

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**CONTEÚDO IÔNICO E RAZÃO ISOTÓPICA EM DOIS  
TESTEMUNHOS DO MANTO DE GELO ANTÁRTICO**

**JOÃO GOMES ILHA**

**ORIENTADOR - Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões**

**Porto Alegre, 2022**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

# **CONTEÚDO IÔNICO E RAZÃO ISOTÓPICA EM DOIS TESTEMUNHOS DO MANTO DE GELO ANTÁRTICO**

**JOÃO GOMES ILHA**

ORIENTADOR - Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

BANCA EXAMINADORA:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Franciele Schwanck Carlos

Dr. Luciano Marquette

Prof. Dr. Heitor Evangelista da Silva

Suplente: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosemary Vieira

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do Título de Mestre  
em Geociências

Porto Alegre, 2022

### CIP - Catalogação na Publicação

Ilha, João Gomes  
CONTEÚDO IÔNICO E RAZÃO ISOTÓPICA EM DOIS  
TESTEMUNHOS DO MANTO DE GELO ANTÁRTICO / João Gomes  
Ilha. -- 2022.  
92 f.  
Orientador: Jefferson Cardia Simões.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa  
de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,  
2022.

1. Antártica. 2. Testemunhos de gelo. 3. Isotópos  
Estáveis. 4. Íons. 5. Clima. I. Simões, Jefferson  
Cardia, orient. II. Título.

## Resumo

Dois testemunhos de firn da Antártica sob diferentes condições geográficas foram amostrados, analisados e comparados. O IC – 02 (88°01'21,3"S e 82°04'21,7"W), próximo ao Polo Sul geográfico, e o IC-05 (82°30'30,8"S e 79°28'02,7"W), próximo à costa, tiveram suas amostras analisadas para composição iônica e isótopos estáveis. O IC-02 teve 488 amostras analisadas, cobrindo um total de 14,58 metros de profundidade, enquanto o IC – 05 teve 602 amostras analisadas, cobrindo um total de 19,73 metros de profundidade. O intervalo de tempo que os dois testemunhos abrangem é de 25 anos, de 1978 até 2003. Sódio, magnésio, sulfato, cloreto e metanosulfonato foram analisados via cromatografia iônica, usando três cromatógrafos, Dionex™ ICS-2000 (ânions), Dionex™ ICS-2100 (cátions) e Dionex DX-500 nos laboratórios do Centro Polar e Climático (CPC) e no Climate Change Institute (CCI). Dados de isótopos estáveis foram determinados usando espectroscopia de cavidade ressonante em um espectrômetro WS-CRDS Picarro® L2130i no Laboratório de Glacioquímica do CPC. No IC-02 a taxa de acumulação anual variou de 0,11 até 0,42 m.eq.H<sub>2</sub>O com uma média de 0,25 m.eq.H<sub>2</sub>O, já no IC-05 variou de 0,19 até 0,98 m.eq.H<sub>2</sub>O com uma média de 0,35 m.eq.H<sub>2</sub>O. No IC-02, o  $\delta D$  variou de -408,18‰ até 336,03‰ com uma média de -380,08‰ e desvio padrão de 13,23‰, o  $\delta^{18}O$  variou de -49,47‰ até -35,86‰ com uma média de -46,58‰ e um desvio padrão de 1,97‰. No IC-05, o  $\delta D$  variou de -335,53‰ até -227,44‰ com uma média de -285,84‰ e um desvio padrão de 21,36‰, valores de  $\delta^{18}O$  variaram de -40,39‰ até -30,98‰ com uma média de -35,95‰ e desvio padrão de 2,16‰. As razões de isótopos estáveis foram cerca de 1,3 vezes mais negativas no IC-02 em comparação ao IC-05. Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> aparecem em concentrações mais altas no IC-05, demonstrando alta contribuição de sais marinhos. A razão Cl/Na foi de 1,99 no IC – 05 e 2,77 no IC – 02. Picos de sulfato indicaram dois eventos vulcânicos de relevância, as erupções do Gallunggung (1984) e do Pinatubo e Cerro Hudson (1991).

**Palavras-chave:** isótopos estáveis, conteúdo iônico, testemunho de gelo, Antártica, clima.

## Abstract

Two firn cores under different geographical conditions were retrieved from Antarctica, analyzed and compared. The IC – 02 (88°01'21,3"S e 82°04'21,7"W) near the geographic south pole and the IC – 05 (82°30'30,8"S e 79°28'02,7"W) near the coast had glaciochemical and stable isotopic data scrutinized. The IC-02 had 488 samples analyzed covering 14.58 meters depth while the IC-05 had 602 samples analyzed covering 19.73 meters depth. The time interval for both ice cores were 25 years ranging from 1978 to 2003. Sodium, magnesium, sulfate, chloride and methanesulfonate were analyzed via ion chromatography using three ionic chromatographers, Dionex™ ICS-2000 (anions), Dionex™ ICS-2100 (cations) and Dionex DX-500 at the laboratories of Centro Polar e Climático (CPC) and at the Climate Change Institute (CCI). Stable isotope data was determined using cavity ring-down spectroscopy in a spectrometer WS-CRDS Picarro® L2130i at the Glaciochemical Laboratory of the CPC. Annual accumulation rates range from 0.11 to 0.42 m.eq.w with an average of 0.25 m.eq.w at the IC – 02 and 0.19 m.eq.w to 0.98 m.eq.w with average of 0.35 m.eq.w at the IC – 05. Stable isotope data are consistent with those found nearby by other researchers. At the IC-02 the  $\delta D$  varied from -408.18‰ to -336.03‰ with an average of -380.08‰ and standard deviation of 13.23‰, the  $\delta^{18}O$  varied from -49.47‰ to -35.86‰ with an average of -46.58‰ and standard deviation of 1.97‰. At the IC-05  $\delta D$  values range from -335.53‰ to -227.44‰ with an average of -285.84‰ and standard deviation of 21.36‰,  $\delta^{18}O$  values range from -40.39‰ to -30.98‰ with an average of -35.95‰ and standard deviation of 2.16‰. Stable isotopes ratios were 1.3 times more negative in the IC-02 when compared to the IC-05.  $Na^+$  and  $Cl^-$  are in higher concentrations in the IC-05.  $Cl/Na$  ratios were 1.99 at the IC – 05 and 2.77 at the IC – 02. Sulfate peaks indicated two major volcanic events, the Gallunggung (1984) and the Pinatubo/Cerro Hudson (1991) eruptions.

**Keywords:** stable isotopes, ionic content, ice core, Antarctica, climate.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Travessias realizadas pelo programa ITASE até 2008. Linhas sólidas são as travessias já finalizadas e as linhas pontilhadas, as travessias propostas (Fonte: Portella (2021) modificado de Mayewski *et al.* (2005)). ..... 12
- Figura 2: Mapa da Antártica com seus principais topônimos e principais furos de sondagem (pontos roxos). Destaque para os furos IC-02 e IC-05 (em vermelho), alvos deste estudo (dados geográficos obtidos a partir do projeto Quantarctica). ..... 14
- Figura 3: Mapa de parte do Arquipélago das Shetland do Sul com as estações e bases em operação. Destaque para a Estação Comandante Ferraz, sob comando do Brasil (dados geográficos obtidos a partir do projeto Quantarctica). ..... 15
- Figura 4: Mapa da Antártica com modelo digital de elevação (DEM), curvas de nível e seção transversal do continente (confeccionados a partir de dados obtidos do projeto Quantarctica e DEM obtido de Helm *et al.* 2014). ..... 17
- Figura 5: Mapa da temperatura do ar em superfície e seção mostrando o total da precipitação em neve ou chuva (dados obtidos a partir do projeto Quantarctica, LeBrocq, *et al.* 2010). Resolução do pixel é de 5 km. .... 24
- Figura 6: Mapa da Antártica com os limites das principais correntes oceânicas e modelo digital de elevação (DEM) ETOPO1 (dados obtidos a partir do projeto Quantarctica). ..... 25
- Figura 7: Esquema do fracionamento isotópico no transporte a partir de uma fonte oceânica subtropical (médias latitudes) até o destino final, um continente polar (Antártica). Estão discriminados os valores de  $\delta$  (delta) para a massa de ar e para o precipitado (modificado de Cuffey e Paterson, 2010). ..... 29
- Figura 8: Exemplo de gráfico construído a partir da variação temporal de valores para o  $\delta^{18}\text{O}$  e o  $\delta\text{D}$  nos furos North GRIP (Groenlândia) e Vostok (Antártica), respectivamente (modificado de Cuffey e Paterson, 2010). ..... 30
- Figura 9: Esquema do equipamento usado para o derretimento do testemunho de gelo (adaptado de Osterberg *et al.* 2006). ..... 38
- Figura 10: Sistema de derretimento acoplado ao sistema de coleta das frações selecionadas para cada análise (adaptado de Osterberg *et al.* 2006). ..... 39
- Figura 11: Desenho esquemático do processo de separação nas colunas de trocas iônicas (modificado de Thoen, 2017). ..... 41
- Figura 12: Desenho esquemático de um cromatógrafo do tipo IEC (*Ion Exchange Chromatography*) usado para obtenção dos dados iônicos desta dissertação (modificado de Thoen (2017) adaptado de Thermo Scientific (2012a)). ..... 42

Figura 13: Esquema do funcionamento do sistema Picarro (adaptado de Oliveira (2019), fonte: <a href="http://www.picarro.com">www.picarro.com</a> ). .....	45
Figura 14: Séries temporais dos isótopos estáveis (em ‰ relativos ao padrão V-SMOW 2) dos testemunhos de firn IC-02 e IC-05.....	49
Figura 15: Séries temporais das concentrações dos analitos medidos por cromatografia iônica (em $\mu\text{gL}^{-1}$ ).....	51
Figura 16: Série temporal da acumulação (em m w eq) nos sítios dos testemunhos.....	52
Figura 17: Trajetórias de massas de ar modeladas a partir do HYSPLIT para os sítios dos testemunhos IC-02 e IC-05. Modelagem feita para o ano 1980 e 2000 nos meses de verão e inverno austral para três altitudes de 500 m, 1000m e 1500m. ....	54
Figura 18: Comparação entre as séries temporais da média anual de $\delta\text{D}$ e $d$ entre os dois testemunhos. ....	55
Figura 19: Comparação das séries temporais de $\text{Cl/Na}$ para os dois testemunhos. A linha preta tracejada indica a razão $\text{Cl/Na}$ típica dos sais marinhos. ....	58
Figura 20: Comparação das séries temporais das médias anuais de $\text{nssSO}_4^{2-}$ (em $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) relacionadas com grandes erupções vulcânicas observadas durante o período e seus respectivos VEIs. ....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Abundância natural dos isótopos de hidrogênio e oxigênio (Holden <i>et al.</i> 2018). .....	27
Tabela 2: Limites de detecção definidos por cromatografia iônica para os íons estudados (modificado de Lindau, 2016). .....	44
Tabela 3: Dados estatísticos para os resultados de isótopos estáveis e acumulação anual média.....	47
Tabela 4: Concentração iônica (em $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) nos testemunhos de firn IC-02 e IC-05 para o período entre 1978 e 2002. ....	50
Tabela 5: Dados de acumulação anual (em mw eq) .....	52
Table 1: Characteristics of the ionic chromatography systems of the Climate Change Institute (CCI), University of Maine, Orono, ME, USA.....	76
Table 2: Detection limits for the CCI's ion chromatography systems (modified from Lindau 2016). .....	76
Table 3: Characteristics of the ionic chromatography systems of the Centro Polar e Climático (CPC/UFRGS), Proto Alegre, RS, Brazil). ....	77
Table 4: Statistics for the stable isotope data in the IC-2 and IC-5 firn cores for the 1978–2003 period. ....	79
Table 6: Annual accumulation data (in m w.eq.).....	81

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Relação dos testemunhos coletados pela travessia chileno-brasileira no verão austral de 2004/2005. Nas linhas em azul estão os testemunhos alvos da presente dissertação. ....	12
Quadro 2: Especificação do sistema utilizado nas análises (modificado de Lindau, 2016). .....	43



## SUMÁRIO

1	Introdução.....	8
1.1	Objetivos .....	10
1.1.1	Objetivos Específicos .....	10
1.1.2	Metas.....	10
1.2	Testemunho IC-02, IC-05 e o Programa ITASE .....	11
1.3	Área de Estudo .....	13
1.3.1	Região Antártica .....	13
1.3.2	Continente Antártico .....	13
1.3.2.1	Antártica Oriental .....	15
1.3.2.2	Antártica Ocidental.....	15
1.3.2.3	Península Antártica .....	17
1.3.3	Formação e Dinâmica dos Mantos de Gelo Antárticos.....	18
1.3.3.1	Formação do Gelo Glacial.....	18
1.3.3.2	Fluxo do Gelo.....	19
1.3.4	A Antártica e o Clima .....	21
1.3.4.1	Clima Global.....	21
1.3.4.2	Clima Antártico.....	22
1.3.4.3	Circulação Oceânica.....	24
1.4	Estudo de Testemunhos de Gelo.....	25
1.4.1	Introdução.....	26
1.4.2	Isótopos Estáveis.....	26
1.4.3	Composição Iônica .....	30
1.4.4	Datação de Testemunhos de Gelo .....	33
2	Metodologia .....	36
2.1	Trabalho de Campo e Amostragem .....	36
2.2	Subamostragem, Descontaminação e Derretimento.....	37
2.3	Cromatografia Iônica .....	39
2.4	Isótopos Estáveis .....	44
2.5	Trajетórias de Massas de Ar e Anomalias de Temperatura .....	46
3	Resultados.....	47
3.1	Isótopos Estáveis .....	47
3.2	Cromatografia Iônica .....	50
3.3	Acumulação .....	52
3.4	Trajетória de Massas de Ar .....	53
4	Discussões .....	55
4.1	Isótopos Estáveis .....	55

4.2	Cromatografia Iônica .....	57
4.3	Acumulação .....	59
5	Conclusões .....	61
6	Referências.....	62
7	Artigo .....	68

## **Estrutura da dissertação**

Esta dissertação de mestrado está estruturada em 1 artigo submetido ao periódico *Brazilian Journal of Geology* classificado no estrato Qualis-CAPES A3 mais um texto integrador composto por introdução, objetivos, contexto da área de estudo, metodologia, resultados, discussões, conclusões e referências bibliográficas.

### **1 Introdução**

O clima tem sido um recorrente objeto de estudos na história humana. No último século, com o avanço das tecnologias instrumentais e analíticas, cientistas puderam evoluir o conhecimento rapidamente, desvendando a história ambiental em diversas escalas temporais. O aprofundamento desse conhecimento levou a comunidade científica a questionar sua posição de meros observadores do clima e propor a posição de agentes ativos da transformação ambiental global.

Em 1959, sob tensões políticas da guerra fria e a corrida tecnológica entre as potências da época, doze países assinaram e deram início ao Tratado Antártico, promovendo, dentre uma série de questões, o caráter internacional, pacífico e dedicado à ciência para a região. Embora a ciência Antártica já estivesse se desenvolvendo na época – principalmente no âmbito da glacioquímica com importantes pesquisas realizadas por Daansgard e Epstein durante os anos 60 e 70, foi em 1972 a primeira grande reunião de chefes de estado de diversos países do mundo para tratar das questões ambientais planetárias, realizada em Estocolmo. A reunião foi um marco no movimento internacional pelo entendimento da relação da sociedade antrópica com o clima, momento a partir do qual se passou a considerar as mudanças climáticas como um problema relevante para o planeta a nível internacional. A partir de então, outras reuniões foram realizadas em diferentes lugares do mundo. Esse processo de entendimento da problemática ambiental gerou uma intensificação

na pesquisa ambiental nas últimas três décadas. Sendo assim, o papel dos polos na regulação climática – sobretudo o papel do continente Antártico – passou a ser visto não só por pesquisadores, mas também por políticos, líderes e pela população como um importante objeto de estudo que possibilita o entendimento do clima pretérito, presente e futuro. Hoje em dia, 54 nações são signatárias do Tratado Antártico, reflexo da expansão do pensamento de que o estudo da região antártica é de suma importância. O tratado é um dos mais eficientes tratados internacionais e opera como regime jurídico para toda área ao sul do paralelo 60°. Dos 54 países signatários do tratado, 29 são membros consultivos, pois desenvolvem pesquisa substancial na área, entre eles o Brasil. Enquanto os 24 países restantes que não têm *status* consultivo participam das reuniões sem poder de decisão.

Ao longo dos últimos 60 anos, as regiões polares se tornaram um importante alvo do estudo climático pois são os sorvedouros de energia da Terra e, portanto, grandes influenciadoras do clima global. Isto quer dizer que essas regiões são responsáveis por liberarem mais energia para o espaço do que recebem ao longo de um ano, ou seja, têm um balanço energético negativo. Enquanto os trópicos são responsáveis pela absorção de grande parte da energia solar recebida, ou seja, têm um balanço energético positivo (Cristopherson e Birkeland, 2015). Essa diferença no balanço de energia é um dos fatores responsáveis pela circulação atmosférica e circulação oceânica que controlam o clima planetário.

Para estudar esse importante agente climático terrestre, é necessário conhecer as características da criosfera. Neste sentido, a glaciologia é a ciência que permite descrever as condições físicas e dinâmicas das geleiras, suas estruturas e mudanças ao longo do tempo como resposta às variações ambientais. Em particular a glacioquímica, ciência que estuda a geoquímica do gelo – como isótopos estáveis, conteúdo iônico e micropartículas – e suas variações espaciais e temporais, principalmente em testemunhos de gelo, essenciais para reconstruir a história da química atmosférica e do clima ao longo de milhares de anos.

## 1.1 Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo principal comparar o registro glacioquímico de dois testemunhos de *firn* coletados em sítios sob condições ambientais diferentes. Para isso, este trabalho compara a variabilidade da razão de isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio e do conteúdo iônico de um testemunho obtido no platô antártico, na Antártica Oriental, relativamente próximo ao Polo Sul Geográfico (IC-02, 88°01'21,3"S, 82°04'21,7"W) com outro obtido na Antártica Ocidental, mais perto da costa e com altitude mais baixa. (IC-05, 82°30'30,8"S, 79°28'02,7"W).

### 1.1.1 Objetivos Específicos

1. Determinar como as razões de isótopos estáveis e o conteúdo iônico variaram ao longo do tempo nos dois testemunhos, levando em conta variações geográficas;
2. Determinar os controles dessas variações (*e.g.*; altitude, temperatura atmosférica, distância do oceano);
3. Interpretar essas variações em termos de mudanças no clima antártico.

### 1.1.2 Metas

O processo de estudo para chegar a esses objetivos é feito por análises glacioquímicas e pela interpretação das séries temporais de dados ambientais. Para tanto, as seguintes metas devem ser atingidas.

- i. Determinar as razões isotópicas ( $\delta D$  e  $\delta^{18}O$ ) nas amostras do testemunho IC-05;
- ii. Usar a variabilidade das razões isotópicas do IC-05 em conjunto com os dados de composição iônica do mesmo

testemunho previamente determinados por Da Silva (2011), para datar o testemunho e interpretar o registro ambiental local;

- iii. Comparar as duas séries temporais (razão isotópica e conteúdo iônico) do testemunho IC-05 como os mesmos dados do testemunho IC-02 estudados por Gerhard *et al.* (2020) e Tavares *et al.* (2020) para determinar diferenças e similaridades nos registros ambientais entre os dois testemunhos.
- iv. Interpretar, em termos de variações ambientais e geográficas, o registro dos dois testemunhos.

## 1.2 Testemunho IC-02, IC-05 e o Programa ITASE

O programa *International Trans-Antarctic Scientific Expedition* (ITASE) foi concebido por diversos pesquisadores durante a década de 1990 e apoiado pelo *Scientific Committee on Antarctic Research* (SCAR), pelo *International Geosphere-Biosphere Program Past Global Changes* (IGBP PAGES) e pelo *International Global Atmospheric Chemistry* (IGAC). Em 2002, no XXVII encontro do SCAR em Xangai, China, 19 países já haviam se envolvido no programa (Figura 1; Mayewski *et al.* 2005). Em 2012, 22 países faziam parte dessa cooperação internacional (Schwanck, 2012).

Buscando ampliar a malha de amostragem na Antártica e produzir novos dados glacioquímicos e geofísicos sobre o continente, diversos furos de sondagem foram realizados em cooperação por diversos países. O Brasil participou da travessia em conjunto com o Chile, coletando 6 testemunhos de *firn* e gelo no verão austral de 2004/2005, incluindo os testemunhos IC-02 e IC-05 (Quadro 1).

O objetivo final dessas travessias do ITASE, pelo estudo dos testemunhos de gelo, é melhor entender a relação do continente antártico com o clima global e as mudanças ocorridas na química e circulação atmosférica ao longo dos últimos 250 anos.

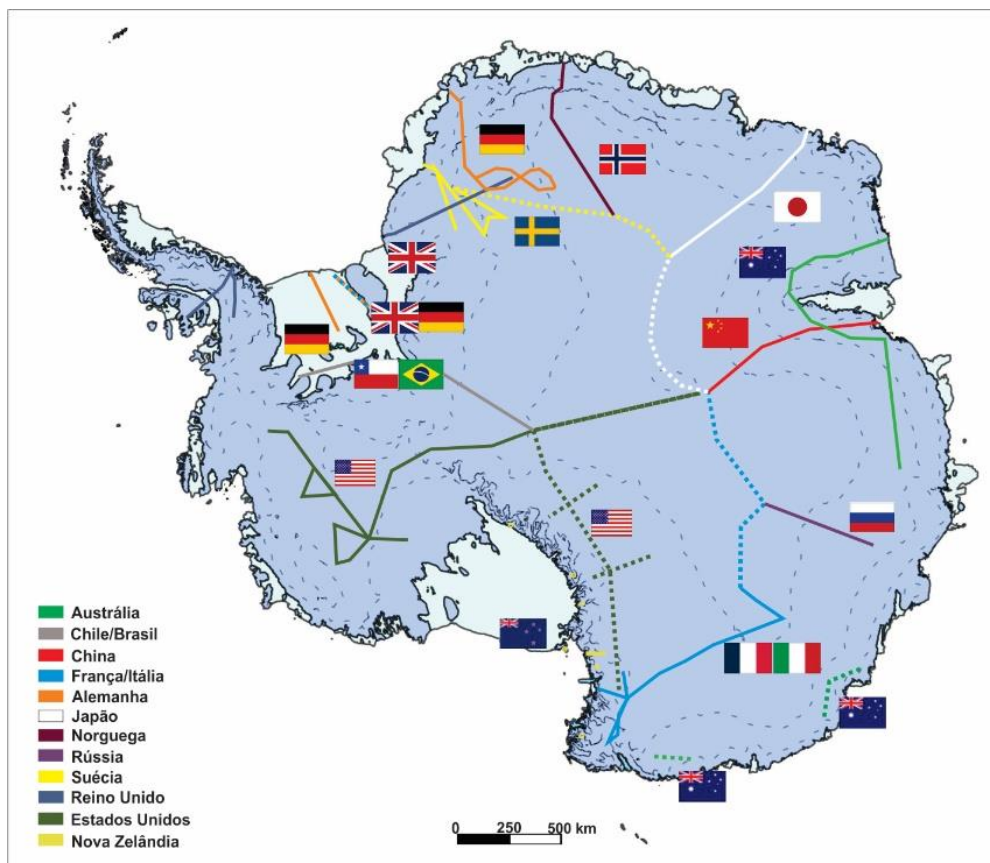


Figura 1: Travessias realizadas pelo programa ITASE até 2008. Linhas sólidas são as travessias já finalizadas e as linhas pontilhadas, as travessias propostas (Fonte: Portella (2021) modificado de Mayewski *et al.* (2005)).

Quadro 1: Relação dos testemunhos coletados pela travessia chileno-brasileira no verão austral de 2004/2005. Nas linhas em azul estão os testemunhos alvos da presente dissertação.

Testemunho	Profundidade (m)	Altitude (m)	Temperatura (°C) a 10 m	Coordenadas	
				Latitude	Longitude
<i>Ice Core 1 (IC – 01)</i>	30,81	2833	-49±0,5	89°58'27,7"S	28°09'53,9"W
<i>Ice Core 2 (IC – 02)</i>	42,92	2621	-45±0,5	88°01'21,3"S	82°04'21,7"W
<i>Ice Core 3 (IC – 03)</i>	46,31	1620	-36±0,5	85°59'57,5"S	81°35'06,3"W
<i>Ice Core 4 (IC – 04)</i>	22,48	1295	-33±0,5	83°58'59,4"S	80°07'01,4"W
<i>Ice Core 5 (IC – 05)</i>	42,51	950	-29±0,5	82°30'30,8"S	79°28'02,7"W
<i>Ice Core 6 (IC – 06)</i>	36,06	750	-27±0,5	81°03'10,1"S	79°50'09,1"W

### 1.3 Área de Estudo

#### 1.3.1 Região Antártica

Segundo Simões (2011), a Região Antártica tem ao todo 45,6 milhões de quilômetros quadrados, o que representa quase 9% da superfície do planeta. Dentro da região estão localizados o continente antártico com área de 13,8 milhões de quilômetros quadrados e o oceano Austral, uma conjunção de águas dos três grandes oceanos mundiais: Atlântico, Pacífico e Índico.

A região Antártica é delimitada ao norte pela Frente Polar Antártica, uma zona marinha onde as águas frias e densas vindas do oceano Austral, ao Sul, submergem ao encontrarem as águas dos oceanos Índico, Pacífico e Atlântico, vindas do Norte, que estão mais quentes e menos densas. Este limite, na prática, é variável entre 48°S e 62°S, no entanto, para fins geográficos, aceita-se a média de 58°S como limite oficial. Portanto, a Região Antártica extrapola os limites do Círculo Polar Antártico que se encontra na latitude 66,5°S (Simões, 2011).

#### 1.3.2 Continente Antártico

O continente antártico pode ser separado em três grandes setores: Antártica Oriental, Antártica Ocidental e Península Antártica (Figura 2) com as ilhas do arquipélago das Shetland do Sul (Figura 3). A Antártica Ocidental é separada da Oriental pela cadeia de montanhas Transantárticas que se estende por mais de 3.000 km entre a Terra de Victória até a plataforma de gelo Filchner atingindo altitude máxima de 4.528 m (Convey *et al.* 2009; Simões, 2011; Ligget *et al.* 2015).

O continente está quase todo coberto por gelo, contendo 25,4 milhões de quilômetros cúbicos de gelo cobrindo 99,7% da sua superfície e com espessura média de gelo de 1.829 metros. A Antártica tem cerca de 90% do volume da criosfera, ou seja, de todo o gelo glacial encontrado na Terra. Este manto de gelo, formado pela deposição de neve e sua posterior compactação e recristalização ao longo de centenas de milhares de anos, flui e possui bacias de



drenagem que escoam das partes mais altas, em geral localizadas no centro do continente, no platô da Antártica Oriental, para as partes mais baixas, localizadas, geralmente, na costa e terminando, muitas vezes, em plataformas de gelo (parte flutuante do manto, com espessura variável entre 200 e 1.600 m).

As plataformas de gelo (*ice shelves*) não devem ser confundidas com o gelo marinho (*sea ice*), proveniente do congelamento da água do oceano e que não faz parte do manto de gelo antártico. Este mar congelado tem extensão variável ao longo do ano, podendo cobrir entre 2 milhões de km<sup>2</sup> no verão e, no inverno, expandir para 20 milhões de km<sup>2</sup>, em média (Simões, 2011).

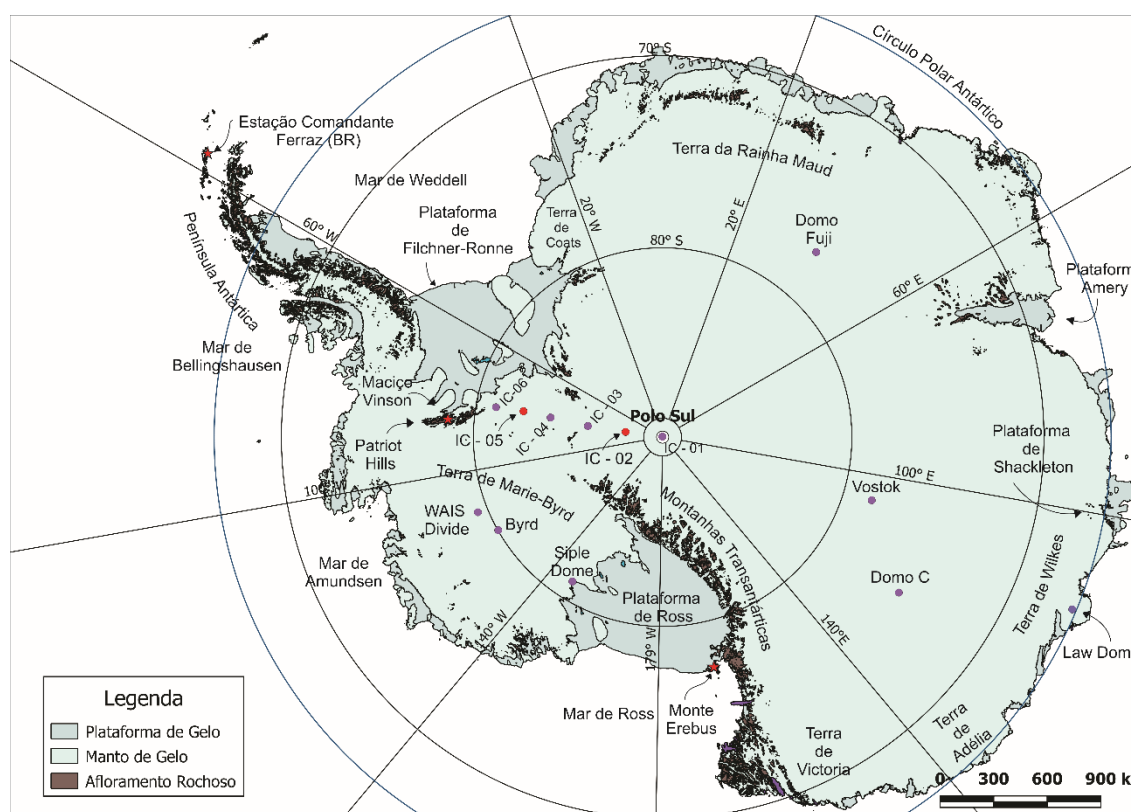


Figura 2: Mapa da Antártica com seus principais topônimos e principais furos de sondagem (pontos roxos). Destaque para os furos IC-02 e IC-05 (em vermelho), alvos deste estudo (dados geográficos obtidos a partir do projeto Quantarctica).

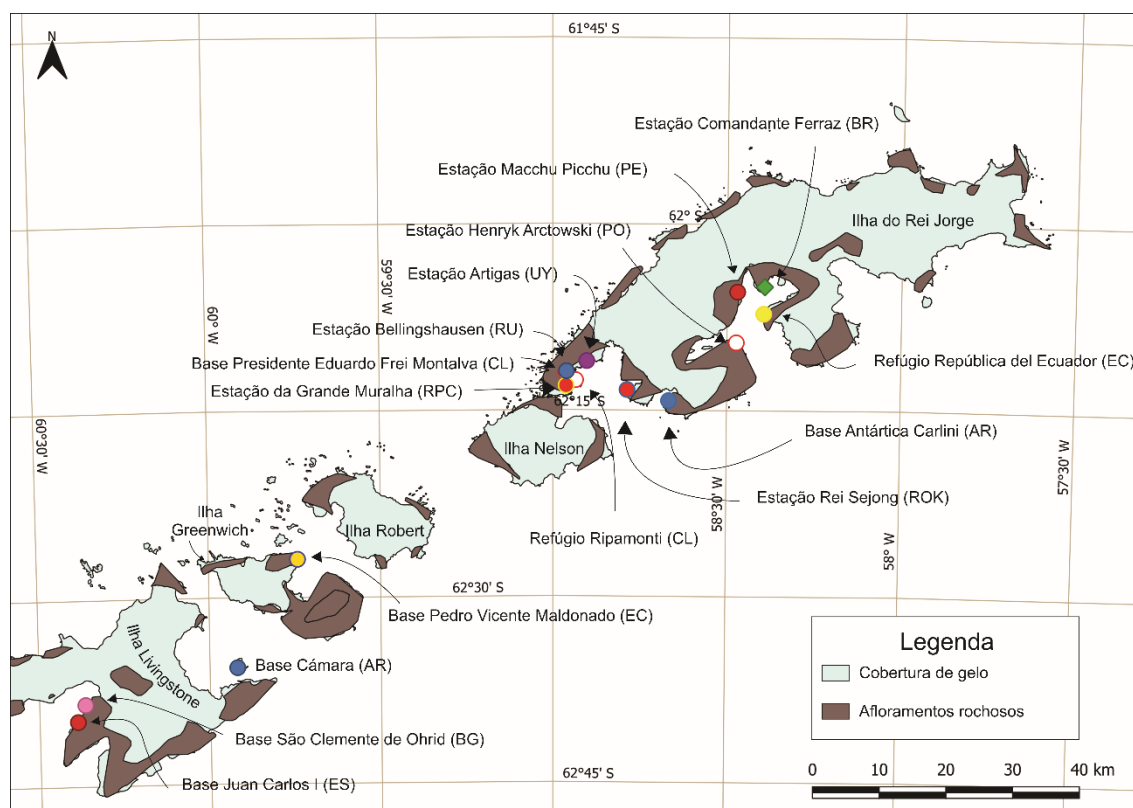


Figura 3: Mapa de parte do Arquipélago das Shetland do Sul com as estações e bases em operação. Destaque para a Estação Comandante Ferraz, sob comando do Brasil (dados geográficos obtidos a partir do projeto Quantarctica).

### 1.3.2.1 Antártica Oriental

A Antártica Oriental, é onde o manto de gelo atinge suas maiores espessuras (Figura 4). O manto de gelo da Antártica Oriental (MGAOr ou EAIS – *East Antarctic Ice Sheet*) é formado por domos que podem atingir mais de 4.000 metros de altitude com espessuras de gelo de até 4.776 metros (Simões, 2011), e que contêm 88% do volume de gelo do continente (Sinclair, 2015), cobrindo uma área de 10,36 milhões de km<sup>2</sup> (Convey *et al.* 2009). A crosta continental, substrato do manto de gelo, nessa região é espessa, contínua e está predominantemente acima do nível do mar (Cook e Storey 2015). Também na Antártica Oriental ocorrem as menores temperaturas já registradas no planeta, beirando os noventa graus negativos.

### 1.3.2.2 Antártica Ocidental

O manto de gelo da Antártica Ocidental (MGAOc ou *West Antarctic Ice Sheet* – WAIS) tem em média altitudes menores do que a Antártica Oriental, apesar de ter o ponto mais alto do continente, o monte Vinson (4.892 m). O MGAOc é menos espesso do que o MGAOr e a maior parte do seu substrato está posicionado abaixo do nível do mar, o que confere a esse manto a característica de ser de substrato marinho (*marine based ice sheet*) (Sinclair, 2015). Sua área é de aproximadamente 1,97 milhões de km<sup>2</sup> (Convey *et al.* 2009). O embasamento geológico da Antártica Ocidental é composto por várias ilhas e agrupamentos de pedaços de antigos continentes geologicamente mais recentes do que o embasamento da Antártica Oriental (Cook e Storey, *et al.* 2015; Sinclair, 2015).

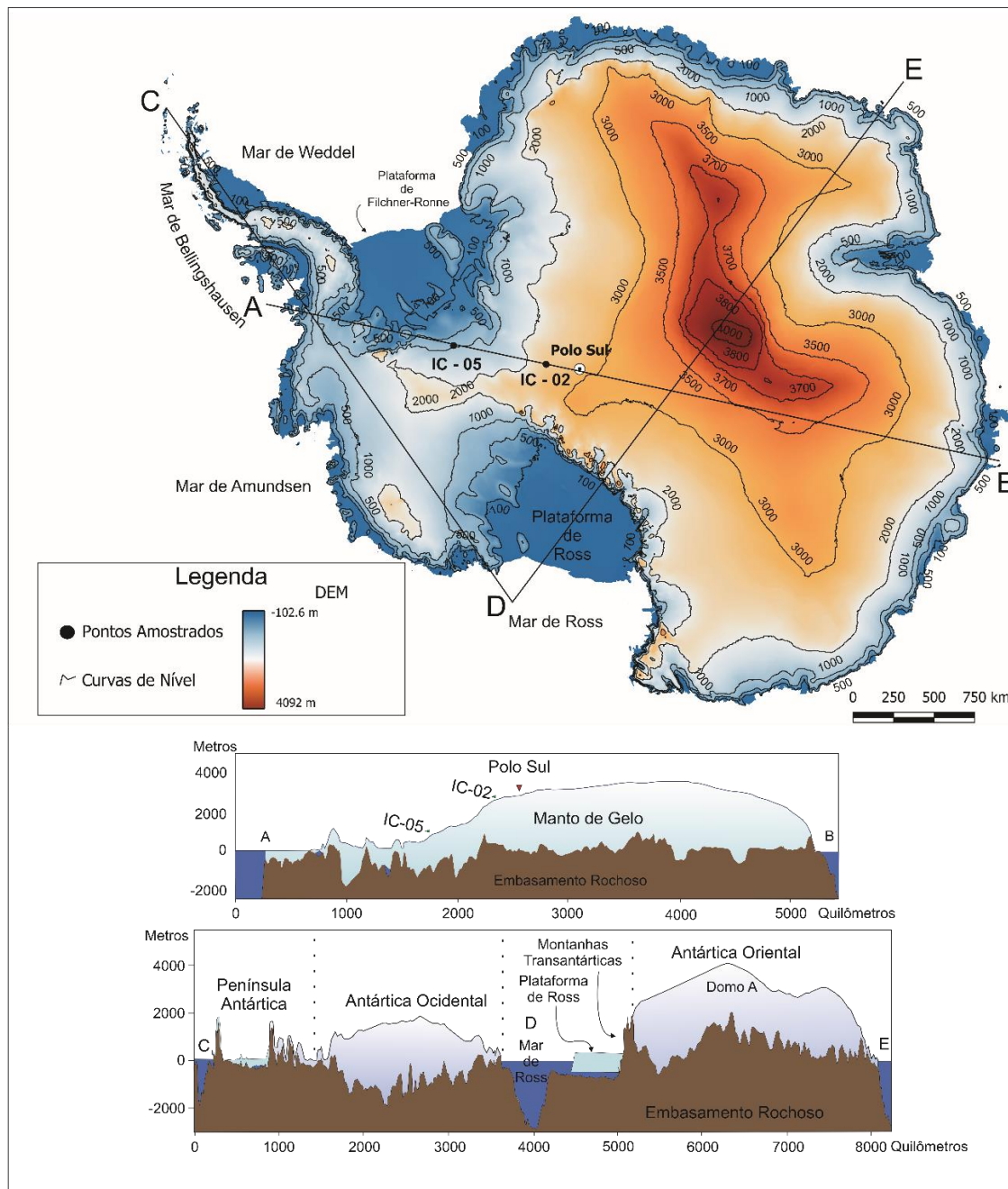


Figura 4: Mapa da Antártica com modelo digital de elevação (DEM), curvas de nível e secção transversal do continente (confeccionados a partir de dados obtidos do projeto Quantarctica e DEM obtido de Helm *et al.* 2014).

### 1.3.2.3 Península Antártica

A Península Antártica é uma região estreita e montanhosa que se alonga desde as montanhas Ellsworth, onde se localiza o monte Vinson, seguindo para o norte até a Passagem de Drake com uma altitude média de 1.500m (Convey *et al.* 2009). Ao contrário do restante do continente que tem grandes mantos de

gelo contínuos, a península possui pequenas calotas de gelo e geleiras de descarga com algumas centenas de metros que representam, na totalidade do volume do gelo antártico, apenas 1% (Simões, 2011), cobrindo uma área de 0,52 milhões de km<sup>2</sup> (Convey *et al.* 2009). Essa região é uma das que mais sofre com as mudanças climáticas, principalmente com o aquecimento atmosférico regional. Nos últimos quarenta anos, as temperaturas atmosféricas e as mudanças nas correntes oceânicas têm levado ao rápido derretimento e retração das geleiras provocando colapsos de plataformas de gelo, como foi o caso da ruptura da plataforma Larsen A, B e mais recentemente C (Sinclair, 2015).

Ao largo do noroeste da Península Antártica, localiza-se o arquipélago das Shetlands do Sul (Figura 3), onde é realizada a maioria das atividades de pesquisa do Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR).

### 1.3.3 Formação e Dinâmica dos Mantos de Gelo Antárticos

#### 1.3.3.1 Formação do Gelo Glacial

A formação do manto de gelo da Antártica é um processo demorado que depende de diversos fatores. O início do desenvolvimento do manto se dá pela deposição de neve. Como as temperaturas na maior parte da Antártica estão o ano inteiro abaixo do zero (ponto de fusão da água sob uma atmosfera), a neve acumula em camadas que serão soterradas pela acumulação de neve nova. Com o passar do tempo, a pressão gerada pelo peso da neve sobre as camadas de neve antiga dá início aos processos de deformação e metamorfismo (ou *sintering*) dos cristais de neve (Sinclair, 2015). A tendência é o arredondamento dos cristais e a compressão e expulsão do ar entre eles, aumentando a densidade do material que agora atinge o estágio chamado de *firm*. Ao longo de centenas, mesmo milhares de anos, ocorrerá recristalização e maior compactação do material, até atingir a densidade de 0,83 g.cm<sup>-3</sup>. Neste grau de compactação, a maior parte da permeabilidade que restava na estrutura do *firm* entre os cristais de neve já foi extinta, parte do ar que ocupava esses espaços é aprisionado em bolhas. Assim surge o gelo glacial, que não possui

permeabilidade (; Cuffey e Paterson, 2010; Simões, 2011). O tempo que esse processo demora para estar completo depende muito da temperatura da superfície onde a neve está acumulando. Segundo Cuffey e Paterson (2010), em geleiras temperadas, ou seja, massas de gelo que podem estar sujeitas a temperaturas perto ou até acima do ponto de fusão do gelo por parte do ano, a transformação de neve para gelo é um processo muito mais rápido, pois o derretimento da neve no verão seguido do seu congelamento no inverno seguinte já é suficiente para a transformação. Em locais específicos da Antártica, sobretudo na Península Antártica, em verões mais quentes do que o normal, pode haver formação de camadas de gelo por derretimento no meio da camada de firn que ainda não foi transformada. Algumas regiões ainda apresentam lentes de gelo provocadas pelo derretimento do material pela exposição direta à radiação solar, mesmo com temperaturas abaixo do ponto de fusão, podendo acontecer até mesmo com temperaturas de  $-20^{\circ}\text{C}$ .

#### 1.3.3.2 Fluxo do Gelo

O gelo de geleira é um sólido passível de deformação. Sob ação da gravidade e sujeito às condições do seu embasamento (*e.g.*, inclinação, presença ou não de água, irregularidades no substrato e litologia subjacente), ele flui, tanto por deformação interna (principalmente cisalhamento), como por deslizamento basal, na interface entre o embasamento e a coluna de gelo. O fluxo se dá desde as áreas mais altas do continente até as áreas mais baixas dentro de bacias de drenagens glacial, que são delimitadas por estruturas chamadas de divisores de gelo (Cuffey e Paterson, 2010).

De acordo com Sinclair (2015), o fluxo de gelo pode seguir canais de escoamento, chamadas correntes de gelo, delimitadas lateralmente por crevassas, fendas originadas a partir de tensões provocadas pela diferença de arrasto na massa de gelo. Dados sugerem que as velocidades do fluxo podem ser de 10 a 100 vezes mais altas dentro das correntes de gelo em comparação com o gelo circundante (Sinclair, 2015). O motivo da formação desses canais de escoamento está associado à fusão da base do manto de gelo ocasionada tanto pelo acúmulo de calor geotérmico – devido à má condução térmica do gelo –

como pela pressão da camada de gelo sobrejacente. A fusão da base do gelo pode se associar a sedimentos do embasamento, lubrificando a base da geleira. Sendo assim, a litologia do embasamento participa ativamente do controle da velocidade do fluxo do gelo. Segundo Cuffey e Paterson (2010), há dois tipos de possíveis embasamentos, classificados a partir das suas características reológicas. O primeiro deles é chamado de embasamento rígido (*rigid bed*), ou duro (*hard bed*). Os embasamentos rígidos não são facilmente deformáveis, portanto, sua topografia afeta o fluxo de gelo. Quando a massa de gelo fluindo encontra um obstáculo do embasamento, ela pode ultrapassá-lo seja porregelamento (quando o gradiente de pressão exercido entre os dois lados do obstáculo gera fusão a montante e subsequente recongelamento a jusante, transferindo calor de jusante a montante), seja por deformação e rastejamento (quando a massa de gelo encontra o obstáculo ela é comprimida num primeiro momento e depois cisalhada, alterando as linhas de fluxo). O segundo tipo de embasamento é o deformável (*deformable bed*), ou macio (*soft bed*). Os embasamentos deformáveis, como o nome propõe, podem ser deformados com a pressão exercida pela coluna de gelo, mudando a topografia do substrato. Aliado a isso, os embasamentos macios também disponibilizam uma grande carga de sedimentos saturados com água, lubrificando a base da coluna de gelo e aumentando a velocidade de fluxo. Muitas vezes os embasamentos deformáveis são formados por rochas sedimentares e até *tills*, sedimentos de origem glacial depositados pela ação de geleiras.

As partes mais baixas da Antártica estão localizadas na sua costa. Dessa forma, o gelo proveniente do manto pode adentrar no oceano Austral onde ficará flutuando ainda conectado ao continente, assim se estabelecendo como uma plataforma de gelo, que liberará *icebergs* na sua frente com o mar (Convey *et al.* 2009). As plataformas são as feições de gelo que fluem mais rapidamente na Antártica e bordejam cerca de 45% da costa do continente. Em um ano, uma plataforma pode avançar vários quilômetros (Sinclair, 2015). O escoamento do gelo do interior do continente para a costa representa um volume de gelo da ordem de  $2.000 \times 10^9$  toneladas por ano (Convey *et al.* 2009). Segundo o mesmo autor, as maiores plataformas da Antártica são a plataforma de gelo Ronne-

Filchner no mar de Weddell (0,53 milhões de km<sup>2</sup>) e a plataforma de gelo de Ross no mar de Ross (0,54 milhões de km<sup>2</sup>)

#### 1.3.4 A Antártica e o Clima

##### 1.3.4.1 Clima Global

A superfície do planeta é curva, sendo assim, o ângulo de incidência da radiação recebida do Sol varia de Norte a Sul e dependendo da estação do ano. Devido a essa curvatura, regiões de latitude acima dos 23,5° sempre receberão raios solares com ângulo de incidência menor do que 90°. Essa diferença no ângulo resulta num menor aquecimento da região além dos trópicos, em relação às regiões localizadas entre as latitudes 23,5°N e 23,5°S, que receberão radiação solar com ângulo de incidência de 90° em algum momento do ano. Portanto, a região equatorial é aquela que recebe mais energia do sol. De acordo com Christopherson e Birkeland (2015), as regiões com maior balanço energético estão situadas nos oceanos tropicais, atingindo valores de +80 W.m<sup>-2</sup>. Por outro lado, as regiões polares são as que apresentam balanço energético negativo, emitindo mais energia do que recebem. De acordo com os mesmos autores, a termopausa na região equatorial recebe até 2,5 vezes mais energia do que a termopausa nas regiões polares. Somado a isso, a radiação que penetra o planeta com ângulos inferiores a 90° atravessa uma espessura maior de atmosfera, atingindo a superfície de regiões de média a alta latitude com muito menos intensidade.

A criosfera tem um importante papel energético pelas suas características refletivas e condutivas. O albedo da neve está por volta de 0,9, enquanto o do gelo atinge valores de 0,60, quando no continente, e 0,35 quando no oceano em combinação com poças de derretimento (Simões, 2011). Esses valores de albedo indicam uma das principais características climáticas da criosfera: o potencial de refletir a energia recebida do Sol de volta para o espaço. Devido à má condutividade térmica, a neve e o gelo ainda atuam como isolantes térmicos para o continente e o oceano subjacente. O derretimento do gelo e da neve, expõe uma superfície de menor albedo à atmosfera. Essa superfície, por sua



vez, retém mais energia, aquecendo a região. O aquecimento da região resulta numa maior perda de gelo e neve o que fortalece o ciclo de derretimento e aquecimento, gerando um processo de retroalimentação (*feedback*) positiva, uma das características da criosfera que mais impacta o sistema climático (Simões, 2011).

#### 1.3.4.2 Clima Antártico

##### 1.3.4.2.1 Circulação Atmosférica

Segundo Turner *et al.* (2013), entre as latitudes de 60°S e 70°S existe uma região de ascensão de ar e baixa pressão atmosférica ao redor da Antártica, chamada cavado circumpolar (*circumpolar trough*), que consiste em quatro a seis centros de baixa pressão localizados principalmente nos mares de Ross, Bellingshausen, Weddell e Davis. Entre os mares de Bellingshausen e Amundsen, existe um centro de baixa pressão conhecido como a baixa do mar de Amundsen - BMA (*Amundsen Sea Low – ASL*). No cavado circumpolar estão contidos sistemas climáticos formadores de ciclones, responsáveis pelo clima úmido e chuvoso e pelos ventos predominantemente provindos de oeste (*westerlies*) na região antártica marítima. No interior do continente, há um centro permanente de alta pressão (anticiclone) que confere à região o clima mais frio do planeta e pouquíssima precipitação, que ocorre geralmente na forma de pequenos cristais de gelo que ficam em suspensão durante certo tempo, fenômeno conhecido como pó de diamante (Simões, 2011; Owens e Zawar-Reza, 2015). Os ventos gerados pelo centro de alta pressão do interior da Antártica são transportados de Sul para Norte e por isso denominados de ventos sul (*southerlies*). Devido à força de Coriolis, os ventos de sul são deslocados para a esquerda (por estarem no hemisfério Sul), gerando ventos que sopram de leste a oeste na costa do continente, denominados ventos de leste (*easterlies*). O ar frio e denso no interior do continente somado às altas altitudes geram ventos superficiais que descem as encostas e por vezes são canalizados por vales em direção à costa. Esses ventos, conhecidos como catabáticos, sopram em alta velocidade até atingirem a costa, onde, por conta da topografia plana, perdem força e, após entrarem alguns quilômetros no oceano, são

dissipados. De acordo com Owens e Zawar-Reza (2015), os ventos catabáticos próximos à costa podem receber influência das zonas de baixa pressão, aumentando a sua velocidade, que podem atingir médias de  $100 \text{ km.h}^{-1}$  com rajadas de  $200 \text{ km.h}^{-1}$ . A interação entre os dois sistemas força a criação de sistemas de baixa pressão, fenômeno conhecido como ciclogênese. Os ventos catabáticos têm mais intensidade durante o inverno.

De acordo com Owens e Zawar-Reza (2015), as zonas climáticas da Antártica podem ser divididas em duas (Figura 5).

1. Platô Continental – Zona extremamente seca, com precipitação muito rara e temperaturas muito baixas.
  - a. Baixa altitude
  - b. Alta altitude – regiões mais frias da Terra, com temperaturas médias entre  $-45^{\circ}\text{C}$  e  $-60^{\circ}\text{C}$ , podendo chegar aos  $-90^{\circ}\text{C}$ .
2. Marítima – Influenciada pelos ventos de oeste. É uma zona úmida e que recebe influências de ventos relativamente mais quentes.

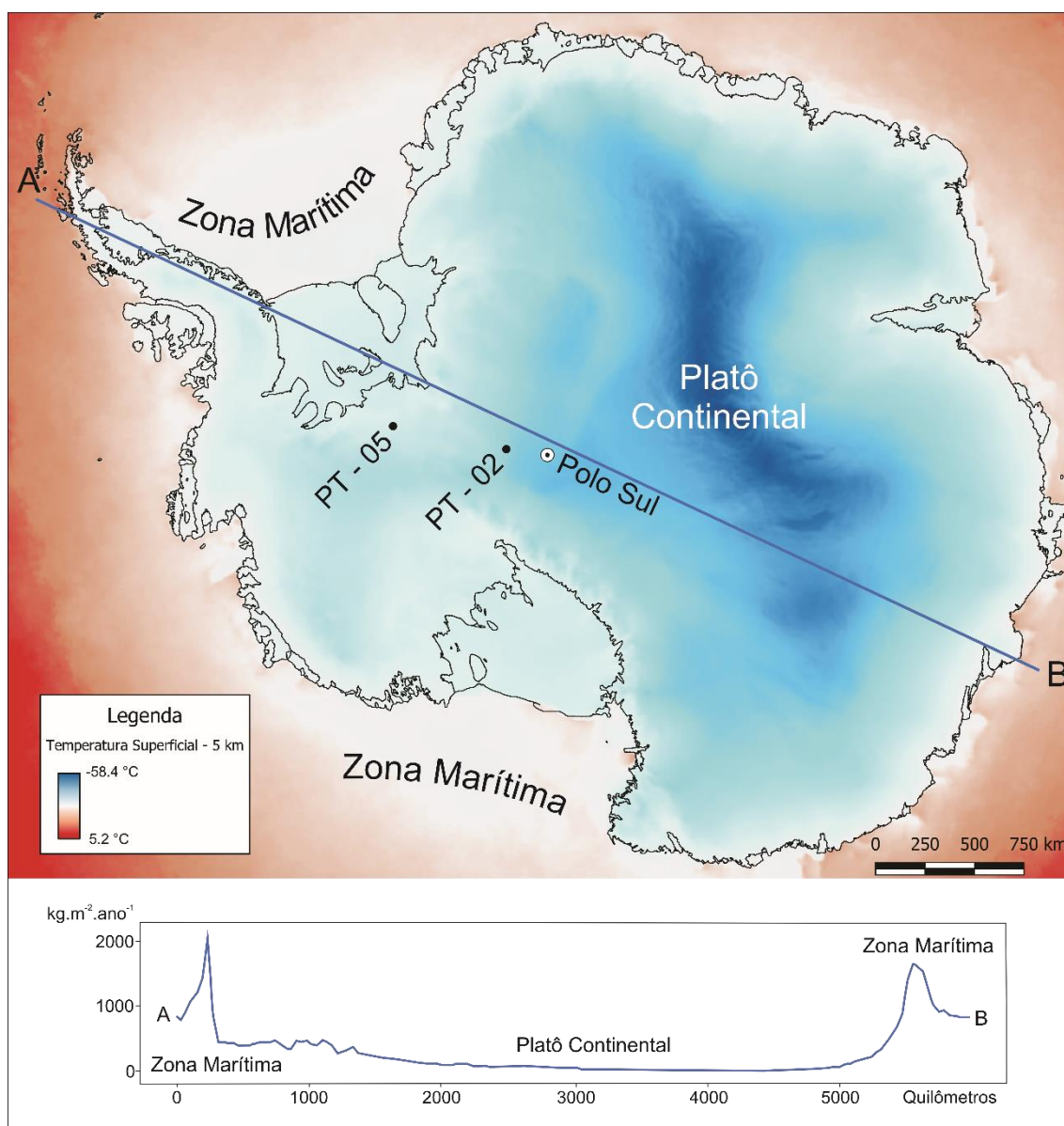


Figura 5: Mapa da temperatura do ar em superfície e seção mostrando o total da precipitação em neve ou chuva (dados obtidos a partir do projeto Quantarctica, LeBrocq, *et al.* 2010). Resolução do pixel é de 5 km.

### 1.3.4.3 Circulação Oceânica

Em decorrência do cavado circumpolar e da geração de ciclones na costa da Antártica, que promovem ventos que correm de oeste para leste, se estabelece, no oceano Austral, a maior e mais rápida corrente oceânica, a Corrente Circumpolar Antártica (CCA) (Figura 6). A CCA gira no sentido horário e não encontra barreiras ao longo do seu trajeto, motivo pelo qual esta corrente é tão estável (Simões, 2011). Os ventos de oeste gerados a partir do desvio dos ventos de sul produzidos pelo anticiclone permanente no interior da Antártica por

sua vez dão origem a uma corrente oceânica que corre de leste a oeste bem próxima à costa. Além desses aspectos, a Antártica também influencia a circulação oceânica global, produzindo água densas e frias que se misturam por todos os oceanos levando nutrientes e matéria orgânica, são as Águas Antárticas de Fundo (AAF). As AAFs são formadas de distintas maneiras. Quando o oceano austral congela para formar o gelo marinho, o sal é expulso da água em congelamento, gerando uma água com maior salinidade embaixo do gelo marinho. Essa água por conter mais sal, é mais densa, então afunda se juntando à AAF. Abaixo das plataformas de gelo, a água é mais quente, o que favorece o descongelamento da porção basal das plataformas. O descongelamento produz água fria que afunda também para se juntar à AAF (Simões, 2011).

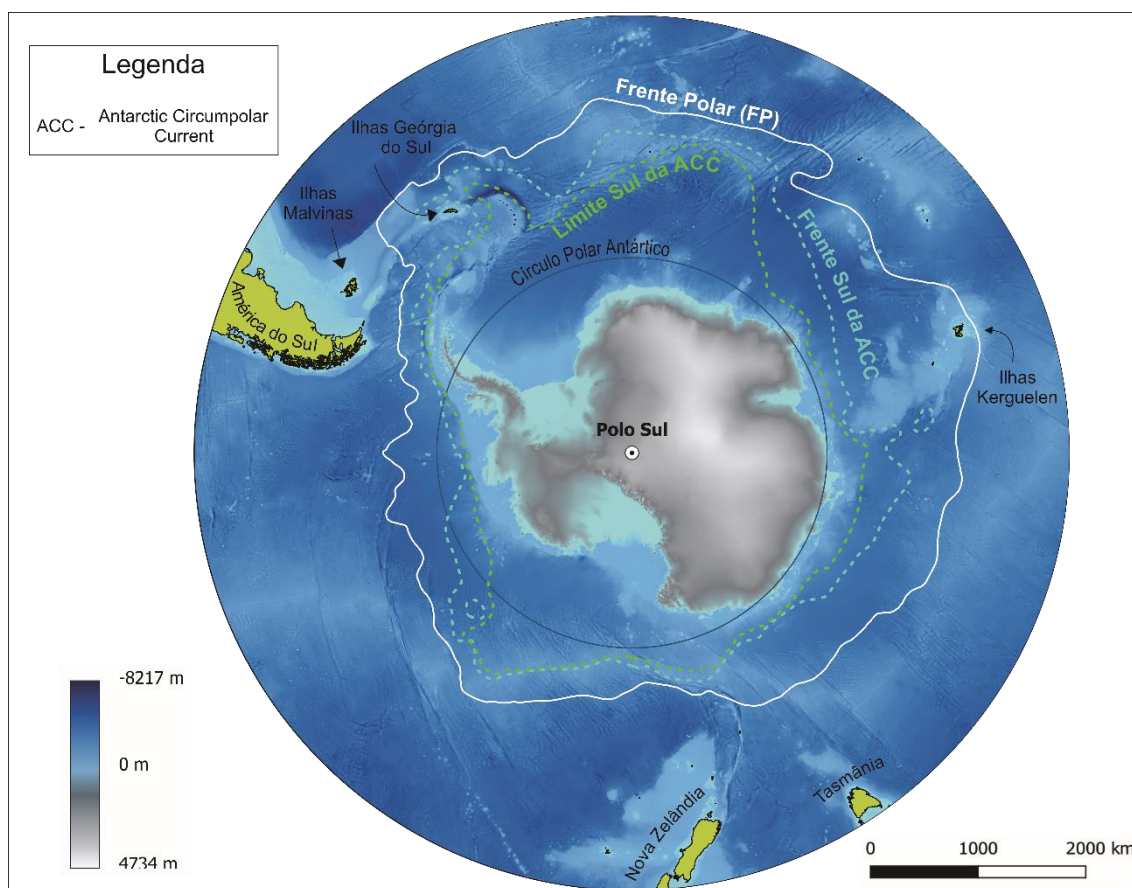


Figura 6: Mapa da Antártica com os limites das principais correntes oceânicas e modelo digital de elevação (DEM) ETOPO1 (dados obtidos a partir do projeto Quantartica).

#### 1.4 Estudo de Testemunhos de Gelo

### 1.4.1 Introdução

Durante o processo de precipitação da neve e formação do gelo glacial, diversas informações ambientais podem ser guardadas nas camadas de gelo, desde minerais dissolvidos, a composição isotópica das moléculas d'água, poeira e até bolhas de ar. Com o passar do tempo e a deposição de neve nova sobre a neve antiga, esta começará a ser soterrada, preservando em profundidade a informação retida na hora da deposição. O distanciamento de continentes e de fontes poluidoras somado às baixas temperaturas do continente o ano todo, baixa exposição à luz solar, com pouco derretimento do gelo, fazem da Antártica um ótimo local para o estudo da composição química do gelo e da atmosfera presente e passada (Legrand e Mayewski, 1997; Cuffey e Patterson, 2010; Simões, 2011; Sinclair, 2015).

A perfuração de poços verticais com recuperação do testemunho de gelo permite acessar essas informações contidas no material depositado no passado. A idade do testemunho de gelo dependerá da taxa de deposição de neve no local, bem como da deformação em profundidade. Alguns testemunhos coletados abrangem centenas de milhares de anos – sendo os mais conhecidos, na Antártica, o Domo C com 800 mil anos de registro no gelo, o Domo Fuji, com 720 mil anos de registro e o Vostok com 420 mil anos – enquanto outros podem abranger centenas de anos ou dezenas de anos, dependendo do foco da pesquisa responsável por perfurar o gelo (Simões, 2011).

### 1.4.2 Isótopos Estáveis

A água é composta por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio formando a molécula  $H_2O$ . No entanto, tanto o hidrogênio quanto o oxigênio podem apresentar variações na sua estrutura atômica, gerando isótopos, ou seja, átomos com variações no número de nêutrons e, portanto, no número de massa, mas sem alterar o seu número de prótons (Tabela 1). O hidrogênio tem três isótopos, o hidrogênio mais comum  $^1H$  que é o isótopo com apenas um próton, o deutério ( $^2D$ ) que é o hidrogênio com um próton e um nêutron e o trítio ( $^3T$ ) que é o isótopo com dois nêutrons, menos comum e instável por ser

radioativo. O oxigênio, assim como o hidrogênio também possui isótopos, sendo três deles estáveis, o mais comum é o  $^{16}\text{O}$ , seguido pelo segundo mais abundante, o  $^{18}\text{O}$  e o menos abundante o  $^{17}\text{O}$ . Portanto, existem nove combinações de isótopos possíveis que podem gerar moléculas de água com massa molecular diferentes entre si, apesar de que as moléculas compostas pelos isótopos mais pesados são mais raras. Sendo assim, aceitam-se três delas como as mais estáveis e comuns. São elas:  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$  e  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  (Dansgaard *et al.* 1964).

Tabela 1: Abundância natural dos isótopos de hidrogênio e oxigênio (Holden *et al.* 2018).

Isótopo	Abundância
$^1\text{H}$	99,9885%
$^2\text{H}$ (D)	0,0115%
$^3\text{H}$ (T)	Vestigial
$^{16}\text{O}$	99,757%
$^{17}\text{O}$	0,038%
$^{18}\text{O}$	0,205%

Segundo Cuffey e Paterson (2010), o oceano é composto pelas moléculas  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  e  $\text{HD}^{16}\text{O}$  na proporção de 0,9977 : 0,0020 : 0,0003, respectivamente. A pressão de vapor das moléculas mais pesadas é menor, portanto, a evaporação acontece mais lentamente e a condensação mais rapidamente em relação às moléculas mais leves. Sendo assim, existe uma possibilidade de fracionamento entre as moléculas com diferentes pesos de acordo com as condições de evaporação e condensação. A relação entre a quantidade de isótopos pesados e leves é medida no material analisado e comparada com um padrão conhecido internacionalmente. O resultado dessa comparação é o valor de *delta* ( $\delta$ ) em *por mil* (‰), que representa o desvio relativo do isótopo pesado em relação ao padrão (Dansgaard 1964), portanto para o oxigênio são usados o  $\delta^{18}\text{O}$  e o  $\delta^{17}\text{O}$ , já para o hidrogênio, utiliza-se o  $\delta\text{D}$  (*delta* deutério). O padrão mais utilizado para águas é o Vienna – Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). A formula do desvio relativo é dada por:

$$\delta = \frac{\alpha_{amostra} - \alpha_{padrão}}{\alpha_{padrão}} \times 10^3 \text{ ‰}$$

Onde  $\delta$  é o desvio relativo do isótopo pesado em relação ao padrão e  $\alpha$  é a razão isotópica da amostra ou do padrão. O estudo do  $\delta^{18}\text{O}$  e do  $\delta\text{D}$  permite tecer considerações sobre os fatores que influenciam o fracionamento das moléculas com diferentes pesos, sendo assim é uma ferramenta disponível para estudar o clima do passado.

A maior parte da evaporação do oceano acontece nos trópicos e subtropicais. As moléculas evaporadas são incorporadas às massas de ar na atmosfera e transportadas em direção aos polos (Figura 7). Durante o processo de evaporação, as moléculas mais leves são retiradas com mais rapidez do oceano para a atmosfera. À medida que avança em direção aos polos, o ar esfria, condensa e precipita. Cada vez que ocorre a precipitação, as moléculas mais pesadas de água são preferencialmente retiradas do sistema da atmosfera. Portanto, quanto mais próximo aos polos, mais isotopicamente leve será a composição do vapor. Sendo assim, pode-se afirmar que a neve depositada na Antártica é isotopicamente mais leve do que a sua fonte oceânica (Cuffey e Paterson, 2010). Como o fracionamento dos isótopos é diretamente correlacionável com a temperatura, mudanças de temperaturas médias globais podem ser percebidas em tendências na composição isotópica do gelo ao longo do tempo.

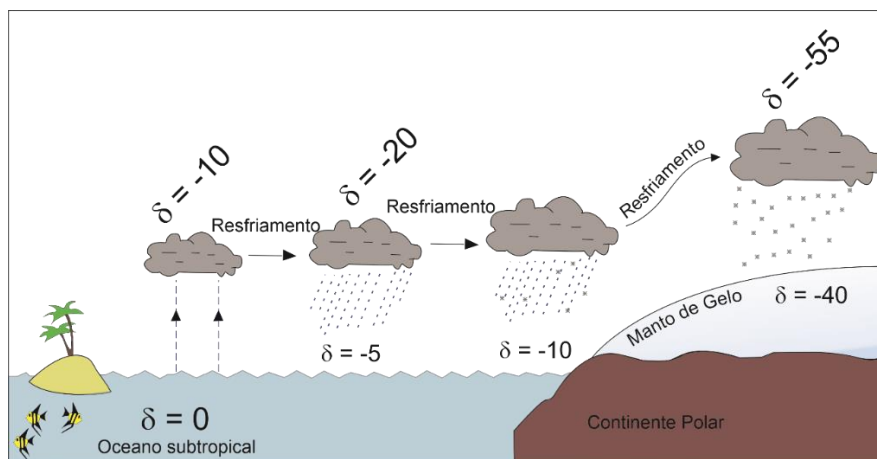


Figura 7: Esquema do fracionamento isotópico no transporte a partir de uma fonte oceânica subtropical (médias latitudes) até o destino final, um continente polar (Antártica). Estão discriminados os valores de  $\delta$  (delta) para a massa de ar e para o precipitado (modificado de Cuffey e Paterson, 2010).

Os primeiros estudos sobre o fracionamento ao longo do tempo foram feitos em testemunhos de gelo na Groenlândia por Dansgaard *et al.* (1969) e na Antártica por Epstein *et al.* (1970). Segundo Dansgaard *et al.* (1969), o estudo dos isótopos como indicadores de condições climáticas pretéritas foi proposto no ano de 1954. Os mesmos autores propõem que o uso dos isótopos também possa ser aplicado para datar o gelo. Como o fracionamento é dependente de temperatura, ele pode indicar variações sazonais, como o verão (mais quente) e o inverno (mais frio) (Figura 8). Quanto menores os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$ , menores as temperaturas, portanto picos negativos acontecem no inverno (Epstein *et al.* 1970). Medindo as razões isotópicas de finas camadas e identificando os picos positivos considerados de verão, seria possível contá-los da superfície até a base do testemunho, a fim de se obter uma estimativa de idade para o gelo. Contudo, em camadas muito profundas, a pressão e a deformação do material fazem com que o método não seja tão confiável, devido ao afinamento das camadas pelo fluxo do gelo (Epstein *et al.* 1970). Dansgaard *et al.* (1969) propõem que o método seja confiável para os primeiros milhares de anos, dependendo da condição do material analisado.



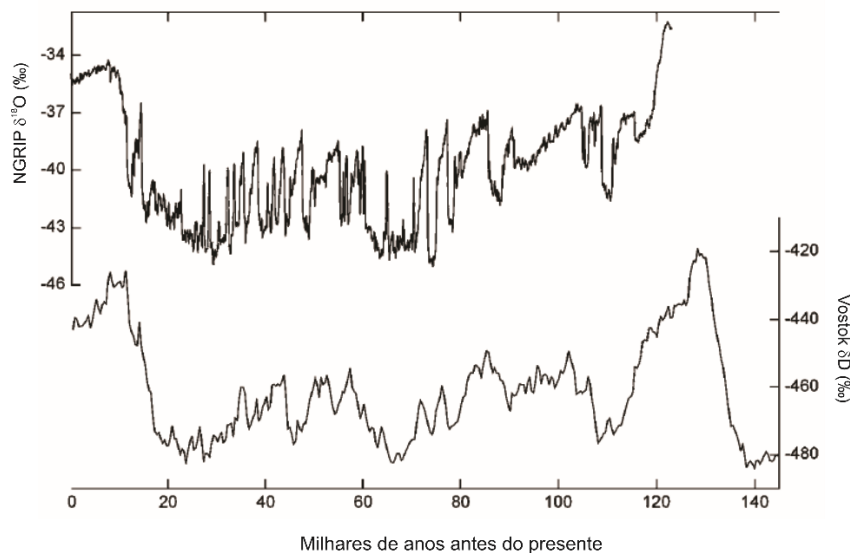


Figura 8: Exemplo de gráfico construído a partir da variação temporal de valores para o  $\delta^{18}\text{O}$  e o  $\delta\text{D}$  nos furos North GRIP (Groenlândia) e Vostok (Antártica), respectivamente (modificado de Cuffey e Paterson, 2010).

### 1.4.3 Composição Iônica

A análise do conteúdo iônico num testemunho de gelo é feita a partir da técnica de cromatografia iônica (IC – *Ion Chromatography*). A técnica consiste em analisar neve e gelo derretidos com precisão de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  a  $\text{sub-}\mu\text{g.L}^{-1}$  (Morganti *et al.* 2007).

A atmosfera está repleta de aerossóis das mais variadas origens, desde poeira continental, sais marinhos, gases emitidos por atividades biológicas até antrópicos e, em menor escala, partículas de origem extraterrestre. Os aerossóis são partículas de dimensões diminutas e que participam de ciclos biogeoquímicos ao redor do planeta, sendo, portanto, importantes peças para entender o clima (Legrand, 1984). Podem ficar em suspensão na troposfera por dias, em alguns casos até semanas, enquanto que na estratosfera, um aerossol pode ficar até dois anos em suspensão (Junge, 1963 *apud* Cunningham e Zoller, 1981). Segundo Junge (1977) *apud* Cuffey e Patterson (2010) existem duas formas para ocorrer a deposição desses aerossóis: quando eles estão ligados a flocos de neve (*wet deposition*) ou depositados como aerossóis independentes (*dry deposition*). A deposição seca acontece em lugares de clima muito seco,

como é o caso do platô antártico no MGAOr. De acordo com Cuffey e Paterson (2010), existem dois tipos de aerossóis que podem ser depositados na superfície do gelo. O primeiro grupo é o dos aerossóis primários. Esses são provenientes de poeira continental ou *spray* marinho, são partículas carregadas pelo vento e que se transformam em aerossol diretamente. O segundo grupo é chamado de aerossóis secundários, formados diretamente na atmosfera a partir de gases. Segundo Cunningham e Zoller (1981), os aerossóis mais comuns na Antártica são derivados de sais marinhos e gases atmosféricos, sobretudo no inverno, quando os aerossóis derivados do sal marinho são transportados em grande quantidade para o interior do continente.

Os aerossóis primários derivados dos sais marinhos são compostos principalmente por  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , enquanto que os derivados da poeira continental refletem a composição química das rochas dos continentes de onde foram retirados, em geral são derivados de rochas silicáticas, mas podem também conter  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaSO}_4$  (Cuffey e Patterson, 2010). O  $\text{Na}^+$  e o  $\text{Cl}^-$  são íons que têm comportamento similar e são indicadores da influência marinha (Legrand e Delmas 1984), além de apresentarem forte sazonalidade com concentrações máximas no inverno e mínimas no verão, tornando-se ótimas ferramentas para a determinação da idade do testemunho. No entanto, ao se analisar a razão entre esses dois íons, é possível observar que o  $\text{Cl}^-$  apresenta um excesso em relação à composição do oceano, sobretudo no verão, sugerindo que exista outra fonte no continente antártico. Cunningham e Zoller (1981) investigaram a ocorrência de aerossóis em áreas remotas analisando material particulado. Os autores concluíram que não existe excesso de cloro nas partículas, descartando essa possível fonte. Legrand e Delmas (1984) apontaram que no verão há um aumento da produção de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que acidifica o ambiente, resultando num aumento do  $\text{HCl}$  que resulta num acréscimo de  $\text{Cl}^-$  no sinal iônico de verão. Os íons  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  apresentam concentrações baixas no material recente, porém aparecem com concentrações consideravelmente mais altas em materiais mais antigos (Legrand e Mayewski 1997). Segundo os autores, esse sinal mais forte no passado é um grande indicador do período conhecido como Último Máximo Glacial – UMG (LGM – *Last Glacial Maximum*). Este período é conhecido como o auge da última glaciação e quando as massas

de gelo alcançaram sua extensão máxima antes de dar início à última deglaciação. A temperatura média global era 4°C mais baixa do que hoje em dia e o mundo consideravelmente mais árido (Slaymaker e Kelly, 2009), motivo pelo qual se interpreta como um período com maior influência de aerossóis continentais na Antártica, o que resulta numa maior concentração de íons como  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ . No entanto, não foram apenas os aerossóis continentais que tiveram seu fluxo aumentado no UMG, segundo Cuffey e Paterson (2010), o fluxo de sais marinhos transportados para o continente antártico foi de duas a quatro vezes maior do que é observado hoje em dia. Outros estudos foram realizados para melhorar a compreensão da variação de fluxo de partículas no UMG, como Wolff *et al.* (2006) e Rothlisberger *et al.* (2002).

Os aerossóis secundários são compostos principalmente por  $nssSO_4^{2-}$  (*non sea salt sulfate*, ou sulfato não marinho), ácido metanossulfônico (MSA) e metanosulfonato ( $MS^-$ ). Esses compostos são gerados a partir da oxidação do composto dimetilssulfureto (DMS), produzido por organismos marinhos planctônicos, à exceção do  $nssSO_4^{2-}$  que pode ter também origem vulcânica e antrópica. O MSA é fortemente correlacionável com a extensão do gelo marinho (*Sea Ice Extension - SIE*) em locais de alta acumulação de neve, geralmente próximos à costa (Abram *et al.* 2013). Quando há o derretimento da camada de gelo que recobre o oceano, há um pico de atividade de organismos planctônicos, aumentando a produção de DMS que posteriormente será transformado em MSA e transportado para as geleiras, onde então será medido no gelo. Desta forma, picos na concentração de MSA servem como indicadores (*proxies*) da estação quente, o verão (Curran *et al.* 2003). Os aerossóis, principalmente o  $SO_4$ , na atmosfera marinha, atuam também como núcleos de condensação de nuvens (*CCN – Cloud Condensation Nuclei*) sendo, portanto, importantes peças no clima global e na regulação do balanço energético por meio do albedo (Charlson *et al.* 1987). A relação entre a produção do DMS e transformação para MSA e  $H_2SO_4$  é complexa e, em locais com baixa taxa de acumulação de neve, pode acontecer a evaporação do composto antes da sua preservação, tornando o processo de interpretação ainda mais delicado (Cuffey e Paterson, 2010).

Whung *et al.* (1994) propõem que em locais com alta acumulação de neve seja possível correlacionar o MSA com o  $nssSO_4$  para calcular as contribuições biogênicas para o total dos compostos de enxofre. A relação é dada por:

$$MSA = \left( \frac{MSA}{MSA + nssSO_4^{2-}} \right) \times 100$$

Sendo o resultado, a porcentagem de composto de enxofre que é produzida por organismos marinhos. No entanto, devido à problemática da perda de massa por evaporação do  $MS^-$  e à aplicação restrita às condições de deposição, Wolff *et al.* (2006) propuseram outro indicador de produção biogênica de sulfato, o  $nssSO_4^{2-}$ . Principalmente pelo fato de que a imensa maioria desse íon é de origem biogênica – pode também ter origem antrópica, no entanto, a Antártica tem se mostrado um ambiente com pouquíssima interferência nesse sentido – e por ele não sofrer processos pós-deposicionais. O  $nssSO_4^{2-}$  é calculado levando em conta o  $Na^+$  como um traçador conservativo do sal marinho, sendo denominado, portanto, de  $ssNa^+$  (*sea salt*  $Na^+$  ou sal marinho  $Na^+$ ) (Sneed *et al.* 2011) e a razão  $SO_4^{2-}/Na^+$  do oceano tendo valor 0,253 (Wolff *et al.* 2005 e Lindau 2016).

$$nssSO_4^{2-} = SO_4^{2-} - ssNa^+ \left( \frac{SO_4^{2-}}{Na^+} \right)_{\text{água do mar}}$$

#### 1.4.4 Datação de Testemunhos de Gelo

A datação de testemunhos de gelo é feita a partir da combinação de dados de diferentes naturezas para correlacioná-los e então chegar ao melhor resultado possível (Legrand e Mayewski 1997; Cuffey e Paterson, 2010). Um dos métodos utilizados é a contagem dos picos e vales da razão isotópica resultados da variação de verão e inverno. No entanto, devido a problemas que podem ser resultantes da difusão durante o processo de transformação em *firn* e devido às grandes profundidades, este método é restrito à datação de porções rasas de testemunhos (Legrand e Mayewski 1997). Outro método interessante para a

datação de testemunhos é o uso da concentração de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Assim como os isótopos, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  também apresenta sazonalidade bem marcada, tendo como pico positivo o verão, podendo exceder os valores de inverno em mais de dez vezes (Legrand e Mayewski 1997). O interesse nesse método se dá pela fácil obtenção dos dados. A partir de análises de fluxo contínuo, é possível, até mesmo em campo, obter os resultados (Legrand e Mayewski 1997). Contudo, a difusão também é um problema que afeta esse resultado, fazendo com o que o método tenha limitações similares às do método isotópico (Sigg e Neftel, 1988).

Alguns íons podem ser utilizados como marcadores sazonais. O  $\text{Na}^+$  e o  $\text{NH}_4^+$  por exemplo, são muito utilizados para definir estações do ano. Na Antártica, o  $\text{Na}^+$  é um excelente marcador, tendo sua máxima concentração no inverno, quando o continente recebe grande influência de massas de ar marinhas. Enquanto que o  $\text{NH}_4^+$  apresenta melhores resultados na Groenlândia, pois na Antártica aparece em concentrações muito baixas (Legrand e Delmas 1984; Legrand e Mayewski 1997). O  $\text{NH}_3^+$ , o  $\text{SO}_4^{2-}$  e o  $\text{MSA}^-$  também podem ser utilizados para definir as estações, tendo picos de concentração máxima na primavera e no verão. Embora o  $\text{MSA}^-$  apresente dificuldades por não ter concentrações elevadas no interior da Antártica, as regiões costeiras apresentam clara sazonalidade. Outra problemática com o uso do  $\text{MSA}^-$  é a movimentação em profundidade dos picos de verão, para o inverno, resultado do processo de diagênese do *firn* (Legrand e Mayewski 1997). Por fim, a utilização de medições de eletro condutividade (ECM) têm se mostrado eficaz como método de definição dos picos de acidez que também mostram sazonalidade, tanto na Groenlândia, quanto na Antártica. O ponto positivo desse método é a possibilidade de obter os resultados sem destruir o material e também poder usar em campo. No entanto, em períodos de tempo que a neve tenha composições mais alcalinas, os resultados podem estar atenuados (Legrand e Mayewski 1997).

Os horizontes de referência podem ser ótimos aliados na datação do testemunho, sobretudo aqueles que não puderam por alguma razão ter os dados supracitados escrutinados. São muitos os tipos de horizontes de referência. A

radiação beta, por exemplo, marca com precisão anos em que testes de bombas nucleares foram feitos no mundo. A atividade da radiação  $\beta$  e o  $\text{Sr}^{90}$  foram utilizados por Picciotto e Wilgain (1963) para confirmar a existência de um horizonte de referência datado de 1955, ano seguinte aos testes de bombas nucleares. As erupções de grandes vulcões que ejetaram grande quantidade de  $\text{SO}_2$  para a atmosfera também levam à formação de horizontes de referência. Um dos mais conhecidos eventos na Antártica é o da erupção do vulcão Tambora, marcado em camadas datadas de 1815 (Legrand e Mayewski 1997).

## 2 Metodologia

### 2.1 Trabalho de Campo e Amostragem

Os testemunhos foram amostrados durante a travessia chileno-brasileira realizada no verão austral de 2004/2005, uma ação do Centro Científico de Valdivia (CECS, Chile) e do governo chileno. O IC-02 foi o segundo de seis testemunhos a ser coletado. A equipe o extraiu na coordenada 88°01'21,3"S e 82°04'21,7"W a uma altitude de 2.621 metros distando apenas 220 km do Polo Sul geográfico. Segundo as medições de temperatura realizadas com uma sonda de resistência de prata a uma profundidade de aproximadamente 10 metros, a temperatura média anual neste sítio é de  $-45 \pm 0,5$  °C. Já o testemunho IC-05 foi o penúltimo dos seis testemunhos a ser amostrado. A equipe o extraiu das coordenadas 82°30'30,8"S e 79°28'02,7"W a uma altitude de 950 metros e apenas 280 km da estação chilena Parodi nas montanhas Ellsworth. A temperatura média anual obtida a 10 metros de profundidade foi de  $-29$  °C

Segundo Tavares *et al.* (2020), para o procedimento de perfuração e extração dos testemunhos foi usada uma perfuradora do tipo FELICS (*Fast Electromechanical Lightweight Ice Core System*) cujas partes que entraram em contato com o gelo são compostas por alumínio anodizado, aço inoxidável, polietileno e polioximetileno. Especialmente para o testemunho IC-02 houve duas perfurações para retirada do material, a primeira abrangendo o intervalo de profundidades de 0 m a 20,29 m, a segunda de 20,29 m até 41,82 m. Ao todo, foram retiradas 44 seções de aproximadamente 1 m de comprimento e 8,25 cm de diâmetro para o IC-02 (Gerhard *et al.* 2020; Tavares *et al.* 2020). Para o IC-05 foi realizada apenas uma perfuração que atingiu a profundidade de 42,51 metros, divididos em 44 seções de aproximadamente 1 m de comprimento e 8,25 cm de diâmetro (Da Silva 2011). Após a coleta do testemunho, as seções foram submetidas a pesagem utilizando uma balança Bioprecisa BS3000A com precisão de 0,1 gramas (Tavares *et al.* 2020) para determinação da densidade do material ao longo da profundidade. Por último, o material amostrado foi ensacado e colocado em tubos de polietileno que foram guardados dentro de

caixas de isopor para serem então transportados até Punta Arenas, Magalhães e Antártica Chilena, no Chile, e de lá para Orono, no Maine, Estados Unidos, onde foram processadas para as análises. Durante o transporte o material permaneceu refrigerado e em estado sólido.

## 2.2 Subamostragem, Descontaminação e Derretimento

Os procedimentos de descontaminação do gelo, separação das amostras e derretimento, aqui descritos, foram realizados seguindo a metodologia proposta por Osterberg *et al.* (2006) em uma câmara fria e em uma sala limpa (classe 100) no laboratório do Climate Change Institute (CCI), na Universidade do Maine, nos Estados Unidos e já foram descritos por Da Silva (2011), Tavares (2019), Gerhard (2019), Gerhard *et al.* (2020) e Tavares *et al.* (2020).

Na câmara fria, os testemunhos tiveram seus topos, suas bases e as suas laterais desbastadas com uma faca de cerâmica a fim de evitar contaminação devido ao contato com o material de perfuração. Cerca de 2 a 4 mm de material foram retirados. Os testemunhos foram cortados em seções de 1 m que foram acondicionadas, respeitando a estratigrafia original, em tubos de acrílico envoltos por sacos plásticos. Esses tubos contendo as seções foram colocados em cilindros revestidos por uma membrana isolante térmica para então serem transportados para a sala limpa onde aconteceu o processo de derretimento e sub amostragem.

Na sala limpa, as seções previamente separadas foram submetidas ao processo de derretimento contínuo apresentado por Osterberg *et al.* (2006). O equipamento empregado (Figura 9) é composto por uma placa de derretimento composta por níquel 270 (> 99,99% de níquel) de 3mm de espessura montada sobre uma base de alumínio aquecida entre 15°C e 25°C, dependendo da densidade do material a ser derretido. Acima deste equipamento, o testemunho é posicionado dentro de um freezer a -20°C. A placa de níquel possui ranhuras radiais com 200 µm de largura para a água proveniente do derretimento escorrer. A água gerada pelo derretimento é prontamente separada em dois canais diferentes (Figura 10), um que capta a água da parte central do testemunho e



outro que capta a água da parte externa do testemunho. Os canais são separados por uma crista de 1 mm de altura, chamada de anel separador. O material coletado na parte interna do testemunho será encaminhado para análises de conteúdo iônico e elementos-traço, pois são considerados mais puros e livres de possíveis contaminações. Já o material coletado na porção externa do testemunho segue para análises de isótopos estáveis, cujo controle da contaminação é mais simples. A água que escoar pelo canal interno é bombeada por tubos até um frasco de polipropileno limpos previamente com água deionizada e armazenada para análises de IC. Já a água do canal externo é bombeada e cerca de 20 a 50 mL são armazenados em frascos de polipropileno ou polietileno de alta densidade para análise de isótopos estáveis. Imediatamente após a coleta, as amostras são congeladas. O fluxo de derretimento varia entre 1,5 cm a 3 cm.min<sup>-1</sup>. Entre cada sessão de derretimento de testemunho, o sistema bombeia água ultralimpa (deionizada, sistema MilliQ-Element > 18,2 MΩ).

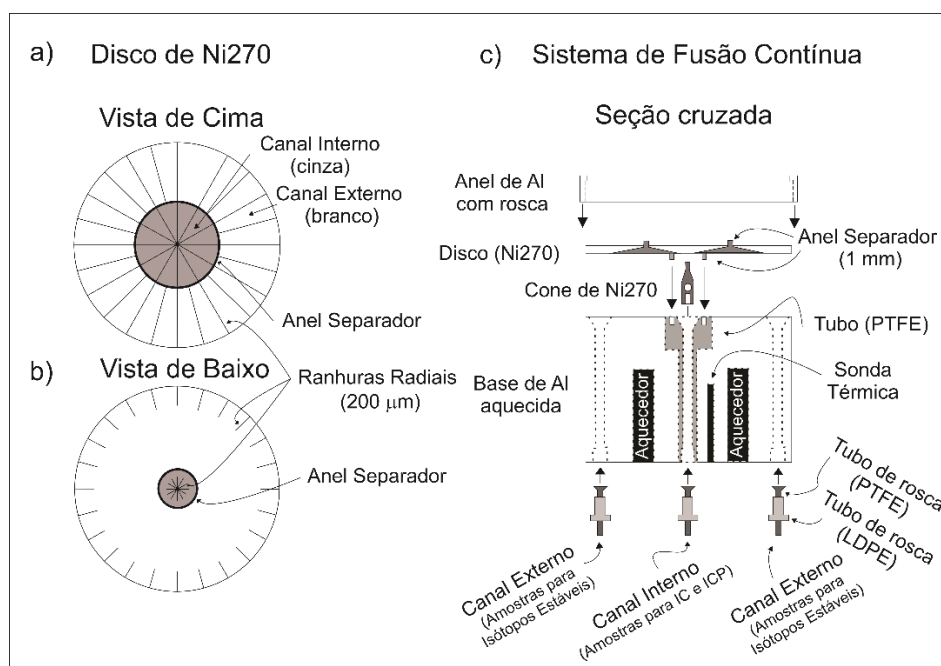


Figura 9: Esquema do equipamento usado para o derretimento do testemunho de gelo (adaptado de Osterberg *et al.* 2006).

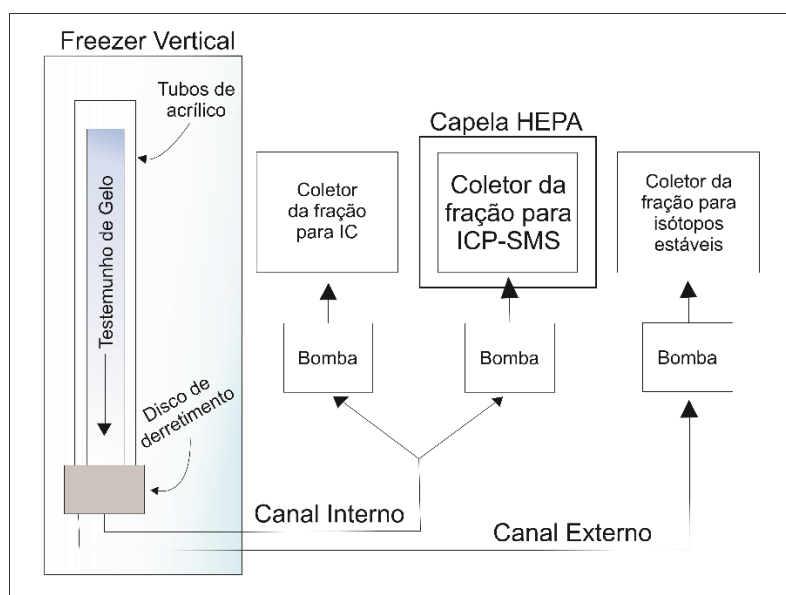


Figura 10: Sistema de derretimento acoplado ao sistema de coleta das frações selecionadas para cada análise (adaptado de Osterberg *et al.* 2006).

### 2.3 Cromatografia Iônica

De acordo com Thoen (2017), a técnica de IC baseia-se em passar uma alíquota de uma amostra em um fluxo de passagem – sendo, portanto, a fase móvel – até um detector. A fase móvel pode ser líquida (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) ou gasosa (GC – *Gas Chromatography*), o que altera os procedimentos de análise. Para a obtenção dos dados utilizados nesta dissertação, utilizou-se a cromatografia com fase móvel líquida. Durante a passagem da fase móvel (eluente) contendo a amostra, diversos processos de separação de compostos podem ser aplicados de acordo com o interesse da pesquisa. Os principais pontos positivos de se usar a IC são pela rapidez dos resultados (em alguns casos apenas cinco minutos são o suficiente), a sensibilidade da máquina (podendo detectar analitos em concentrações baixíssimas), a alta seletividade (o que facilita a detecção de componentes não identificados) e a possibilidade de detecção simultânea de parâmetros desejados (Weiss, 2016). Segundo Weiss (2016), existem três tipos de análise por cromatografia líquida:

- *High Performance Ion Exchange Chromatography (HPIC)*;

- *High Performance Ion Chromatography Exclusion (HPICE);*
- *Mobil Phase Ion Chromatography (MPIC) ou Ion-Pair Chromatography e*
- *Reversed-phase Liquid Chromatography (RPLC).*

Segundo Thoen (2017), a técnica mais comumente utilizada no estudo dos testemunhos de gelo é a HPIC. Esse método consiste em realizar trocas iônicas entre a fase móvel e a fase estacionária. A fase móvel é composta por um eluente e pela alíquota da amostra. A fase estacionária é composta por grupos de troca iônica ligadas a uma partícula polimérica inerte (Figura 11) e compõe a parte central da coluna de separação. De maneira geral, a fase estacionária é composta por resinas de estireno, etil-vinil-benzeno, metacrilatos ou álcool polivinílico em conjunto com grupos iônicos de acordo com o material a ser separado (cátions ou ânions). Quando o alvo da separação são os cátions, os grupos iônicos podem ser sulfonatos, carboxilas ou fosfonatos. Para os ânions, usa-se o amônio como grupo iônico (Weiss, 2016). Além das fases móvel e estacionária, o cromatógrafo (Figura 12) também conta com:

- Bomba: responsável pelo movimento do eluente pelo equipamento, geralmente com pressões entre 1000 libra-força por polegada quadrada (*psi*) e 1500 *psi*;
- Válvula de injeção: responsável pela inserção da amostra no sistema;
- Loop de amostragem: responsável pelo controle da quantidade de amostra sendo injetada;
- Coluna separadora: responsável por conter a resina da fase estacionária;

- Supressor: responsável por diminuir o sinal do eluente (*background*) e aumentar o sinal dos analitos da amostra;
- Detector: responsável por medir a corrente elétrica transportada pelo fluxo dos analitos em solução;
- Sistema de tratamento de dados: responsável pela aquisição e armazenamento do dado (Hammes, 2011).

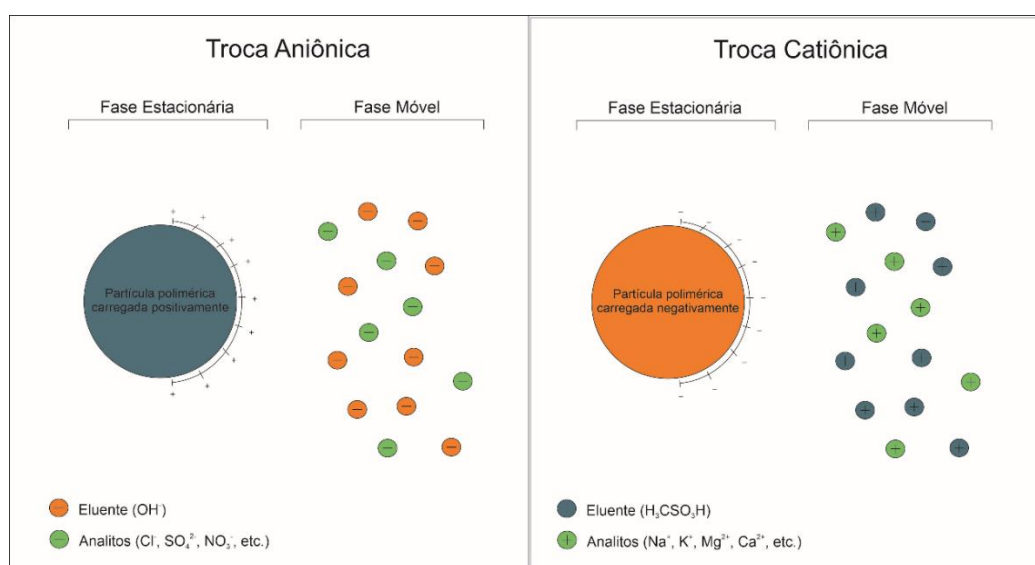


Figura 11: Desenho esquemático do processo de separação nas colunas de trocas iônicas (modificado de Thoen, 2017).

Existem três variáveis principais que atuam na separação dos analitos durante o procedimento de análise de uma amostra, são elas a força iônica, a hidrofobicidade e o raio iônico. A variação desses fatores influencia na velocidade de passagem do analito pela coluna cromatográfica. Sendo assim, os tempos de chegada no detector serão diferentes de acordo com as características físico-químicas de cada analito. O detector além de verificar a chegada de cada analito, também capta a intensidade do sinal produzido por cada um. O produto deste processo é chamado cromatograma (Thoen, 2017).

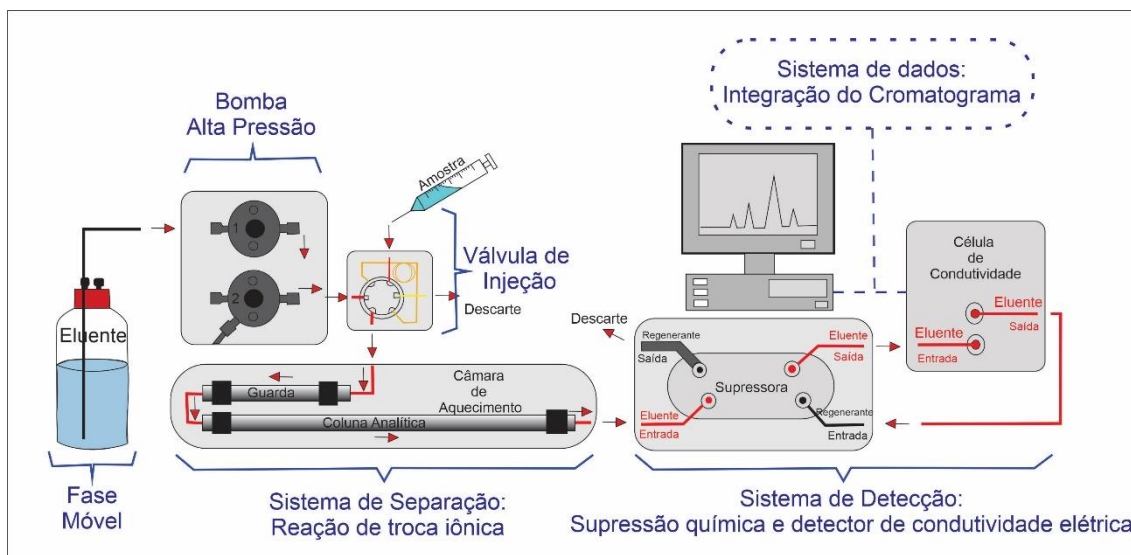


Figura 12: Desenho esquemático de um cromatógrafo do tipo IEC (*Ion Exchange Chromatography*) usado para obtenção dos dados iônicos desta dissertação (modificado de Thoen (2017) adaptado de Thermo Scientific (2012a)).

As análises das amostras foram realizadas no *Climate Change Institute* (CCI) na Universidade do Maine e foram descritas por Hammes (2011) e Lindau (2016). Os equipamentos utilizados foram dois cromatógrafos iônicos *Dionex DX-500* de supressão química com detectores de condutividade acoplados a dois amostradores (*passer*) *Gilson* modelo *222XL Liquid Handler* responsáveis pela entrada das amostras no sistema. As características de funcionamento dos equipamentos são descritas no Quadro 2.

Quadro 2: Especificação do sistema utilizado nas análises (modificado de Lindau, 2016).

Cromatógrafo Iônico Dionex 500		
Sistema	Cátions	Ânions
Loop de Injeção	500 $\mu$ L	500 $\mu$ L
Fluxo	1 mL.min <sup>-1</sup>	1 mL.min <sup>-1</sup>
Coluna de Guarda	-	AG-11
Coluna Analítica	CS-12A	AS-11
Supressora	CSRS-300	ASRS-300
Detector	CD20	CD20
Eluente	MSA (25 mM Isocrático)	KOH (gradiente de 1 mM a 8 mM)

Calibragens foram realizadas semanalmente no sistema do cromatógrafo utilizando cinco soluções padrão preparadas a partir de soluções estoque mais concentradas (Ultra Scientific, EUA) contendo Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. A solução padrão de MSA foi preparada a partir de um reagente de MSA fornecido pela Fluka Analytical, Suíça (Lindau, 2016). As análises de cátions e ânions foram realizadas simultaneamente. As curvas de concentração apresentam um coeficiente de correlação com as concentrações previstas maior do que 0,99 ( $r > 0,99$ ). As concentrações dos íons foram determinadas com precisão de 0,1 ppb (Hammes, 2011). Os limites de detecção foram definidos a partir da análise de amostras branco compostas por água deionizada do laboratório e seguindo a metodologia EPA 300.1 – *Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography* – (Hautman e Munch, 1997; Lindau, 2016). A Tabela 2, abaixo, explicita os valores limites para detecção de cada íon.

Tabela 2: Limites de detecção definidos por cromatografia iônica para os íons estudados (modificado de Lindau, 2016).

Íon	Limite de detecção do método ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Na <sup>+</sup>	1,29
K <sup>+</sup>	0,29
Mg <sup>2+</sup>	0,51
Ca <sup>2+</sup>	0,63
Cl <sup>-</sup>	1,78
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,35
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,76

## 2.4 Isótopos Estáveis

A análise dos isótopos estáveis foi realizada usando a técnica de espectroscopia desenvolvida por O'Keefe & Deacon (1988). Os autores se valem da medição por absorção ótica, usando uma fonte de luz em pulsos, *laser*, baseando-se na determinação da taxa de absorção ao invés da quantidade absoluta absorvida pela amostra. Para tal, a máquina WS-CRDS Picarro<sup>®</sup> L2130i (Espectrometria a Laser de Cavidade Ressonante do tipo Ring-Down) foi utilizada com *lasers* na faixa do infravermelho próximo – faixa de absorção pelas moléculas de água. Segundo O'Keefe & Deacon (1988), esta técnica possui a vantagem de ter uma sensibilidade alta, o que permitiu com que as análises realizadas para as amostras trabalhadas nesta dissertação tivessem uma precisão de 0,9‰ e 0,4‰ para o  $\delta\text{D}$  e o  $\delta^{18}\text{O}$ , respectivamente. Outro fator importante nesta técnica é a capacidade de que a amostra seja injetada na cavidade ótica do equipamento diretamente em forma de vapor d'água, permitindo análises simultâneas das razões  $^2\text{H}/^1\text{H}$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Glacioquímica do CPC/UFRGS.

O processo de análise é descrito minuciosamente por Oliveira (2019). Segundo a autora, o sistema Picarro<sup>®</sup> (Figura 13) utilizado no laboratório tem

como principais componentes um autoamostrador (Picarro A0325), o vaporizador (A0211) e o analisador (L2130i), além de duas bombas peristálticas, uma bandeja para amostras e duas estações de limpeza das seringas. Para cada análise, são realizados oito ciclos de medidas para limpeza do equipamento, visando evitar contaminação cruzada entre as amostras (efeito de memória). Portanto, a análise de uma mesma amostra é realizada oito vezes com frações diferentes. A seringa é limpa entre cada ciclo utilizando água ultrapura e com uma solução de metilpirrolidona. O processo de análise de uma amostra começa pela captação de 2  $\mu\text{L}$  dela e inserção da mesma no vaporizador à temperatura de 110°C. Uma vez evaporada, a amostra é levada até a cavidade ótica do espectrômetro por meio do gás  $\text{N}_2$  bombeado pelas bombas peristálticas. Na cavidade ótica, a amostra será irradiada por um feixe de laser cujo comprimento de onda ( $\lambda$ ) esteja ajustado para interagir com a molécula de água e logo após por um feixe de laser cujo  $\lambda$  esteja ajustado para não interagir com a molécula de água. O  $\lambda$  do feixe de laser varia entre vários valores capazes de interagir com as moléculas de água. Dessa maneira, é possível calcular a diferença de absorção da luz provocada pela água contida na amostra. Um fotodetector capta esse sinal e o envia para um osciloscópio. Através da diferença de absorção, chamada de perda ótica, o espectrômetro calcula as concentrações absolutas para as moléculas  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  e  $\text{HDO}$  e, logo após, transforma o resultado para valores de notação delta ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$  em ‰) comparativos ao VSMOW.

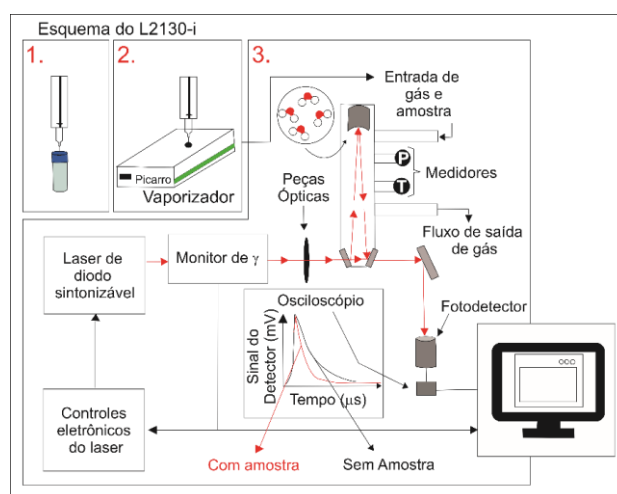


Figura 13: Esquema do funcionamento do sistema Picarro (adaptado de Oliveira (2019), fonte: [www.picarro.com](http://www.picarro.com)).



## 2.5 Trajetórias de Massas de Ar e Anomalias de Temperatura

Análises de trajetórias das massas de ar usando backcasting foram realizadas com o suporte do modelo Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT). Foram gerados mapas com três trajetórias de diferentes altitudes: 500 m, 1000 m e 1500 m. Dados de anomalia de temperatura da região e para o período compreendido no estudo foram obtidos do Climate Reanalyzer, mantido pelo Climate Change Institute, Universidade do Maine.

### 3 Resultados

Este trabalho analisou as primeiras 488 amostras para o IC-02, alcançando uma profundidade de 14,58 m, e as primeiras 602 amostras para o IC-05, alcançando a profundidade de 19,73 m, tanto para isótopos estáveis, por espectrometria a laser, como para concentração de íons, por cromatografia iônica. O intervalo analisado em ambos os testemunhos representa aproximadamente 30 anos de registro, sendo em grande parte coincidentes entre si.

#### 3.1 Isótopos Estáveis

Para o IC-02, um total de 435 amostras foram analisadas para deutério e 352 para oxigênio. Para o IC-05, 577 amostras foram analisadas para deutério e 380 para oxigênio. As estatísticas para os resultados de isótopos estáveis são descritas na Tabela 3. O IC-02 tem valores de  $\delta D$  variando desde -408,18‰ até -336,03‰ com média de -380,08‰ e desvio padrão de 13,23‰. Os valores de  $\delta^{18}O$  variaram de -49,47‰ até -35,86‰ com média de -46,58‰ e desvio padrão de 1,97‰.

O IC-05 teve valores de  $\delta D$  variando de -335,53‰ até -227,44‰ com média de -285,84‰ e desvio padrão de 21,36‰. Os valores de  $\delta^{18}O$  variaram de -40,39‰ até -30,98‰ com média de -35,95‰ e desvio padrão de 2,16‰. O  $d$  teve mínimas de 0,63‰ e 0,53‰ para o IC – 02 e o IC-05, respectivamente. Os valores máximos chegaram a 9,23‰ para o IC-02 e 6,79‰ para o IC-05. O valor médio foi de 5,50‰ para o IC-02 e 3,24‰ para o IC-05. Os desvios padrões foram de 1,42‰ para o IC-02 e 1,35‰ para o IC-05.

Tabela 3: Dados estatísticos para os resultados de isótopos estáveis e acumulação anual média.

	Isótopos Estáveis em per mil (‰)					
	$\delta D$	$\delta^{18}O$	$d$	$\delta D$	$\delta^{18}O$	$d$
Mínimo	-408.18	-50.77	3.24	-334.11	-40.40	0.53
Máximo	-347.64	-43.71	8.73	-227.44	-30.99	6.79
Média	-375.08	-46.80	5.38	-285.60	-35.95	3.24
Desvio Padrão	13.52	1.36	1.17	21.38	2.17	1.35

As séries temporais obtidas para os isótopos estáveis atestam o comportamento sazonal claramente marcado (Figura 14), com picos no verão e vales no inverno. A correlação entre os isótopos de hidrogênio e os isótopos de oxigênio é alta, o que é facilmente constatado pela similaridade das curvas das séries temporais e também pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ), cujos valores foram superiores aos 90%. O IC-02 apresenta sazonalidade mais marcada quando comparado com o IC-05, que apresenta trechos de sinal isotópico com picos mais proeminentes enquanto outros trechos por partes apresentam platôs formados por picos e vales cujas diferenças no sinal de verão e inverno são menores.

## Sinal isotópico vs profundidade

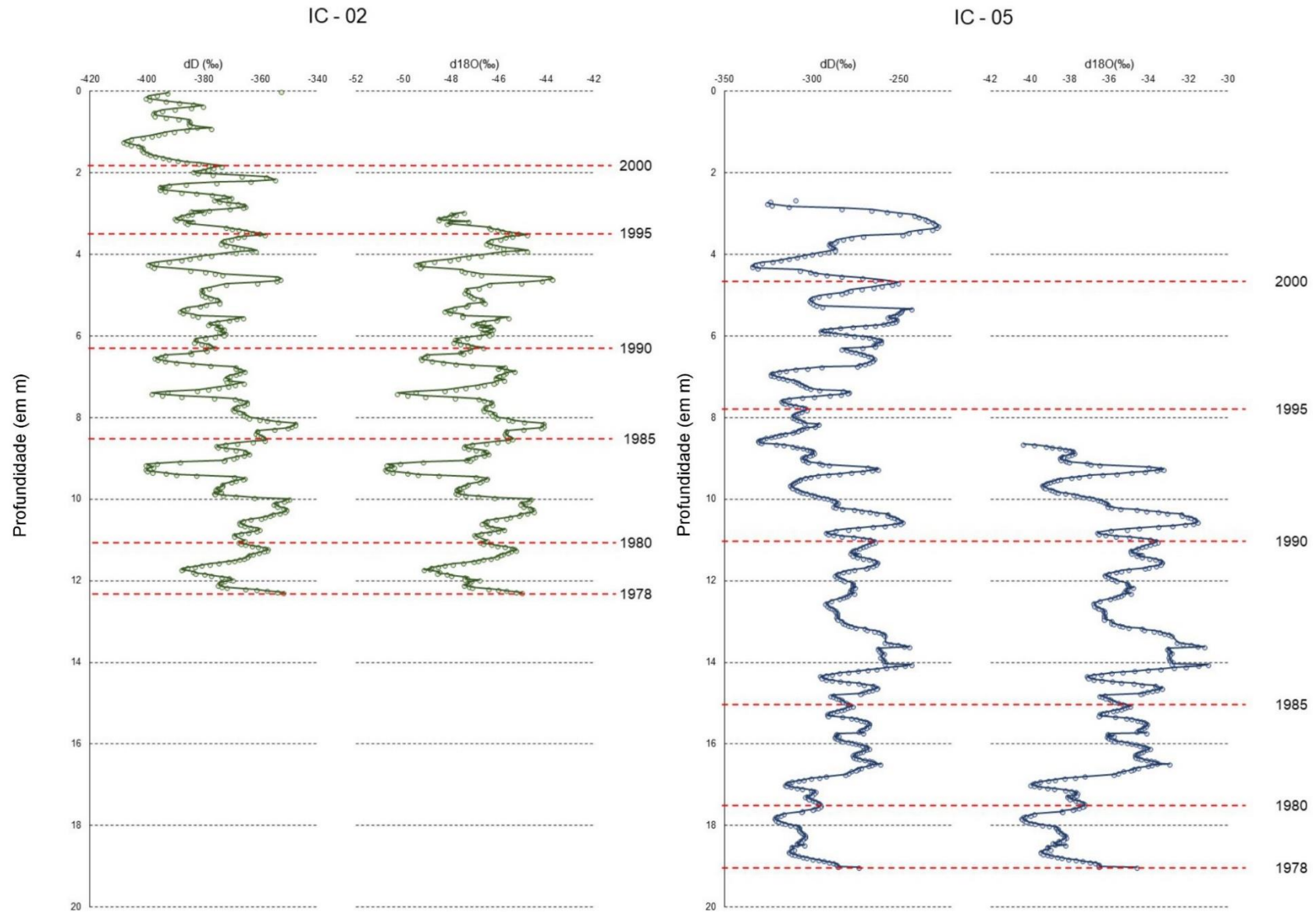


Figura 14: Séries temporais dos isótopos estáveis (em ‰ relativos ao padrão V-SMOW 2) dos testemunhos de firn IC-02 e IC-05..

### 3.2 Cromatografia Iônica

As análises cromatográficas do IC-05 contaram com 574 amostras de Na<sup>+</sup>, 573 de Mg<sup>2+</sup>, 572 de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup> e 258 de MS<sup>-</sup>. Já o IC-02 contou com 440 amostras de Na<sup>+</sup>, 444 de Mg<sup>2+</sup>, 445 de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 446 de Cl<sup>-</sup> e 436 de MS<sup>-</sup>. Os resultados de concentração dos íons analisados estão representados nas séries temporais (Figura 15: Séries temporais das concentrações dos analitos medidos por cromatografia iônica (em µg.L<sup>-1</sup>)) e suas respectivas características estatísticas estão explicitadas na Tabela 5.

Tabela 4: Concentração iônica (em µg.L<sup>-1</sup>) nos testemunhos de firm IC-02 e IC-05 para o período entre 1978 e 2002.

Analitos (µg.L <sup>-1</sup> )	IC-02					IC-05				
	Mín	Máx	Méd	DesvPad	Nº amostras	Mín	Máx	Méd	DesvPad	Nº amostras
Na <sup>+</sup>	0.01	65.60	13.65	8.98	440	3.51	693.12	66.68	83.66	574
Mg <sup>2+</sup>	0.24	25.71	2.09	1.49	444	0.77	74.80	9.35	8.90	573
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	19.37	179.80	55.34	21.45	445	13.09	730.5	58.01	56.25	572
nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17.81	173.67	51.86	21.61	439	0.26	681.74	47.09	53.85	521
Cl <sup>-</sup>	15.89	150.63	35.11	12.25	446	15.40	1251.80	135.84	148.14	572
MS <sup>-</sup>	1.01	25.73	8.13	6.77	436	2.68	48.46	17.98	7.79	258

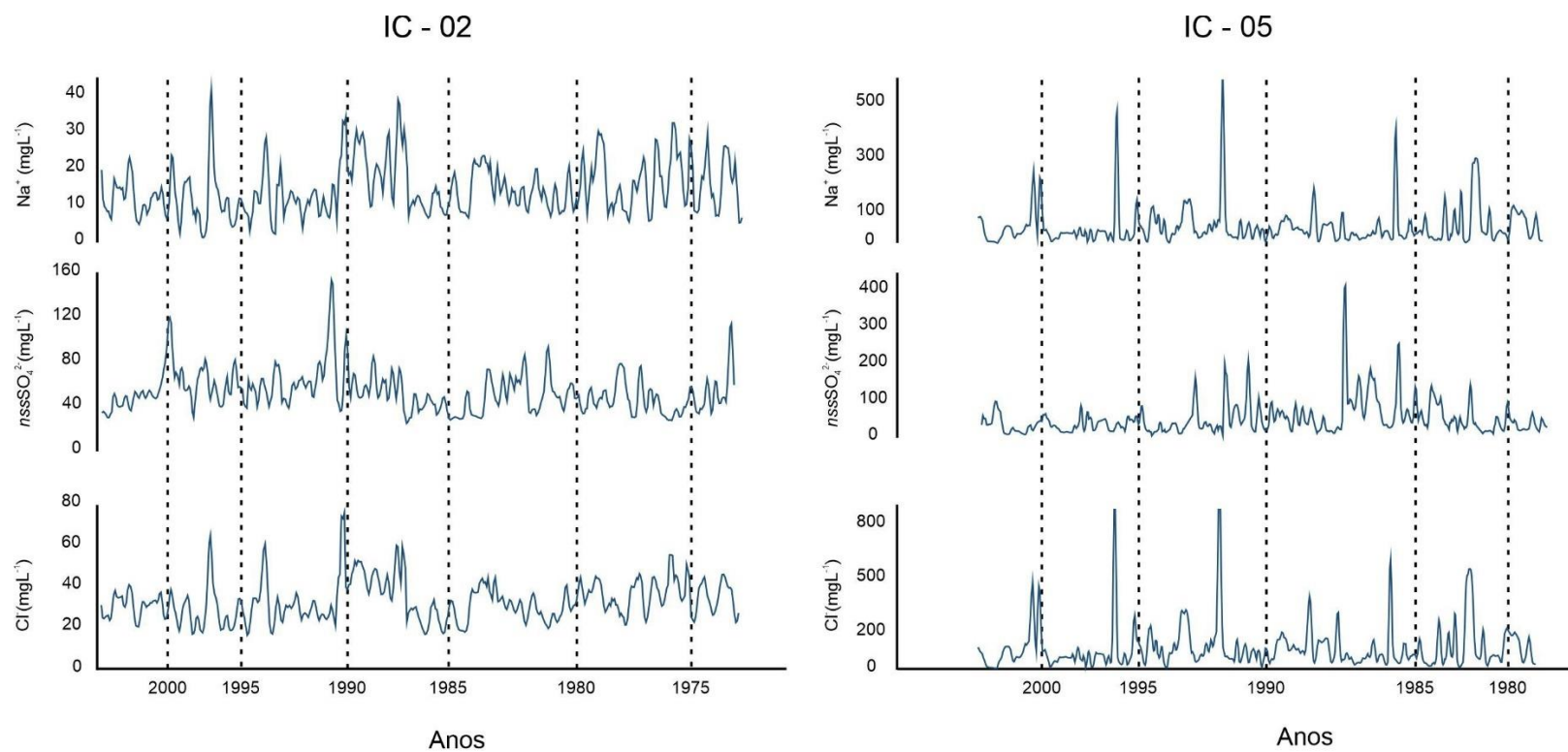


Figura 15: Séries temporais das concentrações dos analitos medidos por cromatografia iônica (em  $\mu\text{gL}^{-1}$ )

### 3.3 Acumulação

A acumulação anual líquida, inferida a partir de dados de densidade e isótopos estáveis, variou entre 0,11 m eq H<sub>2</sub>O e 0,42 m eq H<sub>2</sub>O no sítio do IC-02, com média anual de 0,25 m eq H<sub>2</sub>O. No sítio do IC-05 a acumulação anual variou, no mesmo período, de 0,19 m eq H<sub>2</sub>O a 0,98 m eq H<sub>2</sub>O com média anual de 0,35 m eq H<sub>2</sub>O. Os dados estatísticos estão discriminados na Tabela 5. A acumulação ao longo do tempo, observada nos dois testemunhos, tem uma leve tendência de queda ao longo do tempo (Figura 16).

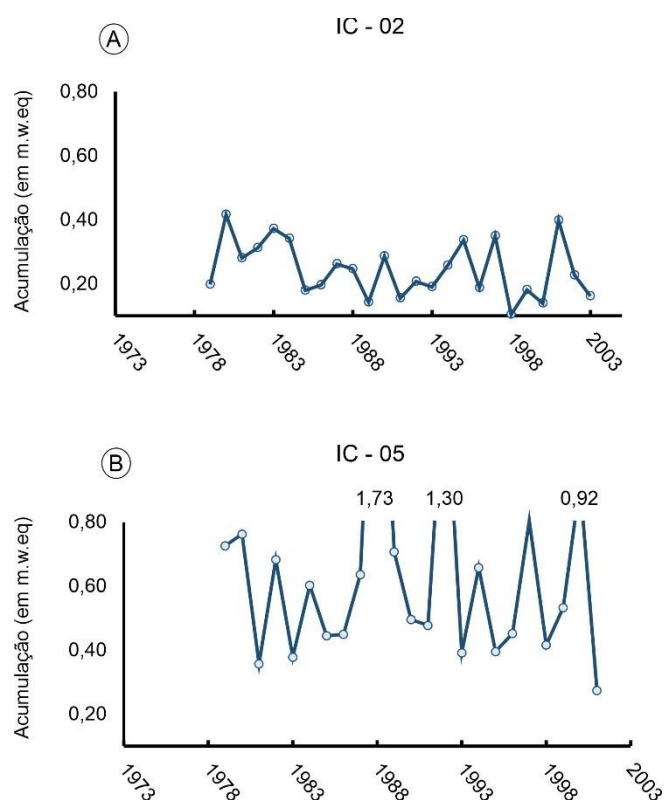


Figura 16: Série temporal da acumulação (em m w eq) nos sítios dos testemunhos. Em A acumulação para o sítio do IC-02, em B a acumulação para o sítio do IC-05.

Tabela 5: Dados de acumulação anual (em mw eq)

	Acumulação Anual (m w eq)	
	IC-02	IC-05
Mínima	0.11	0.19
Máxima	0.42	0.98
Média anual	0.25	0.35
Temperatura média	-45.0 ± 0.5°C	-29.0 ± 0.5°C

### 3.4 Trajetória de Massas de Ar

As trajetórias foram feitas para o mês de fevereiro e agosto nos anos de 1980 e 2000 (Figura 17). Fevereiro de 1980 teve trajetórias das massas de ar relativamente curtas e similares para os dois testemunhos, provindo da costa do manto de gelo da Antártica Ocidental (WAIS) e do mar de Amundsen. Já o mês de agosto teve diferenças entre as fontes dos dois testemunhos. O IC-02 teve como principal fonte o mar de Weddell, enquanto o IC-05 teve a trajetória mais baixa, 500 m, provinda do mar de Bellingshausen e as trajetórias de 1000 e 1500 m provindas do mar de Ross. As trajetórias modeladas para o mês de fevereiro de 2000 se aparentam com as trajetórias do mesmo mês para o ano 1980, são relativamente curtas e provenientes do WAIS. A trajetória de 500 m do IC-02 provém da plataforma de gelo Filchner-Ronne, enquanto a trajetória mais alta (1500 m) provém do Polo Sul geográfico. Em agosto de 2000, as trajetórias para ambos os pontos tiveram como fonte o mar de Weddell e o oceano Austral, à exceção da trajetória de 500 m do IC-02 que teve como origem a Terra da Rainha Maud, no manto de gelo da Antártica Oriental (EAIS). A trajetória de 1500 m do IC-05 tem origem no Atlântico Sul.



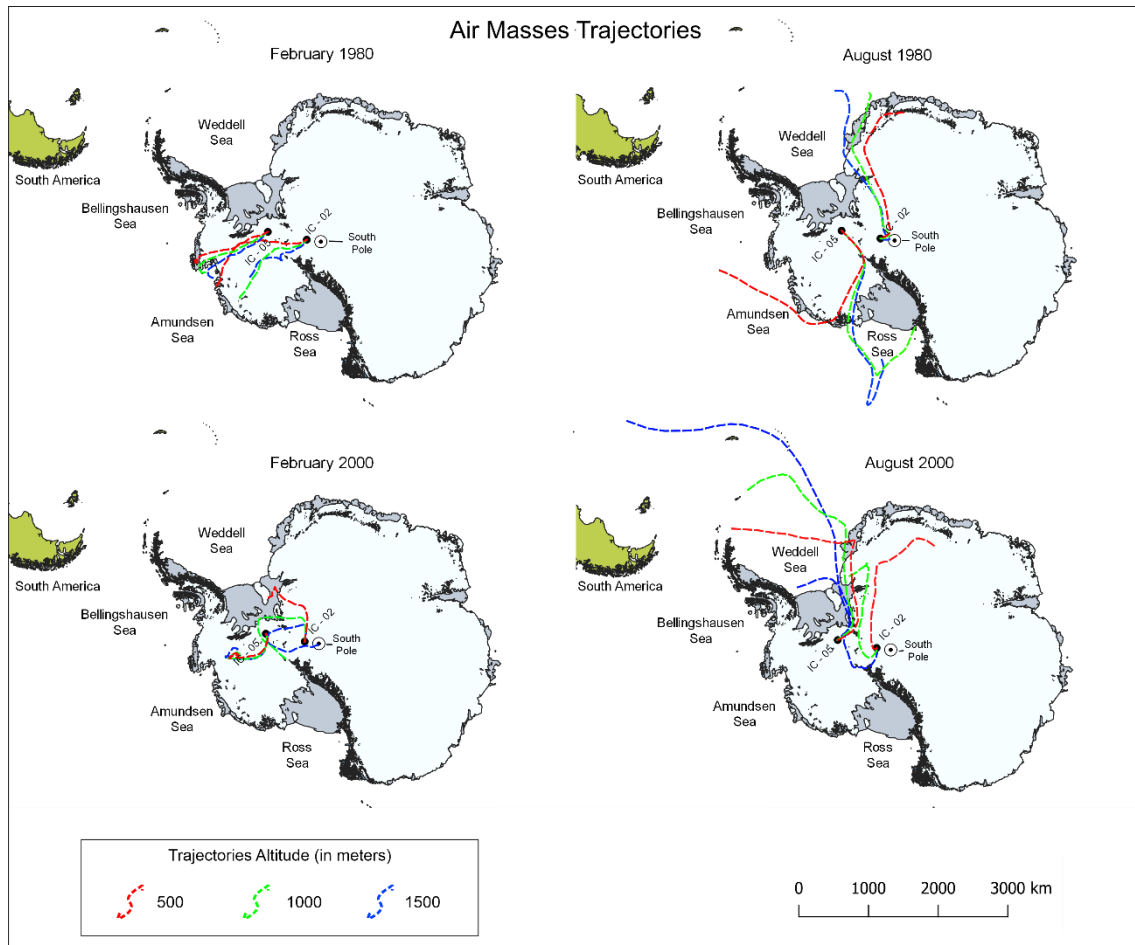


Figura 17: Trajetórias de massas de ar modeladas a partir do HYSPLIT para os sítios dos testemunhos IC-02 e IC-05. Modelagem feita para o ano 1980 e 2000 nos meses de verão e inverno austral para três altitudes de 500 m, 1000m e 1500m.

## 4 Discussões

### 4.1 Isótopos Estáveis

Os isótopos estáveis apresentaram sazonalidade bem marcada, com picos representando momentos de deposição de neve no verão austral e vales representando os momentos de deposição no auge do inverno austral. Os valores das razões isotópicas foram cerca de 1.30 vezes mais negativos tanto para o  $\delta D$ , como para o  $\delta^{18}O$ , no testemunho IC-02 em comparação com o IC-05 (Figura 18).

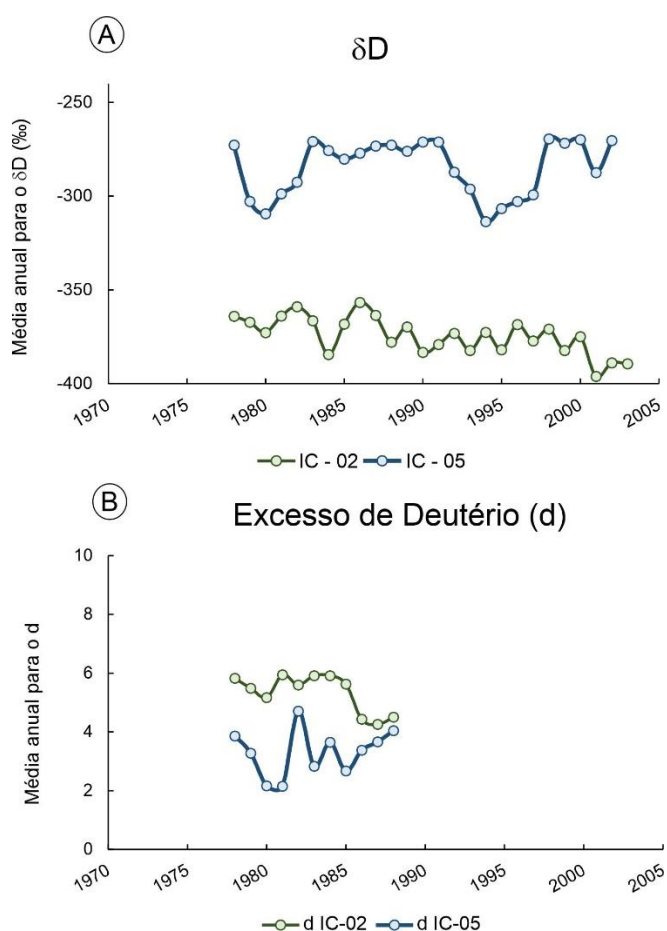


Figura 18: Comparação entre as séries temporais da média anual de  $\delta D$  e  $d$  entre os dois testemunhos. Em A, a média anual para o  $\delta D$ , em B a média anual para o  $d$ .

As diferenças das razões isotópicas entre os dois testemunhos são coerentes, uma vez que refletem o processo de fracionamento mais acentuado conforme a latitude e a altitude aumentam, sendo assim, o IC-02 apresenta valores mais negativos quando comparado ao IC-05 que por estar em menor

altitude e em uma latitude menor recebe a precipitação de material que passou por menos fracionamento.

Os dados de cada testemunho foram comparados com dados de temperatura superficial média anual de estações próximas. A estação Amundsen-Scott no Polo Sul geográfico serviu de comparativo para o IC-02, enquanto a estação britânica Halley (75°35' S, 26°40' W, na plataforma de gelo Brunt) serviu de comparativo para o IC-05. Não existe correlação estatisticamente significativa entre as razões isotópicas e a temperatura das estações escolhidas. Portanto, as razões isotópicas obtidas no período analisado não refletem a anomalia de temperatura nessas estações, nem estão correlacionadas com a variação de temperatura para o mesmo período, sendo influenciadas principalmente pelas condições geográficas e trajetória percorrida pela massa de ar (continentalidade, latitude e altitude).

Foi observada uma diferença significativa dos valores médios de excesso de deutério ( $d$ ) quando feita a comparação entre os dois testemunhos. O testemunho mais próximo à costa apresentou valores menores, enquanto o testemunho localizado próximo ao Polo Sul teve valores mais altos de excesso de deutério. O resultado obtido está dentro do esperado, sendo o  $d$  positivamente correlacionado com o fracionamento isotópico, ou seja, quanto mais fracionado o líquido, maior os valores de excesso de deutério. Dessa forma, testemunhos localizados próximos ao centro do continente antártico terão os maiores valores de  $d$  (Hou *et al.* 2013). Se o excesso de deutério é dependente da quantidade de fracionamento, então pode-se dizer que trajetórias mais extensas das massas de ar apresentarão maior fracionamento e, portanto, é esperado que os valores de  $d$  sejam maiores. Os resultados dos dois modelamentos de backcasting realizados para os anos 1980 e 2000 (Figura 17) mostram que, durante o verão, as massas de ar que precipitaram nos pontos onde os testemunhos foram coletados tiveram origem próxima ao continente antártico, percorrendo distâncias curtas. Por outro lado, as massas de ar de inverno têm origem em locais mais distantes, principalmente no oceano Austral. Dessa forma, seria possível relacionar valores maiores de  $d$  com massas de ar de inverno e valores menores com massas de ar de verão, principalmente porque o IC-02 tem origens

das suas massas de ar em locais similares para todas as altitudes de trajetória. No entanto, alguns outros fatores devem ser levados em conta, pois o excesso de deutério também é dependente das condições físico-químicas do processo de fracionamento como a taxa de evaporação, temperatura superficial do oceano no local de origem, umidade relativa do ar e velocidade do vento (Ciais *et al.* 2005; Jouzel e Merlivat, 1984). O testemunho IC-05 apresenta prováveis regiões de origem das massas de ar no inverno em locais variáveis dependendo da altitude da trajetória. A trajetória mais baixa (500m) teria origem no mar de Amundsen, enquanto as mais altas (1000 e 1500m) no mar de Ross, próximo a plataforma de gelo de Ross. Dessa forma, as temperaturas superficiais são distintas, bem como as condições de vento e evaporação. Uma correlação de sazonalidade com valor de  $d$  se torna mais complicada.

#### 4.2 Cromatografia Iônica

As séries temporais de cromatografia apontam as diferenças entre os dois testemunhos. Enquanto o IC-02 teve médias anuais de concentração de  $\text{Na}^+$  na casa dos  $13.31 \mu\text{gL}^{-1}$ , o IC-05 teve, em média, valores cinco vezes maiores. Em alguns anos, o IC-05 teve concentrações dez vezes maiores do que as do IC-02, atingindo em 1993 concentração mais do que doze vezes maior. O íon cloreto seguiu tendência similar, tendo concentração cerca de três vezes maior em média no testemunho IC-05, alcançando até concentrações mais do que oito vezes maiores, em 1982. A média anual da razão  $\text{Cl}/\text{Na}$  para o IC-02 foi de 2.77, enquanto a do IC-05 foi de 1.99. Segundo Warneck (1999), a razão  $\text{Cl}/\text{Na}^+$  para os sais marinhos é de cerca de 1.79. Os resultados refletem a influência dos sais marinhos nos testemunhos. O IC-05 apresenta uma razão  $\text{Cl}/\text{Na}$  muito próxima às dos sais marinhos, enquanto o IC-02 tem uma razão que reflete o excesso do íon cloreto em relação ao sódio derivado dos sais marinhos (Figura 19). Os resultados estão de acordo com dados de Legrand e Mayewski (1997) que afirmam que locais costeiros apresentam pouco ou nenhum excesso de  $\text{Cl}^-$ , enquanto locais no interior do continente apresentam excesso de  $\text{Cl}^-$ . O excesso de  $\text{Cl}^-$  em regiões do interior do continente podem ser explicados pela influência de ácidos atmosféricos, como o  $\text{HCl}$ . Além disso, erupções vulcânicas podem contribuir para a entrada de mais  $\text{HCl}$  (Legrand e Mayewski, 1997).

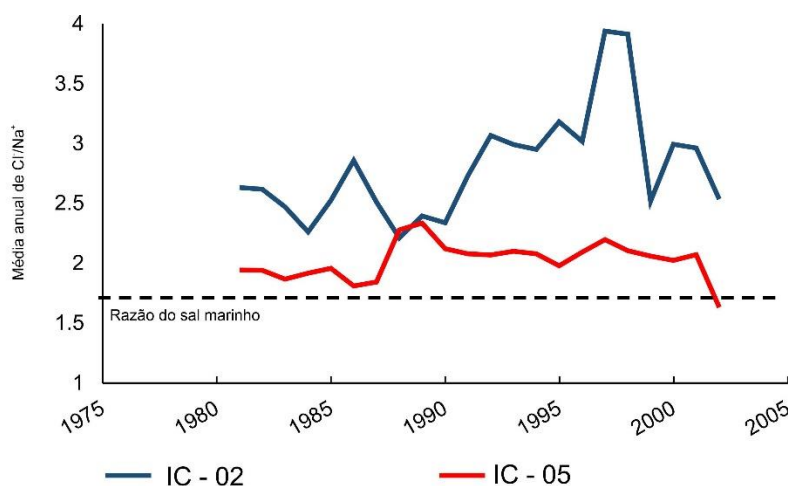


Figura 19: Comparação das séries temporais de Cl/Na para os dois testemunhos. A linha preta tracejada indica a razão Cl/Na típica dos sais marinhos.

As séries temporais de  $nssSO_4^{2-}$  e  $Cl^-$  para ambos os testemunhos apresentam alguns picos de concentração mais elevada, principalmente nos intervalos entre os anos de 1986 e 1988 e 1991 e 1994 (Figura 20). De acordo com Cole-Dai e Mosley-Thompson (1999), os vulcões Cerro Hudson, no Chile, e Pinatubo, nas Filipinas são responsáveis por um aumento nas concentrações de  $nssSO_4^{2-}$  e  $Cl^-$  em neves superficiais durante o período de 1991 – 1994. O vulcão Pinatubo teve erupção com índice de erupção vulcânica (VEI) 6 confirmada para o dia dois de abril de 1991, enquanto o Cerro Hudson teve erupção de VEI 5 confirmada para o dia oito de agosto de 1991 (Global Volcanism Program, 2013). As erupções tanto do Pinatubo como do Cerro Hudson são amplamente conhecidas e detectadas na Antártica e são a principal explicação para os picos de  $nssSO_4^{2-}$  e  $Cl^-$  observados nos dois testemunhos durante o período de 1991 a 1994. No entanto, não explicam os picos de  $nssSO_4^{2-}$  e  $Cl^-$  durante o período de 1985 a 1987, observados no IC-05. Uma possível fonte para o aumento na concentração dos íons mencionados pode ser a erupção do vulcão Galunggung, na Indonésia, iniciada em abril de 1982, e com VEI 4 (Global Volcanism Program, 2013). Ainda é possível identificar um pico de sulfato no ano 2000 no IC-02. Embora o cloreto não tenha um pico de concentração associado, sua razão  $Cl^-/Na^+$  apresenta um pico neste mesmo ano, indicando que a maior parte do  $Cl^-$  medido neste ano não provém de fonte oceânica. Embora não haja relatos de horizontes de referência característicos para esse ano, o vulcão Karangetang, na Indonésia, teve erupção com VEI 3 em março de 1999 (Global Volcanism Program, 2013) e pode ter contribuído para este resultado. No

entanto, a falta de dados disponíveis não permite concluir que haja qualquer relação entre a erupção e os picos identificados. Sendo assim, recomenda-se aprofundar os estudos.

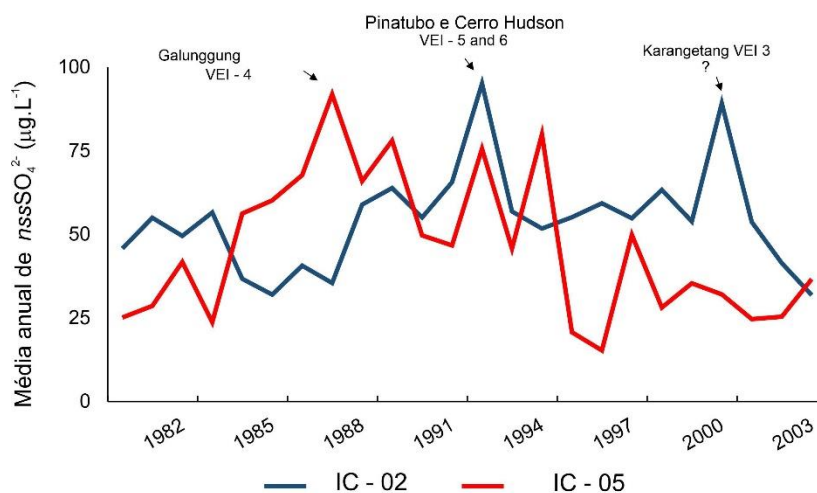


Figura 20: Comparação das séries temporais das médias anuais de  $nssSO_4^{2-}$  (em  $\mu g.L^{-1}$ ) relacionadas com grandes erupções vulcânicas observadas durante o período e seus respectivos VEIs.

### 4.3 Acumulação

De maneira geral, os dados de acumulação obtidos pela presente pesquisa concordam com dados de outras pesquisas, sendo o interior do continente mais seco e com menor acumulação anual (IC-02) do que as regiões costeiras (IC-05). Mosley-Thompson et al. (1999) encontraram valores de acumulação anual de  $0,0845 \pm 0,0084$  m.eq.H<sub>2</sub>O para um testemunho do Polo Sul geográfico, a 220 km do IC-02, cujo material foi datado dos anos 1990, o que segue a tendência de diminuição da acumulação das regiões costeiras em direção ao centro do continente. Segundo os mesmos autores, a acumulação no Polo Sul geográfico se mostrou cerca de 30% maior no final do século XX quando comparada com valores da década de 1960. Os resultados também concordam com os valores de precipitação estimados pelo modelo RACMO 2 (Regional Atmospheric Climate Model), avaliado por Van Wessem et al. (2014), e cuja resolução é de 35 km. Tavares et al. (2020) e Gerhardt et al. (2020) estimaram a acumulação média do mesmo sítio utilizando 85 anos de registro e obtiveram o resultado de  $0,152 \pm 0,064$  m.eq.H<sub>2</sub>O.ano<sup>-1</sup>. Se comparado o resultado desta pesquisa no sítio IC-02 (0.25 m.eq.H<sub>2</sub>O) cujo intervalo temporal é de cerca de 30 anos com o resultado obtido por Gerhardt *et al.* (2020) e Tavares *et al.* (2020) para intervalo

temporal de 85 anos, é possível observar que a acumulação deve ter uma tendência de crescimento ao longo do século XX, resultando em valores maiores quando analisados dados das últimas três décadas desse século.

O sítio IC-05 apresentou taxa de acumulação similar, porém superiores, à de um testemunho vizinho e mais próximo à costa, o IC-06 (81°03'10,1"S, 79°50'09,1"W), que teve taxa de acumulação igual a 0,3 m.eq.H<sub>2</sub>O.ano<sup>-1</sup> (Schwanck, 2012). Os dados do modelo RACMO 2 estimam uma média de precipitação anual de 0,154 m.eq.w para a região, resultado inferior ao encontrado pelos dados de acumulação do IC-05. Um dos motivos dos resultados de acumulação serem maiores do que os de precipitação pode ser pela acumulação de neve à deriva de locais adjacentes.

## 5 Conclusões

A comparação entre os dois testemunhos evidenciou as condições geográficas ao longo do tempo nos sítios dos testemunhos. Por exemplo, a maior contribuição de massas de ar úmidas e oceânicas no inverno, como demonstrado pelos modelamentos de origens de massas de ar, maior concentração de íons relacionados aos sais marinhos nos locais mais próximos à costa, como o  $\text{Na}^+$ . A altitude também foi determinante no resultado de alguns dos analitos estudados. O  $\text{Cl}^-$  no IC-05, por exemplo, teve origem quase exclusivamente relacionada aos sais marinhos, pois está próximo à costa. Já no testemunho de maior altitude e distância da costa, o  $\text{Cl}^-$  teve origens relacionadas a ácidos atmosféricos e ao vulcanismo. Os isótopos estáveis também são influenciados por essas diferenças geográficas, indicando menor fracionamento no IC-05 do que no IC-02. O resultado se reflete no excesso de deutério, que mostra que a discrepância entre o fracionamento do deutério em relação ao oxigênio, desviando os valores da curva de água meteórica, se acentua com a continentalidade e altitude do local. A neve depositada em ambientes de clima típico do Platô Antártico, como observado no testemunho IC-02, são diferentes quimicamente da neve depositada nas zonas costeiras, como no IC-05.



## 6 Referências

ABRAM, Nerilie J.; WOLFF, Eric W.; CURRAN, Mark AJ. A review of sea ice proxy information from polar ice cores. **Quaternary Science Reviews**, v. 79, p. 168-183, 2013.

CARLOS, Franciéle Schwanck. Determinação de elementos traços em testemunho de firn Antártico usando espectrometria de massa. 2012.

CHARLSON, Robert J. et al. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. **Nature**, v. 326, n. 6114, p. 655-661, 1987.

CHRISTOPHERSON, Robert W.; BIRKELAND, Ginger H. Geosystems. Pearson **Learning Solutions**, 2015.

COLE-DAI, Jihong; MOSLEY-THOMPSON, Ellen. The Pinatubo eruption in South Pole snow and its potential value to ice-core paleovolcanic records. **Annals of Glaciology**, v. 29, p. 99-105, 1999.

CONVEY, Peter et al. Antarctic climate change and the environment. **Antarctic Science**, v. 21, n. 6, p. 541-563, 2009.

COOK, Yvonne; STOREY, Bryan. A Continent Under Ice. In: **Exploring the Last Continent**. Springer, Cham, 2015. p. 9-27.

CUFFEY, Kurt M.; PATERSON, William Stanley Bryce. **The physics of glaciers**. Academic Press, 2010.

CUNNINGHAM, William C.; ZOLLER, William H. The chemical composition of remote area aerosols. **Journal of Aerosol Science**, v. 12, n. 4, p. 367-384, 1981.

DANSGAARD, Will et al. One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland ice sheet. **Science**, v. 166, n. 3903, p. 377-380, 1969.

DANSGAARD, Willi. Stable isotopes in precipitation. **tellus**, v. 16, n. 4, p. 436-468, 1964.

EPSTEIN, Samuel; SHARP, R. P.; GOW, A. J. Antarctic ice sheet: stable isotope analyses of Byrd station cores and interhemispheric climatic implications. **Science**, v. 168, n. 3939, p. 1570-1572, 1970.

GERHARD, Nicoli P. et al. Conteúdo iônico em um testemunho de firn do Platô Antártico. **Pesquisas em Geociências**, v. 47, n. 3, p. 094947, 2020.

GLOBAL VOLCANISM PROGRAM, 2013. Cerro Hudson (358057) in **Volcanoes of the World**, v. 4.10.1 (29 Jun 2021). Venzke, E (ed.). Smithsonian Institution. Downloaded 26 Jul 2021 (<https://volcano.si.edu/volcano.cfm?vn=358057>).  
<https://doi.org/10.5479/si.GVP.VOTW4-2013>

GLOBAL VOLCANISM PROGRAM, 2013. Galunggung (263140) in **Volcanoes of the World**, v. 4.10.1 (29 Jun 2021). Venzke, E (ed.). Smithsonian Institution. Downloaded 26 Jul 2021 (<https://volcano.si.edu/volcano.cfm?vn=263140>).  
<https://doi.org/10.5479/si.GVP.VOTW4-2013>

GLOBAL VOLCANISM PROGRAM, 2013. Karangetang (267020) in **Volcanoes of the World**, v. 4.10.1 (29 Jun 2021). Venzke, E (ed.). Smithsonian Institution. Downloaded 26 Jul 2021 (<https://volcano.si.edu/volcano.cfm?vn=267020>).  
<https://doi.org/10.5479/si.GVP.VOTW4-2013>

GLOBAL VOLCANISM PROGRAM, 2013. Pinatubo (273083) in **Volcanoes of the World**, v. 4.10.1 (29 Jun 2021). Venzke, E (ed.). Smithsonian Institution. Downloaded 26 Jul 2021 (<https://volcano.si.edu/volcano.cfm?vn=273083>).  
<https://doi.org/10.5479/si.GVP.VOTW4-2013>

HAMMES, Daine Flora. Análise e interpretação ambiental da química iônica de um testemunho do manto de gelo da Antártica ocidental. 2011. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, UFRGS.

HAUTMAN, Daniel P.; MUNCH, D.; PFAFF, J. D. US EPA Method 300.1, determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. **US Environmental Protection Agency**, Office of Groundwater and Surface Water, Washington DC, 1997.

HOLDEN, Norman E. et al. IUPAC periodic table of the elements and isotopes (IPTEI) for the education community (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 90, n. 12, p. 1833-2092, 2018.

HOU, ShuGui; WANG, YeTang; PANG, HongXi. Climatology of stable isotopes in Antarctic snow and ice: Current status and prospects. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, n. 10, p. 1095-1106, 2013.

JOUZEL, Jean; MERLIVAT, Liliane. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Modeling of the isotopic effects during snow formation. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 89, n. D7, p. 11749-11757, 1984.

LE BROCCQ, Anne M.; PAYNE, Antony J.; VIELI, Andreas. An improved Antarctic dataset for high resolution numerical ice sheet models (ALBMAP v1). **Earth System Science Data**, v. 2, n. 2, p. 247-260, 2010.

LEGRAND, M. R.; DELMAS, R. J. The ionic balance of Antarctic snow: a 10-year detailed record. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 18, n. 9, p. 1867-1874, 1984.

LEGRAND, Michel; MAYEWSKI, Paul. Glaciochemistry of polar ice cores: A review. **Reviews of geophysics**, v. 35, n. 3, p. 219-243, 1997.

LIGGETT, Daniela; STOREY, Bryan; COOK, Yvonne. Exploring the Last Continent. In: **Exploring the Last Continent**. Springer, Cham, 2015. p. 1-6.

LINDAU, F.G.L. Variabilidade do conteúdo iônico da neve e do firn ao longo de um transecto antártico. **Pesquisas em Geociências**, 43 (3): 213-228, set./dez. 2016.

MAYEWSKI, Paul Andrew et al. The international trans-antarctic scientific expedition (ITASE): an overview. **Annals of Glaciology**, v. 41, p. 180-185, 2005.

MORGANTI, Andrea et al. An improved flow analysis–ion chromatography method for determination of cationic and anionic species at trace levels in Antarctic ice cores. **Analytica chimica acta**, v. 603, n. 2, p. 190-198, 2007.

O'KEEFE, Anthony; DEACON, David AG. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. **Review of scientific instruments**, v. 59, n. 12, p. 2544-2551, 1988.

OLIVEIRA, Andressa Marcher de. O Registro de isótopos estáveis da neve superficial ao longo de uma rota no manto de gelo da Antártica Ocidental e sua relevância em estudos climáticos. 2019.

OSTERBERG, Erich C. et al. Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analyses. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 10, p. 3355-3361, 2006.

OWENS, Ian; ZAWAR-REZA, Peyman. Antarctica's Role in the Global Atmospheric System. **Exploring the Last Continent**, p. 91, 2015.

PICCIOTTO, E. am; WILGAIN, Simone. Fission products in Antarctic snow, a reference level for measuring accumulation. **Journal of Geophysical Research**, v. 68, n. 21, p. 5965-5972, 1963.

RÖTHLISBERGER, Regine et al. Dust and sea salt variability in central East Antarctica (Dome C) over the last 45 kyrs and its implications for southern high-latitude climate. **Geophysical Research Letters**, v. 29, n. 20, p. 24-1-24-4, 2002.

SIGG, Andreas; NEFTEL, Albrecht. Seasonal variations in hydrogen peroxide in polar ice cores. **Annals of Glaciology**, v. 10, p. 157-162, 1988.

SILVA, Daniel Bayer da. Interpretação ambiental por cromatografia iônica de um testemunho de firn da Antártica. 2011.

SIMÕES, Jefferson Cardia. O papel do gelo antártico no sistema climático. *Antártica e as mudanças globais: um desafio para a humanidade*, v. 9, p. 69-101, 2011.

SINCLAIR, Kate E. An Ice-Bound Continent. In: **Exploring the Last Continent**. Springer, Cham, 2015. p. 67-89.

SLAYMAKER, Olav; KELLY, Richard. **The cryosphere and global environmental change**. John Wiley & Sons, 2009.

SNEED, Sharon B.; MAYEWSKI, Paul A.; DIXON, Daniel A. An emerging technique: multi-ice-core multi-parameter correlations with Antarctic sea-ice extent. **Annals of Glaciology**, v. 52, n. 57, p. 347-354, 2011.

TAVARES, Flavia A. et al. Razões de isótopos estáveis em um testemunho de firn do manto de gelo da Antártica Oriental. **Pesquisas em Geociências**, v. 47, n. 2, p. 094026, 2020.

TAVARES, Flavia Alves. Interpretação ambiental das razões de isótopos estáveis em um testemunho de firn do de gelo da Antártica. 2019.

THOEN, Isaías Ullmann. Conteúdo iônico em testemunho de firn/gelo do monte Johns Antártica Ocidental: 1882–2008 AD. 2017.

TREWARTHA, Glen T.; HORN, Lyle H. **An Introduction to Climate**. New York McGraw Hill, 416p, 1980.

TURNER, John et al. The amundsen sea low. **International Journal of Climatology**, v. 33, n. 7, p. 1818-1829, 2013.

WARNECK, Peter. Chemistry of the natural atmosphere. **Elsevier**, 1999.

WEISS, Joachim. **Handbook of Ion Chromatography**, 3 Volume Set. John Wiley & Sons, 2016.

WHUNG, P.-Y. et al. Two-hundred-year record of biogenic sulfur in a south Greenland ice core (20D). **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 99, n. D1, p. 1147-1156, 1994.

WOLFF, Eric W. et al. Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. **Nature**, v. 440, n. 7083, p. 491-496, 2006.

## 7 Artigo

### 7.1 Confirmação de Submissão do Artigo

Daniel Sant'Anna <onbehalfof@manuscriptcentral.com>  
11:36

17-Feb-2022

Dear Mr. Ilha:

Your manuscript entitled "Ionic and stable isotopic content in two Antarctic firn cores under different environment settings" has been successfully submitted online and is presently being given full consideration for publication in the Annals of the Brazilian Academy of Sciences.

Your manuscript ID is AABC-2022-0158.

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your street address or e-mail address, please log in to ScholarOne Manuscripts at <https://mc04.manuscriptcentral.com/aabc-scielo> and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Author Center after logging in to <https://mc04.manuscriptcentral.com/aabc-scielo>.

Thank you for submitting your manuscript to the Annals of the Brazilian Academy of Sciences.

Sincerely,  
Annals of the Brazilian Academy of Sciences Editorial Office

## Ionic and stable isotopic content in two Antarctic firn cores under different environment settings

João Gomes ILHA<sup>1,2</sup>, Jefferson Cardia SIMÕES<sup>1,2,3</sup>, Manoela Brum Poitevin PORTELLA<sup>1,2</sup>, Ronaldo Torma BERNARDO<sup>2</sup>, Isaías Ullmann THOEN<sup>2</sup>, Gino CASASSA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP: 91.540-000, Porto Alegre, Brasil. (joao.gomes.ilha@gmail.com)

<sup>2</sup>. Centro Polar e Climático, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil. ([jefferson.simo@ufrgs.br](mailto:jefferson.simo@ufrgs.br), [manoela\\_@hotmail.com](mailto:manoela_@hotmail.com), [ronaldo.bernardo@ufrgs.br](mailto:ronaldo.bernardo@ufrgs.br), [isaias.thoen@ufrgs.br](mailto:isaias.thoen@ufrgs.br))

<sup>3</sup>. Climate Change Institute, University of Maine. Orono, ME 04469-5790, EUA.

<sup>4</sup>. Universidad de Magallanes. Av. Pdte. Manuel Bulnes 01855, Punta Arenas, Chile. (gino.cassassa@gmail.com)

### Abstract

This article compares isotopic, ionic, and climatic data from two firn cores from the Antarctic Ice Sheet to identify environmental differences affecting chemical signals. The IC-02 (88°01'21,3" S; 82°04'21,7" W) from the East Antarctic Ice Sheet (EAIS) and the IC-05 (82°30'30,8" S; 79°28'02,7" W) from the Western Antarctic Ice Sheet (WAIS) closer to the coast. The IC-02 had 488 samples analyzed covering 14.58 meters depth, while the IC-05 had 602 samples covering 19.73 meters depth. The time interval covered by both ice cores is 25 years, from 1978 to 2003. Sodium, sulfate, and chloride were analyzed via ion chromatography using three Dionex™ ionic chromatographs at the laboratories of Centro Polar e Climático (CPC) and the Climate Change Institute. Stable isotope data was determined using cavity ring-down spectroscopy in a Picarro® spectrometer at the CPC. Annual accumulation was greater at IC-05 with an average of 0.35 m w.eq. a<sup>-1</sup> compared to 0.25 m w.eq. a<sup>-1</sup> at the IC-02. The stable isotope ratio is approximately 1.3 times higher at the IC-05. Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> were in higher concentrations at the IC-05; however, Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> was greater at the IC-02, indicating less sea salt contribution. Two major volcanic events were detected with nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> peaks.

Keywords: stable isotopes, ionic content, ice core, Antarctica.



# 1 Introduction

Global environmental changes observed and studied during the last decades have intensified past and present climate studies, instigating climate modeling for the future. Antarctica, for itself, has one of the best natural archives of the past climate. Its snow and ice provide numerous climate proxies. Due to its isolated geographic position, low temperatures throughout the year, low solar radiation incidence, and well-defined seasonality, some proxies significantly correlate with past climatic events (Legrand and Mayewski 1997; Mayewski *et al.* 2009; Simões 2011; Hou *et al.* 2013).

Hence, the chemistry of surface snow and firn and ice cores is important to investigate the past system, especially from samples from the last 300 years, crucial to understanding how anthropic activity impacts the climate and the chemistry of Earth's atmosphere. The study of stable isotopes, mainly hydrogen and oxygen, is considered one of the most reliable proxies in studying past climate (Hou *et al.* 2013). Its application derives from water isotopic fractionation, which occurs with water molecule elements during the hydrological cycle. The hydrogen has two stable isotopes: the  $^1\text{H}$  (99.98% abundant) and the  $^2\text{H}$  (or deuterium, D; 0.02% abundant). Oxygen has three stable isotopes:  $^{16}\text{O}$  (99.757% abundant),  $^{17}\text{O}$  (0.038% abundant), and  $^{18}\text{O}$  (0.205% abundant), according to Holden *et al.* (2018). The first environmental-dependent fractionation studies were made by Dansgaard (1953) and Epstein and Mayeda (1953), which observed the influence of temperature in mid and high-latitude isotopic fractionation. A few years later, the same authors studied the isotopic variability along time in Antarctic and Greenland's ice cores (Dansgaard *et al.* 1969; Epstein *et al.* 1970). Epstein *et al.* (1970) observed that the lower the temperature, the lower the deuterium and 18-oxygen proportions. The authors proposed that such variation could identify the summer-winter seasonal cycles, therefore, also dating the cores. However, deeper ice cores suffer post-depositional alterations that could affect the results (Dansgaard *et al.* 1969; Epstein *et al.* 1970). It is necessary then to use other dating methods, such as age markers events (i.e., reference horizons), to assess whether the record keeps an isotopic - local air temperature relationship with statistical confidence (Masson-Delmotte *et al.*

2008). From the 1990s, the stable isotope technique improved, and some methods to infer paleotemperature were developed (Jouzel, 2013).

The ionic content of an ice core can also reveal important regional climate characteristics. The different ions that can be found in ice are deposited alongside the snow when the precipitation occurs (wet deposition) or by aerosol decanting in low snow precipitation regions (dry deposition), which takes place mainly in the interior of the Antarctic Plateau (Cuffey and Paterson, 2010). The snow ionic content and aerosols on the continent are influenced directly by air currents, which carry maritime ions, continental ions from nearby mountains, or other continents. The ionic content, therefore, can be used as proxies to identify environmental settings such as altitude, ocean proximity, humidity, source areas for air currents, etc. (Cunningham e Zoller 1981; Legrand e Delmas 1984; Legrand e Mayewski 1997; Rothlisberger et al. 2002; Curran et al. 2003; Trevena e Jones, 2006; Wolff et al. 2006; Abram et al. 2013).

This work examines how some variables (stable isotope ratios, ionic content and net annual accumulation), used as proxies for past climatic conditions, varied in two shallow firn cores collected at sites under different environmental conditions. One of these cores was taken from the East Antarctic Ice Sheet Plateau (EAIS), the other from the lower and warmer West Antarctic Ice Sheet (WAIS). These cores were recovered during the 2004-2005 Chilean-Brazilian crossing from Chilean station Tenente Parodi in Patriot Hills (figure 1) to the US South Pole Amundsen-Scott station. This traverse contributed to ITASE (International Trans-Antarctic Expeditions), whose main objective has been to obtain data on the spatial and temporal climate and environmental variability of Antarctica in the last 200 years, using snow and ice cores. These include variations in major atmospheric phenomena such as ENSO, snow accumulation and extreme events such as volcanic eruptions.

## **2 Methodology**

### **2.1 Area of study and sampling procedure**

Both cores were drilled without drilling fluid, using a 3 inches FELICS (Fast Electromechanical Lightweight Ice Core System) drill. The drilling machine parts which touched the firn are made of anodized aluminum, stainless steel,

polyethylene, and polyoxymethylene (Tavares *et al.* 2020). Each recovered core section was weighted immediately after recovering, using a balance Bioprecisa BS3000A with 0.1 g precision. Then, the cores sections were put into polyethylene tubes and stored inside reinforced polystyrene boxes to maintain the low temperature. During all the traverse, the temperature inside the boxes was kept below  $-20^{\circ}\text{C}$ .

The two firn cores were collected approximately 220 km apart, thus having different geographic and glaciological conditions. The IC-02 was collected at the coordinates  $88^{\circ}01'21,3''\text{ S e } 82^{\circ}04'21,7''\text{ W}$ , about 220 km from the Geographic South Pole and at an altitude of 2,621 m in typical Antarctic Plateau environmental conditions: dry, very low precipitation, and low temperatures (Owens and Zawar-Reza, 2015). In total, 42.92 m of firn were recovered in 44 sections (diameter 8.25 cm). The temperature at a depth of 10 m, measured with a calibrated silver resistance, was  $-45 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

The IC-05 was collected at the coordinates  $82^{\circ}30'30,8''\text{ S e } 79^{\circ}28'02,7''\text{ W}$  in the WAIS, at an altitude of 950 m. In total, 42.51 m of firn were recovered in 44 sections. The temperature at a depth of 10 m was  $-29 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . This core is in a site closer to the coast, at a lower altitude and with a higher annual precipitation rate than the IC-02 site.

After the end of the traverse, all boxes containing the firn cores were transported by air to Punta Arenas, Magallanes y Antártica Chilena (Chile) and from there to the New York airport, in cold storage and always below  $-15^{\circ}\text{C}$ . From the last location, they were transported by refrigerated truck to Bangor, Maine (USA), where they were stored in commercial cold storage chambers at  $-20^{\circ}\text{C}$ , until subsampling at the Climate Changes Institute (CCI).

The IC-02 core was previously analyzed by Gerhard *et al.* (2020) and Tavares *et al.* (2020), who produced the ion chromatography and stable isotope data. The upper part of the IC-05 was partially studied by Da Silva (2011) for ionic concentration. This article presents new ion chromatography and stable isotopic (dD) data for the IC-05 and compares with the existing data for the IC-02.

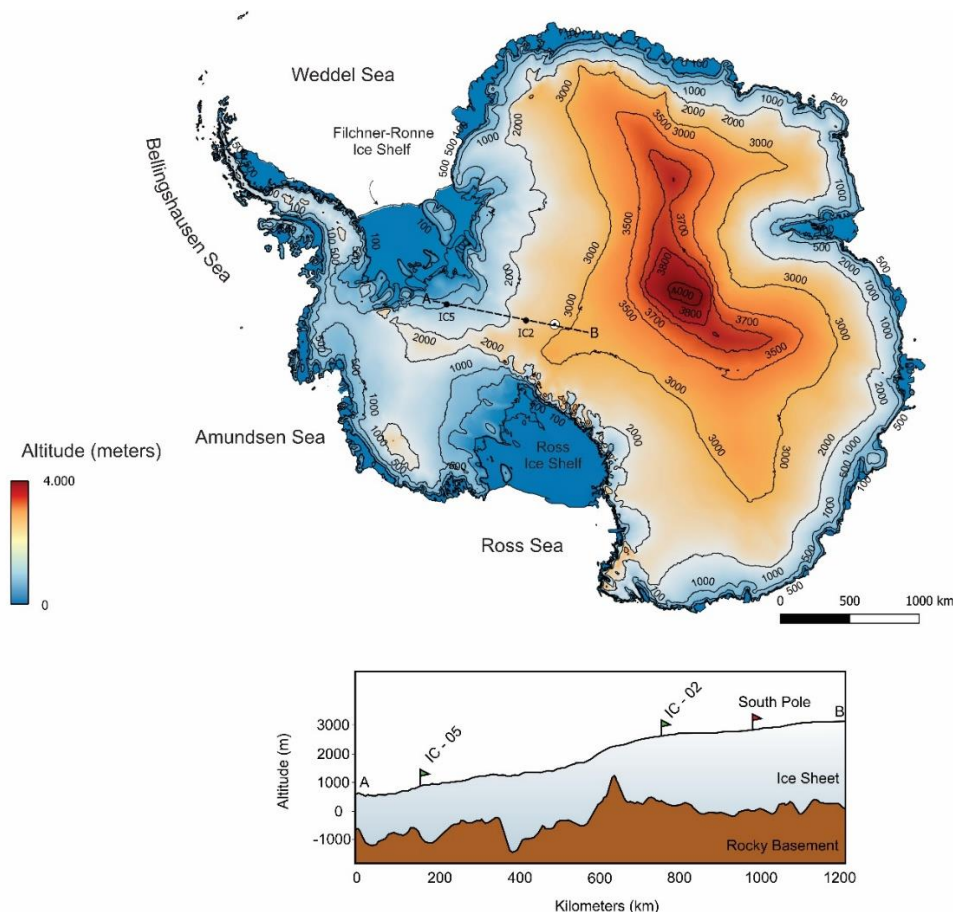


Figure 21: Antarctic ice sheet topographic map. The two firn cores (IC-02 and IC-05) sites are marked on the map and in A–B cross-section. The white dot on the map identifies the Geographic South Pole.

## 2.2 Decontamination and sub-sampling

The decontamination and sampling process took place at the CCI and rigorously followed the procedure presented by Osterberg et al. (2006) for both firn cores. In a cold room class 100 (ISO 14644-1:1999) with a temperature of  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the firn cores had their bases, tops, and sides scraped with a ceramic knife, previously cleaned with methanol, to remove any parts that touched the drill parts. About 2 to 4 mm of firn core were removed in a table, also previously cleaned with methanol and under laminar horizontal air flux, and then stored in acrylic tubes. After decontamination, the firn cores sections were submitted to a continuous melting and discrete sampling process, sorting out aliquots for trace elements analysis by mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS), ion content analysis, and stable isotope analysis. The continuous melting with discrete sampling (CMDS) was made with the firn core inside a vertical freezer and positioned above a 3 mm thick nickel plate ( $> 99.99\%$  Ni) that itself is above an aluminum base warmed up between  $15$  and  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The nickel plate

has radial grooves 200  $\mu\text{m}$  wide to drain the liquid produced from the firn core melting. It also has a 1 mm high ring, which segregates the liquid coming from the central part of the firn core from the liquid that comes from the outer part of the firn core. The liquid from the central part is considered purer and therefore designated for ionic and trace element analysis. The liquid from the outer part of the firn core, on the other hand, is considered more prone to contamination, and so it is designated to stable isotope analysis. The liquid is pumped to polypropylene or high-density polyethylene vials previously sterilized with deionized water. About 25 to 50 mL of sample are stored in each vial to be forwarded to analysis. The melting flux varied between  $1.5 \text{ cm min}^{-1}$  and  $3.5 \text{ cm min}^{-1}$ . Between each melting session, the system pumps ultraclean water (MiliQ-Element > 18,2 $\Omega$ ). Further details of this procedure can be found in Osterberg et al. (2006). Immediately after this procedure, the samples were frozen to avoid isotopic fractionation.

### 2.3 Stable isotopic analysis

The stable isotope analysis was carried out following the cavity ring-down laser spectrometry technique presented by O'Keefe and Deacon (1988). For that, it was used a WS-CRDS Picarro® L2130i spectrometer located at the Laboratório de Glacioquímica from the Centro Polar e Climático (CPC) from the Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). The spectrometer was equipped with an auto-sampler (A03250), a vaporizer (A0211), an analyzer (L2130i), two peristaltic pumps, a sample tray, and two syringe cleaning stations. For each sample, eight analysis protocols were done, using different aliquots to reduce the error associated with the memory effect. The syringes were cleaned between each measurement using ultra-clean water and a methylpyrrolidone solution. The analysis was made from the vaporization under temperatures of  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  of 2  $\mu\text{L}$  of samples carried to the optical cavity by pumped  $\text{N}_2$  gas. The results are transformed to delta ( $\delta$ ) values compared to the international standard V-SMOW2 *per mille* (‰). The measurement precision was 0.9‰ and 0.4‰ for the  $\delta\text{D}$  and the  $\delta^{18}\text{O}$ , respectively. The following equation was used to obtain the delta notation:

$$\delta^{18}O = \left( \frac{((^{18}O/^{16}O)_{sample} - (^{18}O/^{16}O)_{VSMOW})}{(^{18}O/^{16}O)_{VSMOW}} \right) \times 10^3 \text{ ‰}$$

Parameter calculations were utilized for the interpretation of results. The stable isotope analysis provides the parameter known as deuterium excess ( $d$ ), defined by Dansgaard (1964), and represents the differential fractionation that the deuterium presents to the oxygen when submitted to variable evaporation rates. The difference in fractionation is compared to the global meteoric water line proposed by Craig (1961a and b) according to the following equation:

$$d = \delta D - 8(\delta^{18}O)$$

The difference in isotope fractionations is mainly controlled by the evaporation source area's physicochemical characteristics (Schlosser *et al.* 2008). Hence, the deuterium excess results provide information about the air masses' source areas.

#### 2.4 Ionic chromatography analysis

The first 200 IC-02 samples, which represent the first 7.11 m depth, were analyzed using the High-Performance Ion Chromatography (HPIC) technique, following the procedures of Weiss (2016). This part of the analysis was carried out at the CCI's laboratories, University of Maine, Orono, ME, as described by Lindau (2016). Two chemical-suppression Dionex DX-500 ionic chromatographs with conductivity detectors coupled to two samplers (passers) Gilson model 222XL Liquid Handler were used, the operation characteristics are described in the table below (Table 1).

Table 1: Characteristics of the ionic chromatography systems of the Climate Change Institute (CCI), University of Maine, Orono, ME, USA.

Ion Chromatograph Dionex 500		
System	Cations	Anions
Injection Loop	500 $\mu\text{L}$	500 $\mu\text{L}$
Flux	1 $\text{mL min}^{-1}$	1 $\text{mL min}^{-1}$
Guard Columns	-	AG-11
Analytic Columns	CS-12A	AS-11
Suppressor	CSRS-300	ASRS-300
Detector	CD20	CD20
Eluent	MSA (25 mM Isocratic)	KOH (gradient of 1 mM to 8 mM)

Weekly calibrations were performed in the chromatography systems using five standard stock solutions (Ultra Scientific, USA) containing  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . The standard solution used for the methylsulfonic acid (MSA) was produced from a reagent made available by Fluke Analytical (Lindau 2016). The concentration curves presented a correlation coefficient ( $r$ ) greater than 0.99, and the ionic concentrations were measured with a 0.1 ppb precision (Hammes 2011). The detection limits were defined by analyzing the blank samples composed of deionized water from the laboratory and following the methodology described by EPA 300.1 (Hautman and Munch 1997). Table 2 below shows the detection limit value for each ion.

Table 2: Detection limits for the CCI's ion chromatography systems (modified from Lindau 2016).

Ion	Detection Limit ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
$\text{Na}^+$	1.29
$\text{K}^+$	0.29
$\text{Mg}^{2+}$	0.51
$\text{Ca}^{2+}$	0.63
$\text{Cl}^-$	1.78
$\text{NO}_3^-$	0.35
$\text{SO}_4^{2-}$	0.76

The deepest 248 samples, from 7.11 m to 14.57 m depth, were analyzed at the laboratory class 7 (ISO 16499-1:1999) of the Centro Polar e Climático (CPC) at the UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil, following the methodology described by Thoen (2017). For these analyses, two chromatographs were used: Dionex™ ICS-2000 (anions) and Dionex™ ICS-2100 (cations) with 2 mm diameters columns coupled with automatic injection for the sampler (Dionex™

AS-DV). The function characteristics for the CPC chromatographs are listed below (Table 3).

Table 3: Characteristics of the ionic chromatography systems of the Centro Polar e Climático (CPC/UFRGS), Proto Alegre, RS, Brazil).

Ion Chromatographer Dionex – 2100/2000		
System	Cations	Anions
Injection Loop	200 $\mu$ L	200 $\mu$ L
Eluent Gradient	6 – 16 mMolar	13 – 40 mMolar
Eluent Flux	0.25 mL min <sup>-1</sup>	0.25 mL min <sup>-1</sup>
Eluent	MSA	Potassium Hydroxide
Separation Column	Ion Pac CS19 2 mm	Ion Pac AS18 2 mm
Suppressor current	6 mA	22 mA
Suppressor Type	CERS500 2mm	AERS500 2mm
Detector	CD20	CD20
Work Pressure	$\pm$ 2000 PSI	$\pm$ 1900 PSI
Temperature Detector	35.0 $\pm$ 0.1 $^{\circ}$ C	35.0 $\pm$ 0.1 $^{\circ}$ C
Background Detector	< 0.3 $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ( <i>typical</i> )	< 0.6 $\mu$ S cm <sup>-1</sup> ( <i>typical</i> )
Run time	27 min	27 min
Data Analysis System	Chromeleon 7.2™ Software	Chromeleon 7.2™ Software

The sulfate and the sodium were used to calculate the non-sea salt sulfate ( $nssSO_4^{2-}$ ) according to the following equation (Wolff *et al.* 2006; Sneed *et al.* 2011):

$$nssSO_4^{2-} = SO_4^{2-} - ssNa^+ \left( \frac{SO_4^{2-}}{Na^+} \right)_{sea\ water}$$

where the seawater ratio  $SO_4^{2-}/Na^+$  is considered 0.251 and constant.

## 2.5 Dating of the firn cores

Stable isotopic ratios and ionic concentration seasonal variability were used to date the two firn cores. The strong isotopic signal seasonality allows for the determination of summer peaks (i.e., greater values) and winter valleys (i.e., lower values) (Dansgaard *et al.* 1969; Epstein *et al.* 1970; Hou *et al.* 2013). This variation is considered an excellent proxy of the climate seasonality record in firn and shallow ice cores (Legrand and Mayewski, 1997). The ion chromatography results were also used to establish a chronology for the cores. Like the  $Na^+$  and the MSA, some ions show a well-marked seasonality. The  $Na^+$ , for example, has peaks of maximum concentration in the winter, whereas the  $MSA^-$  has its maximum concentration in the summer (Legrand and Delmas 1984; Legrand and Mayewski 1997; Curran *et al.* 2003; Cuffey and Paterson 2010). The peaks and valleys were identified and counted visually using 2004/2005 austral summer as



a starting point when the drilling was performed. Another essential proxy that assisted the dating process was the non-sea salt sulfate ( $\text{nssSO}_4^{2-}$ ) concentration, a volcanic marker. For example, in 1992, the  $\text{nssSO}_4^{2-}$  had a significant concentration peak probably associated with the Pinatubo and Cerro Hudson's eruptions.

The density variation along the firn cores allowed to transform the depth in meters to meters of water equivalent (m w.eq.) allowing to derive the net annual accumulation time series for each core.

## **2.6 Air mass trajectories and air surface temperature**

The backcasting model called Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPPLIT) was used to determine air masses trajectories for the two core sites. Maps with three trajectories for different altitudes relative to the terrain surface were made at 500 m, 1,000 m, and 1,500 m. Temperature anomaly data for the region for the studied period were derived from the Climate Reanalyzer, maintained by the Climate Change Institute, University of Maine, Orono. Air temperature records from the Amundsen-Scott (90°S) and Halley Station (75°34'05" S, 25°30'30" W) were used to compare with stable isotope ratios variability of the two firn cores.

## **3 Results**

This article analyzed the first 488 samples for the IC-02, achieving a depth of 14.58 m, and the first 602 samples for the IC-05, reaching 19.73m. The samples were analyzed for stable isotope by laser spectrometry and for ion concentration by ionic chromatography. The interval for both firn cores represents 25 years or record.

### **3.1 Stable Isotope**

The proportion of deuterium (dD) and oxygen-18 ( $\text{d}^{18}\text{O}$ ) in the IC-02 was determined for 436 and 352 samples, respectively. For IC-05, 577 samples for deuterium and 380 for oxygen-18 (figure 2). Table 4 summarizes the stable isotope ratios in the two firn cores.

In the IC-02, the mean value of  $dD$  is  $380.08 \pm 13.23\text{‰}$ , varying from  $-408.18\text{‰}$  to  $-336.03\text{‰}$ . The IC-05 has values of  $dD$  varying from  $-335.53\text{‰}$  to  $-227.44\text{‰}$  with a mean value of  $-285.84\text{‰}$  and standard deviation of  $21.36\text{‰}$ .

The  $d^{18}\text{O}$  in the IC-02 ranges from  $-49.47\text{‰}$  to  $-35.86\text{‰}$  with a mean value of  $-46.58 \pm 1.97\text{‰}$ , and in the IC-05 ranges from  $-40.39\text{‰}$  to  $-30.98\text{‰}$  with mean value of  $-35.95 \pm 2.16\text{‰}$ .

In the IC-02, the derived  $d$  ranges from 3.34 to 9.73, mean of  $5.38 \pm 1.17\text{‰}$ , and in the IC-05, it ranges from 0.53 to 6.69, with mean value  $3.24 \pm 1.35$ .

Table 4: Statistics for the stable isotope data in the IC-2 and IC-5 firn cores for the 1978–2003 period.

	Stable Isotope ratios in <i>per mille</i> (‰)					
	IC-02			IC-05		
	$\delta D$	$\delta^{18}\text{O}$	$d$	$\delta D$	$\delta^{18}\text{O}$	$d$
Minimum	-408.18	-50.77	3.24	-334.11	-40.40	0.53
Maximum	-347.64	-43.71	8.73	-227.44	-30.99	6.79
Mean	-375.08	-46.80	5.38	-285.60	-35.95	3.24
Standard Deviation	13.52	1.36	1.17	21.38	2.17	1.35

The stable isotope time series show the well-marked seasonal behavior (figure 2), with peaks in summer and valleys in winter. The correlation between the hydrogen and oxygen isotopic ratios is high in the two cores ( $r^2 = 0.914$  and  $0.995$ , respectively in IC-02 e IC-05), maintaining Craig's line (Global meteoric water line; Craig, 1961a). The seasonality of IC-02 is better defined than that of IC-05. In contrast, other parts of the last record have plateaus formed by peaks and valleys whose differences between summer and winter are small.

### 3.2 Ion Chromatography

Table 5 shows the results for the ion chromatography analyses. Note that some ions had not their concentrations determined in some samples due to technical problems. The ionic concentration profiles for the two cores are shown in figure 3.

Table 5: Ionic concentration (in  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in the IC-02 and IC-05 for the 1978–2002 period.

Analytes ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	IC-02					IC-05				
	Min	Max	Mean	Standard deviation	N° samples	Min	Max	Mean	Standard deviation	N° samples
Na <sup>+</sup>	0.01	65.60	13.65	8.98	440	3.51	693.12	66.68	83.66	574
Mg <sup>2+</sup>	0.24	25.71	2.09	1.49	444	0.77	74.80	9.35	8.90	573
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	19.37	179.80	55.34	21.45	445	13.09	730.5	58.01	56.25	572
nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17.81	173.67	51.86	21.61	439	0.26	681.74	47.09	53.85	521
Cl <sup>-</sup>	15.89	150.63	35.11	12.25	446	15.40	1251.80	135.84	148.14	572
MS <sup>-</sup>	1.01	25.73	8.13	6.77	436	2.68	48.46	17.98	7.79	258

### 3.3 Accumulation

The annual net accumulation, inferred from the stable isotope seasonal variation after correcting the sample density, varies from 0.11 m w.eq. to 0.42 m w.eq. at the IC-02, with an annual mean of  $0.25 \pm 0.08$  m w.eq. At the IC-05 location, the accumulation varies from 0.19 m w.eq. to 0.98 m w.eq., with an annual mean of  $0.35 \pm 0.32$  m w.eq. (figure 4). The statistics are shown in table 6.

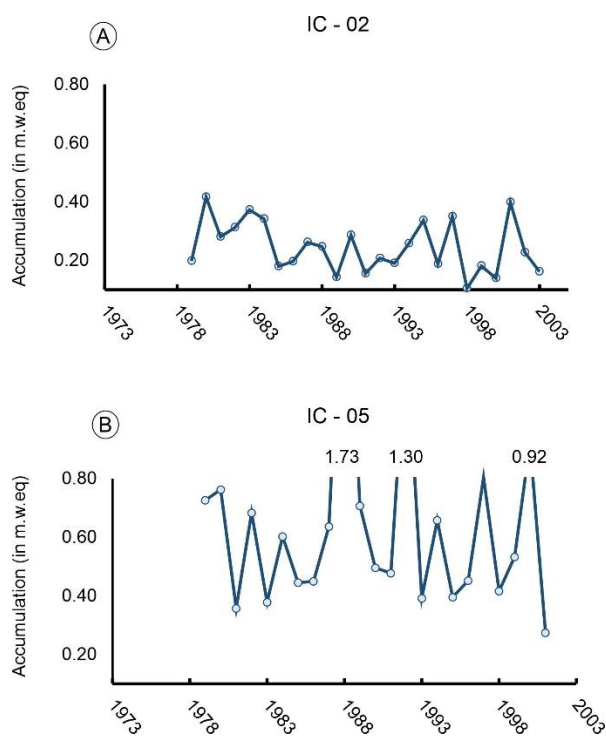


Figure 2: Accumulation time series (m w.eq.) at the IC-02 (A) and IC-05 (B) firm cores sites.

Table 6: Annual accumulation data (in m w.eq.).

	Annual accumulation (m w.eq.)	
	IC-02	IC-05
Minimum	0.11	0.19
Maximum	0.42	0.98
Annual average	0.25	0.35
Average 12 m depth temperature	$-45.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$	$-29.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

## Stable Isotope Signal vs Depth

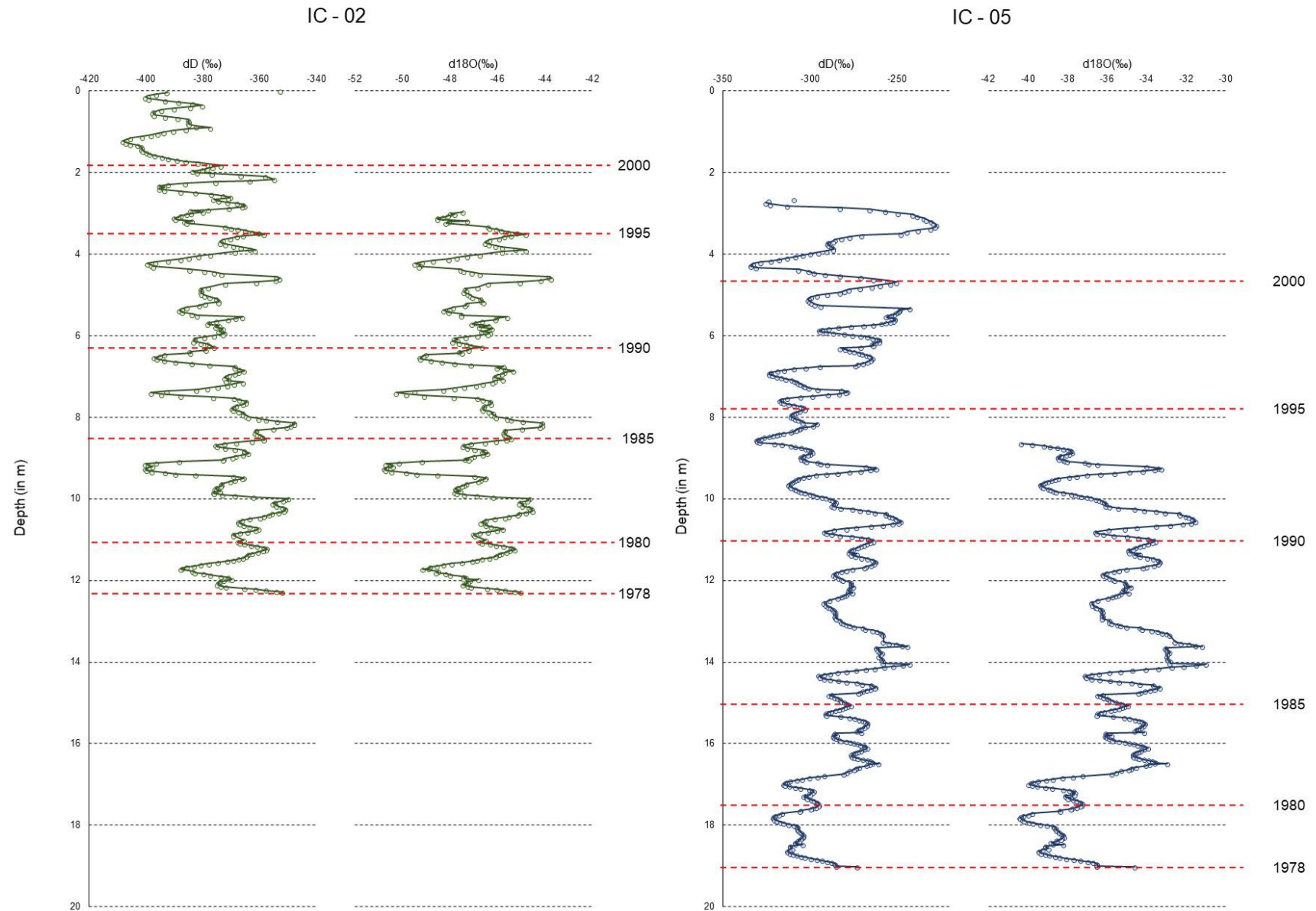


Figure 3: Stable isotope ratios time series (in ‰ relative to the international standard V-SMOW2) for the firn cores IC-02 and IC-05.

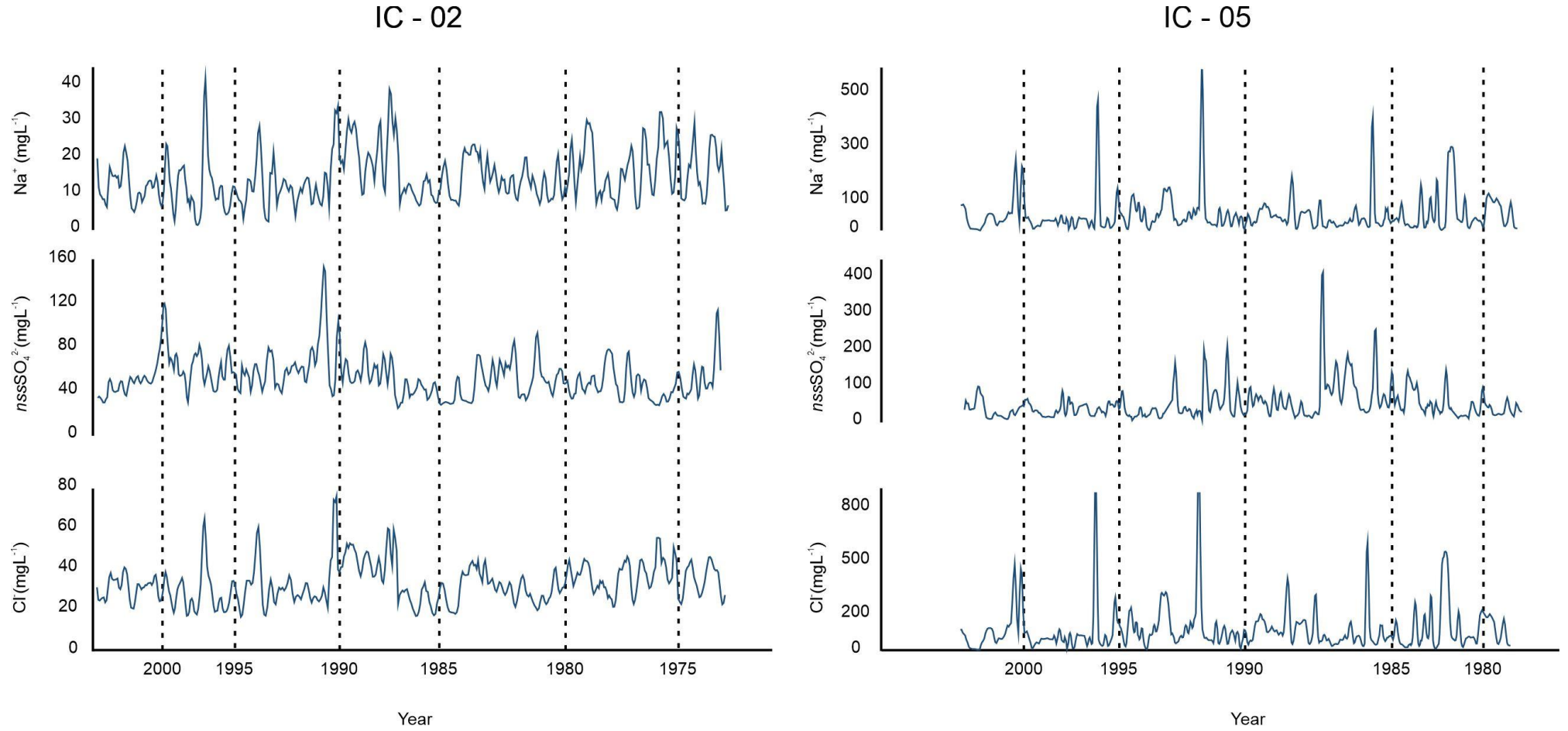


Figure 4: Time series for the concentrations of the analytes measured by ion chromatography (in  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) in the IC-2 e IC-5 firn cores.

### 3.4 Air Masses Trajectories

Air masses trajectories for the February and August months of 1980 and 2000 (figure 5) were modelled. February 1980 has air masses trajectories relatively short and similar for both firn cores, deriving from the West Antarctic Ice Sheet (WAIS) coast and the Amundsen Sea. On the other hand, the August month has differences between the sources of air masses for the firn cores. The IC-02 has as a primary source the Weddell Sea, while the IC-05 has the lowest trajectory (500 m) deriving from the Bellingshausen Sea and the 1,000 m and 1,500 m trajectories emanating from the Ross Sea. The trajectories modeled for February 2000 are similar to the same month in 1980. They are relatively short and derive from the WAIS. The 500 m trajectory for the IC-02 derives from the Filchner-Ronne ice shelf, while the highest trajectory (1,500 m) derives from the geographic South Pole. For August 2000, the trajectories for both sites derive from the Weddell Sea and the Austral Ocean, except the IC-02 500 m trajectory, which has the Queen Maud Land as its source in the East Antarctic Ice Sheet (EAIS). The 1,500 m trajectory for the IC-05 has origin in the South Atlantic Ocean.

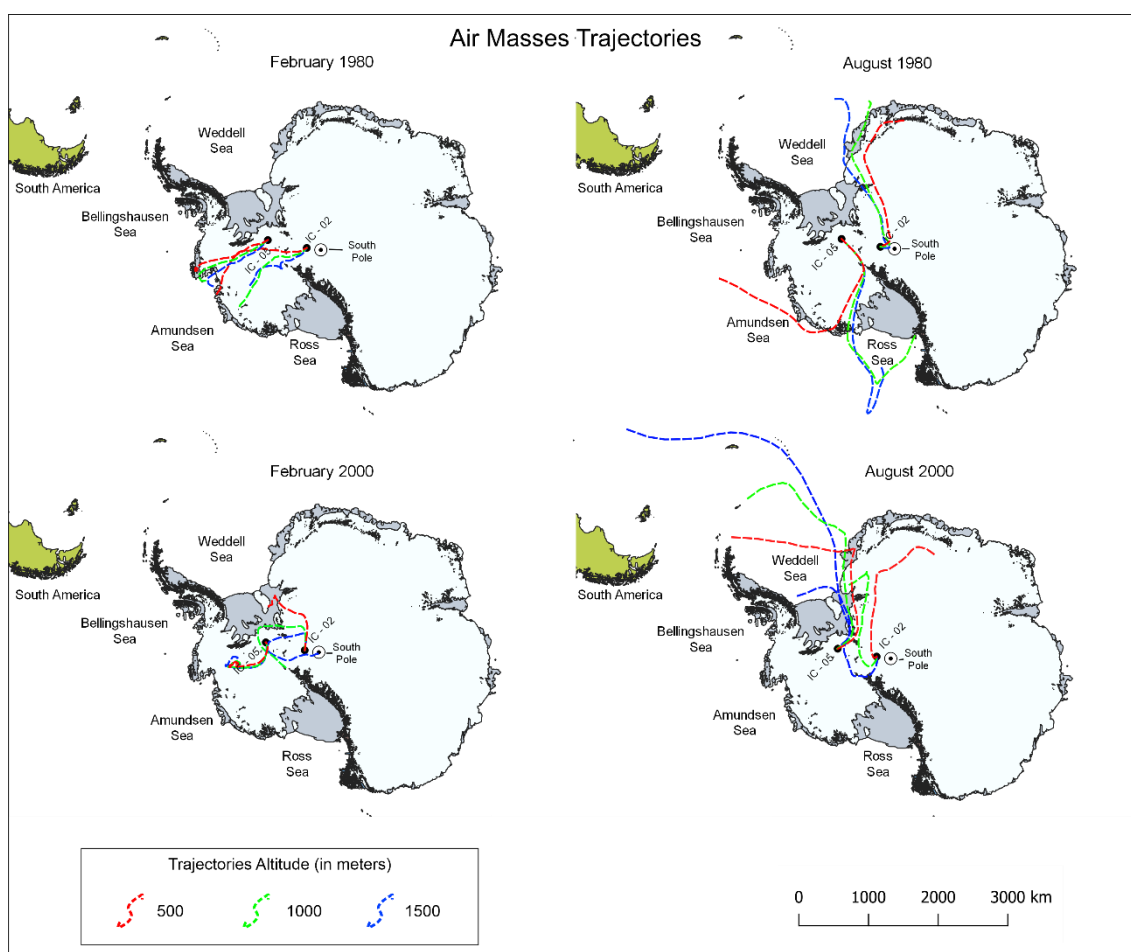


Figure 5: Air masses trajectories, determined using an HYSPLIT model, for the firn cores sites IC-02 and IC-05. The modeling is for 1980 and 2000 years in austral summer and winter months and for three different altitudes: 500 m, 1,000 m, 1,500 m.

## 4 Discussions

### 4.1 Stable Isotope

The two isotopic ratios are about 1.3 times more in the IC-02 core than in IC-05 one (figure 6). These differences are coherent since it reflects stronger fractionation processes as latitude and altitude progressively increase from the IC-05 to the IC-02 site.

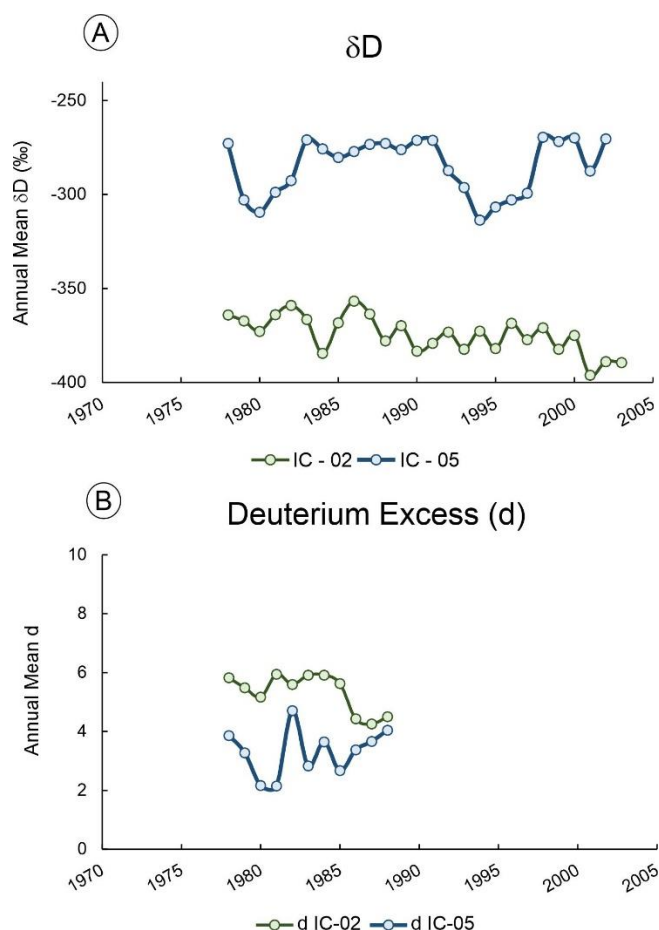


Figure 6: The annual  $\delta D$  (A) and the  $d$  (deuterium excess) (B) time series in the IC-02 and IC-05 firn cores.

There is no statistically significant correlation between the stable isotopic ratios of the two firn cores and the air temperature at the nearest meteorological station, the US Amundsen-Scott station at the South Pole in the case of IC-02, and the British Halley station ( $75^{\circ}35' S$ ,  $26^{\circ}40' W$ , on the Brunt Ice Shelf) in the case of IC-05. Therefore, the site's geographical conditions, such as continentality, latitude and altitude, and the air-masses traveled trajectories are the main influences in the stable isotope ratios.

There is a significant difference in mean deuterium excess values between the two firn cores. The core closer to the coast (IC-05) presents lower values. This is



expected, as the  $d$  is positively correlated with the isotopic fractionation process. That is, the more fractionated the liquid is, the higher are the deuterium excess values. Therefore, sites in the center of the Antarctic Ice Sheet will have the highest deuterium excess values, as previously stated by Hou et al. (2013).

Further, the distance of the moisture source is also important, so longer air-masses trajectories will result in a stronger fractionation process and higher  $d$ . Results of the two backcasting modeling for the years 1980 and 2000 (figure 5) show that during summer, the air masses bringing precipitation to the cores sites originated close to the Antarctic continent, traveling smaller distances than in the winter (coming mainly from the Southern Ocean). So, it is possible to relate the greater  $d$  values with winter air masses, and lower  $d$  values with summer air masses. However, other factors need to be accounted for because the deuterium excess is also dependent on the physicochemical conditions during the fractionation process like the evaporation rate, surface sea temperature at the source area, air relative humidity, and wind speed (Jouzel and Merlivat 1984, Ciais et al. 2005). The IC-05 moisture source area for winter air masses varies depending on the trajectory's altitude. The lowest trajectory (500 m) originates in the Amundsen Sea, while the 1,000 m and 1,500 m altitude derive from the Ross Sea, close to the Ross Ice Shelf. Therefore, surface temperatures are distinct, as are the wind and evaporation conditions. A correlation between seasonality and  $d$  values becomes far more complicated for the IC-05 core.

## 4.2 Ion Chromatography

The chromatographic time-series point out differences between the two firn cores. Both  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  have higher concentrations in the core near the coast (IC-05). The mean  $\text{Na}^+$  concentration in this core is five times greater than in IC-02 ( $\text{Na}^+$   $13.31 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and even ten times greater in some years. The chloride ion followed a similar pattern, with concentrations about three times greater than the mean annual IC-02 concentrations. In 1982, the  $\text{Cl}^-$  was eight times more concentrated than the IC-02. The annual mean  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  ratio for the IC-02 is 2.77, while the IC-05 is 1.99. According to Warneck (1999), the  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  ratio for sea salt is approximately 1.79. So, the IC-05 presents a  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  ratio very close to the sea salts, while the IC-02 has a ratio that reflects the excess of the chloride ion in relation to the sodium, which is mainly derived from the sea salt (figure 8). The results are in accordance with the data from Legrand and Mayewski (1997) that affirm that coastal sites present few or no excess of  $\text{Cl}^-$ , while areas in the center of Antarctica present excess in  $\text{Cl}^-$ . The excess of  $\text{Cl}^-$  in

regions located in the Antarctic interiors are explained by the influence of atmospheric acids, like the  $\text{HCl}$ . Furthermore, volcanic eruptions may contribute to the entry of more  $\text{HCl}$  (Legrand and Mayewski, 1997) which appears to be the case in the increasing  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  ratio in the IC-02 in the beginning of the 1990's when two major eruptions occurred (Cerro Hudson and Pinatubo).

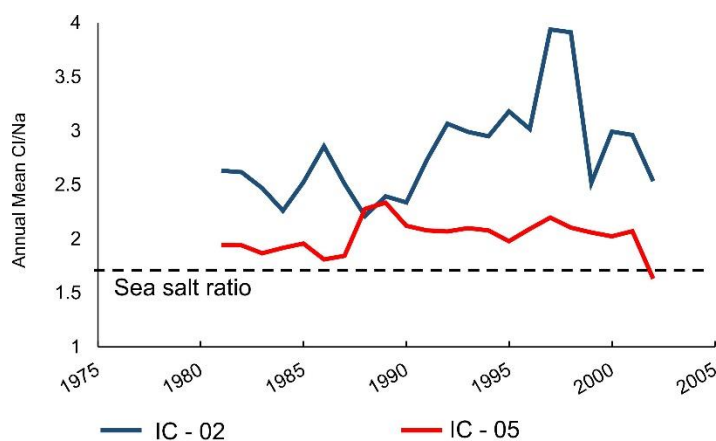


Figure 7: Comparison of time series for  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  in both firn cores. The black dashed line indicates the typical sea salt  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  ratio.

The time series of  $\text{nssSO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  for both firn cores show concentration peaks mainly during the 1986–1988 and 1991–1994 periods (figure 9). According to Cole-Dai and Mosley-Thompson (1999), the Pinatubo (Philippines) eruption of April 2, 1991, had a VEI (Volcanic Explosivity Index) of 6 (Global Volcanism Program, 2013). This was followed by the Cerro Hudson (Chile) eruption of August 8, 1991, with VEI 5 (Global Volcanism Program, 2013)). The two eruptions signal are widely known and detected in Antarctica. They are considered the primary explanation for the peaks in  $\text{nssSO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  observed in both firn cores from 1991 to 1994. However, this does not explain the peaks of  $\text{nssSO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  for the 1985–1987 period, as observed in the IC-05. One possible source for the increase in the mentioned ions might be the Galunggung (Indonesia) eruption (which started in April 1982 and had VEI 4 (Global Volcanism Program, 2013)). Still, it is possible to identify a sulfate peak in 2000 in the IC 02. Although the chloride has no concentration peak associated with that year, the  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  ratio has a peak in that year, indicating that most of the  $\text{Cl}^-$  measured in this section does not derive from sea salt. While there are no reports of reference horizons for this year, the Karangetang Vulcan (Indonesia) with VEI 3 in March 1999 (Global Volcanism Program, 2013) may have contributed to this  $\text{Cl}^-$  peak. However, this observation would need further evidence to be confirmed.

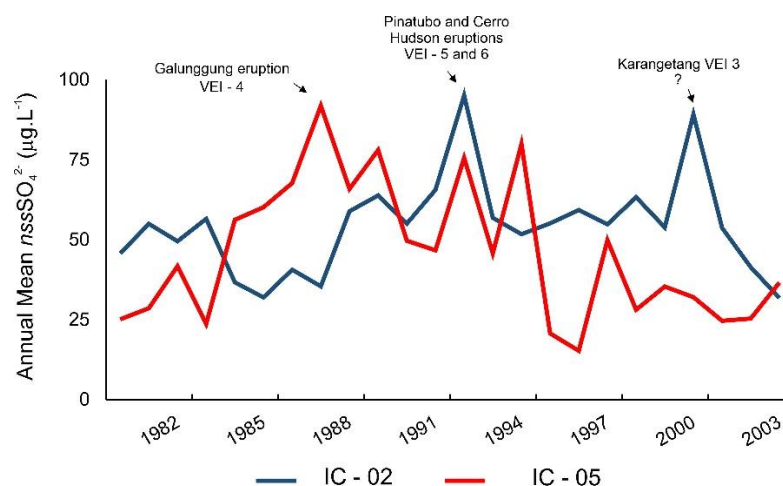


Figure 8: The  $\text{nssSO}_4^{2-}$  (in  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) annual mean in the IC-02 and IC-05 firn cores, arrows identify peaks resulting from significant volcanic eruptions (i.e., high VEI - Volcanic Explosivity Index).

### 4.3 Accumulation

The accumulation data here presented generally agree with other studies, a reduced annual net accumulation rate in the Antarctic plateau (IC-02) than in a site nearer to the coast and at a lower altitude (IC-05). Although only 220 km apart, the IC-02 mean annual accumulation ( $0.23 \text{ m w.eq. a}^{-1}$ ) is more than twice the precipitation at the Geographic South Pole ( $0.0845 \pm 0.0084 \text{ m w.eq. a}^{-1}$ ; Mosley-Thompson et al. 1999). The results also agree with precipitation values estimated by the Regional Atmospheric Climate Model (RACMO 2), assessed by Van Wessem et al. (2014) with a 35 km resolution. Tavares et al. (2020) and Gerhard et al. (2020) calculated the annual accumulation for the IC-02 using 85 years of data. These authors obtained a result of  $0.152 \pm 0.064 \text{ m w.eq. a}^{-1}$ . Comparing the accumulation rate determined from this study for the IC-02 ( $0.25 \text{ m w.eq. a}^{-1}$ ), whose time interval is 25 years, with the result obtained by Gerhard et al. (2020) and Tavares et al. (2020), it is clear that the accumulation rate has increased along the XX century.

The net accumulation rate reduces from the IC-05 to a site nearer the coast, the IC-06 ( $81^{\circ}03'10.1'' \text{ S}$ ,  $79^{\circ}50'09.1'' \text{ W}$ ) that had an accumulation rate of  $0.3 \text{ m w.eq. a}^{-1}$  (Schwanck, 2012). The RACMO 2 data estimate a mean accumulation of  $0.154 \text{ m w.eq. a}^{-1}$  for the region (Van Wessem et al. 2014). This difference may be explained by the removal of snow by wind and the local atmospheric circulation in the area of the IC-06 that is affected by the Patriot Hills.

## 5 Conclusions

The environmental proxies derived from the two firn cores clearly show the influence of the geographical location. A significant contribution of humid and oceanic air masses in winter, as demonstrated by air-masses sources modeling, collaborates to a greater concentration of sea salt-related ions (e.g., Na<sup>+</sup>) in the site near the coast. The altitude was also determinant in the result of some analytes. The chloride at the IC-05, for example, originates almost exclusively from sea salts. On the other hand, in the IC-02, at a higher altitude and greater distance from the coast, the chloride origin is related to the atmospheric acids and volcanism. These geographical differences also influence the stable isotope content, indicating lower fractionation at the IC-05 than at the IC-02. The higher deuterium excess at the IC-02 than at the IC-05 are due to more intense fraction process during the transport to the core site, i.e., a long distance from the moisture source. It gets progressively greater with the increase of continentality and altitude. The snow deposited under the Antarctic Plateau conditions is very different chemically than the snows deposited under the warmer, lower, and nearer to the coast of the WAIS (i.e., in the IC-05 site).

## 6 Acknowledgments

This research is part of the Brazilian Antarctic Program (PROANTAR) and was financed with funds from the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), processes 558117/2005-8 and 557053/2009-9, and from the National Institute of Science and Technology of the Cryosphere (CNPq process 465680/2014-3). The fieldwork was a collaboration between the Centro de Estudios Científicos de Valdivia (Chile) and the Centro Polar e Climático/UFRGS. The logistic support was provided by the Chilean Army and the Chilean Air Force (FACH).

## 7 References

ABRAM, Nerilie J.; WOLFF, Eric W.; CURRAN, Mark A. J. A review of sea ice proxy information from polar ice cores. *Quaternary Science Reviews*, v. 79, p. 168–183, 2013.

CIAIS, Philippe et al. The origin of present-day Antarctic precipitation from surface snow deuterium excess data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 100, n. D9, p. 18917–18927, 1995.

CLEM, Kyle R. et al. Record warming at the South Pole during the past three decades. *Nature Climate Change*, v. 10, n. 8, p. 762–770, 2020.

COLE-DAI, Jihong; MOSLEY-THOMPSON, Ellen. The Pinatubo eruption in South Pole snow and its potential value to ice-core paleovolcanic records. *Annals of Glaciology*, v. 29, p. 99–105, 1999.

- CRAIG, Harmon. Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science*, v. 133, n. 3465, p. 1702–1703, 1961a.
- CRAIG, Harmon. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, v. 133, n. 3467, p. 1833–1834, 1961b.
- CUFFEY, Kurt M.; PATERSON, William S. B. *The Physics of Glaciers*. 4th ed. London: Elsevier, 2010.
- CUNNINGHAM, William C.; ZOLLER, William H. The chemical composition of remote area aerosols. *Journal of Aerosol Science*, v. 12, n. 4, p. 367–384, 1981.
- CURRAN, Mark A. J. et al. Ice core evidence for Antarctic sea ice decline since the 1950s. *Science*, v. 302, n. 5648, p. 1203–1206, 2003.
- DANSGAARD, Willi. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, v. 16, n. 4, p. 436–468, 1964.
- DANSGAARD, Willi. The abundance of O18 in atmospheric water and water vapour. *Tellus*, v. 5, n. 4, p. 461–469, 1953.
- DANSGAARD, Willi et al. One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland ice sheet. *Science*, v. 166, n. 3903, p. 377–380, 1969.
- DA SILVA, Daniel B. Interpretação ambiental por cromatografia iônica de um testemunho de firn da Antártica. MSc dissertation, Graduate Program in Geosciences, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. [In Portuguese].
- EPSTEIN, Samuel; MAYEDA, Toshiko. Variation of O18 content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 4, n. 5, p. 213–224, 1953.
- EPSTEIN, Samuel; SHARP, Robert P.; GOW, Anthony J. Antarctic ice sheet: stable isotope analyses of Byrd station cores and interhemispheric climatic implications. *Science*, v. 168, n. 3939, p. 1570–1572, 1970.
- GERHARD, Nicoli P. et al. Conteúdo iônico em um testemunho de firn do Platô Antártico. *Pesquisas em Geociências*, v. 47, n. 3, p. 094947, 2020. doi.org/10.22456/1807-9806.109984
- GLOBAL VOLCANISM PROGRAM, 2013. Cerro Hudson (358057), Galunggung (263140) Karangetang (267020), Pinatubo (273083 in *Volcanoes of the World*, v. 4.10.1 (29 Jun 2021). Venzke, E. (ed.). Smithsonian Institution. Downloaded July 26 2021 (<https://volcano.si.edu/volcano.cfm?vn=358057>). <https://doi.org/10.5479/si.GVP.VOTW4-2013>
- HAMMES, Daine F.. Análise e interpretação ambiental da química iônica de um testemunho do manto de gelo da Antártica Ocidental. MSc dissertation, Graduate Program in Geosciences, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. [In Portuguese].
- HAUTMAN, Daniel P.; MUNCH, David J. Method 300.1 Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. Cincinnati: US Environmental Protection Agency, 1997.
- HOLDEN, Norman E. et al. IUPAC periodic table of the elements and isotopes (IPTEI) for the education community (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 90, n. 12, p. 1833–2092, 2018.
- HOU, ShuGui et al. Climatology of stable isotopes in Antarctic snow and ice: Current status and prospects. *Chinese Science Bulletin*, v. 58, n. 10, p. 1095–1106, 2013.

- JOUZEL, Jean. A brief history of ice core science over the last 50 yr. *Climate of the Past*, v. 9, n. 6, p. 2525–2547, 2013.
- JOUZEL, Jean; MERLIVAT, Liliane. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: Modeling of the isotopic effects during snow formation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 89, n. D7, p. 11749–11757, 1984.
- LEGRAND, Michel R.; DELMAS, Robert J. The ionic balance of Antarctic snow: a 10-year detailed record. *Atmospheric Environment*, v. 18, n. 9, p. 1867–1874, 1984.
- LEGRAND, Michel; MAYEWSKI, Paul A. Glaciochemistry of polar ice cores: A review. *Reviews of Geophysics*, v. 35, n. 3, p. 219–243, 1997.
- LINDAU, Filipe G.L. et al. Variabilidade do conteúdo iônico da neve e do firn ao longo de um transecto antártico. *Pesquisas em Geociências*, v. 43, n. 3, p. 213–228, 2016.
- MASSON–DELMOTTE, Valérie et al. A review of Antarctic surface snow isotopic composition: Observations, atmospheric circulation, and isotopic modeling. *Journal of Climate*, v. 21, n. 13, p. 3359–3387, 2008.
- MAYEWSKI, Paul A. et al. State of the Antarctic and Southern Ocean climate system. *Reviews of Geophysics*, v. 47, n. 1, 2009.
- MOSLEY-THOMPSON, Ellen et al. Late 20th century increase in South Pole snow accumulation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 104, n. D4, p. 3877–3886, 1999.
- O'KEEFE, Anthony; DEACON, David A. G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Review of Scientific Instruments*, v. 59, n. 12, p. 2544–2551, 1988.
- OSTERBERG, Erich C. et al. Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analyses. *Environmental Science & Technology*, v. 40, n. 10, p. 3355–3361, 2006.
- OWENS, Ian; ZAWAR-REZA, Peyman. Antarctica's Role in the Global Atmospheric System. In: Liggett et al. *Exploring the Last Continent: An Introduction to Antarctica*. Cham: Springer, 2015.
- RÖTHLISBERGER, Regine et al. Dust and sea salt variability in central East Antarctica (Dome C) over the last 45 kyrs and its implications for southern high-latitude climate. *Geophysical Research Letters*, v. 29, n. 20, p. 24-1–24-4, 2002.
- SCHLOSSER, Elisabeth et al. Atmospheric influence on the deuterium excess signal in polar firn: implications for ice-core interpretation. *Journal of Glaciology*, v. 54, n. 184, p. 117–124, 2008.
- SCHWANCK, Franciéle. Determinação de elementos traços em testemunho de firn Antártico usando espectrometria de massa. MSc dissertation, Graduate Program in Geosciences, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012. [In Portuguese].
- SIMÕES, Jefferson C.. O papel do gelo antártico no sistema climático. In: SIMÕES, Jefferson C. et al. *Antártica e as mudanças globais: um desafio para a humanidade*. São Paulo: Blucher,, 2011.
- SNEED, Sharon B.; MAYEWSKI, Paul A.; DIXON, Daniel A. An emerging technique: multi-ice-core multi-parameter correlations with Antarctic sea-ice extent. *Annals of Glaciology*, v. 52, n. 57, p. 347–354, 2011.

TAVARES, Flávia A. et al. (2020). Razões de isótopos estáveis em um testemunho de firn do manto de gelo da Antártica Oriental. *Pesquisas em Geociências*, v. 47, n. , 094026. [In Portuguese]. [doi.org/10.22456/1807-9806.108585](https://doi.org/10.22456/1807-9806.108585)

TREVENA, Anne J.; JONES, Graham B. Dimethylsulphide and dimethylsulphoniopropionate in Antarctic sea ice and their release during sea ice melting. *Marine Chemistry*, v. 98, n. 2-4, p. 210–222, 2006.

TURNER, John et al. The SCAR READER project: Toward a high-quality database of mean Antarctic meteorological observations. *Journal of Climate*, v. 17, n. 14, p. 2890–2898, 2004.

VAN WESSEM, J. M. et al. Improved representation of East Antarctic surface mass balance in a regional atmospheric climate model. *Journal of Glaciology*, v. 60, n. 222, p. 761–770, 2014.

WARNECK, Peter. *Chemistry of the Natural Atmosphere*. 2nd ed. New York, Academic Press, 1999.

WEISS, Joachim; Shpigun, Oleg. *Handbook of Ion Chromatography, 3 Volume Set*. 4th ed. John Wiley & Sons, 2016.

WOLFF, Eric W. et al. Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. *Nature*, v. 440, n. 7083, p. 491–496, 2006.

<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação:
<b>“Interpretação climática do registro isotópico e da acumulação em testemunho de firn antártico do Setor do Mar de Weddell”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autora: <b>Andressa Marcher de Oliveira</b>
Orientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões
Examinador: Prof. Dr. Luciano Marquette
Data: 09/08/2022
Conceito: A
PARECER:
<p>A dissertação está escrita de forma clara, com estruturação adequada e detalhamento exemplar das seções; a leitura é fluida e com poucos erros de português ou de formatação, erros estes que não atrapalham a assimilação do conteúdo. Destaco aqui a qualidade das ilustrações, fotos e tabelas em termos de clareza e riqueza das informações, bem como boa apresentação, ao longo de todo documento. Algumas imagens possuem resolução baixa, no entanto ainda permanecem inteligíveis.</p> <p>O trabalho desenvolvido pela discente e apresentado nesta dissertação possui mérito científico, foi executado de forma adequada, apresenta resultados sólidos e merece aprovação com conceito excelente.</p> <p><b>Resumo:</b> O resumo fornece os principais resultados obtidos na dissertação e permite compreender o trabalho realizado, bem como comparações com demais estudos existentes nas proximidades. O abstract está bem traduzido.</p> <p><b>PARTE I - Introdução e o Projeto de Pesquisa:</b> Esta parte apresenta as principais questões que motivaram o trabalho, estabelecendo detalhadamente as metas e objetivos a serem alcançados bem como justificativas para a pesquisa; a discente apresenta, de forma detalhada, informações sobre as expedições nas quais foram coletadas as amostras utilizadas neste estudo bem como uma contextualização da região de interesse em diversos aspectos (geológico, meteorológico, glaciológico e participação brasileira na área), o que demonstra estudo aprofundado sobre os tópicos.</p> <p><b>PARTE II - Referencial Teórico:</b> Da mesma forma que no conteúdo dos capítulos da Parte I, a discente apresenta estudo extenso e demonstra domínio sobre os tópicos da Parte II. O conteúdo do Capítulo 5 (“Isótopos Estáveis de Hidrogênio e Oxigênio”), diretamente relacionado ao tema desta dissertação, é bem desenvolvido e dividido em seções que abrangem todas as questões relevantes ao</p>



fracionamento isotópico e ao fracionamento isotópico em regiões polares.

**PARTE III - Materiais e Métodos:** O Capítulo 6 (“Materiais e Métodos”) descreve detalhadamente e satisfatoriamente a metodologia aplicada em cada etapa do trabalho desde a preparação logística para as expedições polares, passando pelo funcionamento e calibração dos equipamentos utilizados, descrição e uso de materiais consumíveis, até o tratamento, análise e interpretação dos dados.

**PARTE IV – Artigo:** O manuscrito foi redigido com estruturação adequada para submissão à periódico científico, consistindo dos capítulos: Introdução, Materiais e Métodos, Resultados, Discussões e Conclusões, e foi submetido à renomado periódico das ciências glaciológicas (“The Cryosphere”, classificado como Qualis Capes A1). A escrita segue padrão adequado da língua inglesa. O conteúdo do manuscrito não foi analisado profundamente visto que passará por revisão por pares da própria revista à qual foi submetido. Apesar disso ressalta-se que os resultados obtidos pelos autores neste capítulo são visivelmente oriundos da metodologia apresentada na Parte III.

**PARTE V - Conclusões e Considerações Finais:** São apresentados de forma sucinta e direta, e estão em concordância com as questões levantadas na introdução e desenvolvidas ao longo da Parte IV.

**PARTE VI – Complementos:** Os recursos adicionais disponibilizados pela discente auxiliam na compreensão do texto, apesar de alguns apêndices poderem também ser incorporados ao texto sem prejuízo algum à fluidez do mesmo (ex.: apêndice C poderia aparecer juntamente à figura 5; apêndice D junto à figura 10; apêndice F inserida na seção 6.3.2.2.1.).

Assinatura:

*Luciano Marquetto*

Data: 10/08/2022

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

*Luciano Marquetto*

<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação/Tese:
<b>“CONTEÚDO IÔNICO E RAZÃO ISOTÓPICA EM DOIS TESTEMUNHOS DO MANTO DE GELO ANTÁRTICO”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: <b>João Gomes Ilha</b>
Orientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões
Examinadora: Profa. Dra. Franciele Schwanck Carlos
Data: 24/02/2022
Conceito: B
<b>PARECER:</b>
<p><i>A dissertação “CONTEÚDO IÔNICO E RAZÃO ISOTÓPICA EM DOIS TESTEMUNHOS DO MANTO DE GELO ANTÁRTICO” apresenta um estudo importante em termos de novos dados para a Antártica Ocidental. A parte oeste da Antártica tem recebido grande atenção nos últimos anos em decorrência do aquecimento que a região tem sofrido, além da perda de massa em suas principais geleiras, por consequência pesquisas desenvolvidas nessa área são de grande interesse. Em relação a dissertação o texto se encontra bem escrito e organizado, tem uma linha de raciocínio lógico e de fácil entendimento. As figuras são excelentes, principalmente os mapas, demonstrando o cuidado e a dedicação do aluno. A revisão bibliográfica é curta com referências atuais e abordando de maneira clara os conceitos apresentados, bem como os estudos já desenvolvidos na área, porém apresenta algumas falhas na descrição dos métodos que estão sendo apresentados, em relação a análise de isótopos estáveis faltam conceitos e esclarecimentos importantes relacionados ao fracionamento dos isótopos (por exemplo, continentalidade, altitude, latitude etc.), essas informações são importantes, uma vez que foram usadas na discussão dos resultados mas em nenhum momento foram definidas/explicadas. A metodologia foi apresentada de forma satisfatória, as técnicas de análise química são apresentadas de maneira concisa e clara, as técnicas de simulação de circulação e reanálises foram brevemente comentadas, talvez nesse ponto merecesse alguns parágrafos a mais com os dados usados, bem como o período e o por que dessas escolhas. Os resultados são apresentados rapidamente e de maneira direta, aqui eu chamo a atenção para a datação que não foi apresentada, não fica clara se o aluno utilizou datações anteriores (DaSilva, 2011; Tavares, 2020) ou se realizou nova datação, além disso não é citado como a datação foi realizada. A discussão necessita ser melhor elaborada, bem como adicionar trabalhos e referências que ajudem a aprofundar os argumentos/resultados que são apresentados. As hipóteses levantadas são coerentes porém o texto necessita de mais embasamento. Resultados de cromatografia iônica, como por exemplo, <math>Mg^{2+}</math> e <math>MS^-</math> não chegam a ser discutidos. Em relação a comparação com dados de temperatura, bem como o uso de reanálises para identificar anomalias de temperatura, essas informações</i></p>

*são citadas mas não mostradas, mesmo esses dados não apresentando significância seria importante apresenta-los a fim de dar mais credibilidade ao que o autor está sugerindo. Por fim, as conclusões estão adequadas ao que foi apresentado no trabalho. O trabalho apresenta alguns problemas mas dentro do que é esperado para uma dissertação de mestrado pode-se considerar que o aluno atingiu os objetivos.*

Assinatura: *Franciele Schwaneck Barros*

Data: 24/02/2022

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

<b>ANEXO I</b>
Título da Dissertação/Tese:
<b>“CONTEÚDO IÔNICO E RAZÃO ISOTÓPICA EM DOIS TESTEMUNHOS DO MANTO DE GELO ANTÁRTICO”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: <b>João Gomes Ilha</b>
Orientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões
Examinador: Prof. Dr. Heitor Evangelista da Silva
Data: 23/02/2022
Conceito: A
<b>PARECER:</b>
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Trabalho está bem estruturado, figuras e tabelas bem elaboradas e apresentadas, boa qualidade gramatical no texto; Abaixo alguns comentários e recomendações gerais:</li> <li>2. Na introdução do trabalho poderia abordar um pouco mais detalhadamente a questão das mudanças ambientais no Setor Oeste da Antártica (em termos de perda de massa de gelo, “meltings”, etc.) visto que é a região onde são realizadas as testemunhagens;</li> <li>3. Em Objetivos específicos, retirar o item “. Interpretar essas variações em termos de mudanças no clima antártico.. “ pois o texto não explora suficientemente as variabilidades do clima antártico. Apresenta associações com as características gerais do continente antártico;</li> <li>4. Na Pag.86 o autor diz: ” ..... Furthermore, volcanic eruptions may contribute to the entry of more HCl- (Legrand and Mayewski, 1997) which appears to be the case in the increasing Cl- /Na+ ratio in the IC-02in the beginning of the 1990’s when two major eruptions occurred (Cerro Hudson and Pinatubo).” . Estes 2 vulcanismos ocorreram no mesmo ano de 1991. O pico da relação Cl/Na se estende até em torno de 1998. Assim é improvável que tenha ocorrido pela atividade vulcânica;</li> <li>5. Nas figuras 14 e 15, recomendaria realizar uma subdivisão da variabilidade dos dados por anos já que a escala de tempo do testemunho é relativamente curta. Isso ajudaria o leitor a avaliar o critério do autor quanto ao estabelecimento das sazonalidades. Em alguns segmentos das séries existe alguma dificuldade na interpretação das sazonalidades;</li> <li>6. Na Figura 15, quanto ao testemunho IC-05, os picos de Cl e Na são claramente maiores dos o que se esperaria para a sazonalidade. Acredito que o autor pudesse primeiramente demonstrar esta anomalia quanto ao aumento comparando-se com outros testemunhos e base de dados e depois buscar uma resposta ou na variabilidade do gelo marinho ou na ocorrência de tempestades (talvez ciclones explosivos);</li> <li>7. Na Figura 17, as trajetórias parecem ter sido estabelecidas de forma aleatória sem uma justificativa clara das escolhas dos anos. Por exemplo,</li> </ol>

para fevereiro a representação das retrotrajetórias é decorrente de quantas trajetórias? Trajetórias diárias? Trajetórias tomadas para qual horário UTC? Assim, na condição em que se encontram, não tem representatividade temporal;

8. Em CONCLUSÕES o autor diz: “.....A significant contribution of humid and oceanic air masses in winter, **as demonstrated by air-masses sources modeling**, collaborates to a greater concentration of sea salt-related ions (e.g., Na<sup>+</sup>) in the site near the coast. “. A estatística do model apresentado não é suficiente para esta conclusão;

9.



Assinatura:

Data: 23/02/2022

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: