= percentagem de planta C₃ ou C₄;

δ_{sed} = Valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica, obtido através da análise do perfil de sedimento no igarapés Maicá e Jamaraquá;

δC_3 = Valor médio de $\delta^{13}C$ de amostras de folhas coletadas no entorno do igarapés;

δC_4 = Valor médio $\delta^{13}C$ de amostras de capim. No igarapé Jamaraquá não houve amostragem desse material, sendo utilizado o valor de $\delta^{13}C$ encontrado no igarapé de várzea (Maicá) para plantas C_4 que é -11,5‰.

2.2.5 Análise estatística dos dados

A análise estatística foi realizada através do programa *SAS System for Windows*, versão 8.2 (SAS, 2001). A normalidade da distribuição dos dados foi testada a partir do teste Kolmogorov-Smirnov e o resultado deste direcionou o restante da análise. O teste T-Turkey foi usado para detectar diferença entre dois grupos de dados quando estes apresentavam variâncias iguais. Para os grupos com variâncias diferentes foi utilizada análise de variância ponderada ANOVA. O nível de significância considerado para as análises foi de 5%.

Os valores indicados por cruces nos gráficos de “box-whisker” e não considerados na análise estatística foram definidos como dados discrepantes por apresentarem valores menores em relação àqueles definidos pela Equação 5 ou maiores que aqueles definidos pela equação 6.

$$D = QI - (1,5 \times DEQ) \quad (5);$$

$$D = QS + (1,5 \times DEQ) \quad (6)$$

Onde:

D é o dado discrepante;

QI é o valor do quartil inferior da distribuição dos dados;

QS é o valor do quartil superior da distribuição;

DEQ é a diferença entre os quartis.

2.3 Resultados

2.3.1 Composição isotópica do material depositado no solo do entorno e no fundo dos igarapés

2.3.1.1 Transectos

O $\delta^{13}\text{C}$ do material coletado nos primeiros cinco centímetros do solo no transecto do igarapé de terra-firme é apenas um pouco menos enriquecido ($\sim 3\text{‰}$) que o material coletado no igarapé de várzea (Figura 8a e Figura 9a). No entanto, existe uma diferença entre o $\delta^{13}\text{C}$ do material encontrado sob a floresta do entorno e aquele depositado no sedimento do fundo dos igarapés. No igarapé de terra-firme o $\delta^{13}\text{C}$ do material depositado ficou mais negativo (isotopicamente mais leve) à medida que se aproxima do ambiente aquático (Figura 8a). Neste igarapé os valores médios para percentagem de C, percentagem de N e razão C:N foram, respectivamente, de 16%, 1,1% e 14,7 (Figura 8b, 8c e 8d).

Inversamente ao igarapé de terra-firme, no igarapé de várzea os valores de $\delta^{13}\text{C}$ desse material ficam menos negativos (isotopicamente mais pesados) à medida que se aproxima da área alagada (Figura 9a), assim como tendem a apresentar menores concentrações de C, N e razão C:N.

Os valores médios de percentagem de C, percentagem de N e razão C:N foram de 1,8%, 0,2% e 10,4 (Figura 9b, 9c e 9d), respectivamente, os quais são significativamente menores do que os encontrados no igarapé de terra-firme.

Figura 8 - $\delta^{13}\text{C}$, percentagem de C, percentagem de N e razão C:N do material coletado a 5cm de profundidade no solo em transecto nas margens do igarapé de terra-firme (Jamaraquá). As identificações "ar" e "água" representam o ponto da primeira amostra coletada logo acima e abaixo da linha d'água, respectivamente

Figura 9 - $\delta^{13}\text{C}$, percentagem de C, percentagem de N e razão C:N do material coletado a 5cm de profundidade no solo em transecto nas margens do igarapé de várzea (Maicá). As identificações “ar” e “água” representam o ponto da primeira amostra coletada logo acima e abaixo da linha d’água, respectivamente

2.3.1.2 Perfis de sedimento

Os perfis de sedimento coletados nos igarapés também apresentaram diferenças entre si quanto ao conteúdo de matéria orgânica, $\delta^{13}\text{C}$ e quanto à razão C:N. Entretanto, somente o perfil do sedimento do igarapé Maicá mostrou influência da profundidade, restringindo-se à fase de cheia do igarapé. A Tabela 4 mostra a caracterização dos perfis de sedimento coletados durante a fase de seca (novembro/2003 e janeiro/2005) e de cheia (junho/2004).

Tabela 4 - Densidade (ρ), $\delta^{13}\text{C}$, percentagem de carbono, percentagem de nitrogênio e razão C:N dos perfis de sedimento de fundo dos igarapés, coletados na fase de seca (novembro/2003 e janeiro/2005) e na fase de cheia (junho de 2004). Os dados apresentados representam as médias ($\bar{\chi}$) e o correspondente desvio padrão (σ) das sub-amostras de cada perfil, na forma: $\bar{\chi} \pm \sigma$

Sítio	Fases	Prof. (cm)	ρ (g cm ⁻³)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	C (%)	N (%)	C:N
Ig. Jamaraquá (terra-firme)	cheia	0 - 30	56 $\pm$ 14	-30 $\pm$ 0,4	14,2 $\pm$ 4,1	0,8 $\pm$ 0,2	17 $\pm$ 1,5
	seca	0 - 30	36 $\pm$ 3	-30 $\pm$ 1,1	11,5 $\pm$ 3,5	0,7 $\pm$ 0,2	17 $\pm$ 0,9
Ig. Maicá (várzea)	cheia	0 - 25	84 $\pm$ 28	-23 $\pm$ 6,0	2,4 $\pm$ 0,6	0,3 $\pm$ 0,04	10 $\pm$ 0,8
	seca	0 - 30	58 $\pm$ 12	-23 $\pm$ 2,2	0,6 $\pm$ 0,2	0,1 $\pm$ 0,02	9 $\pm$ 1,1

O sedimento no igarapé de terra-firme apresentou valores médios de -29‰, 10,9%, 0,6% e 16,4, para o $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica, percentagem de C, percentagem de N e razão C:N, respectivamente. Já no igarapé de várzea os valores médios de $\delta^{13}\text{C}$, percentagem de C, percentagem de N e razão C:N foram de -23‰, 1,0%, 0,1% e 9,0, respectivamente.

No igarapé de terra-firme não ocorreu diferença sazonal em relação a nenhum dos parâmetros analisados e no igarapé de várzea somente as diferenças nas concentrações de C e N foram significativas.

O $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica presente no sedimento do igarapé de terra-firme variou entre -28 e -30‰ (Figura 10a). Durante a fase de cheia o $\delta^{13}\text{C}$ tende a ficar um pouco mais leve, embora não exista diferença significativa entre as fases da hidrógrafa ($p=0,4874$).

No que se refere à percentagem de carbono presente no sedimento e a razão C:N, o igarapé de terra-firme mostrou poucas diferenças entre as fases cheia e seca (Figura 10a). A percentagem de carbono variou entre 8 e 22% e tendeu a diminuir com a profundidade (Figura 10b). No período de seca, o conteúdo médio de carbono no sedimento é apenas 2% menor que na fase de cheia, não caracterizando uma diferença significativa ($p=0,0893$). A concentração de N variou entre 0,46% e 1,12% e não há diferença sazonal (Figura 10c).

Já a razão C:N variou entre 15 e 19 (Figura 10d), sendo que a média observada na fase cheia é apenas um ponto maior que na seca, o que também não caracteriza uma diferença significativa ($p=0,4187$).

Figura 10 - Variação do $\delta^{13}\text{C}$ (a), percentagem de C (b), percentagem de N (c) e razão C:N (d) no sedimento do igarapé de terra-firme (Jamaraquá)

No igarapé de várzea, o $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica variou entre -16‰ e -29‰ (Figura 11a). O perfil apresentou maior variabilidade nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ na amostra coletada durante a fase de cheia. Essa larga amplitude (13‰) nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ não

foi observada no perfil coletado no igarapé de terra-firme (Figura 10a), onde a amplitude não ultrapassou o valor de 2‰.

Similarmente ao igarapé de terra-firme, não foi detectada no igarapé de várzea diferença estatisticamente significativa entre as fases da hidrógrafa em relação à composição isotópica do sedimento ($p= 0,6746$). No entanto, quando comparados apenas os segmentos superficiais dos perfis (0 - 5 cm), onde provavelmente deve ocorrer a geração do metano emitido, nota-se que existe diferença entre as fases indicada pelos valores maiores de $\delta^{13}\text{C}$ durante a fase de seca (Figura 11a).

Quanto à percentagem de carbono, o igarapé de várzea difere largamente em relação ao igarapé de terra-firme ($p= 0,0001$). Neste sítio o conteúdo de carbono presente no sedimento variou entre 0,5 e 3% (Figura 11b), o que indica que o processo de decomposição da matéria orgânica e geração de metano, entre outros gases, ocorre muito rapidamente.

Houve também no igarapé de várzea diferença entre as fases de cheia e seca no que refere à percentagem de carbono ($p= 0,0021$). Durante a seca o igarapé apresenta valores ainda menores. O mesmo padrão foi observado quanto à porcentagem de nitrogênio (Figura 11c). A razão C:N durante a fase de seca é um pouco menor (Figura 11d), embora não exista uma forte evidência de diferença entre as fases da hidrógrafa ($p= 0,0631$).

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 11 - Variação do $\delta^{13}\text{C}$ (a), percentagem de C (b), percentagem de N (c) e razão C:N (d) no sedimento do igarapé de várzea (Maicá)

2.3.2 Influência da degradação da matéria orgânica na composição isotópica dos sedimentos

A comparação entre a razão C:N e o $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica depositada no sedimento de fundo dos igarapés mostra uma clara distinção entre o igarapé de várzea e o igarapé de terra-firme.

A matéria orgânica presente no material depositado no fundo dos igarapés apresentou maiores valores de $\delta^{13}\text{C}$ e menores valores de razão C:N no igarapé de várzea em relação ao igarapé de terra-firme.

As plantas C_4 são pelo menos 15‰ mais enriquecidas em ^{13}C e têm valores de C:N um pouco maior que as plantas C_3 . Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e razão C:N para a matéria orgânica do igarapé de terra-firme se sobrepõem na mesma área do gráfico que representa valores para plantas C_3 indicando uma origem comum entre eles (Figura 12).

Figura 12 - Composição isotópica da matéria orgânica ($\delta^{13}\text{C}$) em relação à razão C:N para o material depositado no sedimento de fundo dos igarapés de terra-firme e de várzea. Os retângulos indicam a distribuição dos dados para plantas C_3 (folhas) e C_4 (capim) coletadas em ambos os locais de estudo

2.3.3 Contribuição de plantas C_3 e C_4 na constituição da matéria orgânica depositada no sedimento

A análise da composição isotópica da matéria orgânica depositada no perfil de sedimento (0-30 cm) dos igarapés mostrou que a contribuição de plantas C_3 e C_4 varia de acordo com o ambiente. No igarapé de terra-firme o cálculo de diluição isotópica (Equações 3 e 4) mostrou que aproximadamente 88% da matéria que compõe o perfil de sedimento provêm de plantas C_3 e apenas 12% provem de plantas C_4 (Figura 13a).

No igarapé de várzea a contribuição média de plantas C_4 para formação do sedimento é relativamente maior que no igarapé de terra-firme, variando em torno de 33% (Figura 13b).

Figura 13 - Contribuição de plantas C_3 e C_4 na composição da matéria orgânica presente no sedimento do igarapé de terra-firme (a) e no igarapé de várzea (b). As barras verticais indicam os valores máximo e mínimo da distribuição das contribuições. A linha central mostra a mediana e as linhas inferior e superior mostram o primeiro e o terceiro quartil, respectivamente

2.3.4 Concentração de metano em bolhas

Um total de 106 amostras de bolhas de metano coletadas durante o ano de 2004 foram analisadas quanto à concentração deste gás. Em geral as concentrações médias estavam acima de 50%, com exceção do igarapé Jamaraquá que apresentou valores menores que 50%. O valor máximo entre todas as amostras (97%) foi encontrado no igarapé Açu (várzea) e o valor mínimo (11%), no igarapé Jamaraquá (terra-firme).

Os valores de 63%, 81% e 47%, correspondem às concentrações medianas encontradas nos igarapés do Maicá (n=34), Açu (n=36) e Jamaraquá (n=36), respectivamente (Figura 14). Tais valores indicam a existência de diferenças significativas entre os igarapés estudados (Kruskal-Wallis teste, $p=0,0001$).

Embora fosse esperado que os igarapés Açu e Maicá tivessem valores semelhantes, visto que estes igarapés apresentam características semelhantes quanto à matéria orgânica decomposta e quanto à variação do nível d'água em seus leitos, seus valores foram estatisticamente diferentes.

Figura 14 - Concentração de metano em bolhas coletadas durante o ano de 2004 nos igarapés Maicá, Açu e Jamaraquá

2.3.5 Composição isotópica de carbono do metano em bolhas

A composição isotópica do metano (CH_4) variou sazonalmente e espacialmente entre os igarapés estudados. O $\delta^{13}\text{C}$ do metano preso em bolhas que se desprendem do sedimento dos igarapés variou entre -72‰ e -52‰ (valores médios mensais), com diferença significativa entre a fase de seca e as demais estações. No período de seca a diferença entre os sítios mais distintos (Maicá e Jamaraquá) alcançou valores de até 20‰.

No igarapé Açu, os valores mais elevados de $\delta^{13}\text{CH}_4$ apareceram na fase de enchente do igarapé (-55,7‰), enquanto os menores valores apareceram na fase de cheia (-57,7‰). Já no igarapé Maicá os extremos da variação nos valores de $\delta^{13}\text{CH}_4$ apareceram nas fases de seca (-52,3‰) e de cheia desse igarapé (-58,9‰). Similarmente ao igarapé Maicá, no igarapé Jamaraquá esses extremos também apareceram nas mesmas fases. No entanto, os maiores valores $\delta^{13}\text{CH}_4$ (-61,7‰) aparecem na fase de cheia e os menores (-73,9‰) apareceram na seca do igarapé (Tabela 5).

Tabela 5 - Médias ($\bar{\chi}$), desvio padrão (σ) e amplitude (hi) para os valores de $\delta^{13}\text{CH}_4$ para as fases cheia, vazante, seca e enchente nos igarapés estudados

Sítio		Fases da Hidrógrafa			
		cheia	vazante	seca	enchente
Maicá	$\bar{\chi}$	-58,9	-56,8	-52,3	-54,7
	σ	1,0	2,1	4,6	4,6
	hi	3,0	4,9	13,4	12,6
Açu	$\bar{\chi}$	-57,7	-56,7	-56,5	-55,7
	σ	1,1	2,4	3,8	1,0
	hi	3,5	7,6	12,4	2,6
Jamaraquá	$\bar{\chi}$	-61,7	-63,3	-73,9	-63,8
	σ	0,8	2,2	2,9	3,1
	hi	2,1	7,3	9,8	9,0

A variação na composição isotópica do metano no igarapé Jamaraquá foi a que mostrou maior amplitude entre os períodos de cheia e seca, sendo que a maior diferença entre os valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ foi de aproximadamente 12‰ (Figura 15). Esse igarapé apresentou valores de $\delta^{13}\text{C}$ significativamente mais negativos que aqueles encontrados nos igarapés de várzea (Maicá e Açu). Durante o período de seca os valores de $\delta^{13}\text{C}$ tendem a decair alcançando valores médios de até -78‰.

Figura 15 - Variação sazonal de $\delta^{13}\text{CH}_4$ no igarapé Jamaraquá no período entre agosto/2000 e agosto/2003. As barras indicam o desvio padrão associado à variação mensal dos valores de $\delta^{13}\text{C}$. O gráfico inferior representa a variação no nível da água durante o ano de 2004, obtida a partir da leitura da régua instalada em um ponto fixo no igarapé

No igarapé Jamaraquá a composição isotópica do metano apresentou forte correlação positiva ($p=0,0001$) com a variação no nível da água (Figura 16), sendo que o $\delta^{13}\text{C}$ do metano tende a ficar mais pesado com o aumento da coluna d'água.

Figura 16 - Variação no $\delta^{13}\text{C}$ do carbono em bolhas de metano em relação a variação no nível da água⁴ no igarapé Jamaraquá. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ correspondem às médias mensais referentes ao período entre agosto de 2000 e agosto de 2003

No igarapé Maicá, os valores médios de $\delta^{13}\text{CH}_4$ variaram de -60‰ a -46‰ (Figura 17). Durante o período de cheia e vazante os valores são mais constantes em relação àqueles encontrados durante as fases de seca e enchente do igarapé, essa maior variabilidade na composição isotópica do metano deve ocorrer provavelmente em função da maior instabilidade no local de coleta provocado pelo pisoteio de gado ou mesmo pela menor pressão da coluna d'água.

⁴ Variação no nível da água durante o ano de 2004, obtida a partir da leitura da régua instalada em um ponto fixo no igarapé.

Figura 17 - Variação sazonal de $\delta^{13}\text{CH}_4$ no igarapé Maicá no período entre agosto/2000 e agosto/2003. As barras indicam o desvio padrão associado à variação mensal dos valores de $\delta^{13}\text{C}$. O gráfico inferior mostra as médias mensais da vazão do rio Amazonas no período entre dezembro de 1968 a setembro de 2002 medida na cidade de Óbidos-PA

No igarapé Maicá o metano apresenta-se enriquecido em ^{13}C à medida que a vazão do rio diminui. Foi encontrada nesse igarapé uma correlação inversa ($p=0,0013$) entre o $\delta^{13}\text{CH}_4$ e a vazão (Figura 18).

Supondo que a diminuição da vazão do rio acarreta a diminuição da pressão da coluna d'água sobre o sedimento, acredita-se que este seja um fator, que juntamente com a decomposição de capim, contribui para elevação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ do metano.

Figura 18 - Variação no $\delta^{13}\text{C}$ do carbono em bolhas de metano do igarapé Maicá em relação a vazão do rio Amazonas. Vazão média mensal medida na cidade de Óbidos no período entre janeiro de 2000 e setembro de 2002 (Fonte: Agência Nacional das Águas). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ correspondem às médias mensais referentes ao período entre agosto/2000 e agosto de 2003

No igarapé Maicá foi encontrada uma correlação inversa entre o nível de oxigênio dissolvido (OD) na coluna d'água e a profundidade (Figura 19a). Essa tendência não foi observada no Jamaraquá onde o fluxo de água é maior e proporciona uma constante oxigenação da coluna d'água.

No rio Amazonas o nível de oxigênio dissolvido tende a aumentar durante o período de menor vazão (Figura 19b), o que favorece a hipótese de que durante a fase de seca o maior nível de oxigenação da coluna d'água e do sedimento aumentariam a taxa de oxidação do metano o que por sua vez favoreceria geração de metano com valores maiores de $\delta^{13}\text{C}$.

Figura 19 - Nível de oxigênio dissolvido (OD) na coluna d'água no igarapé Maicá (a). Variação do OD em relação à vazão do rio Amazonas. Dados do Projeto CAMREX (Carbon in the AMazon River EXperiment). As medidas de oxigênio dissolvido e vazão foram obtidas na estação de Marchantaria no rio Amazonas, próxima a Manaus. Adaptado de Forsberg et al. (1988).

O igarapé Açu foi, dentre os três igarapés, aquele que apresentou menor variação sazonal nos valores médios de $\delta^{13}\text{CH}_4$. A maior diferença entre os valores médios ocorre entre a fase de cheia (valores mais negativos) e de enchente do igarapé (valores mais positivos); no entanto, essa diferença é de apenas 2‰.

Similarmente ao igarapé Maicá, durante a fase de seca a variabilidade nos valores de $\delta^{13}\text{CH}_4$ é muito alta com o aparecimento de valores mais positivos em um ano ou mais negativos em outro em relação a distribuição geral, como o que aconteceu em 2000 e 2001, respectivamente (Figura 20). Essa maior variabilidade é causada provavelmente pela combinação das mudanças nas condições físicas do ambiente e da contribuição de diferentes tipos de vegetação que cresce nesse ambiente.

Figura 20 - Variação sazonal de $\delta^{13}\text{CH}_4$ no igarapé Açu no período entre agosto/2000 e agosto/2003. As barras indicam o desvio padrão associado à variação mensal dos valores de $\delta^{13}\text{C}$. O gráfico inferior representa a variação no nível da água durante o ano de 2004, obtida a partir da leitura da régua instalada em um ponto fixo no igarapé

Durante a fase de cheia, os valores médios de $\delta^{13}\text{CH}_4$ para os três sítios mantiveram-se entre -59‰ e -57‰, sendo que esta variação se manteve durante todo o período de observação (agosto/2000 a agosto/2003). Já na fase de seca, os igarapés passam a apresentar regimes diferentes quanto aos valores de $\delta^{13}\text{C}$.

Na fase de seca o CH_4 no igarapé do Jamaragua (terra-firme) torna-se menos enriquecido em ^{13}C (-74‰), enquanto que no igarapé Maicá (várzea) o CH_4 fica mais enriquecido em ^{13}C (-52‰). O igarapé Açu, de um modo geral, também apresentou valores um pouco mais pesados de $\delta^{13}\text{C}$ durante o período de seca, no entanto, essa tendência não se manteve constante durante os três anos de observação (Figura 21).

Figura 21 - Variação na composição isotópica do carbono de metano ($\delta^{13}\text{CH}_4$) nos igarapés Maicá, Açú e Jamaraquá. Os valores são médias e erros padrões mensais para cada sítio no período entre agosto/2000 e agosto/2003. O gráfico inferior mostra a precipitação mensal medida por uma estação micrometeorológica instalada na Comunidade de Jamaraquá, Belterra-PA. No intervalo entre 01/09/2001 a 09/01/2002 (área hachurada) a precipitação não foi medida em função de problemas técnicos na estação

2.4 Discussões

2.4.1 Constituição da matéria orgânica depositada no entorno e no fundo dos igarapés

O $\delta^{13}\text{CH}_4$ é afetado pela composição isotópica da matéria-prima precursora, sendo que o CH_4 produzido a partir do decaimento de plantas C_3 é empobrecido em ^{13}C em relação ao aquele produzido pelo decaimento de plantas C_4 (CHANTON; MARTENS, 1988; KRUGER et al., 2002; CHANTON et al., 2004). Além desse, os valores da razão C:N e a percentagem de carbono da matéria orgânica presente nesse material são indicadores daquilo que está sendo usado como substrato para produção de metano e de como essa matéria está sendo processada. Mathuriau e Chauvet (2002) viram que a decomposição de folhas em igarapés está correlacionada com a razão C:N da matéria orgânica e que o processo de decomposição é mais rápido em folhas com menor razão C:N.

Os menores valores das razões C:N encontrados no igarapé de várzea (Figura 9d e Figura 11d) em relação ao igarapé de terra-firme (Figura 8d e Figura 10d), tanto no material depositado na superfície do solo (transectos) quanto no perfil de sedimento depositado no fundo dos igarapés, indicam que na várzea, a matéria orgânica que serve de substrato para geração do metano é mais lábil.

A razão C:N na superfície do solo nos igarapés diminui à medida que se avança no transecto em direção à água, apresentando valores de aproximadamente 10 e 13 (várzea e terra-firme, respectivamente), na zona de transição “ar - água”. Neste local é onde possivelmente ocorre maior atividade biológica em virtude da presença das raízes do capim e da decomposição de folhas e outros materiais que são carreados para o igarapé pelas águas das chuvas. O conteúdo de carbono e de nitrogênio também diminui ao longo do transecto caindo para valores médios de 1,3%, mostrando que a matéria orgânica é rapidamente decomposta no local. Em geral os teores desses elementos permanecem maiores no igarapé de terra-firme com um padrão de variação de causas ainda não estudadas. Entretanto, Nardoto (2005) encontrou durante a estação chuvosa valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ e razão C:N para serapilheira na Floresta Nacional do Tapajós de -30‰ e 23, respectivamente. Os menores valores de C:N

observados no sedimento dos igarapés em relação aos encontrados por Nardoto em áreas não alagadas de floresta podem ser o reflexo de uma primeira etapa de decomposição devido à maior umidade encontrada nas margens dos igarapés.

Embora a amplitude nos valores seja pequena (apenas $-1,7\text{‰}$), no igarapé de terra-firme os valores de $\delta^{13}\text{C}$ tendem a diminuir à medida que se aproxima da água (Figura 8a). Esses menores valores podem estar relacionados à presença de uma matéria orgânica isotopicamente mais leve (por exemplo, o fitoplâncton) ou de um processo de decomposição no ambiente não alagado que favorece o ^{12}C em detrimento ao ^{13}C . Já no igarapé Maicá, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ tendem a ficar mais positivos à medida que se aproxima do leito do igarapé (Figura 9a). Nas margens e também no leito desse igarapé, cresce grande quantidade de capim (*Paspalum sp.*) durante o período de cheia e permanece vivo ou em decomposição no local por um longo período. A presença desse capim (rico em ^{13}C) faz com que o sinal isotópico do material depositado se torne mais pesado (aproximadamente -23‰) que o material depositado sob a floresta (-28‰). Martinelli et al. (2003) analisando o sedimento depositado no solo de várzeas nas margens do rio Amazonas (porção ocidental da bacia), encontraram valores similares para esses mesmos parâmetros ($\delta^{13}\text{C} = -27,6 \pm 1,8\text{‰}$; C:N = $8,6 \pm 2,1$; C = $0,92 \pm 0,28\%$ e N = $0,11 \pm 0,03\%$). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais positivos encontrados em nossa área de estudo em relação aqueles apresentados por Martinelli et al. se justificam pelo efeito da contribuição de matéria orgânica enriquecida em ^{13}C oriundas de plantas C_4 , que é relativamente maior na porção leste da bacia do rio Amazonas em relação as áreas rio acima (VICTORIA et al., 1992; MARTINELLI et al., 2003).

A análise comparativa entre as fases hidrológicas, considerando-se apenas o segmento superficial do perfil (0–5cm), não mostrou haver diferença significativa no valor de $\delta^{13}\text{C}$ do sedimento no igarapé de terra-firme (Figura 10a) o que mostra que a composição isotópica do material depositado neste igarapé não é o principal fator responsável pela diminuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ do metano de bolhas durante a fase de seca. Por outro lado, durante a cheia no igarapé de várzea, o capim adiciona massa considerável para modificar a matéria orgânica presente no sedimento, alterando o valor isotópico do carbono do metano na fase seca para valores mais enriquecidos.

Desta forma, a variação na composição isotópica do material depositado no solo ao longo dos transectos para valores menos negativos, no igarapé de várzea e para mais negativos no igarapé de terra-firme, mostra que o processo pelo qual a matéria orgânica é decomposta é diferente e que as fontes dessa matéria orgânica são distintas em cada sítio estudado.

De modo geral, o sedimento do igarapé de terra-firme é menos denso (Tabela 4) e apresenta uma coloração mais escura do que o sedimento do igarapé de várzea, o que provavelmente, resulta do tipo de matéria orgânica que é decomposta nesses locais. Por ser menos denso, o perfil de sedimento no igarapé de terra-firme permitiria que ocorresse maior acúmulo de oxigênio, o que em última instância, favoreceria a oxidação do CH_4 nas camadas mais superficiais.

É possível notar que existe uma relação entre o material depositado e o tipo de vegetação presente no entorno dos igarapés, mesmo depois do processo de degradação do material fresco estar adiantado (Figura 12). No igarapé de terra-firme o sedimento apresentou menores valores de $\delta^{13}\text{C}$ e maiores valores para razão C:N em relação ao igarapé de várzea. Também no igarapé de terra-firme é clara a similaridade entre o sedimento e as plantas C_3 , visto que ambos caem na mesma área do gráfico indicando a alta contribuição de plantas C_3 na formação do sedimento. Inversamente, o igarapé de várzea apresentou maiores valores de $\delta^{13}\text{C}$ e menores valores para razão C:N em relação ao igarapé de terra-firme no sedimento, o que mostra que neste igarapé a contribuição de plantas C_4 é expressiva. Lembrando que as plantas C_4 têm valores de $\delta^{13}\text{C}$ no mínimo 15‰ maiores que as plantas C_3 , a constituição da matéria orgânica depositada será influenciada pelo menos em termos isotópicos. A principal diferença na razão C:N parece refletir o grau de decomposição maior na várzea, provavelmente porque o capim em decomposição fica mais exposto ao ar e radiação solar, conseqüentemente a maiores temperaturas. Na área de várzea, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica presente no sedimento são até 7‰ mais pesados durante a fase de seca em relação ao período de cheia. Essa mesma diferença é encontrada nos valores de $\delta^{13}\text{CH}_4$ no igarapé Maicá entre as fases de cheia e seca (Tabela 5).

Embora não se possa esperar uma correlação direta entre os estes dois parâmetros, por desconhecimento ainda dos processos de metanogênese, a

proporcionalidade na mudança dos valores isotópicos do $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica e do CH_4 gerado no sedimento é um forte indício que a composição isotópica é influenciada pelo tipo de vegetação que circunda os igarapés e serve de substrato para geração desse gás. Desta forma, mudanças no uso e cobertura do solo nessas áreas terão forte influência sobre a composição isotópica do metano emitido para a atmosfera.

Os menores valores de C:N no igarape de várzea também indicam que nesse igarapé a matéria orgânica é mais lábil e será facilmente decomposta nesse ambiente. Martens e Val Klump (1980) e Sansone e Martens (1981) sugerem que o rápido processo de decomposição da matéria orgânica também pode levar à geração de metano isotopicamente mais pesado.

2.4.2 Diferenciação espacial na concentração de CH_4 em bolhas

As concentrações de metano encontradas nos igarapés de várzea e de terra-firme estão um pouco abaixo da média encontrada por Keller e Stallard (1994) no Lago Gatun, no Panamá, onde a concentração do metano preso nas bolhas variou entre 6,17% e 76,9%. No entanto, são muito similares aos valores encontrados por Wassmann et al. (1992) para bolhas de metano coletadas nas várzeas do rio Amazonas onde as concentrações, com poucas exceções, estiveram perto ou foram maiores que 50% do gás presente nas bolhas. Altas concentrações de CH_4 em áreas alagadas resulta da alta taxa de produtividade primária nesses ambientes (abundância de material proveniente de plantas) e também da ausência de O_2 ou de outro receptor alternativo de elétrons (SO_4^{2-} , NO_3^- , etc) no sedimento rico em matéria orgânica (HORNIBROOK; LONGSTAFFE; FYFE, 2000).

Durante as coletas observou-se que nos igarapés de várzea a formação de bolhas é consideravelmente menor que no igarapé de terra-firme. No entanto, em termos de concentração do gás presente nas bolhas, os igarapés de várzea apresentaram concentrações mais elevadas que aquelas encontradas no igarapé de terra-firme.

Keller e Stallard (1994) também encontraram diferenças entre seus pontos amostrais, as quais se justificam pela presença de plantas aquáticas onde a concentração do metano foi menor. O transporte de oxigênio às raízes é também responsável pela formação de uma pequena zona aeróbica ao redor dessas raízes, a rizosfera, na qual bactérias aeróbicas são capazes de oxidar o metano e reduzir a emissão total (MARIK et al., 2002). A modificação da flora bacteriana, na estrutura morfológica do sedimento e na comunidade vegetal que habita o ambiente aquático, bem como a temperatura do sedimento, podem afetar significativamente a taxa de emissão de CH_4 (WASSMANN et al., 1992; AVERY JR. et al., 2003).

No igarapé de terra-firme ocorre a presença de diferentes tipos de plantas aquáticas na composição da flora local e que podem contribuir para formação de bolhas de metano com concentrações menores. Também, por se tratar de um igarapé que drena uma área mais elevada, o fluxo de água tende a ser maior e as concentrações menores.

2.4.3 Variações na composição isotópica do metano

Devol et al. (1996), trabalhando nas áreas de várzea ao longo do rio Amazonas, encontraram uma variação de -75‰ a -42‰ analisando bolhas de CH_4 que se desprendem do sedimento e são emitidas para a atmosfera. Chanton et al. (1989), também estudando as várzeas do rio Amazonas, encontraram o valor médio para o $\delta^{13}\text{CH}_4$ de -41,4‰ em bolhas desprendidas da zona de raízes de capim. Variação menor foi encontrada por Chanton e Martens (CHANTON; MARTENS, 1988), no estuário do rio White Oak na Carolina do Norte-EUA, onde o $\delta^{13}\text{CH}_4$ variou de -76,9‰ a -62,6‰. Portanto, os valores obtidos durante o período de observação representam bem a variação na composição isotópica do CH_4 em áreas alagadas.

Os valores de $\delta^{13}\text{CH}_4$ encontrados variaram tanto sazonal como espacialmente entre os igarapés estudados, mostrando que as características de cada ambiente influenciam a composição isotópica do metano emitido.

Kelley; Dise e Martens (1992), trabalhando em áreas alagadas de Minnesota nos Estados Unidos, também encontraram correlação inversa entre o $\delta^{13}\text{C}$ do metano e a coluna d'água. Esta diminuição na coluna d'água favoreceria a penetração de oxigênio atmosférico via plantas aquáticas, o que resultaria numa maior taxa de oxidação do metano e conseqüentemente a elevação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ do metano.

A composição isotópica do metano emitido pelo sedimento reflete a combinação do fracionamento ocorrido em cada uma das vias de produção metanogênica e a contribuição de diferentes substratos (MARTENS et al., 1986; GELWICKS; RISATTI; HAYES, 1994). Sugimoto e Wada (1993), viram que o processo de fermentação do acetato por bactérias acetotróficas tem apenas um pequeno efeito fracionante na relação $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ o que significa que o $\delta^{13}\text{CH}_4$ é apenas 11‰ menor que o $\delta^{13}\text{C}$ do grupo metil que serviu de substrato. Em condições naturais o $\delta^{13}\text{C}$ do acetato não é diferente daquele encontrado na matéria orgânica original, o que para plantas C_3 é aproximadamente igual a -28‰.

No igarapé de várzea onde os valores de $\delta^{13}\text{CH}_4$ são mais elevados (Figura 21), a contribuição do substrato enriquecido em ^{13}C parece ser o principal fator controlador da variação sazonal no $\delta^{13}\text{CH}_4$, sendo responsável no período de seca pela emissão de metano cada vez mais pesado.

No final do período seco, o $\delta^{13}\text{CH}_4$ tende a ficar mais pesado, indicando que nesse período o capim (*Paspalum sp.*), que cresce no entorno do igarapé no final do período de cheia e que é rico em ^{13}C , é um dos principais substratos a serem decompostos no processo de geração de metano. Como plantas de ciclo fotossintético C_4 têm valores de $\delta^{13}\text{C}$ maiores que plantas de ciclo C_3 e maior grau de oxidação microbial, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do metano proveniente da decomposição desse tipo de matéria orgânica também serão mais elevados (QUAY et al., 1988).

No igarapé de terra-firme, onde os menores valores de $\delta^{13}\text{CH}_4$ foram encontrados, a composição isotópica do substrato, tanto quanto a via metanogênica pela qual esse substrato é decomposto, têm influência direta no $\delta^{13}\text{CH}_4$ emitido nesse ambiente. Visto que a bacia de drenagem desse igarapé está localizada em uma área de floresta primária, o aporte de matéria orgânica para o leito do igarapé é composto

basicamente por material proveniente de plantas do tipo C_3 , cujos valores de $\delta^{13}C$ para folhas de plantas coletadas no local foi de $-31,7\text{‰}$ (Tabela 2), valor esse semelhante aos encontrados na região amazônica por Medina et al. (1999), que variaram em torno de $-31,4\text{‰}$.

Como nesse igarapé não foi observada nenhuma mudança significativa na composição isotópica do sedimento para valores mais negativos, o que poderia justificar a emissão de metano mais empobrecido em ^{13}C , a diminuição da coluna d'água, dentre outros fatores, pode acarretar na mudança da via metanogênica pela qual o metano é produzido.

Dependendo da via de produção (acetoclástica versus CO_2/H_2), o metano terá um valor diferente de $\delta^{13}C$ (MARIK et al., 2002). Alperin et al. (1992), trabalhando com incubação de sedimento do Lago Cape Lookout Bight, encontrou variação nos valores de $\delta^{13}C$ do metano proveniente do sedimento (de -61 para -88‰), a qual estava relacionada à troca da via metanogênica. Valores maiores de $\delta^{13}C$ estão relacionados à produção via fermentação do acetato, enquanto valores menores (menos enriquecidos em ^{13}C) estão relacionados à produção via redução do CO_2 (ALPERIN et al., 1992; SUGIMOTO; WADA, 1993; MARIK et al., 2002).

A mudança da via metanogênica de fermentação do acetato para redução de CO_2 , ou a maior contribuição desta última, é uma possível explicação para os baixos valores de $\delta^{13}C$ encontrados no igarapé de terra-firme durante a fase de seca (Figura 15). Whiticar; Faber e Schoell (1986) em um célebre trabalho sobre a geração de metano em ambientes marinhos e de água doce, mostraram através da correlação entre o $\delta^{13}CH_4$ e o valor isotópico do deutério no mesmo gás (δDCH_4), que o metano apresentando valores isotópicos de $\delta^{13}C$ mais positivos (-45 a -70‰) e valores de δD mais negativos (-260 a -400‰) estaria relacionado à via acetoclástica, enquanto que o metano com valores mais negativos de $\delta^{13}C$ (-60 a -110‰) e mais positivos de δD (-150 a -250‰) estaria relacionado à via por redução de CO_2 . Assim, o metano isotopicamente mais leve encontrado no igarapé de terra-firme durante a fase seca ($\delta^{13}C < -70\text{‰}$) poderia ter sido gerado via redução do CO_2 . Essa mudança da via de produção pode vir a ocorrer pela diminuição da disponibilidade do acetato ou mesmo pela substituição da

comunidade bacteriana ocasionada pela redução da coluna d'água e subsequente aumento da penetração de luz e da taxa fotossintética da vegetação local.

3 CONCLUSÕES

O uso da metodologia isotópica se mostrou uma ferramenta eficaz no estudo da composição isotópica de metano em áreas alagadas, permitindo a observação das variações espaciais e sazonais no $\delta^{13}\text{CH}_4$ nos três igarapés estudados. Tais variações ocorreram como o reflexo das diferenças nas características ambientais de cada sítio estudado, da contribuição de diferentes tipos de matéria orgânica e dos processos pelos quais essa matéria é decomposta.

De um modo geral, o igarapé de terra-firme apresentou valores mais leves de $\delta^{13}\text{CH}_4$ em relação aos igarapés de várzea, sendo que essa diferença foi mais pronunciada no final do período de seca na região.

Durante o período de cheia, os processos pelos quais a matéria orgânica é decomposta parecem ser similares nos três igarapés visto que os valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ do metano produzido nesse período estão em uma faixa de variação relativamente pequena (-62‰ a -58‰) se comparada à variação no período de seca (-74‰ a -55‰). A diferença na composição isotópica do metano durante a fase de cheia pode ser o reflexo do tipo de matéria orgânica que serve como substrato para produção do metano, o que faz com que os igarapés de várzea (Maicá e Açu) apresentem valores isotópicos mais positivos resultantes da presença no substrato de material proveniente de plantas C_4 (capim), cujo sinal isotópico é mais positivo que o sinal de plantas C_3 , que são encontradas em maior quantidade no entorno do igarapé de terra-firme.

No período de seca, quando ocorrem mudanças nas características químicas e físicas dos igarapés, acarretadas pelas mudanças no nível de oxigênio dissolvido, altura da coluna d'água e no aporte qualitativo de matéria orgânica (decomposição do capim e de plantas aquáticas), os processos de geração do metano parecem exercer grande influência na determinação da composição isotópica deste gás. Assim, os igarapés das áreas de várzea passam a apresentar valores isotópicos ainda mais positivos em relação ao período de cheia. Já o igarapé de terra-firme passa a apresentar valores isotópicos mais negativos, o que possivelmente ocorre em função da troca da via metanogênica, da fermentação do acetato à redução do CO_2 , ocasionada pelas mudanças das características físico-químicas do ambiente durante a fase de seca.

Tendo em vista que pouco se conhece sobre os processos de geração de metano em áreas alagadas de várzea e de terra-firme na Amazônia, e de como as mudanças no uso e cobertura do solo podem alterá-los, faz-se necessário a realização de mais estudos voltados à descrição e o entendimento desses processos. Principalmente no que se refere às mudanças nas fontes de matéria orgânica, no comportamento da comunidade bacteriana que a degrada e nas mudanças das vias metanogênicas pelas quais o metano é gerado.

Tão importante quanto a realização de novos estudos, é a preservação dessas áreas a fim de evitar alterações no papel que a Amazônia desempenha no clima regional devido a mudanças na quantidade e qualidade do metano emitido para a atmosfera.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, D.; SEITZINGER, S. P.; CRILL, P. C. **Cycling of reduced gases in the hydrosphere**. International Association of Theoretical and Applied Limnology. Stuttgart: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. Feb., 1996. 5-9 p.
- ADIS, J.; VICTORIA, R. L. C₃ or C₄ macrophytes: A specific carbon source for the development of semi-aquatic and terrestrial arthropods in central Amazonian river-floodplains according to $\delta^{13}\text{C}$ values. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, Oxon, v.37, n.3, p.193-198, 2001.
- ALPERIN, M. J.; BLAIR, N. E.; ALBERT, D. B.; HOEHLER, T. M.; MARTENS, C. S. Factors that control the stable isotopic composition of methane produced in an anoxic marine sediment. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.6, n.3, p.271-291, Sep. 1992.
- ANDERSEN, B. L. Modeling isotopic fractionation in systems with multiple sources and sinks with application to atmospheric CH₄. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.10, n.1, p.191-196, Mar. 1996.
- AVERY JR., G. B.; SHANNON, R. D.; WHITE, J. R.; MARTENS, C. S.; ALPERIN, M. J. Controls on methane production in a tidal freshwater estuary and a peatland: methane production via acetate fermentation and CO₂ reduction. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.62, n.1, p.19-37, Jan. 2003.
- BARTLETT, K. B.; HARRISS, R. C. Review and assessment of methane emissions from wetlands. **Chemosphere**, Oxford, UK, v.26, n.1/4, p.261-320, Feb. 1993.
- BARTLETT, K. B.; CRILL, P. M.; BONASSI, J. A.; RICHEY, J. E.; HARRISS, R. C. Methane flux from the Amazon River floodplain - Emissions during rising water. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, Washington, v.95, n.D10, p.16773-16788, Sep. 1990.
- BELLISARIO, L. M.; BUBIER, J. L.; MOORE, T. R.; CHANTON, J. P. Controls on CH₄ emissions from a northern peatland. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.13, n.1, p.81-91, Mar. 1999.
- BLUNIER, T.; CHAPPELLAZ, J. A.; SCHWANDER, J.; BARNOLA, J. M.; DESPERTS, T.; STAUFFER, B.; RAYNAUD, D. Atmospheric methane, record from a Greenland ice core over the last 1000 year. **Geophysical Research Letters**, Washington, v.20, n.20, p.2219-2222, Oct. 1993.
- BREAS, O.; GUILLOU, C.; RENIERO, F.; WADA, E. The global methane cycle: Isotopes and mixing ratios, sources and sinks. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, Oxon, v.37, n.4, p.257-379, 2002.

BRENNINKMEIJER, C. A. M.; LOWE, D. C.; MANNING, M. R.; SPARKS, R. J.; VAN VELTHOVEN, P. F. J. The ^{13}C , ^{14}C , and ^{18}O isotopic composition of CO , CH_4 , and CO_2 in the higher southern latitudes lower stratosphere. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, Washington, v.100, n.D12, p.26163-26172, Dec. 1995.

CANTRELL, C. A.; SHETTER, R. E.; McDANIEL, A. H.; CALVERT, J. G.; DAVIDSON, J. A.; LOWE, D. C.; TYLER, S. C.; CICERONE, R. J.; GREENBERG, J. P. Carbon kinetic isotope effect in the oxidation of methane by the hydroxyl radical. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, Washington, v.95, n.D13, p.22455-22462, Dec. 1990.

CAPPENBERG, T. E. Interrelations between sulfate-reducing and methane-producing bacteria in bottom deposits of a freshwater lake .I. Field observations. **Antonie Van Leeuwenhoek Journal of Microbiology**, Dordrecht, v.40, n.2, p.285-295, 1974.

CHANTON, J.; CRILL, P.; BARTLETT, K.; MARTENS, C. Amazon capims (floating grassmats): A source of ^{13}C enriched methane to the troposphere. **Geophysical Research Letters**, Washington, v.16, n.8, p.799-802, Aug. 1989.

CHANTON, J.; CHASER, L.; GLASSER, P.; SIEGEL, D. Carbon and hydrogen isotopic effects in microbial methane from terrestrial environments. In: L. B. FLANAGAN; J. R. EHLERINGER; D. E. PATAKI (Ed.). **Stable isotopes and biosphere-atmosphere interactions: Processes and biological controls**. Salt Lake City: Elsevier Academic Press, v.1, 2004, chap. 6, p.85-105.

CHANTON, J. P.; MARTENS, C. S. Seasonal variations in ebullitive flux and carbon isotopic composition of methane in a tidal freshwater estuary. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.2, n.3, p.289-298, Sep. 1988.

CHANTON, J. P.; RUTKOWSKI, C. M.; SCHWARTZ, C. C.; WARD, D. E.; BORING, L. Factors influencing the stable carbon isotopic signature of methane from combustion and biomass burning. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, Washington, v.105, n.D2, p.1867-1877, Jan. 2000.

CHAPPELLAZ, J.; BARNOLA, J. M.; RAYNAUD, D.; KOROTKEVICH, Y. S.; LORIUS, C. Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years. **Nature**, London, v.345, n.6271, p.127-131, May 1990.

CHASAR, L. S.; CHANTON, J. P.; GLASER, P. H.; SIEGEL, D. I.; RIVERS, J. S. Radiocarbon and stable carbon isotopic evidence for transport and transformation of dissolved organic carbon, dissolved inorganic carbon, and CH_4 in a northern Minnesota peatland. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.14, n.4, p.1095-1108, Dec. 2000.

CICERONE, R. J.; OREMLAND, R. S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.2, n.4, p.299-327, 1988.

CONNY, J. M.; CURRIE, L. A. The isotopic characterization of methane, non-methane hydrocarbons and formaldehyde in the troposphere. **Atmospheric Environment**, v.30, n.4, p.621-638, Feb 1996.

CONRAD, R. Control of microbial methane production in wetland rice fields. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v.64, n.1/2, p.59-69, Oct. 2002.

DACEY, J. W. H.; KLUG, M. J. Methane efflux from lake sediments through waterlilies. **Science**, Washington, v.203, n.4386, p.1253-1255, 1979.

DE SIMONE, O.; JUNK, W. J.; SCHMIDT, W. Central Amazon floodplain forests: Root adaptations to prolonged flooding. **Russian Journal of Plant Physiology**, New York, v.50, n.6, p.848-855, Nov. 2003.

DE SIMONE, O.; MULLER, E.; JUNK, W. J.; SCHMIDT, W. Adaptations of central Amazon tree species to prolonged flooding: Root morphology and leaf longevity. **Plant Biology**, Stuttgart, v.4, n.4, p.515-522, July 2002.

DEVOL, A. H.; FORSBERG, B. R.; RICHEY, J. E.; PIMENTEL, T. P. Seasonal variation in chemical distributions in the Amazon (Solimoes) River: A multiyear time series. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.9, n.3, p.307-328, Sep. 1995.

DEVOL, A. H.; RICHEY, J. E.; KING, L. S.; LANSDOWN, J.; MARTINELLI, L. A. Seasonal variations in the ^{13}C -CH₄ of Amazon floodplain waters. **International Association of Theoretical and Applied Limnology**, Stuttgart, v.25, p.173-178, Feb. 1996.

ESPÍRITO-SANTO, F. D. B. **Caracterização e mapeamento da vegetação da região da Floresta Nacional do Tapajós através de dados óticos, radar e inventários florestais**. 2003. 277p. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2003.

ETHERIDGE, D. M.; STEELE, L. P.; FRANCEY, R. J.; LANGENFELDS, R. L. Atmospheric methane between 1000 AD and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, Washington, v.103, n.D13, p.15979-15993, July 1998.

FARQUHAR, G. D.; EHLERINGER, J. R.; HUBICK, K. T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, Palo Alto, v.40, p.503-537, 1989.

FORSBERG, B. R.; DEVOL, A. H.; RICHEY, J. E.; MARTINELLI, L. A.; SANTOS, H. Factors controlling nutrient concentrations in Amazon floodplain lakes. **Limnology and Oceanography**, Waco, v.33, n.1, p.41-56, Jan. 1988.

FRANKENBERG, C.; MEIRINK, J. F.; VAN WEELE, M.; PLATT, U.; WAGNER, T. Assessing methane emissions from global space-borne observations. **Science**, Washington, v.308, n.5724, p.1010-1014, May 2005.

GELWICKS, J. T.; RISATTI, J. B.; HAYES, J. M. Carbon isotope effects associated with acetoclastic methanogenesis. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v.60, n.2, p.467-472, Feb. 1994.

HEDGES, J. I.; CLARK, W. A.; QUAY, P. D.; RICHEY, J. E.; DEVOL, A. H.; SANTOS, U. D. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. **Limnology and Oceanography**, Waco, v.31, n.4, p.717-738, July 1986.

HERNANDEZ FILHO, P.; SHIMABUKURO, Y. E.; L LEE, D. C.; SANTOS FILHO, C. P.; ALMEIDA, R. R. Relatório final do projeto de inventário florestal na Floresta Nacional do Tapajós. São José dos Campos: INPE; 1993. 126 p. INPE-5422-PRP/170

HORNIBROOK, E. R. C.; LONGSTAFFE, F. J.; FYFE, W. S. Factors influencing stable isotope ratios in CH₄ and CO₂ within subenvironments of freshwater wetlands: Implications for δ -signatures of emissions. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, Oxon, v.36, n.2, p.151-176, 2000.

HOUGHTON, J. The climate convention and the latest scientific understanding of climate change. **Renewable Energy**, Oxford, UK, v.5, n.1/4, p.1-4, Aug. 1994.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS / INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS / PRO-NATURE FOUNDATIONE INTERNATIONAL TROPICAL TIMBER. Forest Inventory: Tapajós National Forest. São José dos Campos: INPE/IBAMA/FUNATURA/ITTO; 1992. 26 p. INPE-5423-PRP/171

INTERGOVERNMENTAL PAINEL ON CLIMATE CHANGE-IPCC. **Climate change 1995: The science of climate change**. Cambridge: University Press, v. 1995. 572 p.

JOABSSON, A.; CHRISTENSEN, T. R.; WALLÉN, B. Vascular plant controls on methane emissions from northern peatforming wetlands. **Trends in Ecology & Evolution**, London, v.14, n.10, p.385-388, Oct. 1999.

JUNK, W. J. Investigations on the ecology and production-biology of the "floating meadows" (*Paspalo-Echinochloetum*) on the Middle Amazon. Part I. The floating vegetation and its ecology. **Amazoniana**, Manaus, v.2, p.449-495, 1970.

JUNK, W. J. **The central Amazon floodplain: Ecology of a pulsing system**. Berlin: Springer, v.1. 1997. 520 p.

JUNK, W. J.; OHLY, J. J.; PIEDADE, M. T. F.; SOARES, M. G. M. **Central Amazon floodplain: actual use and options for a sustainable management**. Leiden: Backhuys, v. 2001. 590 p.

KELLER, M.; STALLARD, R. F. Methane emission by bubbling from Gatun Lake, Panama. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, Washington, v.99, n.D4, p.8307-8319, Apr. 1994.

KELLEY, C. A.; DISE, N. B.; MARTENS, C. S. Temporal variations in the stable carbon isotopic composition of methane emitted from Minnesota Peatlands. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.6, n.3, p.263-269, Sep. 1992.

KHALIL, M. A. K. Sources of methane: an overview. In: M. A. K. KHALIL (Ed.). **Atmospheric methane: Its role in the global environment**. New York: Springer-Verlag, 2000, chap. 10, p.98-111.

KING, G. M.; BLACKBURN, T. H. Controls of methane oxidation in sediments. **International Association of Theoretical and Applied Limnology**, Stuttgart, n.25, p.25-38, Feb. 1996.

KRUGER, M.; ELLER, G.; CONRAD, R.; FRENZEL, P. Seasonal variation in pathways of CH₄ production and in CH₄ oxidation in rice fields determined by stable carbon isotopes and specific inhibitors. **Global Change Biology**, Oxon, v.8, n.3, p.265-280, Mar. 2002.

LUCAS, Y.; NAHON, D.; CORNU, S.; EYROLLE, F. Soil genesis and dynamics in equatorial areas. **Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie II Fascicule a-Sciences De La Terre Et Des Planetes**, Paris, v.322, n.1, p.1-16, Jan. 1996.

MARIK, T.; FISCHER, H.; CONEN, F.; SMITH, K. Seasonal variations in stable carbon and hydrogen isotope ratios in methane from rice fields. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.16, n.4, p.41-52, Oct. 2002.

MARTENS, C. S.; VAL KLUMP, J. Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin .1. Methane sediment-water exchange processes. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, Oxford, UK, v.44, n.3, p.471-490, 1980.

MARTENS, C. S.; BLAIR, N. E.; GREEN, C. D.; DES MARAIS, D. J. Seasonal variations in the stable carbon isotopic signature of biogenic methane in a coastal sediment. **Science**, Washington, v.233, n.4770, p.1300-1303, Sep. 1986.

MARTENS, C. S.; KELLEY, C. A.; CHANTON, J. P.; SHOWERS, W. J. Carbon and hydrogen isotopic characterization of methane from wetlands and lakes of the Yukon-Kuskokwim Delta, Western Alaska. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, Washington, v.97, n.D15, p.16689-16701, Oct. 1992.

MARTINELLI, L. A.; DEVOL, A. H.; VICTORIA, R. L.; RICHEY, J. E. Stable carbon isotope variation in C₃ and C₄ plants along the Amazon river. **Nature**, London, v.353, n.6339, p.57-59, Sep. 1991.

MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; FORSBERG, B. R.; RICHEY, J. E. Isotopic composition of majors carbon reservoirs in the Amazon floodplain. **International Journal of Ecology and Environmental Sciences**, New Delhi, v.20, p.31-46, 1994.

MARTINELLI, L. A.; ALMEIDA, S.; BROWN, I. F.; MOREIRA, M. Z.; VICTORIA, R. L.; STERNBERG, L. S. L.; FERREIRA, C. A. C.; THOMAS, W. W. Stable carbon isotope ratio of tree leaves, boles and fine litter in a tropical forest in Rondonia, Brazil. **Oecologia**, New York, v.114, n.2, p.170-179, Apr. 1998.

MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; PICCOLO, M. D.; MERTES, L.; RICHEY, J. E.; DEVOL, A. H.; FORSBERG, B. R. Inland variability of carbon-nitrogen concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ in Amazon floodplain (varzea) vegetation and sediment. **Hydrological Processes**, Sussex, v.17, n.7, p.1419-1430, May 2003.

MATHURIAU, C.; CHAUVET, E. Breakdown of leaf litter in a neotropical stream. **Journal of the North American Benthological Society**, Lawrence, v.21, n.3, p.384-396, Sep. 2002.

MEDINA, E.; MARTINELLI, L. A.; BARBOSA, E.; VICTORIA, R. L. Natural abundance of ^{13}C in tropical grasses from INPA, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, herbarium. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v.22, n.1, p.43-51, Apr. 1999.

MELACK, J. M.; HESS, L. L.; GASTIL, M.; FORSBERG, B. R.; HAMILTON, S. K.; LIMA, I. B. T.; NOVO, E. M. L. M. Regionalization of methane emissions in the Amazon Basin with microwave remote sensing. **Global Change Biology**, Oxon, v.10, n.5, p.530-544, May 2004.

MILLER, J. B. The carbon isotopic composition of atmospheric methane and its constraint on global methane budget. In: L. B. FLANAGAN; J. R. EHLERINGER; D. E. PATAKI (Ed.). **Stable isotopes and biosphere-atmosphere interactions: Processes and biological controls**. Salt Lake City: Elsevier Academic Press, v.1, 2004, chap. 16, p.289-310.

MILLER, J. B.; TANS, P. P. Calculating isotopic fractionation from atmospheric measurements at various scales. **Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology**, Copenhagen, v.55, n.2, p.207-214, Apr. 2003.

MILLER, J. B.; TANS, P. P.; WHITE, J. W. C.; CONWAY, T. J.; VAUGHN, B. W. The atmospheric signal of terrestrial carbon isotopic discrimination and its implication for partitioning carbon fluxes. **Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology**, Copenhagen, v.55, n.2, p.197-206, Apr. 2003.

MILLER, J. B.; MACK, K. A.; DISSLY, R.; WHITE, J. W. C.; DLUGOKENCKY, E. J.; TANS, P. P. Development of analytical methods and measurements of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in atmospheric CH_4 from the NOAA climate monitoring and diagnostics laboratory global air sampling network. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, Washington, v.107, n.D13, p.11-26, July 2002.

MORAES, J. L.; CERRI, C. C.; MELILLO, J. M.; KICKLIGHTER, D.; NEILL, C.; SKOLE, D. L.; STUEUDLER, P. A. Soil carbon stocks of the Brazilian Amazon basin. **Soil Science Society of America Journal**, Madson, v.59, n.1, p.244-247, Feb. 1995.

MORIIZUMI, J.; NAGAMINE, K.; IIDA, T.; IKEBE, Y. Estimation of areal flux of atmospheric methane in an urban area of Nagoya, Japan, inferred from atmospheric ^{222}Rn data. **Atmospheric Environment**, Oxford, UK, v.30, n.10-11, p.1543-1549, May 1996.

NARDOTO, G. B. **Abundância natural de ^{15}N na Amazônia e Cerrado – implicações para a ciclagem de nitrogênio**. 2005. 123p. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

NIMER, E. Clima. In: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (Ed.). **Geografia do Brasil - Região Norte**. Rio de Janeiro: IBGE, 1977, chap. 5, p.39-58.

OANA, S.; DEEVEY, E. S. Carbon-13 in lake waters and its possible bearing on paleolimnology. **American Journal of Science**, New Haven, v.258, p.253-272, 1960.

PAROTTA, J. A.; FRANCIS, J. K.; DE ALMEIDA, R. R. **Trees of the Tapajos: a photographic field guide**. Rio Piedras: General Technical Report IITF-1, v. 1995. 371 p.

PEREIRA, A. R.; ANGELOCCI, L. R.; SENTELHAS, P. C. **AGROMETEOROLOGIA - Fundamentos e aplicações práticas**. Guaíba: Editora Agropecuária, v.1. 2002. 478 p.

PETIT, J. R.; JOUZEL, J.; RAYNAUD, D.; BARKOV, N. I.; BARNOLA, J. M.; BASILE, I.; BENDER, M.; CHAPPELLAZ, J.; DAVIS, M.; DELAYGUE, G.; DELMOTTE, M.; KOTLYAKOV, V. M.; LEGRAND, M.; LIPENKOV, V. Y.; LORIUS, C.; PEPIN, L.; RITZ, C.; SALTZMAN, E.; STIEVENARD, M. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. **Nature**, London, v.399, n.6735, p.429-436, June 1999.

QUAY, P.; KING, S. L.; LANSDOWN, J.; WILBUR, D. Isotopic composition of methane released from wetlands: Implications for the increase in atmospheric methane. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.2, n.4, p.385-397, Dec. 1988.

QUAY, P.; STUTSMAN, J.; WILBUR, D.; SNOVER, A.; DLUGOKENCKY, E.; BROWN, T. The isotopic composition of atmospheric methane. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.13, n.2, p.445-461, June 1999.

RADAMBRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Folha AS.21-Santarém. Geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro: Departamento Nacional de Produção Mineral, v.10, 1976, chap. 5, p.510.

RICE, A. H.; PYLE, E. H.; SALESKA, S. R.; HUTYRA, L.; PALACE, M.; KELLER, M.; CAMARGO, P. B.; PORTILHO, K.; MARQUES, D. F.; WOFSY, S. C. Carbon balance and vegetation dynamics in an old-growth Amazonian forest. **Ecological Applications**, Washington, v.14, n.4, p.S55-S71, Aug. 2004.

ROULET, M.; LUCOTTE, M.; SAINT-AUBIN, A.; TRAN, S.; RHEAULT, I.; FARELLA, N.; DA SILVA, E. D.; DEZENCOURT, J.; PASSOS, C. J. S.; SOARES, G. S.; GUIMARAES, J. R. D.; MERGLER, D.; AMORIM, M. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower Tapajós River Valley, Para state, Brazil. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.223, n.1, p.1-24, Nov. 1998.

SALATI, E.; MARQUES, J. Climatology of Amazon region. In: H. SIOLI (Ed.). **The Amazon limnology a landscape ecology of a might tropical river and its basin**. Dordrecht: W. Junk, 1984, chap. 7, p.85-126.

SANSONE, F. J.; MARTENS, C. S. Methane production from acetate and associated methane fluxes from anoxic coastal sediments. **Science**, Washington, v.211, n.4483, p.707-709, 1981.

SAS. The Statistical Analyze Systems for Windows V8e. Cary, NC, 2001.

SENTELHAS, P. C.; PEREIRA, A. R.; MARIN, F. R.; ANGELOCCI, L. R.; ALFONSI, R. R.; CARAMORI, P. H.; SWART, S. **Balanços Hídricos do Brasil** - 500 balanços hídricos de localidades brasileiras. Piracicaba: ESALQ, v. 1999. 1 CD ROM

SILVER, W. L.; NEFF, J.; MCGRODDY, M.; VELDKAMP, E.; KELLER, M.; COSME, R. Effects of soil texture on belowground carbon and nutrient storage in a lowland Amazonian forest ecosystem. **Ecosystems**, New York, v.3, n.2, p.193-209, Mar. 2000.

SIOLI, H. Limnological conditions in central Amazonia. **Journal of Ecology**, Oxon, v.58, n.1, p.3-17, 1970.

SOWERS, T.; BERNARD, S.; ABALLAIN, O.; CHAPPELLAZ, J.; BARNOLA, J. M.; MARIK, T. Records of the $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric CH_4 over the last 2 centuries as recorded in Antarctic snow and ice. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.19, n.2, p.1-12, Apr. 2005.

STEELE, L. P.; DLUGOKENCKY, E. J.; LANG, P. M.; TANS, P. P.; MARTIN, R. C.; MASARIE, K. A. Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980s. **Nature**, London, v.358, n.6384, p.313-316, July 1992.

STEVENS, C. M. Atmospheric Methane. **Chemical Geology**, Amsterdam, v.71, n.1-3, p.11-21, Dec. 1988.

STEVENS, C. M.; RUST, F. E. The carbon isotopic composition of atmospheric methane. **Journal of Geophysical Research (Oceans and Atmospheres)**, Washington, v.87, n.NC7, p.4879-4882, 1982.

STEVENS, C. M.; ENGELKEMEIR, A. Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, Washington, v.93, n.D1, p.725-733, Jan. 1988.

SUGIMOTO, A.; WADA, E. Carbon isotopic composition of bacterial methane in a soil incubation experiment: Contributions of acetate and CO₂/H₂. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, Oxford, UK, v.57, n.16, p.4015-4027, Aug. 1993.

SUGIMOTO, A.; WADA, E. Hydrogen isotopic composition of bacterial methane: CO₂/H₂ reduction and acetate fermentation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, UK, v.59, n.7, p.1329-1337, Apr. 1995.

SUGIMOTO, A.; FUJITA, N. Characteristics of methane emission from different vegetations on a wetland. **Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology**, Copenhagen, v.49, n.4, p.382-392, Sep. 1997.

TYLER, S. C.; BLAKE, D. R.; ROWLAND, F. S. ¹³C/¹²C ratio in methane from the flooded Amazon forest. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, Washington, v.92, n.D1, p.1044-1048, Jan. 1987.

VICTORIA, R. L.; MARTINELLI, L. A.; TRIVELIN, P. C. O.; MATSUI, E.; FORSBERG, B. R.; RICHEY, J. E.; DEVOL, A. H. The use of stable isotopes in studies of nutrient cycling: Carbon isotope composition of Amazon varzea sediments. **Biotropica**, Malden, v.24, n.2, p.240-249, June 1992.

VOYTOV, G. I. Chemical and isotopic composition of subsoil and marsh gases of the Kola Tundras. **Doklady Akad Nauk**, Dankas, n.SSSR 224, p.186-188, 1975.

WAHLEN, M.; TANAKA, N.; HENRY, R.; DECK, B.; ZEGLIN, J.; VOGEL, J. S.; SOUTHON, J.; SHEMESH, A.; FAIRBANKS, R.; BROECKER, W. ¹⁴C in methane sources and in atmospheric methane: The contribution from fossil carbon. **Science**, Washington, v.245, n.4915, p.286-290, July 1989.

WASSMANN, R.; THEIN, U. G.; WHITICAR, M. J.; RENNENBERG, H.; SELTER, W.; JUNK, W. J. Methane emissions from the Amazon floodplain: Characterization of production and transport. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.6, n.1, p.3-13, Mar. 1992.

WHITICAR, M. J. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. **Chemical Geology**, Amsterdam, v.161, n.1-3, p.291-314, Sep. 1999.

WHITICAR, M. J.; FABER, E.; SCHOELL, M. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation - Isotope evidence. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, Oxford, UK, v.50, n.5, p.693-709, May 1986.

WHITING, G. J.; CHANTON, J. P. Primary production control of methane emission from wetlands. **Nature**, London, v.364, n.6440, p.794-795, Aug. 1993.

WHITING, G. J.; CHANTON, J. P. Control of the diurnal pattern of methane emission from emergent aquatic macrophytes by gas transport mechanisms. **Aquatic Botany**, Amsterdam, v.54, n.2/3, p.237-253, July 1996.

WINFREY, M. R.; ZEIKUS, J. G. Microbial methanogenesis and acetate metabolism in a Meromictic Lake. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v.37, n.2, p.213-221, 1979.

WOLTEMAATE, I.; WHITICAR, M. J.; SCHOELL, M. Carbon and hydrogen isotopic composition of bacterial methane in a shallow fresh water lake. **Limnology and Oceanography**, Waco, v.29, n.5, p.985-992, 1984.

WUEBBLES, D. J.; HAYHOE, K. Atmospheric methane and global change. **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v.57, n.3/4, p.177-210, May 2002.