

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

**VARIABILIDADE DO CONTEÚDO IÔNICO DA NEVE E DO  
*FIRN* AO LONGO DE UM TRANSECTO ANTÁRTICO**

FILIPE GAUDIE LEY LINDAU

ORIENTADOR – Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

Porto Alegre - 2014

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

**VARIABILIDADE DO CONTEÚDO IÔNICO DA NEVE E DO  
*FIRN* AO LONGO DE UM TRANSECTO ANTÁRTICO**

FILIPE GAUDIE LEY LINDAU

ORIENTADOR – Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Heitor Evangelista da Silva – Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Prof. Dr. Alexandre Lima Correia – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

Prof. Dr. Norberto Dani – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Dissertação de  
mestrado apresentada  
como requisito parcial  
para a obtenção do  
Título de Mestre em  
Geociências.

Porto Alegre – 2014

## UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

### INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Lindau, Filipe Gaudie Ley

Variabilidade do conteúdo iônico da neve e do firn ao longo de um transecto Antártico . / Filipe Gaudie Ley Lindau. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014.  
[70 f.] il.

Dissertação (Mestrado).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul.Programa de Pós-Graduação em Geociências.Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR,2014.

Orientador(es):Jefferson Cardia Simões

1.Íons majoritários.2.Testemunhos de gelo.3.Transecto Antártico.4.Cromatografia iônica.I. Título.

CDU 55

---

Catálogo na Publicação  
Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS  
Veleida Ana Blank            CRB 10/571

## **Agradecimentos**

À orientação do Prof. Jefferson C. Simões. Pela oportunidade de ingressar na Glacioquímica e de trabalhar com o testemunho de gelo Criosfera 1 nos laboratórios da Universidade do Maine, pelo incentivo e pelas correções oportunas e objetivas no texto dessa dissertação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geociências - PPGGeo/UFRGS, pela oportunidade.

À dedicação dos técnicos Isaías U. Thoen e Ronaldo T. Bernardo. Por apresentarem técnicas Glacioquímicas, pela oportunidade de trabalhar nos laboratórios e por compartilharem informações a respeito de novas técnicas e procedimentos analíticos.

Ao incentivo da Prof.<sup>a</sup> Heloisa G. L. Lindau. Pelo entusiasmo a respeito dessa pesquisa, pela disposição de compartilhar novas perspectivas e por abrir minha visão a respeito dos incontáveis caminhos a serem trilhados.

À disposição dos colegas do CPC. Em especial ao Eng. Ildo Parnow pelo suporte na informática.

Ao apoio de minha família. Em especial aos meus pais Heloisa e João Carlos e a meu irmão Marcos.

À agradável companhia de Jade em todos os momentos e sua ajuda nas questões geológicas, em seus mais amplos significados.

## Resumo

A travessia antártica chileno-brasileira entre Patriot Hills (80°18'S, 81°21'W) e o Polo Sul geográfico, ocorrida no verão de 2004–2005 coletou cinco testemunhos de gelo que tiveram suas camadas mais superficiais analisadas por cromatografia iônica e por espectrometria de massa. Cada uma dessas técnicas determinou os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{MS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e a razão isotópica  $\delta\text{D}$ , respectivamente. Visando interpretar a variabilidade desses parâmetros ao longo do transecto e, também, durante o período abrangido por cada amostra, os testemunhos de gelo foram datados (utilizando a contagem anual de camadas de neve e *firn* dos parâmetros  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\delta\text{D}$ ) e, na sequência, a taxa média de acumulação anual de neve foi determinada para cada sítio onde os testemunhos de gelo foram coletados. Os aerossóis do sal marinho foram identificados a partir dos registros de  $\text{Na}^+$  e, nos três sítios mais próximos à costa foram, ainda, registradas deposições de aerossóis provenientes da formação de gelo marinho. Já as espécies ácidas produzidas na troposfera a partir de reações com spray marinho foram as espécies predominantes nos sítios mais continentais. A contribuição biogênica (expressa pelo registro de  $\text{MS}^-$ ), assim como, os registros de  $\text{NO}_3^-$  responderam a processos pós-deposicionais, de natureza tanto física como química.

**Abstract**

Five ice cores collected during the 2004–2005 Chilean-Brazilian Antarctic traverse, from Patriot Hills (80°18'S, 81°21'W) to the South Pole, had their uppermost layers chemically analyzed. The ion chromatography technique measured  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{MS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations. The mass spectrometry measured  $\delta\text{D}$  ratios. In order to interpret the spatial and the temporal variability of these parameters, this work dated the ice cores by counting the annual layers, using  $\text{Na}^+$ ,  $\text{nssSO}_4^{2-}$  and  $\delta\text{D}$  profiles. Then it determined the net mean accumulation rates for each sampling site. The  $\text{Na}^+$  registers identified sea salt aerosols and sea ice aerosols only for the three sites located closer to the coast. The acid species produced on troposphere by reactions with sea spray predominated at the most inland sites. The biogenic contributions (expressed by  $\text{MS}^-$  registers) as the  $\text{NO}_3^-$  concentrations responded to both physical and chemical post depositional processes.

**Sumário**

Agradecimentos .....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Sumário.....	vi
Lista de ilustrações.....	viii
Lista de tabelas .....	x
Lista de abreviaturas e siglas.....	xi
Sobre a estrutura dessa dissertação.....	1
CAPÍTULO 1 - Introdução .....	2
1.1. Objetivos e metas.....	2
1.2. O continente antártico .....	3
1.2.1. O manto de gelo antártico .....	6
1.2.2. Circulação atmosférica sobre o manto de gelo.....	8
1.3. Testemunhos de gelo.....	10
1.3.1. Função de transferência entre ar e neve .....	11
1.3.2. Alguns resultados obtidos.....	12
1.4. Os íons majoritários .....	14
1.4.1. Formação dos aerossóis que resultarão nos íons .....	16
1.4.2. Reações e transporte na atmosfera.....	18
1.5. O programa ITASE.....	19
CAPÍTULO 2 – Metodologia e Fonte de Dados.....	21
2.1. A travessia chileno-brasileira na antártica.....	21
2.2. Obtenção dos testemunhos .....	23
2.3. Sub amostragem.....	25
2.3.1. Descontaminação .....	25
2.3.2. Derretimento contínuo .....	26
2.4. Análises químicas .....	27

2.4.1. Determinação dos íons majoritários .....	28
2.4.2. Determinação das razões isotópicas deutério/ hidrogênio .....	31
2.5. Datação.....	31
CAPÍTULO 3 - Artigo Científico .....	34
CAPÍTULO 4 – Conclusões Finais .....	62
Referências .....	63



## Lista de ilustrações

Figura 1: Localização e limites da Região Antártica.....	4
Figura 2: Principais topônimos antárticos.....	5
Figura 3. A) Topografia do manto de gelo antártico. B) Perfil do continente, exibindo a espessura do manto e o substrato da Antártica Oriental e Ocidental.....	7
Figura 4. Variações, ao longo dos últimos 800.000 anos, do $\delta D$ e das concentrações atmosféricas dos gases estufa $CO_2$ , $CH_4$ e $N_2O$ obtidas a partir das bolhas de ar aprisionadas em testemunhos de gelo da Antártica.....	14
Figura 5. Relação entre as concentrações iônicas e a elevação de diferentes sítios; (a) $Na^+$ , (b) $Cl^-$ , (c) razão $Na^+/Cl^-$ , (d) $NO_3^-$ , (e) $SO_4^{2-}$ , (f) $MS^-$ , (g) $Ca^{2+}$ , (h) $Mg^{2+}$ e (i) $K^+$ .....	15
Figura 6. Variabilidade espacial das concentrações de $Na^+$ medidas em ppb.....	16
Figura 7. Representação esquemática da formação das <i>Frost Flowers</i> no gelo marinho recente, com um exemplo de um possível perfil de temperaturas no oceano, gelo e atmosfera.....	17
Figura 8. Travessias propostas e/ou completadas pelos países membros do ITASE .....	20
Figura 9. Os 6 sítios de perfuração da travessia chileno-brasileira.....	23
Figura 10. A perfuração dos testemunhos de gelo. (A) processo de perfuração. (B) condicionamento das seções de testemunho nas caixas de transporte. (C) barraca com os equipamentos de perfuração.. ..	24
Figura 11. Fotografias: (A) remoção, com serra, da parte externa de seção de testemunho de gelo no interior de câmara fria; (B) detalhe da lâmina utilizada. ....	25
Figura 12. Diagrama do topo (a) e da base (b) do disco de $Ni^{270}$ utilizado no sistema de fusão contínua; (c) base de fusão aquecida, que pode ser separada para limpeza.....	27
Figura 13. Diagrama esquemático do sistema de fusão contínua, os três coletores fracionados recolhem amostras de fluxo contínuo da água de degelo.....	27

Figura 14. Instrumentação básica de um cromatógrafo iônico com detector de condutividade. ....28

Figura 15. Curvas de calibração para os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  .....30

Figura 16. Curvas de calibração para os ânions  $\text{MS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  .....30

**Lista de tabelas**

Tabela 1. Localização e características dos testemunhos de gelo amostrados durante a travessia.....	24
Tabela 2. Especificações do sistema utilizado nas análises. ....	29
Tabela 3. Concentrações dos padrões de referência e suas respectivas incertezas. ....	29
Tabela 4. Limites de detecção para os íons em estudo, definidos para as análises de cromatografia iônica. ....	31

**Lista de abreviaturas e siglas**

CCA – Corrente Circumpolar Antártica

CCI – *Climate change institute*

CECs – Centro de Estudios Científicos

DI - Deionizada

DMS – Sulfeto de dimetila

DMSO – Dimetil sulfóxido

DMSP – Propanoato de 3-dimetil sulfônico

FACH – Força Aérea Chilena

FPA – Frente Polar Antártica

GPR – *Ground-penetrating radar*

IC – Cromatografia Iônica

ITASE – *International trans-antarctic scientific expedition*

LGM – Último Máximo Glacial

MSA – Ácido metanosulfônico

nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - Sulfato não marinho (*non-sea-salt sulphate*)

RES – Rádio-ecossonda

SAM – *Southern Annular Mode*

SCAR – *Scientific Committee on Antarctic Research*

VSMOW – *Viena Standard Mean Ocean Water*

**Sobre a estrutura dessa dissertação**

Essa dissertação de mestrado está estruturada em torno de um artigo submetido para periódico. Conseqüentemente, sua organização compreende as seguintes partes principais:

- a) Introdução sobre o tema e descrição do objeto da pesquisa de mestrado, onde estão sumarizados os objetivos, o estado da arte sobre o tema e a metodologia de pesquisa desenvolvida.
- b) Artigo submetido a periódico com corpo editorial permanente e revisores independentes, escrito pelo autor durante o desenvolvimento de seu mestrado.

## CAPÍTULO 1 - Introdução

O manto de gelo Antártico preserva em suas camadas o registro da variabilidade ambiental das últimas centenas de milhares de anos. A neve precipitada das massas de ar que percorrem o continente Antártico carrega consigo produtos dos diversos processos que participam do equilíbrio dinâmico da Terra. A composição química desses produtos, por sua vez, revela informações a respeito de suas fontes e das reações nas quais participam até o momento da deposição no manto de gelo.

A glacioquímica é o ramo da glaciologia dedicado ao estudo das atmosferas passadas a partir da análise química do gelo (Legrand e Mayewski, 1997 e Simões, 2004). Um dos focos dessa análise é a composição das micropartículas solúveis em água, identificadas e quantificadas a partir do derretimento, em frações, de testemunhos de gelo. Logo os compostos químicos são encontrados em sua forma iônica. Na Antártica os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  (ou  $\text{MS}^-$ ),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  apresentam, geralmente, as maiores concentrações que, entretanto, são analiticamente consideradas muito baixas, apresentando valores na ordem de partes por bilhão (ppb) ou microgramas por litro ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

A determinação do conteúdo iônico nessa ordem de grandeza requer, além de equipamentos analíticos de alta resolução, métodos cuidadosos de armazenagem, manipulação e preparação das amostras, que evitem ao máximo a contaminação destas. Vale ressaltar que as amostras são transportadas por longas distâncias, do sítio de amostragem até o laboratório, sempre no estado sólido, pois necessitam manter suas estratigrafias.

### 1.1. Objetivos e metas

O objetivo deste trabalho é interpretar a variabilidade no conteúdo iônico das 200 primeiras frações de cinco testemunhos de gelo (ou, mais corretamente, de *firn*\*) coletados no transecto entre Patriot Hills ( $81^\circ 03'S$ ,  $79^\circ 50'W$ ) e o Polo Sul geográfico durante a travessia antártica chileno-brasileira, projeto integrante do programa ITASE (*International Trans-Antarctic Scientific Expedition*), no verão 2004/05.

---

\**Firn*: estágio intermediário entre a neve e o gelo. O limite entre a neve e o *firn* é identificado, geralmente, por características tais como cristais soldados uns aos outros, mas persistindo ainda a conexão dos espaços intergranulares.

Os resultados visam identificar padrões espaço-temporais na composição de quatro cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) e quatro ânions ( $\text{MS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ), relacionando-os com os vários processos interligados à circulação atmosférica sobre o manto de gelo antártico na região do transecto.

Estabeleceram-se as seguintes metas:

- Determinar o conteúdo iônico das primeiras 200 amostras dos cinco testemunhos de gelo analisados pela técnica de cromatografia iônica;
- Datar os testemunhos com o auxílio da razão isotópica  $^2\text{H}/^1\text{H}$  ( $\delta\text{D}$ ), obtida pela técnica de espectrometria de massa com fonte gasosa;
- Discutir sobre as prováveis fontes dos íons analisados e a distribuição espacial desses no continente antártico.

## 1.2. O continente antártico

A região antártica cobre aproximadamente 45,6 milhões de quilômetros, incluindo o Oceano Austral (Figura 1). Na superfície do Oceano Austral é conduzida a Corrente Circumpolar Antártica (CCA), ela pode se comportar como um conjunto de jatos de corrente que, embora sigam o mesmo padrão médio geral, podem apresentar comportamentos instantâneos distintos, formando frentes de posição extremamente variável. São observados deslocamentos de até 100 km em períodos de aproximadamente 10 dias que, por sua vez, dão uma característica sinuosa à CCA ao longo de sua trajetória (Mata e Garcia, 2011).

O continente é, por convenção, dividido em três zonas (Figura 2), a Antártica Oriental com área de 10,35 milhões de  $\text{km}^2$ , a Ocidental (1,97 milhões de  $\text{km}^2$ ) e a Península Antártica (0,52 milhões de  $\text{km}^2$ ) totalizando, portanto, 13,9 milhões de  $\text{km}^2$  (Simões, 2011), o equivalente a 10% da superfície emersa da Terra (Turner *et al.*, 2009).

As zonas do continente apresentam características geológicas próprias, sendo a Antártica Oriental a área mais antiga, apresentando um substrato rochoso de mais de 600 milhões de anos. Rochas pré-cambrianas formam um estável escudo composto de diversos crátons arqueanos circundados por cinturões orogênicos mais jovens, cuja geologia é análoga àquelas encontradas na América do Sul, África, Índia e Austrália (Simões, 2011). Já, a Antártica Ocidental consiste na

colagem de vários terrenos de idade mais recente, que foram rotacionados até sua posição atual após a fragmentação do supercontinente Gondwana (há 180 Ma). Predominam rochas mesozoicas (251 Ma a 65 Ma) e cenozoicas (65 Ma ao presente). A Península Antártica é composta, principalmente, por rochas vulcânicas e plutônicas de idade mesozoica e cenozoica. Grande parte do magmatismo, dobramento e soerguimento na península é relacionado à orogenia andina cenozoica (Simões, 2011).

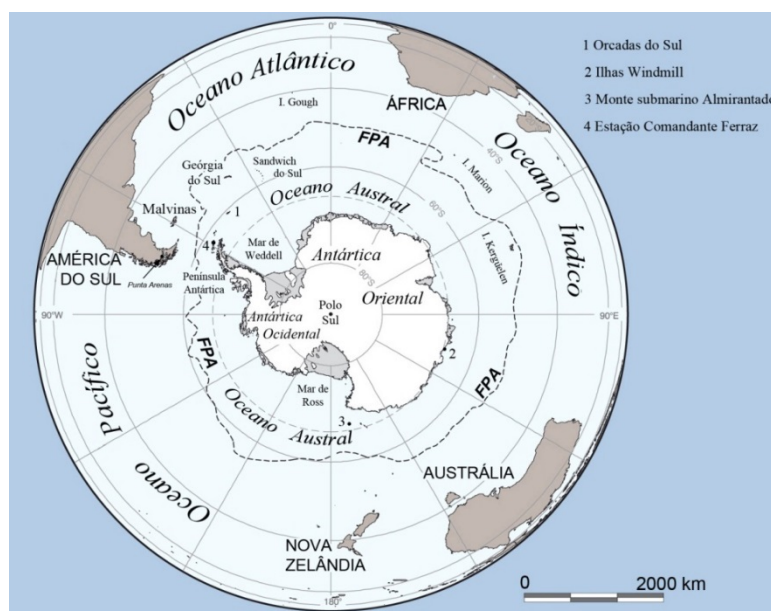


Figura 1: Localização e limites da Região Antártica. FPA representa a posição média da Zona da Frente Polar Antártica. Fonte: Simões, 2011.

As Montanhas Transantárticas (Figura 2) foram soerguidas por um evento orogênico que iniciou há cerca de 50 Ma (Simões, 2011). Se estendem desde a Terra de Victoria até a plataforma de gelo Filchner, apresentando uma largura entre 100 e 300km e atingindo até 4.500m de altitude. Sua geologia é constituída por uma sequência de arenitos, folhelhos e conglomerados do paleozoico tardio ao mesozoico médio (200 a 400 Ma) assentadas sob granitos e gnaisses.

Ao redor do continente antártico existe um cinturão de mar congelado com 1 a 2m de espessura que, sazonalmente, se expande de uma área mínima de aproximadamente 3 milhões de km<sup>2</sup> (em fevereiro) para 18 milhões de km<sup>2</sup> (no final de setembro) (Simões, 2011). Essa variabilidade interfere significativamente na troca de umidade e na troca térmica entre o oceano e a atmosfera, reduzindo em duas ordens de magnitude o fluxo térmico no sentido oceano-atmosfera (Aquino, 2013).



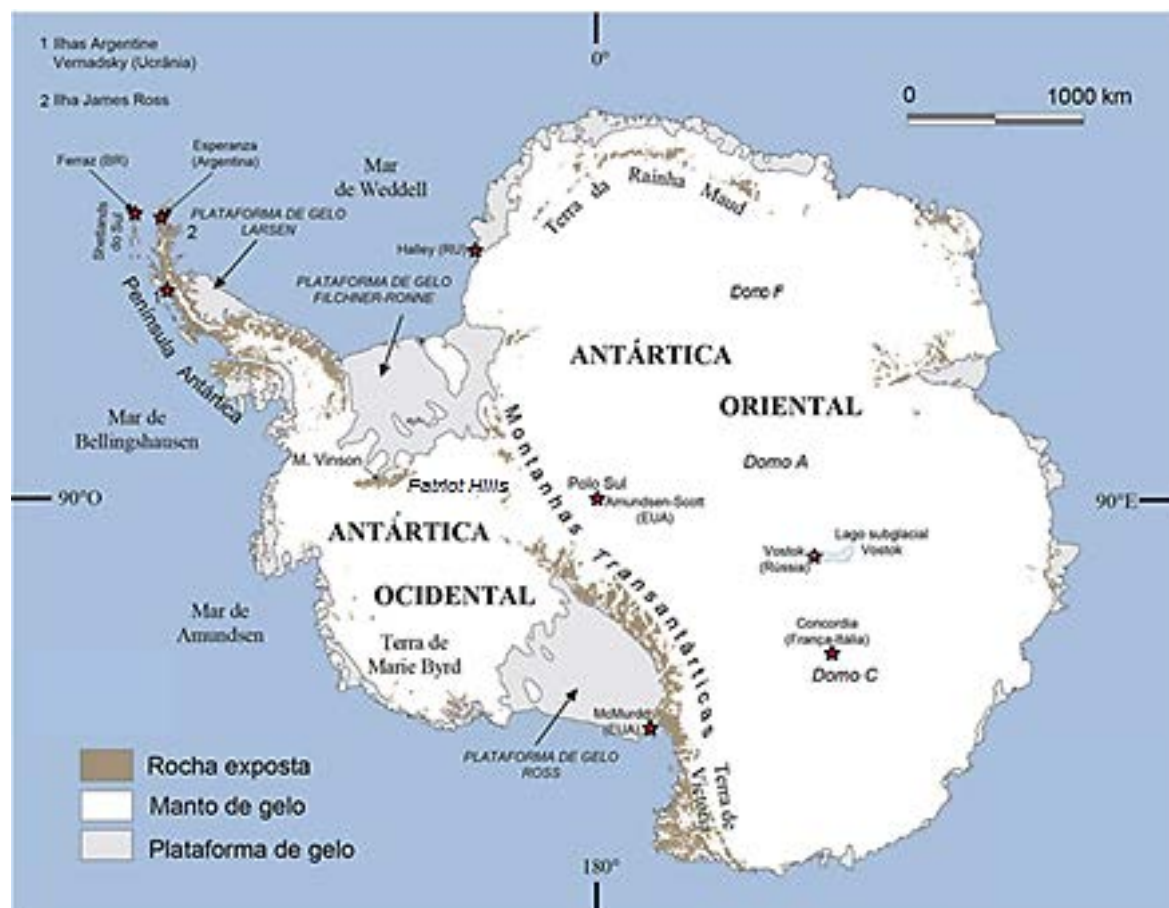


Figura 2: Principais topônimos antárticos. As principais estações científicas estão representadas por estrelas. Fonte: Simões, 2011.

A única área do continente que se estende ao norte do Círculo Polar Antártico ( $66^{\circ}33'39''S$ ) é a Península Antártica, que chega a  $63^{\circ}S$  em direção à América do Sul. Portanto, na maior parte do continente, durante o solstício de verão há 24h de luminosidade ininterrupta, bem como há escuridão ininterrupta no solstício de inverno. A temperatura média nas regiões costeiras pode variar entre  $-40^{\circ}C$  no inverno e  $+10^{\circ}C$  no verão, no interior do continente a variabilidade média anual está entre  $-30^{\circ}C$  e  $-80^{\circ}C$ . Estimam-se, entre os anos de 2003 e 2013, para a região mais fria da Terra (a 4.087 m de altitude na região do Domo A, Figura 2) eventos extremos em que a temperatura esteve a  $-93^{\circ}C$  (NSIDC, 2013).

Além das baixas temperaturas é comum no continente antártico a ocorrência de ventos com velocidade de  $100km\ h^{-1}$ , acompanhando rajadas de até  $300km\ h^{-1}$ , que podem perdurar por vários dias até perderem intensidade. Em relação à precipitação considera-se o interior do continente um deserto polar, pois se registram 150mm de precipitação média anual, enquanto em algumas regiões do platô a precipitação em um ano é menor que 50mm.

### 1.2.1. O manto de gelo antártico

O continente antártico é coberto por um manto de gelo com volume de aproximadamente 26 milhões de quilômetros cúbicos (Figura 3), o que corresponde a 70% do volume da água doce e a 90% da massa da criosfera do planeta. A máxima espessura de gelo é estimada em 4.897 m, já a espessura média do manto de gelo é de 2.126 m (Fretwell *et al.*, 2013). O gelo em muitos locais atinge o ponto de fusão por pressão, como consequência da espessa camada de gelo e do fluxo de calor geotérmico, dando origem a cerca de 400 lagos subglaciais (Wright e Siegert, 2012), entre eles o lago Vostok (Figura 2).

Mantos de gelo de grande extensão existem na Antártica desde o Oligoceno recente, há aproximadamente 34 milhões de anos (Barrett, 1996). Porém o continente antártico está posicionado em altas latitudes desde a última metade do mesozoico tardio, demonstrando que estar localizado próximo ao polo não foi uma condição suficiente para o desenvolvimento glacial (Kennett, 1977). Estudos de modelagem numérica sugerem o declínio das concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub> como o fator primário para o resfriamento e a glaciação na Antártica (Siegert *et al.*, 2008). Já, a abertura do oceano Austral, limitando a advecção das águas subtropicais superficiais para as altas latitudes teve, segundo DeConto e Pollard (2003), um papel secundário na formação do manto de gelo antártico.

O manto de gelo é alimentado em sua superfície pela deposição de neve e cristais de gelo – grande parte da precipitação sobre o platô ocorre pela queda quase contínua desses cristais sob céu limpo, também conhecidos como “pó de diamante” (Simões, 2011) – que, devido às baixas temperaturas durante o ano inteiro, não derretem e acumulam ano após ano. Essa superfície é enterrada pela precipitação de neve nova e, portanto, comprimida podendo se transformar em gelo. Pois, à medida que as camadas de neve se sobrepõem, os poros são progressivamente compactados, transformando a neve em *firn* – estágio em que os cristais de neve estão soldados uns aos outros, mas ainda persiste a conexão dos espaços intergranulares (Simões, 2004) – e, posteriormente, o *firn* em gelo, quando ocorre o isolamento dos poros e a massa específica ultrapassa o valor de 0,83 g cm<sup>-3</sup>. O tempo necessário para o metamorfismo da neve em gelo é função da acumulação e das características de escoamento no local, podendo levar de dezenas a milhares de anos para se concretizar.

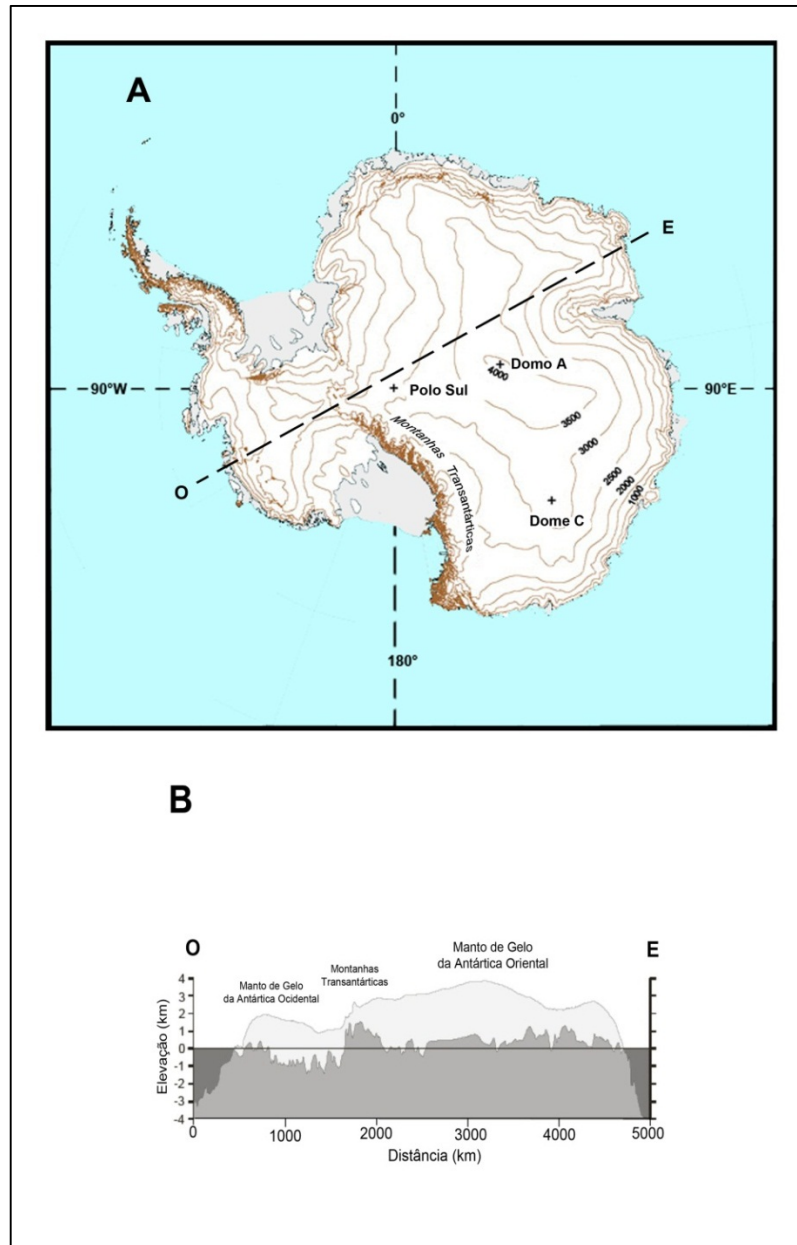


Figura 3. A) Topografia do manto de gelo antártico. B) Perfil do continente, exibindo a espessura do manto e o substrato da Antártica Oriental e Ocidental. Fonte: Simões, 2011.

Aproximadamente 42% da costa antártica são cobertas por plataformas de gelo, que são responsáveis por 80% da ablação antártica (Simões, 2004). As plataformas de gelo ganham massa pelo fluxo de gelo do manto ou pela acumulação *in situ*, e podem perder massa pelo desprendimento de icebergs ou derretimento do fundo pela água do mar. As plataformas de gelo Filchner-Ronne e Ross ultrapassam respectivamente 400 e 500 mil km<sup>2</sup>.

### 1.2.2. Circulação atmosférica sobre o manto de gelo

A circulação atmosférica global é forçada basicamente pelo transporte de energia daquelas regiões com balanço energético positivo para os dois grandes sorvedouros de energia, as regiões polares (Simões, 2011). Outras forças resultantes de fatores de diversas escalas espaciais como, por exemplo, o movimento de rotação da Terra e o relevo de determinada região continental, influenciam, também, de forma significativa a circulação atmosférica. Além disso, os padrões de circulação apresentam uma variabilidade tanto temporal, como espacial, inerente, respondendo a dinâmica dos processos das mais diversas origens.

No Hemisfério Sul, a circulação média das altas e médias latitudes é dominada por um vórtice circumpolar de oeste que se estende da superfície à estratosfera (Thompson e Solomon, 2002). Juntamente com essa alta vorticidade ciclônica ocorre intensa convecção, à medida que o ar frio do sul se move sobre o ar quente da superfície oceânica ao norte, resultando na formação de numerosos sistemas ciclônicos em torno da borda do domínio antártico (Turner e Pendlebury, 2004). Portanto, centrado em torno de 60 - 65°S existe, sobre o oceano, uma faixa circumpolar persistente de baixas pressões, conhecida como cavado circumpolar, que conduz a CCA na superfície do oceano Austral. Há de quatro a seis centros de baixa pressão bem destacados, entre eles os dos mares de Ross, Bellingshausen, Weddell e Davis (Simões, 2011).

No entorno dos centros de baixa pressão atmosférica há uma tendência de o gelo marinho, formado no inverno, ser menos concentrado e menos espesso que o das áreas vizinhas. Isso confere a esses centros um aumento relativo no fluxo de calor através do gelo mais fino, o que intensifica o centro de baixa pressão. Essa relação gera uma retroalimentação positiva entre gelo marinho e campos de vento e de pressão (Turner e Pendlebury, 2004).

No continente fica evidente, principalmente durante o inverno, um forte anticiclone permanente, isto é, um centro de alta pressão, com valor médio de 1.040hPa (Simões, 2011). A maior perda radiativa durante o inverno está associada com o maior resfriamento sobre o continente e, portanto, com o maior gradiente horizontal de temperatura, resultando numa circulação atmosférica mais intensa e em ventos mais fortes (Turner e Pendlebury, 2004).

O gradiente entre a baixa pressão na faixa subpolar e a alta pressão do interior do continente resulta em ventos de leste ao longo da costa da Antártica, dando origem ao fluxo oceânico da Corrente Costeira Antártica (CCoA). Como consequência, o tempo meteorológico no interior do manto de gelo é estável, com baixa precipitação ao longo do ano e ventos fracos e constantes, movendo-se do interior para a costa no sentido anti-horário.

No interior do continente formam-se, ainda, ventos catabáticos, gerados em decorrência do extremo frio, quando o ar denso adjacente à superfície acelera e desce a encosta do manto de gelo. Na parte superior do manto de gelo, onde o declive é suave, esse vento raramente ultrapassa  $18\text{km h}^{-1}$ , mas perto da costa, com o aumento da declividade da superfície do gelo, ventos de  $70\text{km h}^{-1}$  são frequentes e já foram observados, na costa da Antártica Oriental, catabáticos de até  $327\text{km h}^{-1}$ .

Os padrões locais de circulação atmosférica podem, entretanto, variar muito. A característica climatológica associada com a atividade ciclônica no mar de Amundsen, denominada *Amundsen Sea Low*, pode migrar  $1.400\text{km}$ , anualmente, movendo-se entre a porção leste da plataforma de gelo Ross e a Península Antártica, influenciando no transporte de massas de ar para a Antártica Ocidental. (Kaspari *et al.*, 2005).

O principal modo de variabilidade da circulação atmosférica é caracterizado por um parâmetro definido como Modo Anular do Hemisfério Sul (*Southern Annular Mode*, ou SAM). Esse parâmetro reflete o deslocamento circumpolar das massas de ar como função do gradiente de pressão atmosférica entre as latitudes médias e a costa da Antártica. Os valores do SAM vêm apresentando uma tendência crescente desde a década de 1980, o que pode ser resultado da combinação de dois processos: (1) aumento das concentrações de gases do efeito estufa, (2) redução da camada de ozônio sobre a Antártica (Evangelista, 2011). Essa perda de ozônio ocorre durante a primavera austral, resultando no resfriamento da estratosfera regional e, conseqüentemente, num maior gradiente térmico entre a estratosfera polar e sua vizinhança. Isso leva a um deslocamento dos ventos de oeste mais para o sul e ao aumento na velocidade dos ventos, intensificando o vórtice polar e, portanto, aumentando o “isolamento” continental da Antártica (Evangelista, 2011).

A região de Patriot Hills (Figura 2) está frequentemente na borda de centros de baixa pressão e dois sistemas de escala sinóptica, segundo Turner e Pendlebury

(2004), são os mais característicos: o primeiro vem do mar de Bellingshausen, passando pela base da Península Antártica e pela plataforma de gelo Ronne. Esse sistema é caracterizado por ventos moderados, nebulosidade e alguma precipitação de neve. O segundo e mais raro, vem da porção leste do mar de Weddell, passando sobre a plataforma de gelo Ronne. Esse é caracterizado por grandes quantidades de neve. A área é, ainda, afetada por depressões de meso-escala, frequentes na plataforma de gelo Ronne (Turner e Pendlebury, 2004).

A presença de gelo azul indica a força e a persistência dos ventos de superfície em Patriot Hills. Dados de três de anos registrados na estação Teniente Parodi (em Patriot Hills) indicam uma direção média do vento no quadrante sul-sudoeste, com velocidade média de  $19,1 \text{ km h}^{-1}$  (Turner e Pendlebury, 2004). Vale ressaltar que durante o verão, em média, a velocidade do vento diminuí.

Já, a continentalidade e a elevada altitude do Polo Sul Geográfico eliminam, quase por completo a intrusão de massas de ar vindas do oceano. Em adição, o centro de alta pressão no topo do platô da Antártica Oriental estende-se até a região do Polo Sul Geográfico, ocasionando uma estabilidade marcada por baixas temperaturas e baixa precipitação de neve. Portanto, os sistemas de baixa pressão do mar de Weddell (fonte de umidade mais frequente ao polo) só irão progredir sobre as barreiras da altitude e da continentalidade quando, ao sistema, estiver associada uma densa cobertura de nuvens em multicamadas e jatos de vento (Turner e Pendlebury, 2004).

### **1.3. Testemunhos de gelo**

Os testemunhos de gelo (*ice cores*) são obtidos pela perfuração vertical das camadas de neve, *firn* e gelo, localizadas nos divisores das bacias de drenagem (ou perto deles) – onde as taxas de escoamento dessas camadas são mínimas – de geleiras, calotas de gelo ou mantos de gelo. Os testemunhos de gelo coletados e analisados ao longo dos últimos 50 anos abrangem uma variedade de escalas de tempo, fornecendo informações chave a respeito das forçantes climáticas (sinal orbital, vulcanismo e atividade solar), de retroprocessamentos climáticos (concentração atmosférica de gases estufa e de aerossóis) e da história climática polar (Chappellaz *et al.*, 2012; Jouzel, 2013). A escala de tempo representada por um testemunho de gelo, com sua exatidão e período requeridos (ou possíveis de se

obter) são funções do local de coleta – se ele apresenta alta ou baixa taxa de acumulação anual e sua profundidade até o embasamento – e do método de datação utilizado (Legrand e Mayewski, 1997).

Testemunhos de gelo são obtidos desde a década de 1950, quando diferentes equipes internacionais de pesquisa extraíram amostras, com aproximadamente 100m de profundidade, da Terra da Rainha Maud (Antártica, Figura 1.1), da região central da Groelândia e do Alaska (Jouzel, 2013). Hoje, os principais testemunhos de gelo da Antártica, em termos de escala temporal, são o Vostok (78°28'S, 106°48'E) com 3.623m de profundidade e abrangendo aproximadamente 420.000 anos (Petit *et al.*, 1999), o Domo Fuji (77°19'S, 39°42'E) com profundidade de 3.029m e período em torno de 720.000 anos (Motoyama, 2007) e o Domo C (75°06'S, 123°21'E) de 3.270m e aproximadamente 800.000 anos (Loulergue *et al.*, 2008).

### 1.3.1. Função de transferência entre ar e neve

Assume-se, geralmente, na análise de testemunhos de gelo de regiões polares que tanto a concentração como o fluxo (concentração multiplicada pela taxa de acumulação de neve) de uma espécie química na neve é proporcional à concentração desta na atmosfera local, e que o perfil de concentrações com a profundidade de neve representa, portanto, o perfil temporal de concentrações das espécies na atmosfera. Porém o processo de deposição das espécies químicas na neve é variado e complexo (Legrand e Mayewski, 1997; Wolff, 2012).

Os cristais de neve que precipitam nas massas de gelo carregam consigo as características da atmosfera no momento de sua condensação, retendo os aerossóis e os gases solúveis em água (Simões, 2011). Já, a composição desses cristais é uma complexa função entre parâmetros como, o processo de formação e a composição da nuvem formadora do cristal, além da composição da massa de ar que está abaixo dessa nuvem (Grannas *et al.*, 2007).

Esse processo, que envolve a precipitação de neve, é definido como a deposição úmida de espécies químicas. Legrand e Mayewski (1997) também consideram deposições resultantes de fenômenos como pó de diamante, névoa de gelo e neve arrastada como processos de deposição úmida. Entretanto, principalmente em locais da Antártica Central, onde as taxas de acumulação de

neve são muito baixas (<5cm equivalente em água a<sup>-1</sup>), observa-se também a ocorrência da deposição seca, processo no qual algumas dessas espécies químicas, e mesmo micrometeoritos, acumulam diretamente na neve superficial (Wolff *et al.*, 1998, Simões, 2011).

Após a precipitação, porém, a neve não está em equilíbrio termodinâmico com a atmosfera, devido a diferenças na temperatura e na composição do ar, portanto os gases presentes na neve precipitada podem ser capturados ou emitidos da neve superficial (Grannas *et al.*, 2007). Algumas espécies químicas podem se depositar de forma, também, reversível nas camadas superficiais de neve, alguns exemplos são: peróxido de hidrogênio, formaldeído, nitrato, cloreto e metano sulfonato, que são suscetíveis à revolatilização ou à reação de fotólise - no caso do peróxido de hidrogênio e do nitrato (Grannas *et al.*, 2007 e Wolff, 2012). Processos de alteração na química dos cristais de neve precipitados podem ocorrer, ainda, nas camadas abaixo da superficial, entre eles há a redistribuição de gases no *firn* e a difusão da fase gasosa para o retículo cristalino do gelo (Legrand e Maweski, 1997). As alterações descritas acima se denominam processos pós-deposicionais.

### 1.3.2. Alguns resultados obtidos

O estudo de Dansgaard (1954) sobre as razões isotópicas de oxigênio e hidrogênio ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta\text{D}$ , respectivamente) lançou a determinação desses parâmetros em testemunhos de gelo como a abordagem mais utilizada nas pesquisas de reconstrução climática (Jouzel, 2013 e Marquette, 2013). Isso se deve ao fato das razões isotópicas serem função da temperatura de condensação da neve permitindo, portanto, diferenciar as precipitações de inverno (isotopicamente mais leves) das de verão, ou numa maior escala de tempo, identificar ciclos glacial-interglacial (Simões, 2011). Uma abordagem multiparamétrica que associa o perfil isotópico a, principalmente, modelos glaciológicos, marcadores temporais (como os horizontes de referência vulcânicos, que serão discutidos na seção 2.5) e séries datadas provenientes de outras fontes é extensivamente utilizada no estabelecimento das cronologias dos testemunhos de gelo antártico (Legrand e Mayewski, 1997, Jouzel, 2013).

A combinação das informações obtidas a partir do perfil isotópico com a análise dos gases aprisionados no gelo vem permitindo além de reconstruções climáticas, testar hipóteses a respeito de causas e efeitos nas mudanças climáticas



(Alley, 2010). Ao longo dos últimos 800.000 anos a alteração no perfil isotópico marcada por períodos interglaciais menos quentes, durante o período mais pretérito dessas centenas de milhares de anos, é acompanhada por uma paralela mudança nos perfis dos gases estufa  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , mostrando uma forte relação entre gases estufa e clima (Jouzel, 2013), conforme representado na Figura 4. Para períodos mais recentes, o registro de testemunhos de gelo documenta, claramente, o aumento nas concentrações desses gases nos últimos dois séculos (Jouzel, 2013).

O perfil de  $\text{N}_2\text{O}$  apresenta, entretanto, algumas alterações que estão relacionadas à elevação na concentração de outro parâmetro, as micropartículas (Schilt *et al.*, 2009). Petit *et al.* (1981) observaram que durante o Último Máximo Glacial (LGM) houve um aumento na concentração de micropartículas em, aproximadamente, 15 vezes, quando comparado a valores do Holoceno. Isso foi atribuído a maior extensão de áreas áridas nos trópicos somada a maior eficiência da circulação atmosférica na suspensão e transporte de micropartículas. Delmonte *et al.* (2004) concluíram, a partir da razão isotópica de metais encontrados nas micropartículas do gelo do Domo C e do Vostok, cobrindo os últimos 220.000 anos, que as fontes dominantes de micropartículas depositadas no platô antártico oriental durante períodos frios são os pampas, a Patagônia e, possivelmente a plataforma marinha exposta, nesses períodos, do Sul da América do Sul.

Wolff e Suttie (1994), a partir de um testemunho raso da Península Antártica, cobrindo o período entre 1920 e 1980, observaram um aumento da concentração média de chumbo no período de 1950 a 1980, com uma aparente redução após esse período. Esse aumento foi atribuído às emissões de veículos a gasolina, quando esta ainda apresentava Pb em sua composição, e a processos de produção mineral no Hemisfério Sul.

Boutron (1982) no estudo do conteúdo de metais traço depositados nas camadas de neve do Polo Sul geográfico concluiu, a partir da relação com as concentrações de alumínio, que a contribuição crustal do sódio pode ser desprezada. O sódio, determinado também na sua forma iônica, é, portanto, um identificador do sal marinho em testemunhos de gelo, até porque os outros metais mais abundantes no sal marinho estão, também, presentes em aerossóis de origem crustal.

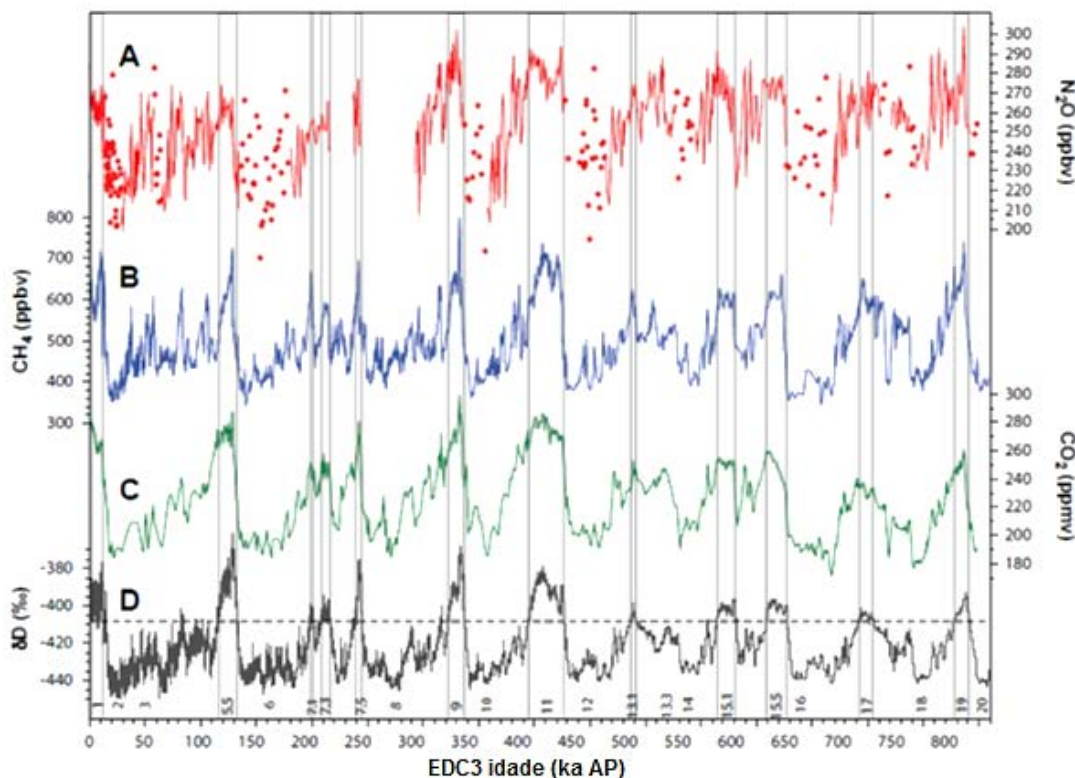


Figura 4. Variações, ao longo dos últimos 800.000 anos, do  $\delta D$  (em preto) e das concentrações atmosféricas dos gases estufa  $CO_2$  (verde),  $CH_4$  (azul) e  $N_2O$  (vermelho) obtidas a partir das bolhas de ar aprisionadas em testemunhos de gelo da Antártica. Fonte: Schilt *et al.* (2009).

A determinação de metais possibilita, também, o estudo da influência antrópica na atmosfera Antártica. Carlos (2012) observou um excesso nas concentrações de cádmio, bismuto, arsênio e chumbo no testemunho de gelo BR-IC-6 (que também é analisado nesse trabalho), elementos fortemente relacionados com as atividades antrópicas do Hemisfério Sul.

#### 1.4. Os íons majoritários

Estudos na década de 1980 com o objetivo de determinar a composição química das partículas solúveis (capazes de formar íons no degelo) presentes em testemunhos de gelo distribuídos pela Antártica, utilizando a técnica de cromatografia iônica, obtiveram um balanço iônico considerado equilibrado (levando em conta as incertezas do método desenvolvido naquela época) entre os cátions  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  e os ânions  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  (Legrand *et al.*, 1984, Legrand e Delmas, 1984 e Legrand, 1987). Posteriormente, Legrand e Saigne (1988) obtiveram concentrações de metano sulfonato ( $MS^-$ ) significativas, em relação aos balanços iônicos já existentes.

Legrand e Mayewski (1997), a partir da comparação das análises iônicas de oito testemunhos de gelo distribuídos na Antártica, observaram a ocorrência majoritária tanto para climas passados como para o presente, dos íons  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$ . O somatório das concentrações desses íons apresentou valores entre  $5$  e  $30\mu eq L^{-1}$ . Já os cátions  $NH_4^+$  e  $K^+$  apresentaram, juntos, uma contribuição menor do que  $0,2\mu eq L^{-1}$ , enquanto que o  $MS^-$  registrou valores próximos a  $0,2\mu eq L^{-1}$ .

A partir da comparação das concentrações dos cátions  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  e dos ânions  $MS^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  em 520 amostras de neve coletadas em diferentes regiões do continente Antártico, Bertler *et al.* (2005) estudaram as relações entre a composição química e a elevação na qual cada sítio de amostragem se encontrava, que revelaram uma forte correlação negativa entre os íons derivados do sal marinho e a elevação (Figura 5). Também apresentou a variabilidade espacial de cada um desses íons ao redor do continente, conforme exemplificado, para o sódio, na Figura 6.

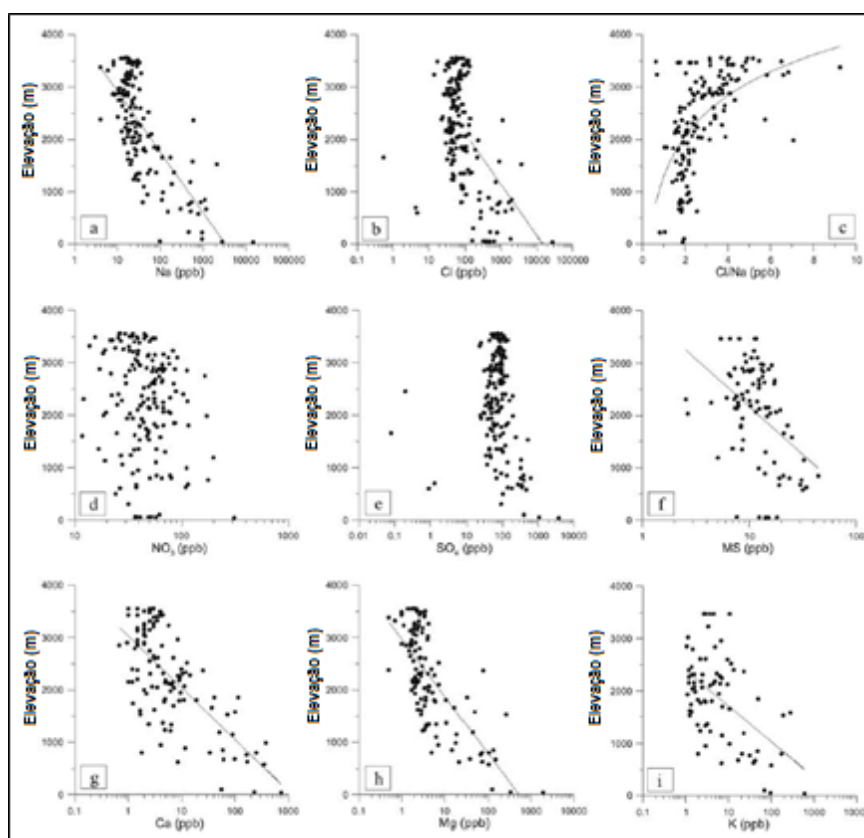


Figura 5. Relação entre as concentrações iônicas e a elevação de diferentes sítios antárticos; (a)  $Na^+$ , (b)  $Cl^-$ , (c) razão  $Na^+/Cl^-$ , (d)  $NO_3^-$ , (e)  $SO_4^{2-}$ , (f)  $MS^-$ , (g)  $Ca^{2+}$ , (h)  $Mg^{2+}$  e (i)  $K^+$ . Todas as espécies estão representadas em escala logarítmica, com exceção de (c) que está em escala linear. As tendências logarítmicas são significativas a um nível de 99,9%. Fonte: Bertler *et al.*, (2005).

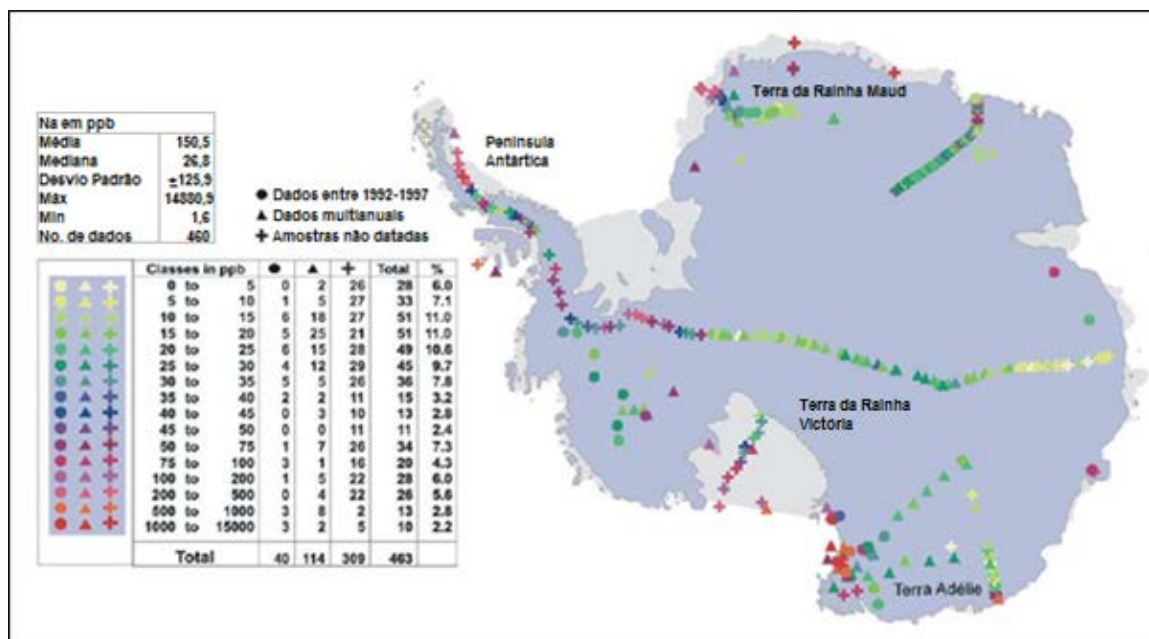


Figura 6. Variabilidade espacial das concentrações de  $\text{Na}^+$  medidas em ppb. Os círculos representam dados entre 1992 e 1997, os triângulos representam outros dados multianuais e as cruzes representam amostras não anuais ou não datadas. Fonte: Bertler *et al.*, (2005).

#### 1.4.1. Formação dos aerossóis que resultarão nos íons

Seinfeld e Pandis (2006) definem aerossol como uma suspensão de pequenas partículas (na faixa de alguns nanômetros a dezenas de micrometros) sólidas ou líquidas em um gás. O aerossol do sal marinho é principalmente originado da arrebentação de bolhas de ar na superfície do mar (Jacob *et al.*, 1995). Assim que essas bolhas estão no ar, elas evaporam formando cristais de sal marinho de raio entre 0,8 e 4  $\mu\text{m}$  e contendo de 4 a 50pg de sal (Udisti *et al.*, 2012). O fluxo dessas bolhas para a atmosfera é, geralmente, parametrizado como uma função da velocidade do vento (Jacob *et al.*, 1995).

O aerossol de sal marinho é formado, também, da suspensão de partículas do gelo marinho, principalmente durante o inverno, quando há a formação de salmoura e de *Frost Flowers* - cristais de gelo frágeis, precipitados do vapor d'água supersaturado em sal que, portanto, têm elevadas salinidades (Rankin *et al.*, 2000, Rankin *et al.*, 2002 e Aviles *et al.*, 2008). O gelo marinho em formação expele o sal dos cristais de gelo, gerando uma fina camada de salmoura na sua superfície (Richardson, 1976, Rankin *et al.*, 2000), conforme representado na Figura 7. Com o progressivo resfriamento do gelo, a razão volumétrica entre salmoura e gelo diminui, aumentando a salinidade e cristalizando os sais, entre eles a Mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

formada a temperaturas menores que  $-8^{\circ}\text{C}$ , que constituem as *Frost Flowers* (Rankin *et al.*, 2000, Aviles *et al.*, 2008).

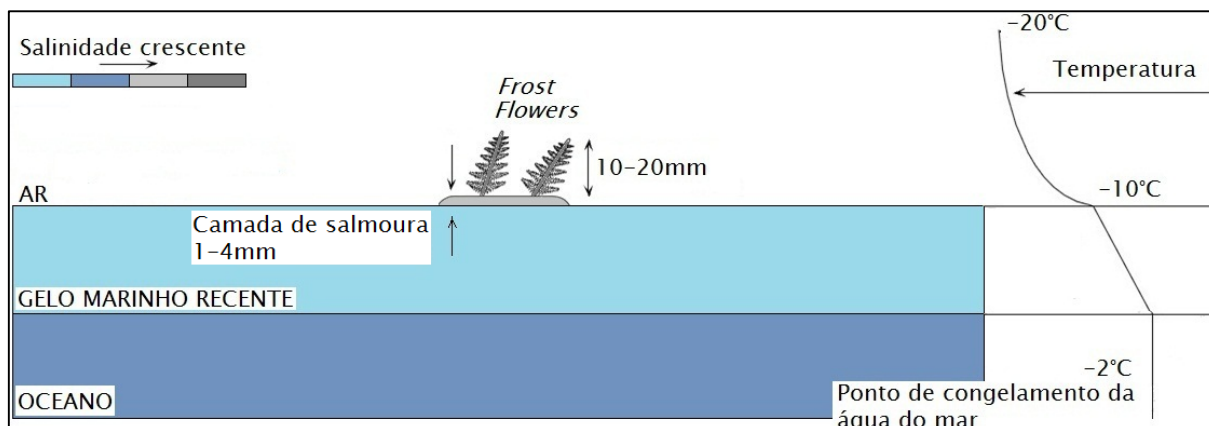


Figura 7. Representação esquemática da formação das *Frost Flowers* no gelo marinho recente, com um exemplo de um possível perfil de temperaturas no oceano, gelo e atmosfera. O gradiente de salinidade está expresso nas diferentes cores. (Modificado de Rankin *et al.*, 2002).

O sulfeto de dimetila (DMS) é originado da decomposição do propanoato de 3-dimetil sulfônico (DMSP) excretado por algas planctônicas vivas, porém sua concentração na superfície marinha independe da produtividade primária, sendo que as regiões dos oceanos com maior incidência de luz e maior temperatura têm maiores taxas de emissão de DMS para atmosfera (Charlson *et al.*, 1987). Com base em suas concentrações na atmosfera e na sua constante de Henry na água do mar, as concentrações oceânicas de DMS estão em excesso em relação a de equilíbrio com os valores atmosféricos, o resultado desse desequilíbrio é o fluxo de DMS do oceano para a atmosfera (Seinfeld e Pandis, 2006).

As fontes primárias ao aporte de poeira mineral para a atmosfera são as regiões áridas e semiáridas do planeta. Os íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  compõem a estrutura de aluminossilicatos, presentes nessa poeira. Afastadas das áreas fonte, o diâmetro médio das partículas é, geralmente, de 1 a  $3\mu\text{m}$ . Parametrizações das emissões de poeira são expressas como função da velocidade do vento, textura e umidade do solo (Jacob *et al.*, 1995).

O óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) é um gás presente na atmosfera à concentração de 326 ppb - valor médio de 2013 na estação Mauna Loa, Hawaii (NOAA, 2014) -, porém apresenta um longo tempo de residência (estima-se 120 anos) e alta capacidade de absorção de energia por molécula, 300 vezes maior que a do  $\text{CO}_2$  (Seinfeld e Pandis, 2006). Sua principal fonte é a atividade biológica em solos, principalmente

os tropicais, mas também é emitido pela queima de biomassa e por processos industriais (Seinfeld e Pandis, 2006). Fontes de amônia ( $\text{NH}_3$ ) para a atmosfera incluem a pecuária, a queima de biomassa e a atividade biológica nos solos e nos oceanos, esses dois últimos atuam, ainda, na absorção de  $\text{NH}_3$  (Jacob *et al.*, 1995).

#### 1.4.2. Reações e transporte na atmosfera

O tempo de residência define o tempo médio que uma molécula representativa de uma substância permanecerá na atmosfera antes de ser removida. Quem determina o tempo de residência de espécies presentes na atmosfera em concentrações a nível traço é a capacidade oxidativa (Alexander *et al.*, 2004). O radical hidroxila (OH) é o principal responsável pelo início das reações de oxidação e, portanto, a capacidade oxidativa da atmosfera é determinada em função de seus níveis de OH (Lawrence *et al.*, 2001; Alexander *et al.*, 2004; Seinfeld e Pandis, 2006).

O tempo de residência do  $\text{SO}_2$ , baseado na reação com o radical OH, é de aproximadamente uma semana. Já o do DMS na atmosfera marinha, considerando as reações com o OH e com o  $\text{NO}_3^-$ , é da ordem de alguns dias, sendo que em baixas latitudes a principal via de reação é pelo OH e em regiões mais frias e escuras o processo tem a maior participação do  $\text{NO}_3^-$  (Seinfeld e Pandis, 2006).

Quando oxidado pelo radical OH, o DMS produz, além do  $\text{SO}_2$ , o dimetil sulfóxido (DMSO), que é então oxidado pelo OH resultando em  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{MS}^-$ , na proporção 60 e 40%, respectivamente. O  $\text{MS}^-$  é, portanto um inequívoco indicador da atividade biológica marinha.

Partículas do sal marinho têm um importante papel na formação de espécies ácidas, principalmente, por reações com sulfato, metanosulfonato e nitrato (Hara *et al.*, 2013). Além disso, reações nas partículas de sal marinho alteram suas composições químicas como, por exemplo, o cloreto de sódio que reage com vapor de ácido sulfúrico para produzir sulfato de sódio e vapor de ácido clorídrico, levando a um aparente déficit de cloreto no aerossol marinho (Seinfeld e Pandis, 2006).

O sulfato é a forma termodinamicamente mais estável do enxofre na presença do oxigênio e, portanto, suprimindo-se a fonte de emissão referente ao sal marinho, o  $\text{SO}_4^{2-}$  será proveniente, principalmente, da oxidação do  $\text{SO}_2$  presente tanto na troposfera quanto na estratosfera. Este gás, por sua vez, é produto de reações

ocorridas na atmosfera, como as oxidações de OCS, H<sub>2</sub>S e CS<sub>2</sub> ou DMS. O dióxido de enxofre é, também, emitido diretamente por eventos vulcânicos e pela combustão de combustíveis fósseis.

A forte ligação tripla da molécula N≡N torna-a praticamente inerte. Porém o nitrogênio é um nutriente essencial aos organismos vivos, mas somente quando convertido ou fixado em compostos de nitrogênio mais reativos. Vários são os processos capazes de converter o N<sub>2</sub> em diversos compostos, como a ação de microrganismos, a produção de fertilizantes, a combustão e a ionização por radiação cósmica ou luz.

O nitrogênio sofre deposição ou na forma de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, resultante da emissão de NH<sub>3</sub>, ou como NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, produto dos processos envolvendo N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub>. O N<sub>2</sub>O é inerte na troposfera, mas sofre foto dissociação na estratosfera, ou pode ainda, reagir com átomos excitados de oxigênio (Seinfeld e Pandis, 2006).

### 1.5. O programa ITASE

O programa ITASE (*International Trans-Antarctic Scientific Expedition*) foi idealizado em 1990 por pesquisadores de doze países envolvidos em estudos glacioquímicos (Mayewski e Goodwin, 1997). Atualmente é uma iniciativa científica do SCAR (*Scientific Committee on Antarctic Research*) e do IGPB-PAGES (*International Geosphere-Biosphere - Program Past Global Changes*), envolvendo 22 países, incluindo o Brasil. O ITASE tem como objetivo entender como o ambiente atmosférico moderno está representado nas camadas superficiais do manto de gelo antártico.

O foco do programa está, portanto, nos últimos 200 anos de registros climáticos dos testemunhos de gelo, principalmente por assim compreender o período pré-industrial e o início da influência antrópica sobre a composição da atmosfera. Várias travessias já foram executadas pelos países participantes ou em programas conjuntos (Figura 8), resultando na perfuração de mais de 240 testemunhos de gelo e percorrendo aproximadamente 20.000 km com o uso do GPR (*Ground-penetrating radar*) (Mayewski *et al.*, 2005).

Essas travessias do manto de gelo têm, ainda, possibilitado a instalação de estações meteorológicas automáticas no interior do continente antártico (Mayewski e

Goodwin, 1997), onde ainda há escassez de dados tanto meteorológicos, como glaciológicos.

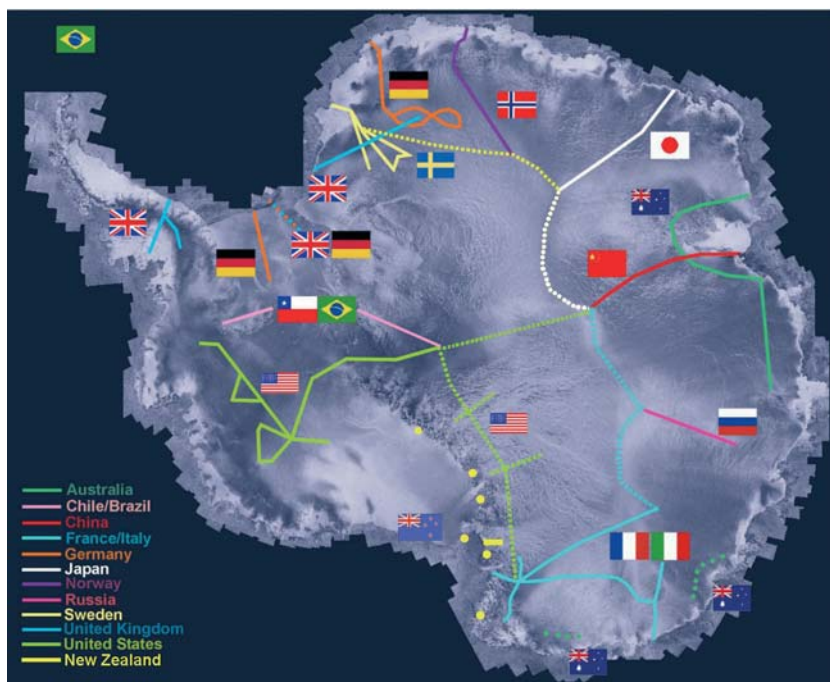


Figura 8. Travessias propostas e/ou completadas pelos países membros do ITASE. Fonte: (<http://www2.umaine.edu/itase/content/maps/map.html>).



## **CAPÍTULO 2 – Metodologia e Fonte de Dados**

Esse capítulo tem como propósito descrever os procedimentos e metodologias utilizados nas etapas de amostragem, análise e datação. A amostragem inclui a logística e as técnicas envolvidas na obtenção dos testemunhos de gelo durante a travessia antártica chileno-brasileira. Já a análise química foi precedida por etapas de preparação das amostras visando, principalmente, sua descontaminação. A datação já utiliza informações determinadas pelas análises, fornecendo dados importantes para a interpretação dos resultados.

### **2.1. A travessia chileno-brasileira na antártica**

A travessia chileno-brasileira do manto de gelo antártico ocorreu durante o verão austral de 2004 - 2005, partindo da estação chilena Parodi (80°18'S, 81°21'W) em Patriot Hills rumo ao Polo Sul geográfico. A expedição, organizada pelo governo chileno, teve sua parte científica liderada pelo Centro de Estudios Científicos (CECs) de Valdivia e o então Núcleo de Pesquisas Antárticas e Climáticas (NUPAC/UFRGS), a coordenação logística, por sua vez, coube ao Exército do Chile, contando com o apoio da Força Aérea Chilena (FACH).

O Polo Sul geográfico foi alcançado em 30 de novembro, sendo que o comboio iniciou sua jornada no dia 13 do mesmo mês. Já o retorno à estação ocorreu no dia 31 de dezembro. O trajeto de ida e volta percorreu aproximadamente 2.410km. A velocidade de cruzeiro do comboio polar oscilava entre 7 e 14km h<sup>-1</sup>, consumindo de 2,5 a 5L de combustível por quilômetro. Durante o trajeto o grupo atravessou gelo com mais de 3.000m de espessura, a temperaturas de até -34°C com sensação térmica de -52°C.

O comboio composto por 12 integrantes, liderado pelo Ten. Cel. Lorenzo Urrutia, era formado por um trator polar Berco TL-6 que rebocava três trenós para o armazenamento da carga, dois com 6 m de comprimento e o terceiro com 3 m. Acoplado em frente ao trator havia uma haste de 7 m de comprimento sustentando um Radar de Penetração do Solo GPR (GSSI, EUA) com transdutor de 400 MHz destinado a detecção de fendas (Zamora *et al.*, 2007). Todo o material foi transportado por três aviões (dois Hércules C-130 e um Ilyushin IL-76) de Punta Arenas, Chile, para a estação Parodi, utilizando a pista de gelo azul em Patriot Hills.

A rota foi escolhida com base em travessias prévias ao Polo Sul geográfico e em imagens RADARSAT com resolução de 25 m (Zamora *et al.*, 2007). A equipe científica foi liderada pelo Dr. Gino Casassa (CECs), responsável pelo levantamento geofísico e pelo Dr. Jefferson C. Simões, responsável pelo programa de perfuração de neve e gelo.

Em relação ao levantamento geofísico, durante o trajeto de ida determinou-se a espessura e estrutura interna do gelo com uma rádio-ecossonda (RES, frequência de 150MHz). Na volta usou-se um equipamento RES (400MHz) para investigar a sequência das camadas de neve acumulada nos 50m superiores de gelo. A velocidade do gelo foi determinada pelo levantamento da posição de estacas implantadas ao longo do trajeto (a cada 10km de distância) usando GPS diferencial. Medidas gravimétricas foram realizadas simultaneamente para caracterizar a estrutura crustal ao longo do percurso.

Já a amostragem da neve e do gelo deu-se na viagem de retorno. A cada 10km percorridos foram coletadas amostras de neve superficial e em intervalos de 20km a densidade da neve foi mensurada nos primeiros 1,2m de profundidade. Os cinco testemunhos estudados nesta dissertação, mais o testemunho de gelo do Polo Sul geográfico (Figura 9), foram coletados, em média, a cada 220km utilizando uma perfuradora eletromecânica. O estudo foi completado com uma trincheira seguido de perfuração manual de até 4m de profundidade, na latitude 89°S. No total foram obtidos 225m de testemunhos, além de 105 amostras de neve superficial, condicionadas em frascos de polipropileno pré-lavados com água deionizada.

A posição geográfica de cada sítio foi determinada por um aparelho portátil de GPS, com incerteza máxima estimada de 30m. Já a distância da costa foi estimada no software ArcGis 10, a partir de imagens de satélite da mínima extensão do gelo marinho - entre os anos de 1979 e 2000 (NSIDC, EUA) – na região dos mares de Amundsen e de Bellingshausen, pela qual adentram predominantemente as massas de ar sob a Antártica Ocidental (Marquette *et al.*, 2013), sendo elas as responsáveis pela deposição dos íons na neve por via úmida.

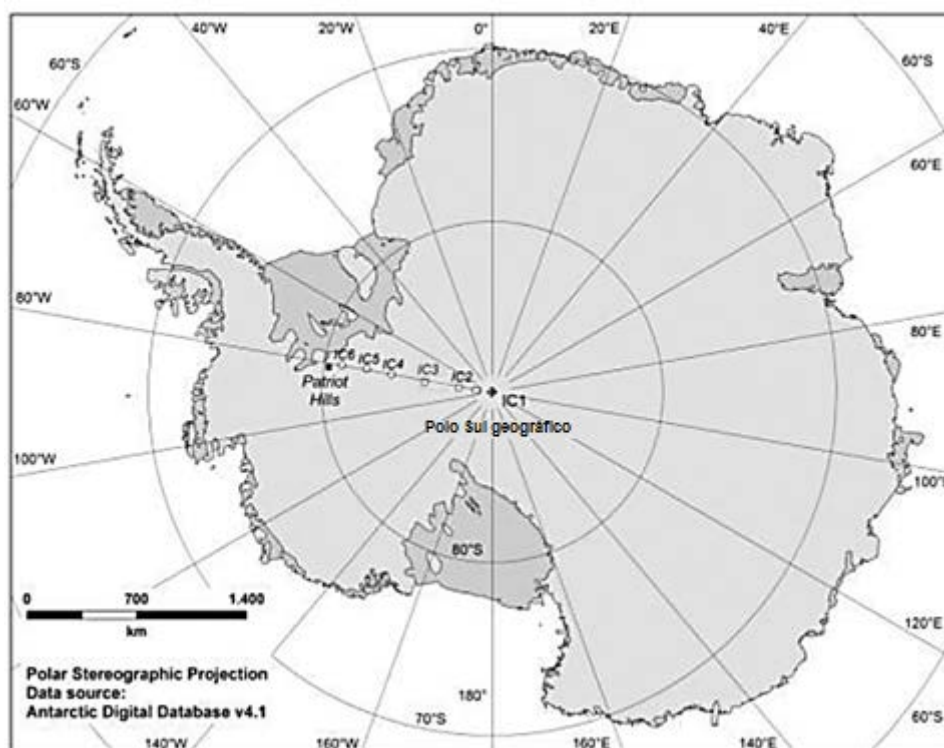


Figura 9. Os 6 sítios de perfuração da travessia chileno-brasileira.

## 2.2. Obtenção dos testemunhos

Os cinco testemunhos de neve e *firn* - cujas características e localizações estão descritas na Tabela 1 e na Figura 9 - foram extraídos utilizando-se a perfuradora eletromecânica FELICS (*Fast Eletromechanical Lighthweight Ice Coring System*) com broca de 8,5cm de diâmetro interno e 200m de cabo de aço, totalizando um peso líquido de 228kg (Ginot *et al.*, 2002). O sistema completo foi instalado dentro de uma barraca (Figura 10). Nessa perfuradora as partes que entram em contato com o gelo são compostas de alumínio, aço inoxidável, polietileno e polioximetileno (Delrin © DUPONT). Utilizaram-se duas fontes de energia independentes: seis painéis solares flexíveis com uma potência de pico de 190W (USF-32, Unisolar) e um gerador de pequeno porte a gasolina com potência nominal de 1000W (UE-10, Honda), ligados a uma bateria em carregamento contínuo (capacidade de 840W h, potência de 120W, fornecendo uma corrente de 7A h).

Tabela 1. Localização e características dos testemunhos de gelo amostrados durante a travessia.

Testemunho de gelo	Latitude (°S)	Longitude (°W)	Elevação (m a.s.l.)	Temperatura a 10m (°C)	Profundidade (m)	Distância da costa (km)
BR-IC-1	89,97416	28,16472	2833	-49	30,81	2080
BR-IC-2	87,88556	82,03139	2621	-45	42,92	1967
BR-IC-3	85,99917	81,58500	1620	-36	46,31	1828
BR-IC-4	83,88917	80,13889	1295	-33	22,48	1694
BR-IC-5	82,41611	79,39167	950	-29	42,51	1613
BR-IC-6	80,96028	79,82111	750	-27	36,06	1546

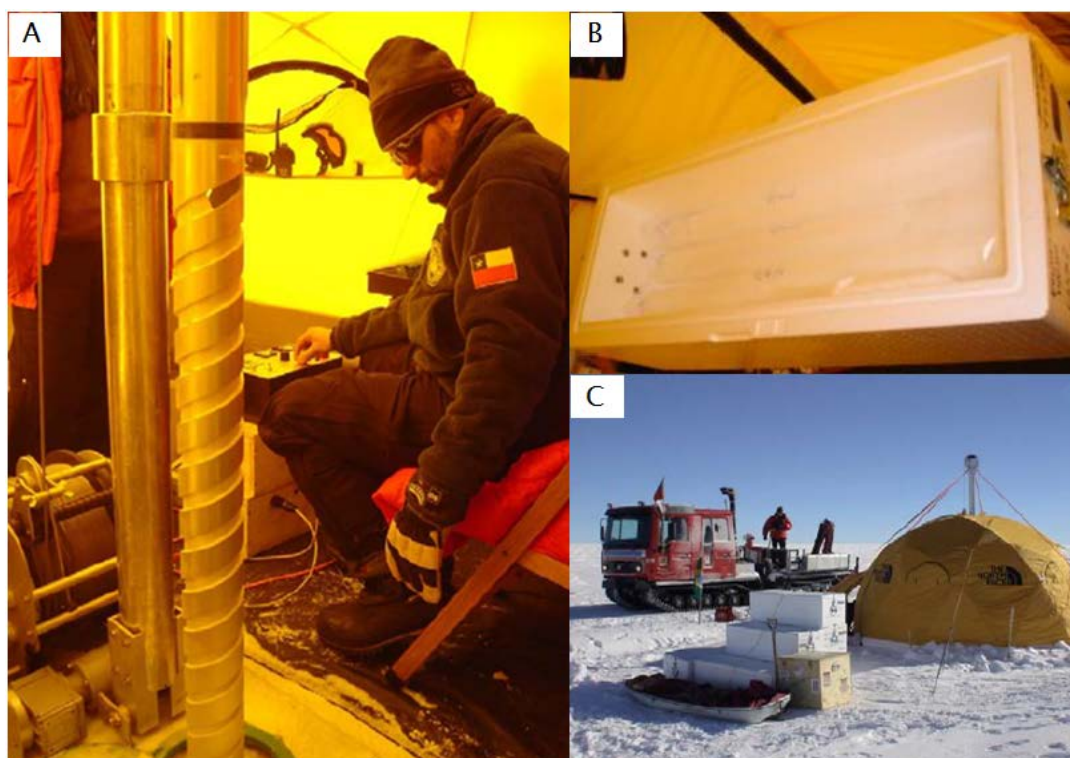


Figura 10. A perfuração dos testemunhos de gelo. (A) processo de perfuração; (B) condicionamento das seções de testemunho nas caixas de transporte; (C) barraca com os equipamentos de perfuração. Fotografias por Jefferson C. Simões.

Os testemunhos foram cortados em seções de aproximadamente 1m de comprimento, seladas em sacos de polietileno e pesados em balança eletrônica com precisão de 0,1g (Bioprecisa, modelo BS3000A) para determinação das densidades das seções. A seguir, elas eram armazenadas em caixas de isopor. Ao fim da travessia, as seções foram transportadas por via aérea até um frigorífico em Punta Arenas (Chile), após destinaram-se de avião à Nova Iorque (EUA), sob refrigeração e, por fim, foram levadas a Bangor (Maine, EUA) por caminhão frigorífico.

Mediram-se as temperaturas médias anuais, em cada sítio, com uma sonda dotada de uma resistência de prata. Essa medida durou 24h e ocorreu a profundidades que variavam entre 10 e 15m, pois nesse intervalo de profundidade

as variações da temperatura são atenuadas e se aproximam da temperatura média anual da superfície da neve (Cuffey e Paterson, 2010).

### 2.3. Sub amostragem

A determinação de concentrações de elementos químicos na ordem de microgramas por litro requer o estabelecimento de protocolos de descontaminação das amostras, dos frascos de armazenamento e das partes dos equipamentos que entram em contato com as amostras. A limpeza do local de trabalho também é importante e todos os equipamentos utilizados foram enxaguados com água deionizada (DI), com resistividade de 18,2M $\Omega$  gerada a partir do sistema *MilliQ-Element* (Millipore, Milford, EUA).

#### 2.3.1. Descontaminação

Os testemunhos, armazenados em caixas de isopor, foram transferidos de um frigorífico em Bangor para a câmara fria do *Climate Change Institute* (CCI), Universidade do Maine, dias antes do início da sub amostragem.

No interior da câmara fria, submetida a -20°C, as seções dos testemunhos tiveram suas laterais serradas com uma lâmina de aço (Figura 11). Neste processo o testemunho passou de uma geometria cilíndrica com diâmetros de, aproximadamente, 8,2cm para uma geometria prismática de base quadrada com lados de, aproximadamente, 4,4cm. Após, as extremidades de cada seção foram raspadas com facas cerâmicas – de modo a retirar-se camadas entre 2 e 4mm (em uma mesa de fluxo laminar localizada, também, dentro da câmara fria). Durante todo o manuseio das seções dos testemunhos usaram-se luvas de polietileno.

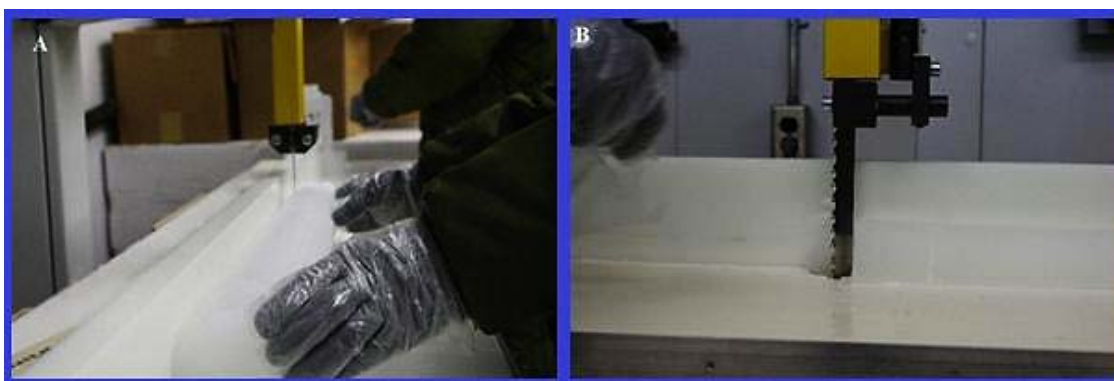


Figura 11. (A) Fotografia da serra utilizada na remoção da parte externa da seção de testemunho de gelo no interior de câmara fria; (B) detalhe da lâmina utilizada.

### 2.3.2. Derretimento contínuo

As seções de testemunho limpas, condicionadas em tubos acrílicos, foram derretidas em laboratório limpo classe 100 pelo processo de fusão contínua do CCI (Osterberg *et al.*, 2006). A designação classe 100 se refere a um laboratório submetido à pressão positiva, com relação às áreas adjacentes e com a presença máxima de 100 partículas maiores do que 0,5µm a cada 28,3 litros de ar (Federal Standard 209E, 1988).

No interior de um freezer vertical submetido a -20°C, a fusão ocorreu pelo contato entre a base dos testemunhos e um disco de níquel 270 aquecido a temperaturas entre 15 e 25°C, dependendo da densidade das seções, o que resultou em taxas de fusão entre 1,5 e 3cm min<sup>-1</sup>. Este disco (Figura 12) com 70mm de diâmetro e 3mm de espessura era dotado de ranhuras radiais de 0,2mm por onde fluiu a água descongelada. Em adição, o disco possui um anel concêntrico de 30mm de diâmetro e 1mm de elevação que divide o fluxo da água em duas tubulações de PTFE independentes.

A tubulação que recebeu a água derretida na parte mais interna do disco abasteceu os frascos limpos – submetidos previamente a três enxágues e 24h de molho com água DI - de polipropileno, com volume 5mL, destinados à análise iônica. Em paralelo, a água de degelo oriunda das camadas mais externas das seções dos testemunhos foi bombeada pela tubulação para os frascos de 40mL (feitos de PEAD) destinados à análise isotópica (Figura 13). Água DI era bombeada durante uma hora antes do início de cada dia de trabalho e, ao fim do dia, eram recolhidas 3 amostras de branco.

O volume coletado para cada fração depende da temperatura da base de fusão, da dimensão do testemunho de gelo, do número de analitos e da resolução de amostra desejada. Um mínimo de 4mL é geralmente necessário para a análise de cromatografia iônica (IC). Para determinação dos isótopos de hidrogênio, foram recolhidas frações com volumes entre 20 e 50mL. Imediatamente após a fusão, todas as amostras foram congeladas a -20°C.

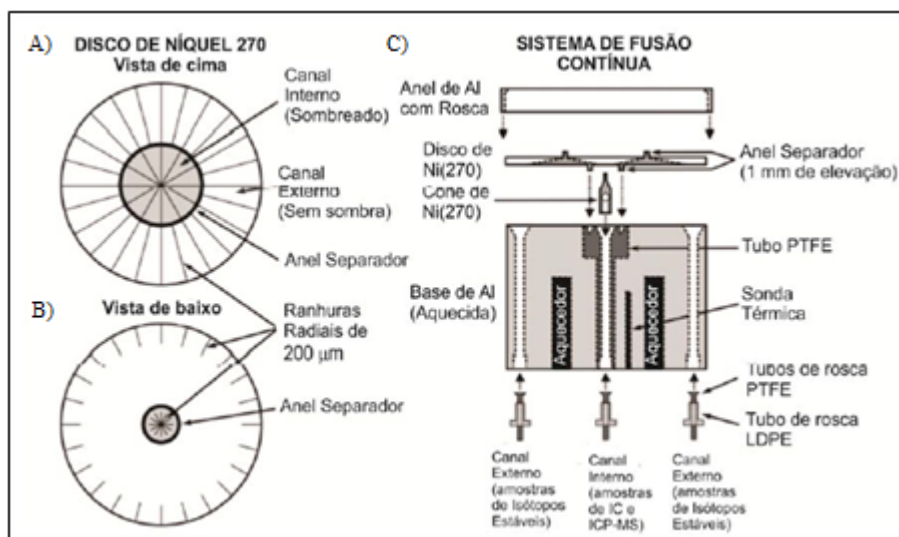


Figura 12. Diagrama do topo (A) e da base (B) do disco de  $\text{Ni}^{270}$  utilizado no sistema de fusão contínua; (C) base de fusão aquecida, que pode ser separada para limpeza. Modificado de Osterberg *et al.* (2006).

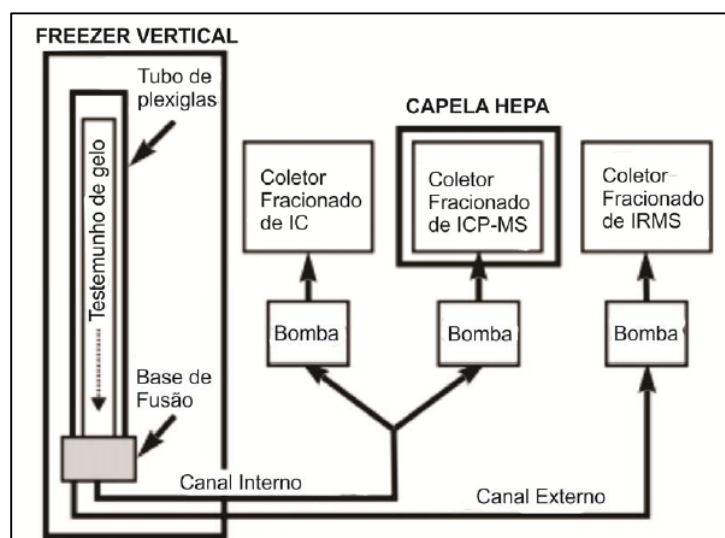


Figura 13. Diagrama esquemático do sistema de fusão contínua, os três coletores fracionados recolhem amostras de fluxo contínuo da água de degelo. Modificado de Osterberg *et al.* (2006).

## 2.4. Análises químicas

As análises foram realizadas nos laboratórios do CCI. As amostras eram descongeladas, a temperatura ambiente, somente duas horas antes do início das análises. Devido aos volumes disponíveis foi realizada uma medida para cada fração.

### 2.4.1. Determinação dos íons majoritários

O conteúdo iônico das amostras foi determinado por cromatografia iônica. O princípio dessa técnica está nas distintas intensidades de interação entre os íons presentes numa fase móvel percorrendo a resina que compõe a fase estacionária (localizada no interior da coluna analítica). Quanto mais forte for essa interação, maior será o tempo necessário para determinado íon passar pela coluna.

Os componentes básicos de um cromatógrafo iônico estão apresentados na Figura 14. O eluente (fase móvel) é introduzido no sistema através de uma bomba, já a amostra é injetada por uma válvula de três vias, com duas portas sendo conectadas a um *loop* de amostra. No momento da injeção, realizada a pressão atmosférica, a amostra entra no *loop* (posição carregar), após o preenchimento do *loop*, altera-se a posição da válvula para “injetar” e a fase móvel passa pelo *loop* transportando a amostra para a coluna analítica. A coluna supressora tem a função de remover os íons correspondentes ao eluente, reduzindo sua condutância de fundo, ao mesmo tempo em que aumenta a condutividade elétrica dos íons da amostra. Isso devido ao detector medir a condutividade elétrica de cada íon, assim que eles vão completando o percurso no sistema.

As características do sistema utilizado nas análises realizadas no laboratório do CCI estão descritas na Tabela 2. O amostrador automático (Gilson 215-Liquid Handler, EUA) direcionou simultaneamente as amostras para os dois sistemas (cátions e ânions). Uma atmosfera inerte de gás Hélio foi utilizada nos reservatórios de eluente e de água deionizada MilliQ com resistividade de 18,2M $\Omega$ .

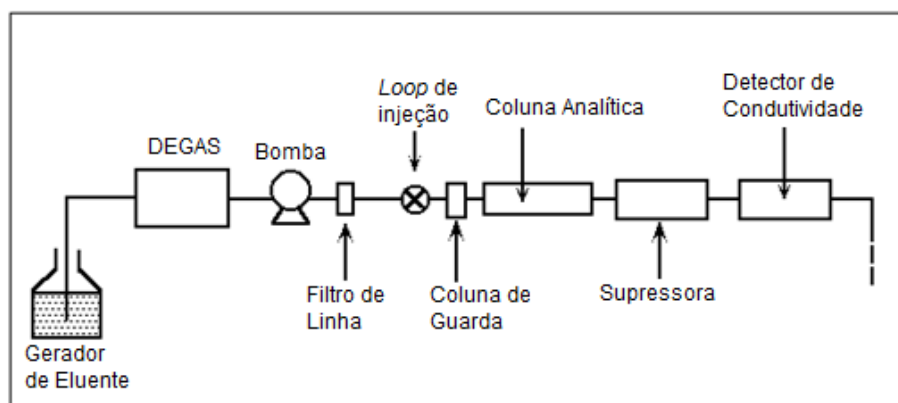


Figura 14. Instrumentação básica de um cromatógrafo iônico com detector de condutividade. Modificado de Shodex™ (<http://www.shodex.net>).



Os sistemas eram calibrados semanalmente com cinco soluções padrão preparadas a partir de soluções estoque mais concentradas (Ultra Scientific, EUA), que continham os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  e os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . A solução padrão de ácido metanosulfônico (MSA) foi preparada a partir de reagente de MSA fornecido por Fluka Analytical (Suíça).

Conferiam-se os resultados da calibração com a solução de referência ION-92 (National Water Research Institute, Canadá) e com uma solução de MSA preparada no próprio laboratório. As concentrações de referência estão expressas na Tabela 3.

Tabela 2. Especificações do sistema utilizado nas análises.

Cromatógrafo iônico Dionex 500		
Sistema	Cátions	Ânions
Loop de injeção	500 $\mu\text{L}$	500 $\mu\text{L}$
Fluxo	1 $\text{mL min}^{-1}$	1 $\text{mL min}^{-1}$
Coluna de Guarda	-	AG-11
Coluna Analítica	CS-12A	AS-11
Supressora	CSRS-300	ASRS-300
Detector	CD20	CD20
Eluente	MSA (20mM isocrático)	KOH (gradiente de 1mM a 8mM)

Tabela 3. Concentrações dos padrões de referência e suas respectivas incertezas.

Concentrações de referência ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )							
$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{MS}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
19,3 $\pm$ 2,4	0,9 $\pm$ 0,2	9,6 $\pm$ 1,1	42,8 $\pm$ 4,0	20,0 $\pm$ 2,0	103,5 $\pm$ 12,3	-	37,0 $\pm$ 4,9

As soluções das curvas de calibração para a faixa de concentração esperada foram preparadas a partir das soluções estoque ITASE cátions e ITASE ânions, com utilização de micropipeta (*Eppendorf Research*) e água DI. As curvas estão representadas nas Figuras 15 (referente aos cátions) e 16 (com relação aos ânions). A curva de calibração do nitrato, segundo os procedimentos do laboratório do CCI, foi realizada com somente dois pontos. Tal fato se deve ao nitrato ser altamente estável e apresentar comportamento linear na faixa de concentrações de trabalho.

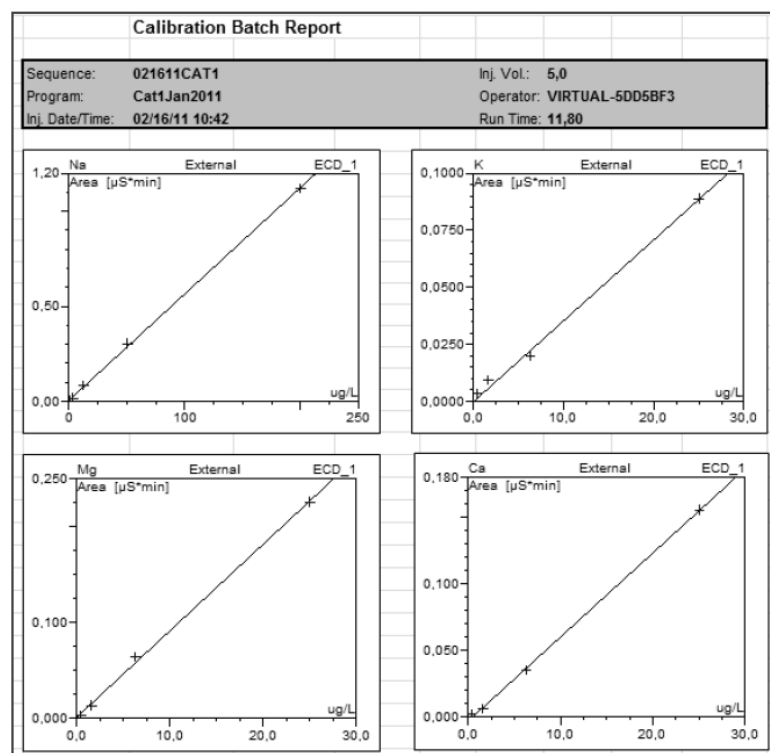


Figura 15. Curvas de calibração para os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ .

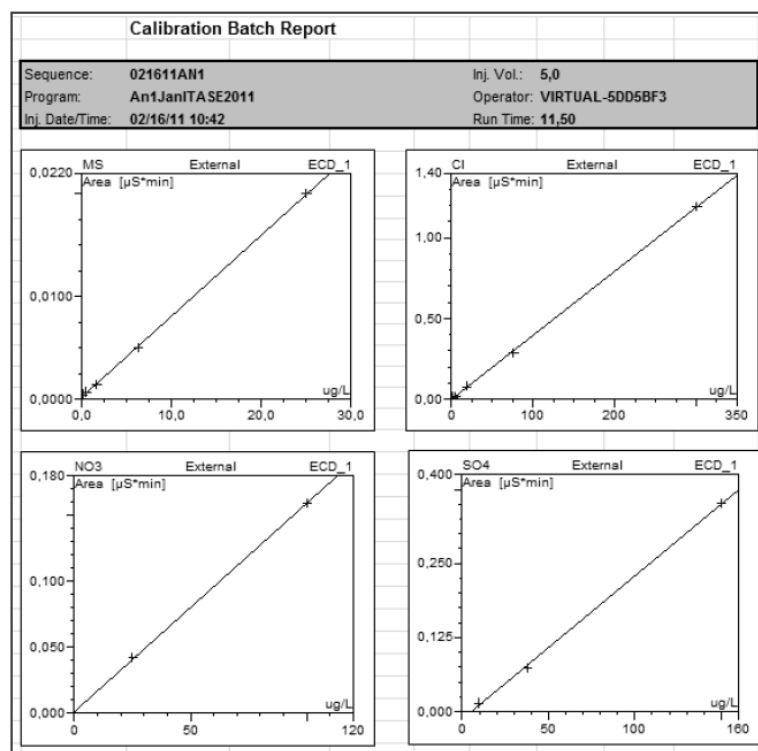


Figura 16. Curvas de calibração para os ânions  $\text{MS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Os limites de detecção do método são as mínimas concentrações identificadas e medidas com mais de 99% de certeza e estão mostrados, para cada íon, na Tabela 4. Eles foram obtidos a partir de amostras de branco, água DI do

próprio laboratório, processadas e analisadas da mesma forma que as amostras de testemunhos de gelo. Conforme recomenda o método 300.1 – *Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography* – da EPA (U.S. Environmental Protection Agency) foram utilizadas sete amostras de branco.

Tabela 4. Limites de detecção para os íons em estudo, definidos para as análises de cromatografia iônica.

Íon	Limite de detecção do método ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
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

#### 2.4.2. Determinação das razões isotópicas deutério/ hidrogênio

As razões <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H ( $\delta\text{D}$ ) foram determinadas pela técnica de espectrometria de massa com fonte gasosa (GSMS). Seguiram-se os procedimentos analíticos descritos em Osterberg *et al.* (2006) para isótopos de hidrogênio. As razões desses isótopos foram medidas pela técnica redução do Cr com o analisador elementar Eurovector acoplado a um espectrômetro de massa Micromass Isoprime. A precisão da técnica é de 0,5‰ para a razão <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H. Já, o parâmetro  $\delta\text{D}$  foi determinado em relação ao padrão de referência VSMOW – Viena Standard Mean Ocean Water - pela seguinte expressão:

$$\delta D_{amostra} = \frac{(\text{}^2\text{H}/\text{}^1\text{H})_{amostra} - (\text{}^2\text{H}/\text{}^1\text{H})_{VSMOW}}{(\text{}^2\text{H}/\text{}^1\text{H})_{VSMOW}}$$

## 2.5. Datação

Determinar a escala de tempo abrangida por cada testemunho permite relacionar o registro glacioquímico a observações meteorológicas, assim como, determinar as taxas médias de acumulação de neve nas regiões de estudo. Tanto as exatidões como as precisões alcançadas nas datações são funções das características geográficas dos locais de perfuração, tais como, amplitude anual da

temperatura, taxa de acumulação de neve e distância da costa, além da capacidade dos parâmetros químicos analisados em registrar tanto as mudanças de estação durante o ano, como erupções vulcânicas ou testes com explosivos termonucleares.

As 200 primeiras amostras dos testemunhos BR-IC-2, 3, 4, 5 e 6 foram datadas a partir dos perfis de  $\delta D$ ,  $nssSO_4^{2-}$ , e  $Na^+$ . Esta escolha deve-se a baixa ocorrência de efeitos pós-deposicionais registrados para estes parâmetros na região de estudo (Hammes, 2011; da Silva, 2011; Carlos; 2012 e Marques, 2012) e a menor presença de ruído dentre os perfis gerados, facilitando a identificação dos picos de concentração. Esses três parâmetros tiveram suas estratigrafias suavizadas pelo cálculo da média móvel a cada três medidas. Os verões foram marcados unindo-se os vales (mínimos relativos) de  $Na^+$  e de  $\delta D$  com os máximos relativos (picos) de  $nssSO_4^{2-}$ .

Este método, portanto, não é aplicável a regiões onde a precipitação é muito escassa, pois o material depositado fica muito susceptível à ação do vento, logo essa contagem anual de camadas fica viável em locais com taxas de acumulação de neve maiores que  $0,05m \text{ eq. } \acute{a}gua \text{ a}^{-1}$  (Legrand e Mayewski, 1997 e Jouzel, 2013). Considera-se para esse método, também, que a precipitação de neve é bem distribuída ao longo do ano.

A razão isotópica é um indicador de exatidão robusto no processo de datação, devido a sua forte relação com a temperatura (Steig *et al.*, 2005). Na Antártica a distribuição das razões isotópicas é caracterizada por uma relação linear entre seus valores anuais e a temperatura média anual no local de precipitação (Jouzel, 2013). Esta característica resultou num baixo ruído para os perfis dos testemunhos analisados.

O sódio é outro elemento no qual se identificam ciclos sazonais no continente Antártico (Legrand e Mayewski, 1997). As máximas do inverno ocorrem, preferencialmente, dependendo da região do continente antártico, pela maior extensão de gelo marinho (Izuka *et al.*, 2008) e/ou pela maior advecção de massas de ar marinhas para o interior do continente (Udisti *et al.*, 2012).

Steig *et al.* (2005) observaram que entre as séries temporais dos íons majoritários registradas nos testemunhos de gelo coletados durante o ITASE norte americano, na Antártica Ocidental, as menos ambíguas às variações sazonais são

as do  $nssSO_4^{2-}$ . Dixon *et al.* (2005) verificaram que mais  $nssSO_4^{2-}$  é depositado na Antártica Ocidental nos períodos de decréscimo da extensão de gelo marinho na região dos mares de Bellingshausen-Amundsen-Ross, assim como, a região do Polo Sul geográfico recebe mais  $nssSO_4^{2-}$  quando diminui a extensão de gelo marinho no mar de Weddell.

O parâmetro  $nssSO_4^{2-}$  (sulfato não marinho, do inglês, *non-sea-salt sulphate*) é derivado das concentrações (em unidades de massa) de sulfato de acordo com a seguinte equação:

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

considerando,

$$\left( \frac{SO_4^{2-}}{Na^+} \right)_{\text{água do mar}} = 0,253$$

O perfil de  $nssSO_4^{2-}$  contribui, ainda, na identificação de horizontes de referência, fator importante na validação do método de datação. Isto ocorre pela comparação entre o registro histórico das erupções vulcânicas cujas plumas possam ter alcançado a região Antártica, e os valores extremos no registro de  $nssSO_4^{2-}$  ao longo do testemunho. As plumas estratosféricas das erupções vulcânicas tanto do Pinatubo (Filipinas), assim como do Cerro Hudson (Chile), ambas ocorridas em 1991, foram observadas por imagens de satélite sobre o Polo Sul geográfico entre os meses de setembro e novembro de 1991 (Cacciani *et al.*, 1993). Steig *et al.* (2005) observaram um aumento nos valores de fundo das séries temporais de  $nssSO_4^{2-}$  do ITASE - EUA a partir do ano de 1992, com os principais picos sendo, também, registrados nesse ano.

## CAPÍTULO 3 - Artigo Científico



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
*Pesquisas em Geociências*

---

Porto Alegre, 01 de julho de 2014.

Ao  
**Filipe G.L. Lindau** e colaboradores

Venho comunicar o recebimento do manuscrito abaixo listado, submetido para publicação em *Pesquisas em Geociências*, órgão de divulgação científica editado pelo Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Agradeço a seleção de *Pesquisas em Geociências* para a publicação de sua contribuição. O manuscrito será analisado quanto ao conteúdo e enquadramento nas normas de preparação, para que seja iniciado o processo de análise por pares.

**Título: Variabilidade do conteúdo iônico da neve e do *Firn* ao longo de um transecto.**

Autores, *Filipe G.L. Lindau, Jefferson C. Simões; Ronaldo T. Bernardo, Isaias U. Thoen, Magdalena M. Marques, Franciele S. Carlos, Luciano Marquette, Daiane F. Hammes; Daniel B. da Silva, Gino Canassa, Sharon Sneed & Douglas S. Introne.*

Atenciosamente,

Prof. Dr. Paulo Alves de Souza  
Editor Chefe

---

*Pesquisas em Geociências*

Instituto de Geociências – Departamento de Paleontologia e Estratigrafia  
Av. Bento Gonçalves, n° 9500 - Bloco 1 - Prédio 43127, Sala 209  
CEP 91.540-000, Porto Alegre, RS, Brasil.  
Email: paulo.alves.souza@ufrgs.br

## Variabilidade do conteúdo iônico da neve e do *firn* ao longo de um transecto antártico

Filipe G. L. LINDAU\*<sup>1</sup>, Jefferson C. SIMÕES<sup>1</sup>, Ronaldo T. BERNARDO<sup>1</sup>, Isaías U. THOEN<sup>1</sup>, Magdalena M. MARQUES<sup>1</sup>, Franciéle S. CARLOS<sup>1</sup>, Luciano MARQUETTO<sup>1</sup>, Daiane F. HAMMES<sup>1</sup>, Daniel B. DA SILVA<sup>1</sup>, Gino CASASSA<sup>2</sup>, Sharon SNEED<sup>3</sup> & Douglas S. INTRONE<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centro Polar e Climático, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>2</sup>Centro de Estudios Científicos, Av Arturo Prat 514, Casilla 1469, Valdivia, Chile. Presentemente na Geoestudios, Los Aromos 3408, Las Vertientes, Santiago, Chile.

<sup>3</sup>Climate Change Institute, University of Maine, 303 Bryand Global Sciences Center, Orono, ME 04469-5790, EUA.

**Resumo** – Com o objetivo de interpretar a variabilidade no conteúdo iônico da neve e do *firn* entre Patriot Hills (80°18'S, 81°21'W) e o Polo Sul Geográfico, foram determinadas as concentrações dos íons majoritários e as razões isotópicas das 200 primeiras frações de cinco testemunhos de gelo rasos (com profundidades de até 46m), durante a travessia chileno-brasileira ocorrida no verão de 2004–2005. Após as amostras serem limpas (em câmara fria) e derretidas (em sala limpa classe 100), os íons Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, MS<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foram analisados por cromatografia iônica, com limites de detecção entre 0,3 e 1,8µg L<sup>-1</sup>, dependendo do íon. A razão isotópica δD foi determinada por espectrometria de massa com precisão de 0,5‰. Dataram-se as amostras, com precisão anual e exatidão de ±2 anos, a partir da contagem anual de camadas de neve e de *firn* dos perfis de Na<sup>+</sup>, nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e δD. A partir da datação obteve-se as taxas médias de acumulação líquida de neve para os sítios de cada testemunho de gelo. Elas apresentaram uma correlação negativa à medida que se aumentavam a elevação e a distância da costa, respondendo, ainda, às feições superficiais locais e à ocorrência de ventos catabáticos. Constataram-se aerossóis do sal marinho com alteração na razão Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> no registro dos cinco testemunhos de gelo, mas a presença de aerossóis produzidos na formação do gelo marinho só foi identificada nos sítios mais próximos a costa. Os registros de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, assim como os de MS<sup>-</sup>, indicam a provável ocorrência de processos pós-deposicionais, ligados tanto a eventos vulcânicos, como a reações fotoquímicas acentuadas por superfícies com formação de esmalte de gelo.

**Palavras-chave:** Íons majoritários, testemunhos de gelo, transecto antártico, cromatografia iônica.

**Abstract** – IONIC VARIABILITY IN SNOW AND FIRN ALONG AN ANTARCTIC TRANSECT. In order to interpret the ionic variability in snow and firn from Patriot Hills (80°18'S, 81°21'W) to the South Pole, we

determined the major ions concentrations and isotopic ratios of five shallow ice cores (less than 46m deep) 200 first fractions, collected during the 2004–2005 Chilean-Brazilian traverse. After cleaning the samples (in a cold room) and melting it (in a class 100 clean room), we determined the  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{MS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations by ion chromatography, with detection limits from 0.3 to  $1.8\mu\text{g L}^{-1}$ . For the  $\delta\text{D}$  isotopic ratio we used mass spectrometry with precision of 0.5‰. We dated the samples with annual precision and  $\pm 2$  years accuracy, by counting the  $\text{Na}^+$ ,  $\text{nssSO}_4^{2-}$  and  $\delta\text{D}$  annual layers. Then we obtained, for the five ice cores sites, the mean net snow accumulation rates. They show a negative correlation with increasing elevation and sea distance, yet responding to local superficial features and katabatic winds occurrence. The ice cores reveal alterations in the sea salt aerosols  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  ratios, but the aerosols produced during sea ice formation appear only on the nearest sites of the coast. The  $\text{NO}_3^-$ , as the  $\text{MS}^-$  record, indicates the occurrence of post-depositional processes connected to volcanic events and photochemical reactions, which intensity increases on glaze surfaces.

**Key-words:** Major ions, ice cores, antarctic transect, ion chromatography.

## 1. Introdução

O manto de gelo antártico preserva em sua estratigrafia características químicas, físicas e biológicas das massas de ar que percorreram o continente durante o quaternário. As características químicas podem fornecer a identificação e a variabilidade temporal das áreas onde são formadas as massas de ar que adentram a Antártica. Elas também possibilitam analisar o aumento dos níveis de poluição atmosférica sobre o continente, permitindo inferências sobre a variabilidade em escala global destes níveis. Ou seja, essas características têm potencial de fornecer dados para o melhor entendimento das interações entre os oceanos, a atmosfera e a criosfera e suas influências ao sistema climático global.

O acesso às características químicas do manto de gelo antártico dá-se pelas análises iônica, isotópica e elementar das camadas de neve, *firn* (estágio intermediário entre a neve e o gelo) e gelo, além da determinação dos gases presentes nas bolhas de ar encontradas no gelo. A análise iônica permite determinar as espécies majoritárias depositadas, tanto por via úmida como por via seca, na neve, revelando a presença de aerossóis primários e secundários de origem, principalmente, marinha, crustal e ácida. Por essas espécies estarem presentes na Antártica em concentrações na ordem de ppb (Legrand e Mayewski, 1997; Dahe *et al.*, 1999; Bertler *et al.*, 2005) é necessário o estabelecimento de protocolos de descontaminação das amostras, dos frascos de armazenamento e, também, das partes dos equipamentos que entram em contato com a neve e o gelo.



Cinco testemunhos de gelo coletados no transecto entre 81°03'S, 79°50'W e 88°01'S, 82°04'W durante a travessia antártica chileno-brasileira, projeto integrante do programa ITASE (*International Trans-Antarctic Scientific Expedition*), no verão 2004/05 foram subamostrados no *Climate Change Institute* (CCI), Universidade do Maine (EUA), com resolução média de 3,0cm (comprimento de testemunho derretido por fração de amostra). As duzentas primeiras frações de cada um desses testemunhos rasos (todos com menos de 50m de profundidade) tiveram os íons Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub><sup>-</sup> (ou MS<sup>-</sup>), Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> determinados por cromatografia iônica naquele mesmo instituto. Paralelamente, também foram determinadas as razões isotópicas entre deutério e hidrogênio ( $\delta D$ ) por espectrometria de massa com fonte gasosa.

O presente trabalho apresenta as concentrações iônicas e as razões isotópicas dessas 200 primeiras frações de cada um dos cinco testemunhos de gelo (denominados BR-IC-2, BR-IC-3, BR-IC-4, BR-IC-5 e BR-IC-6). O objetivo é interpretar a variabilidade no conteúdo iônico nas cinco amostras, datadas com o auxílio das razões isotópicas, relacionando-a com os vários processos interligados à circulação atmosférica sobre o manto de gelo antártico na região do transecto.

## 2. Área, Materiais e Métodos

Com o propósito de apresentar os dados e descrever as metodologias e procedimentos utilizados busca-se, a seguir, detalhar as etapas de amostragem, análise e datação dos testemunhos de gelo obtidos durante a citada travessia antártica. Procura-se, ainda, explorar fatores envolvidos nessas etapas capazes de interferir, de maneira significativa, nos resultados e em sua interpretação.

### 2.1. A travessia chileno-brasileira

A travessia chileno-brasileira do manto de gelo antártico ocorreu durante o verão austral de 2004–2005, partindo da estação chilena Parodi (80°18'S, 81°21'W) em Patriot Hills rumo ao Polo Sul geográfico, destino que foi alcançado em 30 de novembro. Já o retorno à estação ocorreu no dia 31 de dezembro. O trajeto de ida e volta percorreu aproximadamente 2.410km. A rota foi escolhida com base em travessias prévias ao Polo Sul geográfico e em imagens RADARSAT com resolução de 25m (Zamora *et al.*, 2007). A amostragem deu-se na viagem de retorno.

O comboio era formado por um trator polar Berco TL-6 que rebocava três trenós para o armazenamento da carga, dois com 6m de comprimento e o terceiro com 3m. Acoplado em frente ao

trator havia uma haste de 7m de comprimento sustentando um Radar de Penetração do Solo -GPR- (GSSI, EUA) com transdutor de 400 MHz destinado a detecção de fendas (Zamora *et al.*, 2007). Todo o material foi transportado por três aviões (dois Hércules C-130 e um Ilyushin IL-76) de Punta Arenas, Chile, para a estação Parodi.

Essa travessia fez parte do programa ITASE que tem como objetivo entender como o ambiente atmosférico moderno (últimos 300 anos) está representado nas camadas superficiais do manto de gelo antártico (Mayewski *et al.*, 2005). Atualmente o ITASE conta com mais de 200 testemunhos de neve/gelo coletados ao longo de 20.000km percorridos pelo continente.

## 2.2. Sítios de amostragem

Os cinco testemunhos de neve e *firn* - cujas características e localizações estão descritas na figura 1 e na tabela 2 - foram extraídos utilizando-se a perfuradora eletromecânica FELICS (Ginot *et al.*, 2002) com broca de 8,5cm de diâmetro e 200m de cabo de aço. Nessa perfuradora as partes que entram em contato com o gelo são compostas de alumínio, aço inoxidável, polietileno e polioximetileno (Delrin © DUPONT). Mediram-se as temperaturas médias anuais, em cada sítio, com uma sonda dotada de uma resistência de prata. Essa medida durou 24h e ocorreu a profundidades que variavam entre 10 e 15m.

A posição geográfica de cada sítio foi determinada por um aparelho portátil de GPS, com incerteza máxima estimada de 30m. Já a distância da costa foi estimada no software ArcGis 10, a partir de imagens de satélite da mínima extensão do gelo marinho - entre os anos de 1979 e 2000 (NSIDC, EUA) – na região dos mares de Amundsen e de Bellingshausen, pela qual adentram predominantemente as massas de ar sob a Antártica Ocidental (Marquetto, 2013), sendo elas as responsáveis pela deposição úmida dos íons na superfície.

Os testemunhos foram cortados em seções de aproximadamente 1m de comprimento, seladas em sacos de polietileno e pesadas em balança eletrônica com precisão de 0,1g (Bioprecisa, modelo BS3000A) para determinação das densidades das seções. A seguir, elas eram armazenadas em caixas de isopor. Ao fim da travessia, as seções foram transportadas por via aérea até Punta Arenas, após destinaram-se de avião à Nova Iorque, sob refrigeração e, por fim, foram levadas a Bangor (Maine, EUA) por caminhão frigorífico.

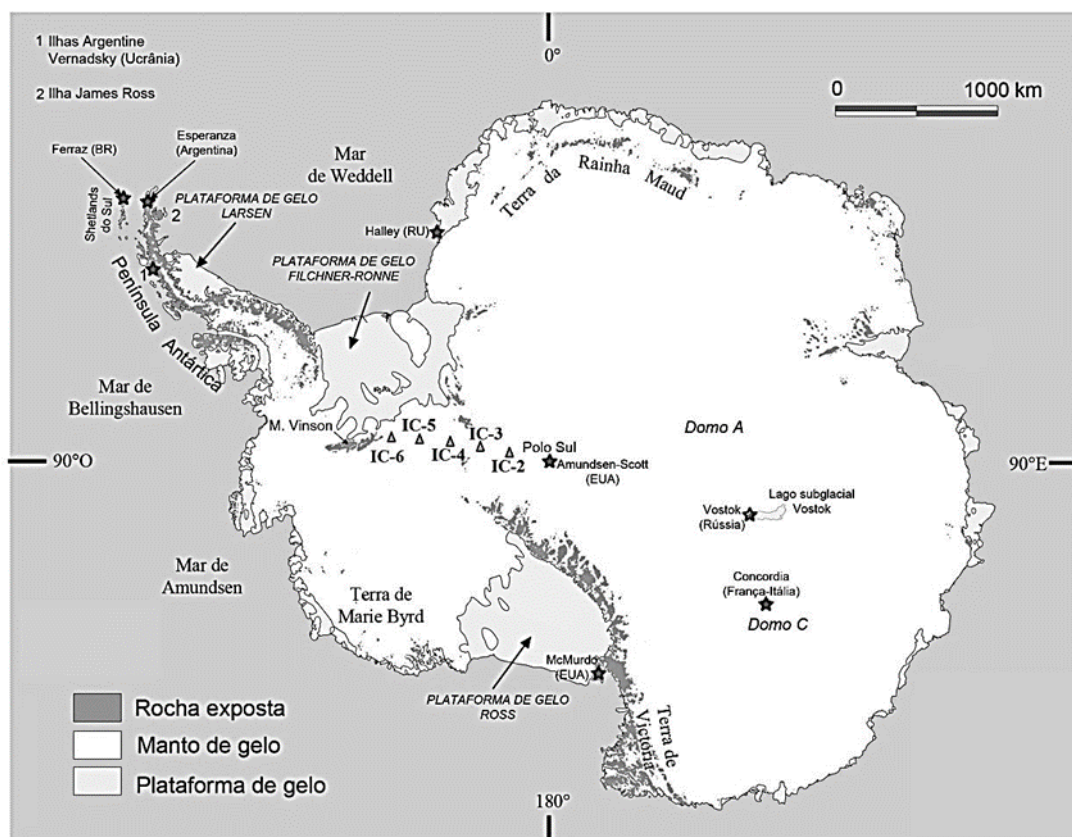


Figura 1. Principais topônimos antárticos. Os triângulos indicam os cinco sítios de amostragem e as estrelas localizam algumas das estações científicas. Modificado de Simões, 2011.

### 2.3. Sub amostragem

Os testemunhos, armazenados em caixas de isopor, foram transferidos de um frigorífico em Bangor (Maine, EUA) para a câmara fria do CCI dias antes do início da sub amostragem. No interior da câmara fria, submetida a  $-20^{\circ}\text{C}$ , as seções dos testemunhos tiveram suas laterais serradas com uma lâmina de aço. Neste processo o testemunho passou de uma geometria cilíndrica com diâmetros de, aproximadamente, 8,2cm para uma geometria prismática de base quadrada com lados de, aproximadamente, 4,4cm. Após, as extremidades de cada seção foram raspadas com facas cerâmicas – de modo a retirar-se camadas entre 2 e 4mm (em uma mesa de fluxo laminar localizada, também, dentro da câmara fria). Durante todo o manuseio das seções dos testemunhos usaram-se luvas de polietileno.

As seções de testemunho limpas, condicionadas em tubos acrílicos, foram derretidas em laboratório limpo classe 100 pelo processo de fusão contínua do CCI (Osterberg *et al.*, 2006). No interior de um freezer vertical submetido a  $-20^{\circ}\text{C}$ , a fusão ocorreu pelo contato entre a base dos

testemunhos e um disco de níquel 270 aquecido a temperaturas entre 15 e 25°C, dependendo da densidade das seções, o que resultou em taxas de fusão entre 1,5 e 3cm min<sup>-1</sup>. Este disco com 70mm de diâmetro e 3mm de espessura era dotado de ranhuras radiais de 0,2mm por onde fluiu a água descongelada. Em adição, o disco possuía um anel concêntrico de 30mm de diâmetro e 1mm de elevação que dividia o fluxo da água em duas tubulações de PTFE independentes. A tubulação que recebeu a água derretida na parte mais interna do disco abasteceu os frascos limpos – submetidos previamente a três enxágues e 24h de molho com água deionizada MilliQ (Millipore, EUA) - de polipropileno, com volume 5mL, destinados à análise iônica. Em paralelo, a água de degelo oriunda das camadas mais externas das seções dos testemunhos foi bombeada pela tubulação para os frascos de 40mL (feitos de PEAD) destinados à análise isotópica. Água MilliQ era bombeada durante uma hora antes do início de cada dia de trabalho e ao fim do dia eram recolhidas 3 amostras de branco.

#### 2.4. Análise

O conteúdo iônico das amostras foi determinado por cromatografia iônica. O equipamento utilizado nas análises realizadas no laboratório do CCI está descrito na tabela 1. O amostrador automático (Gilson 215-Liquid Handler, EUA) direcionou simultaneamente as amostras para os dois sistemas (cátions e ânions). Uma atmosfera inerte de gás Hélio foi utilizada nos reservatórios de eluente e de água deionizada MilliQ com resistividade de 18,2MΩ.

Tabela 1. Configurações do equipamento analítico.

Cromatógrafo iônico Dionex 500		
Sistema	Cátions	Ânions
Loop de injeção	500µL	500µL
Fluxo	1mL min <sup>-1</sup>	1mL 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 (20mM isocrático)	KOH (gradiente de 1mM a 8mM)

Os sistemas eram calibrados semanalmente com cinco soluções padrão preparadas a partir de soluções estoque mais concentradas (Ultra Scientific, EUA). Conferiam-se os resultados da calibração com a solução de referência ION-92 (National Water Research Institute, Canadá).

A metodologia utilizada para determinação dos limites de detecção do método analítico foi a EPA 300.1 – Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography - em que sete soluções de água deionizada são processadas e analisadas da mesma maneira que as amostras. Estes limites foram menores que  $1,8\mu\text{g L}^{-1}$  (valor obtido para o cloreto) e maiores que  $0,3\mu\text{g L}^{-1}$  (limite de detecção do potássio).

As razões D/H foram determinadas no CCI utilizando-se um espectrômetro de massa com fonte gasosa (GSMS) acoplado no sistema Micromass Isoprime configurado para fluxo contínuo. A precisão da técnica é de 0,5% para a razão D/H. Já, o parâmetro  $\delta\text{D}$  foi determinado em relação ao padrão de referência VSMOW – *Viena Standard Mean Ocean Water* - pela seguinte expressão:

$$\delta D_{amostra} = \frac{(D/H)_{amostra} - (D/H)_{VSMOW}}{(D/H)_{VSMOW}}$$

## 2.5. Datação

O método de datação consistiu na sucessiva identificação e contagem de camadas anuais de neve e de *firn* a partir dos parâmetros sódio, razão isotópica entre deutério e hidrogênio ( $\delta\text{D}$ ) e sulfato não proveniente do sal marinho ( $\text{nssSO}_4^{2-}$ , do inglês *non-sea-salt sulfate*). Esses três parâmetros tiveram suas estratigrafias suavizadas pelo cálculo da média móvel a cada três medidas. Os verões foram marcados unindo-se os vales – mínimos relativos - de  $\text{Na}^+$  e de  $\delta\text{D}$  com os máximos relativos – picos - de  $\text{nssSO}_4^{2-}$ , conforme representado na figura 2, referente ao testemunho BR-IC-4. Portanto a datação parte da consideração de que a precipitação é bem distribuída ao longo do ano e a ressuspensão, do aerossol depositado, pelo vento é desconsiderada.

O parâmetro  $\text{nssSO}_4^{2-}$  é derivado das concentrações (em unidades de massa) de sulfato de acordo com a seguinte equação (Traversi *et al.*, 2004):

$$\text{nssSO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+ \left( \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Na}^+} \right)_{\text{água do mar}}$$

Onde,

$$\left( \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Na}^+} \right)_{\text{água do mar}} = 0,253$$

O perfil de  $\text{nssSO}_4^{2-}$  contribui ainda na identificação de horizontes de referência, fator importante na validação do método de datação. Isto ocorre pela comparação entre o registro histórico

das erupções vulcânicas cujas plumas possam ter alcançado a região Antártica, e os valores extremos no registro de  $\text{nssSO}_4^{2-}$  ao longo do testemunho. As plumas estratosféricas das erupções vulcânicas tanto do Pinatubo (Filipinas), como do Cerro Hudson (Chile), ambas ocorridas em 1991, foram observadas por imagens de satélite sobre o Polo Sul Geográfico entre os meses de setembro e novembro de 1991 (Cacciani *et al.*, 1993). Steig *et al.* (2005) observou um aumento nos valores de fundo das séries temporais de  $\text{nssSO}_4^{2-}$  do US-ITASE a partir do ano de 1992, com os principais picos sendo, também, registrados neste ano. Porém somente as séries temporais dos testemunhos BR-IC-2 e BR-IC-3 chegam até o ano de 1992, as outras registram somente anos mais recentes.

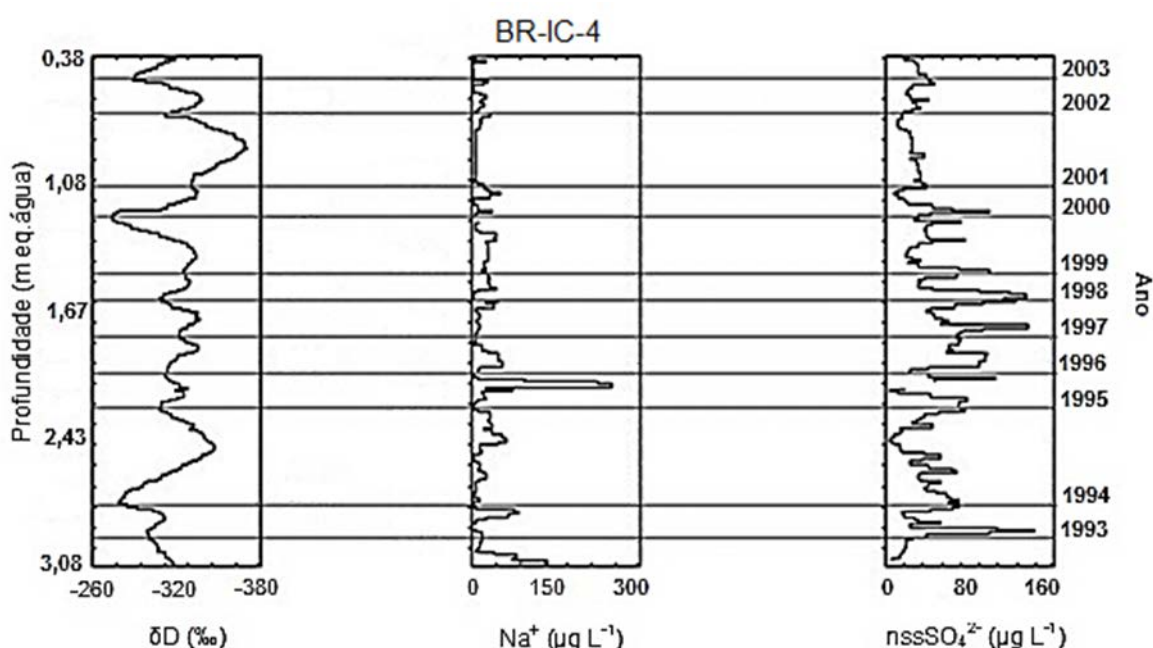


Figura 2. Estratigrafia da razão isotópica, do sódio e do sulfato não proveniente do sal marinho, respectivamente, para o testemunho BR-IC-4. As linhas horizontais marcam os verões. A profundidade é expressa em metros de equivalentes de água, que considera as variações de densidade entre as seções do testemunho.

Através de uma análise estatística descritiva das séries de  $\text{nssSO}_4^{2-}$  observou-se a ocorrência de um valor extremo no período datado como 1993 para o testemunho BR-IC-2 e atribuiu-se a esse ponto um horizonte de referência vulcânico, devido à erupção do Pinatubo ou do Cerro Hudson. No perfil de  $\text{nssSO}_4^{2-}$  do BR-IC-3 não há valores extremos para este período, porém existem valores elevados atípicos (determinados por análise gráfica) em 1992, que podem ser atribuídos a esses eventos vulcânicos. De maneira semelhante, há para a amostra BR-IC-4 um valor classificado como atípico no ano de 1993, representado pela seção mais profunda analisada para este testemunho.

A partir das incertezas obtidas na relação entre os eventos vulcânicos e o registro de  $\text{nssSO}_4^{2-}$  nos testemunhos, atribuiu-se uma exatidão de  $\pm 2$  anos para o método de datação utilizado. A precisão, por sua vez, é anual, pois o método permitiu a identificação de ciclos verão/inverno, principalmente a partir da série  $\delta D$ .

### 3. Resultados

A tabela 2 apresenta os dados coletados em campo referentes aos sítios de amostragem e também, as médias amostrais das concentrações determinadas para cada parâmetro, expressas em microgramas por litro. Para o testemunho BR-IC-5 não consta a média do parâmetro metano sulfonato ( $\text{MS}^-$ ), pois não existem medidas suficientes para o cálculo de uma média representativa.

Tabela 2. Caracterização das amostras e resultados obtidos. A resolução média indica o quanto as sub amostras representam em termos de comprimento de cada amostra. Apenas os testemunhos de gelo BR-IC-2 e BR-IC-3 tinham o comprimento igual à profundidade, os demais não foram analisados desde a superfície.

	BR-IC-2	BR-IC-3	BR-IC-4	BR-IC-5	BR-IC-6
Latitude (°S)	87,88556	85,99917	83,88917	82,41611	80,96028
Longitude (°W)	82,03139	81,58500	80,13889	79,39167	79,82111
Elevação (m a. s.l.)	2621	1620	1295	950	750
Distância da costa (km)	1967	1828	1694	1613	1546
Temperatura a 10m (°C)	-45	-36	-33	-29	-27
Profundidade (m eq. água)	3,41	3,83	3,08	4,33	3,02
Resolução média (cm)	3,55	3,48	2,64	2,95	2,68
Período (ano)	13 $\pm$ 2	12 $\pm$ 2	10 $\pm$ 2	8 $\pm$ 2	9 $\pm$ 2
Taxa média de acumulação (m eq. água a <sup>-1</sup> )	0,26 $\pm$ 0,05	0,32 $\pm$ 0,06	0,27 $\pm$ 0,07	0,41 $\pm$ 0,14	0,30 $\pm$ 0,08
Na <sup>+</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	12,54 $\pm$ 9,24	11,01 $\pm$ 9,69	26,67 $\pm$ 35,20	59,03 $\pm$ 77,39	71,58 $\pm$ 71,90
K <sup>+</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	1,77 $\pm$ 11,42	0,90 $\pm$ 1,94	1,61 $\pm$ 4,89	3,99 $\pm$ 3,50	3,91 $\pm$ 2,79
Mg <sup>2+</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	1,90 $\pm$ 0,91	1,76 $\pm$ 1,68	4,67 $\pm$ 4,74	7,96 $\pm$ 9,08	11,53 $\pm$ 9,50
Ca <sup>2+</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	4,75 $\pm$ 5,59	3,81 $\pm$ 9,22	35,55 $\pm$ 19,99	19,17 $\pm$ 10,35	15,23 $\pm$ 5,42
MS <sup>-</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	14,55 $\pm$ 3,55	12,37 $\pm$ 6,46	19,38 $\pm$ 10,75	ND	15,62 $\pm$ 17,50
Cl <sup>-</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	34,44 $\pm$ 13,71	32,95 $\pm$ 21,44	57,61 $\pm$ 56,83	119,07 $\pm$ 147,72	183,35 $\pm$ 175,93
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	68,52 $\pm$ 31,39	83,63 $\pm$ 26,10	75,74 $\pm$ 29,32	54,10 $\pm$ 24,75	67,75 $\pm$ 33,83
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	61,22 $\pm$ 23,22	55,62 $\pm$ 31,24	52,85 $\pm$ 31,19	39,71 $\pm$ 24,78	86,54 $\pm$ 84,95
nssCa <sup>2+</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	4,19 $\pm$ 5,41	3,21 $\pm$ 8,99	33,83 $\pm$ 16,63	16,59 $\pm$ 9,89	12,25 $\pm$ 5,01
nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	58,15 $\pm$ 23,17	52,89 $\pm$ 31,57	46,17 $\pm$ 32,13	32,52 $\pm$ 23,71	67,66 $\pm$ 88,49
$\delta D$ (‰)	-383,17 $\pm$ 12,10	-332,49 $\pm$ 20,97	-311,50 $\pm$ 23,02	-287,62 $\pm$ 26,81	-263,73 $\pm$ 26,82

O parâmetro  $\text{nssCa}^{2+}$  (do inglês *non-sea-salt calcium*) representa as contribuições não marinhas do cálcio e é definido por Bigler *et al.* (2006) pela seguinte equação:

$$nssCa^{2+} = c\{[Ca^{2+}] - [Na^+](Ca^{2+}/Na^+)_{\text{água do mar}}\}$$

Onde

$$c = [1 - (Na^+/Ca^{2+})_{\text{crystal}}(Ca^{2+}/Na^+)_{\text{água do mar}}]^{-1}$$

E

$$(Ca^{2+}/Na^+)_{\text{água do mar}} = 0,038$$

Já, a relação  $(Na^+/Ca^{2+})_{\text{crystal}}$  depende da composição do aerossol cristal, que é incerta e pode ser variável ao longo do tempo, pois é função do material fonte (Bigler *et al.*, 2006). Portanto o valor utilizado para essa relação será o da composição média da crosta de 0,562 (Bowen, 1979), a exemplo de Udisti *et al.* (2012).

Cada sítio teve suas taxas anuais de acumulação de neve determinadas a partir da razão entre o comprimento do testemunho e o período obtido na datação. Os valores médios dessas taxas e suas máximas incertezas constam na tabela 2.

#### 4. Discussão dos resultados

Os resultados expressos na tabela 2 serão comparados entre os sítios, buscando relacionar as características físicas determinadas em campo, com os valores obtidos a partir das análises químicas. Os resultados serão discutidos, primeiramente, em relação taxa média de acumulação de neve, que é uma característica física de cada sítio determinada, porém, a partir de parâmetros químicos. Após busca-se apresentar um panorama das concentrações químicas médias de cada testemunho a partir do balanço iônico.

Em seguida, com o intuito de facilitar a percepção das áreas fonte de aerossóis e das principais características de circulação atmosférica (e de deposição das espécies químicas) na região de estudo, os resultados serão discutidos a partir da relação entre os íons cujas fontes e processos de transporte e deposição estão melhor estabelecidos na literatura (como o  $Na^+$ , por exemplo), e os íons nos quais os mecanismos são mais complexos e apresentam maior variabilidade em diferentes regiões do continente antártico, como o  $NO_3^-$ .

Apesar de haver valores médios de taxa de acumulação de neve para cada sítio, o que possibilitaria expressar o conteúdo iônico em termos de fluxo, os resultados serão discutidos com base nas concentrações de cada íon. Com isso, busca-se facilitar a comparação dos resultados obtidos com



os de outros estudos realizados em regiões próximas, pois em muitos desses estudos foram coletadas somente amostras superficiais, impossibilitando o cálculo dos fluxos de deposição a partir de parâmetros químicos.

#### 4.1. Variabilidade espacial das taxas médias de acumulação de neve

A exemplo do que é geralmente observado no continente antártico, conforme Bertler *et al.* (2005), a taxa média de acumulação de neve apresenta uma significativa correlação negativa ( $r > 0,4$  em módulo), tanto com a elevação, como com a distância da costa. Entretanto o resultado obtido para o sítio de BR-IC-3 contribui para que essa correlação não possa ser considerada forte ( $r > 0,8$ ), pois a taxa média de acumulação determinada a partir desse testemunho de gelo apresenta um valor maior que o obtido a partir de BR-IC-4.

O valor mais alto do que o esperado para taxa média de acumulação de neve encontrada em BR-IC-3 pode estar relacionada a um fenômeno local, resultante da interação entre vento, topografia e precipitação de neve.

Ao longo do trajeto da travessia foram constatadas áreas cuja superfície era composta por gelo polido devido à ação do vento, ou seja, eram áreas classificadas como de *glaze ice* (esmalte de gelo). Essa constatação ocorreu entre as latitudes 88,21°S e 86,76°S, região que engloba o sítio de amostragem de BR-IC-2. Segundo Scambos *et al.* (2012) áreas com ocorrência de esmalte de gelo ocorrem onde o vento e a sublimação removem, aproximadamente, a mesma quantidade de neve que precipita ao longo do ano, ou seja, o balanço superficial de massa é próximo a zero, podendo oscilar, geralmente, de -0,2 a 0,2m eq. água a<sup>-1</sup>. Na Antártica essas características são mais frequentemente observadas acima dos 1.500m de altitude, em regiões com topografia favorável à circulação de ventos catabáticos (Scambos *et al.*, 2012). Marquette (2013), a partir da elevação medida a cada 10km do transecto, observou que a região do BR-IC-2 apresenta a maior declividade favorecendo, assim, a ocorrência de ventos catabáticos.

Nas adjacências das superfícies de esmalte de gelo a quebra no padrão topográfico e, por conseguinte, na direção do vento pode prove-las uma elevada acumulação local de neve. Essas superfícies de acumulação são em geral rugosas, podendo apresentar dunas ou formas complexamente erodidas, tipo *sastrugi*, em que os cristais de neve apresentam uma granulometria fina e bem

sinterizada (Scambos *et al.*, 2012). Na latitude 88,21°S já eram observadas feições superficiais tipo *sastrugi*, em meio à superfície ainda polida. Nas latitudes logo ao norte de 86,76°S (que inclui a do sítio de BR-IC-3), a característica superficial era rugosa. Portanto a taxa média de acumulação determinada para esse sítio pode estar acentuada devido a influência da região de esmalte de gelo logo ao norte.

A taxa média de acumulação de neve obtida a partir de BR-IC-6 exhibe, também, um valor reduzido, em relação a BR-IC-5, não obedecendo ao padrão esperado, apesar da elevada incerteza associada a esta última concentração, resultante tanto do comprimento da amostra analisada como da incerteza da datação ( $\pm 2$  anos). No sítio de BR-IC-6 a proximidade das montanhas exerce influência no padrão de acumulação (Carlos, 2012). Casassa *et al.* (1998) observaram que a acumulação de neve reduz em pontos mais próximos à Patriot Hills, provavelmente devido erosão superficial causada pela incidência de ventos catabáticos.

#### 4.2. Balanço iônico

Na figura 3 consta o balanço iônico para cada sítio de amostragem e os valores apresentados são as concentrações médias expressas em micro equivalentes por litro. O  $H^+$  não foi analisado, mas calculado através da seguinte expressão (Legrand e Mayewski, 1997), a exceção do BR-IC-5 que não apresenta valor médio para o  $MS^-$ :

$$[H^+] = \{[MS^-] + [Cl^-] + [NO_3^-] + [SO_4^{2-}]\} - \{[Na^+] + [K^+] + [Mg^{2+}] + [Ca^{2+}]\}$$

Outros íons são relevantes aos estudos glacioquímicos, porém contribuem de forma pouco significativa ao balanço iônico, sem alterar significativamente os valores de  $H^+$ , já que as concentrações encontradas para o íon hidrogênio têm como único objetivo ilustrar a importância das contribuições ácidas em cada testemunho. O fluoreto e os ácidos carboxílicos têm uma contribuição menor do que 5% na acidez total do gelo antártico (Legrand e De Angelis, 1995; Legrand e Mayewski, 1997). Já o amônio contribui com menos de  $0,2\mu Eq L^{-1}$  nos balanços iônicos tanto da costa como do interior do continente antártico (Legrand e Mayewski, 1997).

O somatório dos íons em cada uma das cinco amostras está dentro da faixa atribuída por Legrand e Mayewski (1997) de 5 a  $30\mu Eq L^{-1}$  para testemunhos de gelo antárticos. Analisando os balanços dos cátions pode-se destacar o forte predomínio do  $H^+$  em BR-IC-2 e BR-IC-3, característica

que se altera no testemunho BR-IC-5, com o aumento da concentração de sódio e, também, no testemunho BR-IC-4, que registra uma elevada concentração média de cálcio. Em relação aos balanços de ânions fica evidente o predomínio de cloreto nos testemunhos BR-IC-5 e BR-IC-6, em contraste aos demais testemunhos, em que as concentrações de sulfato, nitrato e cloreto apresentam valores próximos.

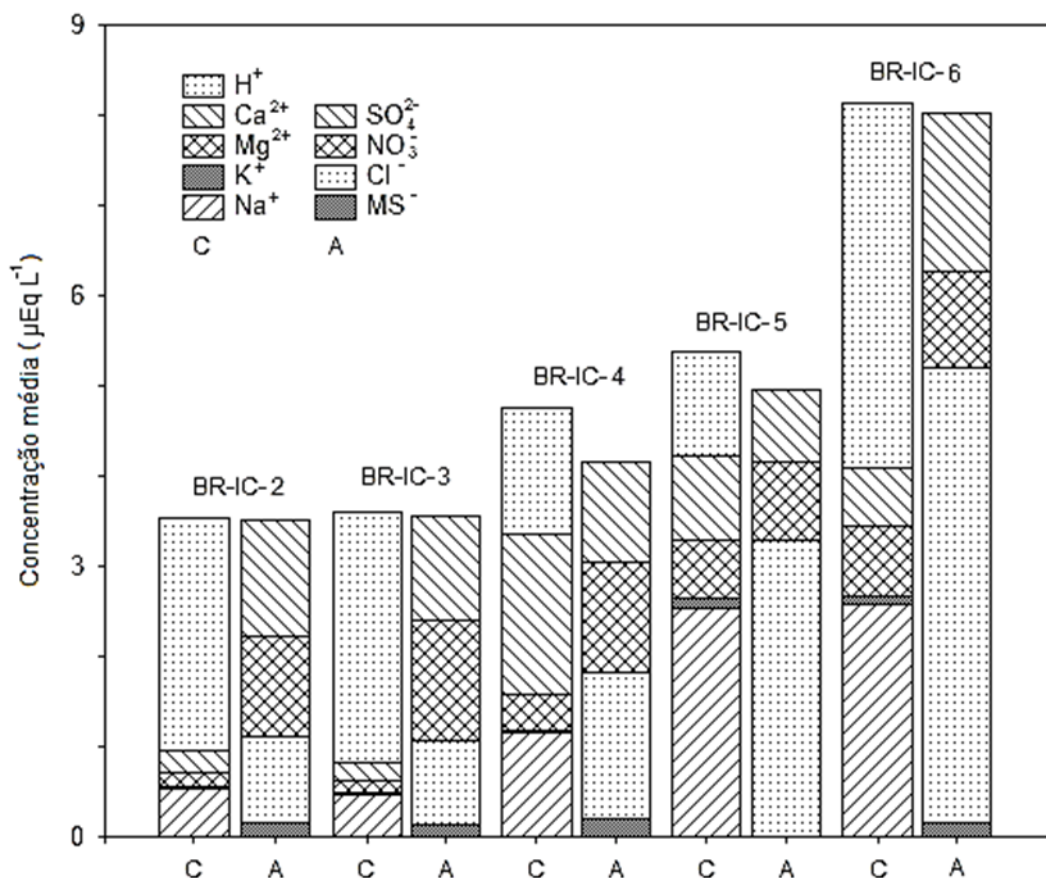


Figura 3. Balanço iônico dos cátions (C) e ânions (A) para cada testemunho de gelo estudado.

#### 4.3. Sódio e sal marinho

Segundo Abram *et al.* (2013) há uma carga adicional de poeira crustal para todos os metais encontrados no sal marinho, mas ela é muito mais significativa para o potássio, o magnésio e o cálcio do que para o sódio. Já, o cloreto é submetido a fracionamento pela reação na troposfera de ácidos com o sal marinho, produzindo o ácido clorídrico. Portanto o Na<sup>+</sup> é o mais confiável marcador do sal marinho.

Em adição, o sódio é o cátion majoritário do aerossol marinho durante o inverno, tanto na costa (Wagenbach *et al.*, 1998) como no interior do continente antártico (Udisti *et al.*, 2012). Com a formação de gelo marinho novo, a água que ainda não congelou fica mais concentrada em sais

dissolvidos, portanto o aerossol formado durante o inverno terá um maior teor de sódio. Isto ficou evidenciado pela ocorrência de valores negativos de  $nssSO_4^{2-}$  em testemunhos de gelo da costa antártica, justificados pela precipitação de cristais de mirabilita ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ) durante a formação das *frost flowers* (frágeis cristais de gelo precipitados a partir do vapor d'água supersaturado em sal) que retiram cerca de metade do sulfato e aproximadamente 13% do sódio desta água mais concentrada (Rankin *et al.*, 2002).

No interior do continente antártico, entretanto, este efeito pode estar mascarado devido às menores concentrações de  $nssSO_4^{2-}$  encontradas. Porém, outro fator está associado ao aumento em, aproximadamente, uma ordem de grandeza das concentrações de sódio durante o inverno. Udisti *et al.* (2012) encontraram partículas menores, na ordem sub micrométrica, durante o inverno no aerossol coletado no Domo C (Fig. 1), revelando uma trajetória mais longa do *spray* marinho devido ao aumento do gradiente de pressão entre a costa e o interior da Antártica, aumentando a produção de aerossóis do sal marinho.

A tabela 3 apresenta a correlação, para cada sítio de amostragem, entre as espécies que têm o sal marinho como uma das fontes mais relevantes (Legrand e Mayewski, 1997). Existe uma forte correlação positiva entre o sódio e o cloreto em todos os testemunhos, principalmente em BR-IC-4, BR-IC-5 e BR-IC-6 em que o coeficiente de correlação aproxima-se de 1,0. A correlação entre o  $Na^+$  e o  $Mg^{2+}$  também é forte, com exceção do BR-IC-2 em que o valor de  $r$  reduz consideravelmente, mas não o suficiente para descartar a presença de correlação. Já, em relação ao potássio, nota-se uma correlação considerável somente nos testemunhos BR-IC-5 e BR-IC-6.

Tabela 3. Coeficientes de correlação de Pearson ( $r$ ) nas relações entre íons do sal marinho.

	$Na^+ \times Cl^-$	$Na^+ \times K^+$	$Na^+ \times Mg^{2+}$
BR-IC-2	0,89	0,36	0,54
BR-IC-3	0,90	0,28	0,90
BR-IC-4	0,99	0,26	0,94
BR-IC-5	0,99	0,70	0,92
BR-IC-6	0,97	0,66	0,90

Apesar da tabela 3 indicar uma ausência de correlação entre o sódio e o potássio nos três sítios de amostragem mais afastados da costa e uma correlação mais fraca entre o sódio e o magnésio em

BR-IC-2, a fonte mais provável tanto do  $K^+$  como do  $Mg^{2+}$  continua sendo o sal marinho, conforme pode ser visto na figura 4. Nela, o potássio e o magnésio registram elevados picos de concentração nos mesmos anos que os aerossóis do sal marinho (indicados pelo  $Na^+$ ) sofrem maiores deposições nos sítios BR-IC-2, BR-IC-3 e BR-IC-4. Portanto a correlação nesses sítios indicada como inexistente, pelo valor de  $r$ , entre  $Na^+$  e  $K^+$  pode ser atribuída às baixas concentrações de potássio (próximas ao limite de detecção do método) encontradas nesses locais. Esse mesmo motivo pode ser atribuído ao menor valor de  $r$  na relação entre  $Na^+$  e  $Mg^{2+}$  em BR-IC-2, porém o testemunho BR-IC-3 registrou concentrações médias de magnésio ainda menores e, mesmo assim, há nele uma forte correlação. A figura 4, entretanto indica um maior número de eventos extremos de concentração de  $Mg^{2+}$  no registro do BR-IC-3 e estes estão melhor correlacionados com o perfil de  $Na^+$ .

A figura 5 apresenta para os testemunhos em estudo, a mesma abordagem utilizada por Aristarain e Delmas (2002) quando buscavam observar de forma direta as alterações ocorridas nos aerossóis do sal marinho. A amostra BR-IC-2 apresenta praticamente todas as suas razões entre  $Na^+$ ,  $Cl^-$  e  $SO_4^{2-}$  muito afastadas do ponto 1 (proporção referente ao sal marinho), já o testemunho BR-IC-5 registra grande parte destas razões em torno desse ponto. Nota-se, ainda, uma gradual aproximação para a razão de referência do sal marinho no sentido de BR-IC-2 a BR-IC-5. Em BR-IC-6 há uma maior dispersão das razões determinadas, quando comparado a BR-IC-5, mas elas mantêm-se concentradas em torno do ponto 1.

Todos os testemunhos de gelo analisados apresentam suas razões  $Cl^-/Na^+$  acima da razão de referência da água do mar expressa pela reta *i* da figura 5A. Em relação à reta *ii*, somente as amostras BR-IC-4, BR-IC-5 e BR-IC-6 apresentam pontos a esquerda dela. Considerando a reta *iii*, nenhuma das amostras registra razões com elevada proporção de sulfato dispostas ao longo desta reta, como constatado por Aristarain e Delmas (2002).

A figura 5 revela, portanto, que à medida que se afasta da costa há uma maior alteração dos aerossóis de sal marinho, pelo enriquecimento de cloreto em relação ao sódio e ao sulfato. Entretanto, a distância da costa não está correlacionada com esta alteração quando se comparam os testemunhos BR-IC-5 e BR-IC-6, pois neste caso a amostra coletada mais próxima à costa registra aerossóis depositados com maior alteração.

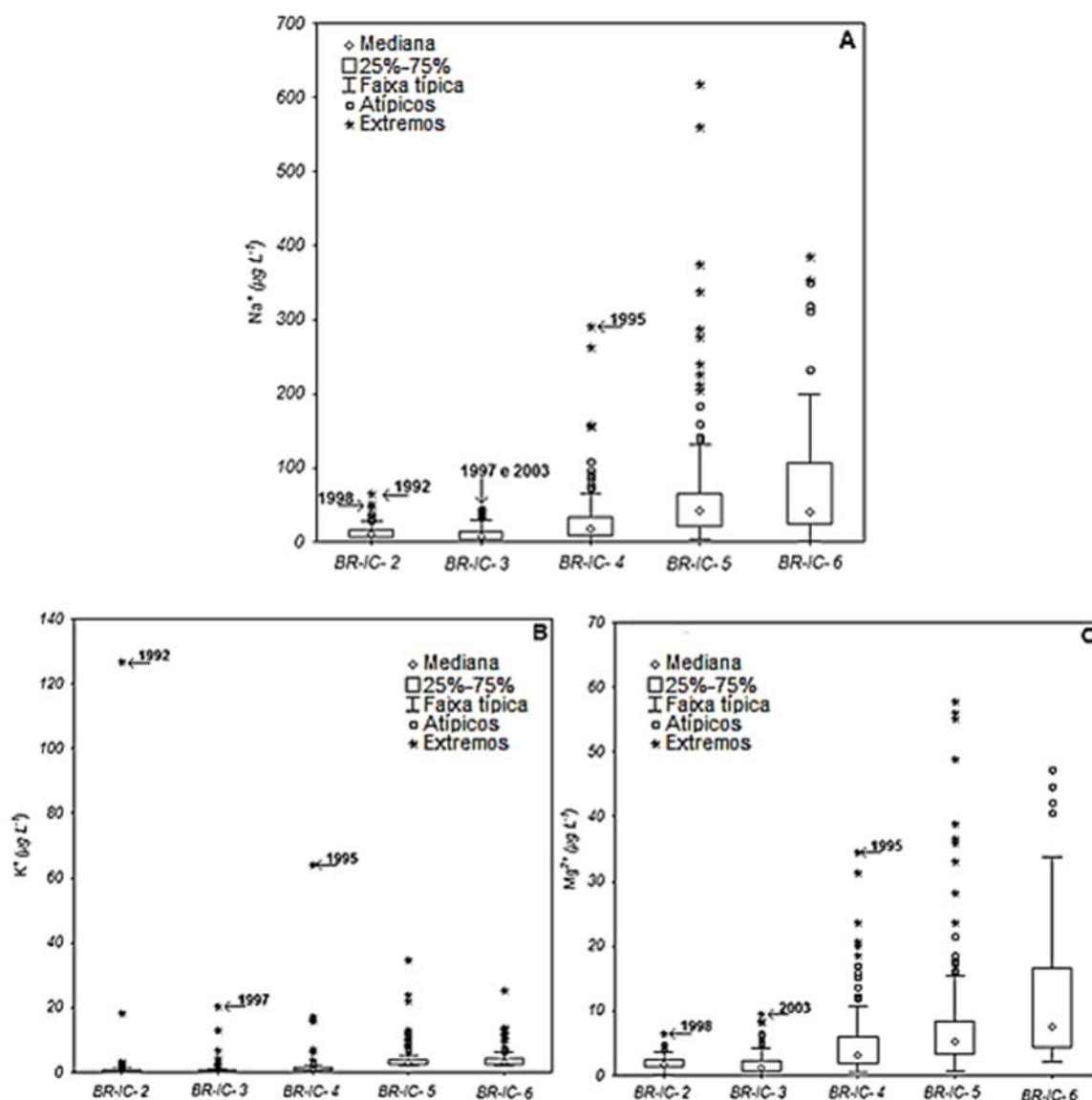


Figura 4. Diagramas de caixa referentes aos cátions (A) Na<sup>+</sup>, (B) K<sup>+</sup> e (C) Mg<sup>2+</sup>. As datas nas quais foram registrados eventos extremos comuns a esses cátions estão indicadas por setas.

A contribuição de partículas oriundas do processo de formação do gelo marinho está presente somente nos três testemunhos de latitudes mais baixas. Porém, vale ressaltar que no interior do continente é mais difícil de identificar o fracionamento que define o sal marinho proveniente do gelo marinho, pois os valores de fundo do  $\text{nssSO}_4^{2-}$  originado de outras fontes (biogênica e crustal, por exemplo) é relativamente alto em comparação às baixas concentrações de sal marinho. Logo, nessa região, serão poucos os valores negativos para o  $\text{nssSO}_4^{2-}$  (Abram *et al.*, 2013).

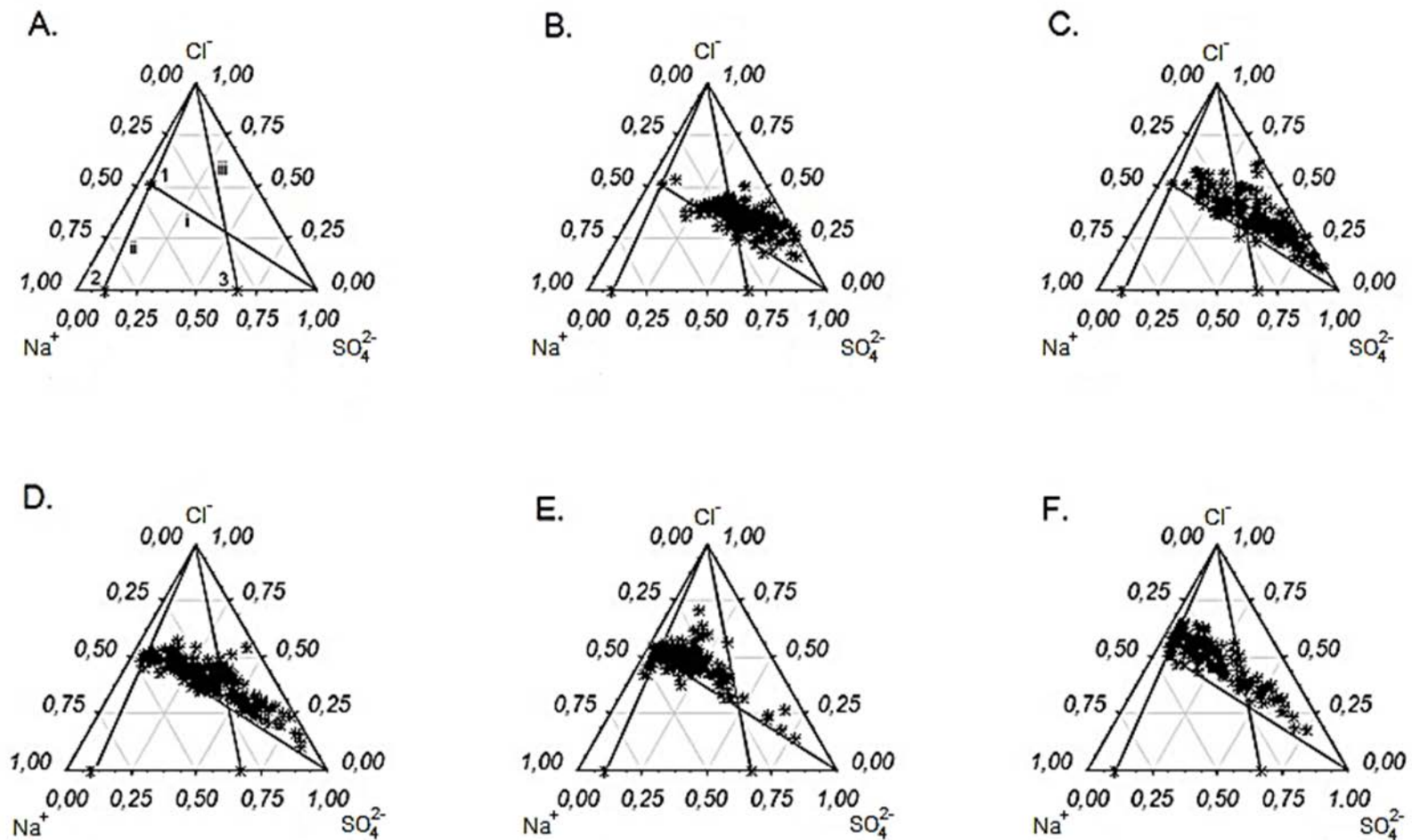


Figura 5. Os diagramas ternários  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  têm suas áreas subdivididas por três retas que, por sua vez, partem de três pontos (A): a razão entre os três íons na água do mar está representada no ponto 1, o ponto 2 refere-se à razão entre sódio e sulfato, também na água do mar, e o ponto 3 representa a razão  $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$  no bissulfato de sódio. As amostras que apresentam concentrações acima da reta *i* estão, portanto, enriquecidas em  $\text{Cl}^-$ . Já, na região à esquerda da reta *ii* estão os pontos que apresentam concentrações negativas de  $\text{nssSO}_4^{2-}$ . Estes pontos indicam um enriquecimento de  $\text{Na}^+$  em relação ao  $\text{SO}_4^{2-}$ , devido à precipitação de mirabilita durante a formação de gelo marinho, que remove mais sulfato do que sódio da salmoura formada na interface água-gelo (Rankin *et al.*, 2002). A reta *iii* indica os aerossóis depositados que foram modificados durante o transporte atmosférico pela seguinte reação:  $\text{Sal marinho} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}(\text{g})$ . (B) refere-se à amostra BR-IC-2, (C) BR-IC-3, (D) BR-IC-4, (E) BR-IC-5 e (F) BR-IC-6.

#### 4.4. Metano sulfonato e contribuições biogênicas

O  $MS^-$  é um dos produtos da oxidação do sulfeto de dimetila (DMS). Este, por sua vez, é originado da decomposição do propanoato de 3-dimetil sulfônico (DMSP), excretado por algas planctônicas vivas. A concentração de DMS na superfície marinha, entretanto, independe da produtividade primária, sendo que as regiões dos oceanos com maiores incidências de luz e temperaturas mais elevadas têm maiores taxas de emissão desse composto para a atmosfera (Charlson *et al.*, 1987).

Becagli *et al.* (2005) observou um suave decréscimo do  $MS^-$  (em relação aos íons do sal marinho) com o aumento da distância da costa e da altitude a partir dos resultados obtidos em travessia pela Antártica Oriental durante o verão 2001/02. Esse padrão foi explicado, nesse mesmo estudo, pelo fato do ácido metano sulfonônico (MSA) estar distribuído na menor fração de tamanhos entre as partículas de aerossol estudadas, permitindo que esse ácido percorra maiores distâncias antes de ser depositado na superfície em sua forma iônica. Segundo Udisti *et al.* (2012), o MSA está principalmente distribuído na fração sub-micrométrica dos aerossóis presentes na camada limite atmosférica sobre o Domo C, figura 1. Porém, Bertler *et al.* (2005) observaram, em seu estudo abrangendo diversas regiões da Antártica, maiores concentrações de  $MS^-$  nas regiões mais próximas da costa, pois esse ânion é predominantemente depositado por via úmida e, portanto, seria mais abundante nos locais de maior taxa de acumulação de neve.

A contribuição biogênica não apresenta uma clara tendência de aumento ou redução, quando avaliadas as concentrações médias de metano sulfonato ao longo do transecto. Porém a análise de variância representada na figura 6 revela que há diferenças significativas entre os testemunhos. O BR-IC-4 tem as maiores concentrações, seguido do BR-IC-2. Já os testemunhos BR-IC-3 e BR-IC-6 apresentam as menores concentrações e entre eles não existem diferenças significativas. Portanto não foi apresentada uma relação entre as concentrações de  $MS^-$ , as taxas de acumulação de neve e a distância da costa.

Nos testemunhos BR-IC-3, BR-IC-4 e BR-IC-6 destacam-se alguns eventos de elevada concentração de  $MS^-$ , conforme indicados na figura 7. Tanto em 1996 (considerando a precisão na



datação de  $\pm 2$  anos), como em 2001 foram registrados picos em BR-IC-6. Já, BR-IC-3 só registra um evento extremo em 1996 e BR-IC-4 só apresenta concentrações destacadas em 2002. A ocorrência desses eventos pode indicar diferentes trajetórias de massas de ar de origem marinha que adentram o continente antártico por regiões distintas. O provável evento registrado tanto em BR-IC-4 como em BR-IC-6 pode indicar a influência de massas de ar vindas do mar de Weddell, já constatada por Marquette (2013) na região do transecto a partir modelagem matemática, que seriam registradas primeiramente em BR-IC-4, onde a concentração de  $MS^-$  foi mais elevada. Já o evento extremo registrado em BR-IC-3 e em BR-IC-6 pode representar o deslocamento de uma massa que adentra o continente antártico a partir da região dos mares de Bellingshausen- Amundsen, seguindo a direção do transecto, pois o testemunho BR-IC-6 registrou a maior concentração de metano sulfonato nesse período. Porém, por essa lógica BR-IC-4 deveria registrar, também, um valor atípico de elevada concentração no período de  $1996 \pm 2$ , o que não ocorreu devido, provavelmente, a processos pós-depositacionais relacionados a taxa média de acumulação de neve registrada naquele local.

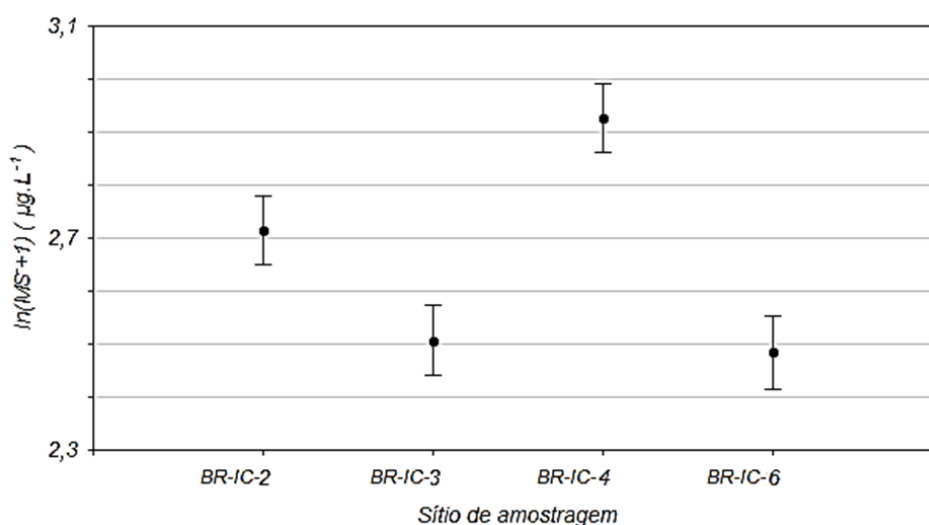


Figura 6. Resultado da análise de variância entre a variável  $MS^-$  e o fator testemunho. A variável foi transformada logaritmicamente para uma maior homogeneidade entre sua variância dentro do fator. Os pontos indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança com certeza de 95%.

Um processo pós-depositacional associado ao metano sulfonato é seu movimento pelas camadas de *firn* (Smith *et al.*, 2004). Em locais de baixas taxas de acumulação da Antártica Oriental (em torno de 0,2 m eq. água) Curran *et al.* (2002) observaram a completa realocação dos picos de verão do  $MS^-$  para camadas de inverno. Segundo esses autores, uma complexa interação entre os gradientes de

nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e sais marinhos seria a provável responsável por controlar a taxa e a extensão dessa difusão. Já em locais com maiores taxas de acumulação de neve não foi observado tal efeito.

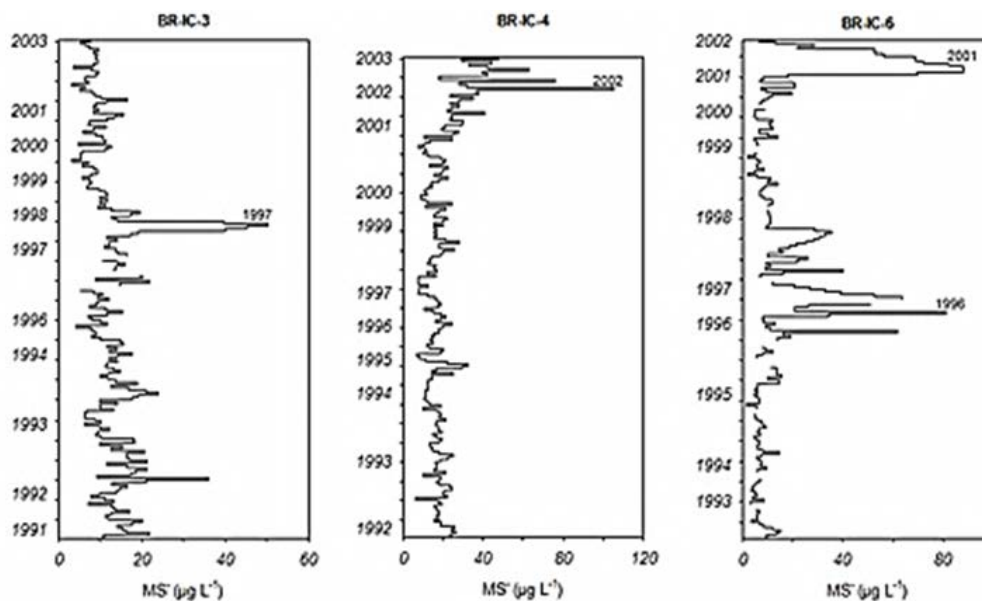


Figura 7. Séries temporais de metano sulfonato. Os eventos de concentração extrema têm seus anos indicados. O testemunho BR-IC-2 não apresentou esses eventos e o perfil de BR-IC-5 foi descartado devido à escassez de medidas relativas a MS<sup>-</sup>.

Portanto, pode ter havido o movimento de MS<sup>-</sup> nas camadas de *firn* do testemunho de gelo BR-IC-4, já que a partir de seu registro foi determinada, para o seu sítio, a segunda menor taxa de acumulação dentre os sítios de amostragem do transecto, afetando o registro do evento de 1996. O testemunho de gelo BR-IC-2, por sua vez, registrou a menor variabilidade no perfil de MS<sup>-</sup> (tabela 2), apesar de apresentar concentrações relativamente elevadas, essa ausência de eventos atípicos e extremos pode, também, ser um indicativo do mesmo efeito pós-deposicional observado em BR-IC-4.

#### 4.5. Cálcio e contribuições crustais

Poeira mineral contém, geralmente, quantidades significativas de espécies solúveis contendo cálcio, como gipso (CaSO<sub>4</sub>) e calcita (CaCO<sub>3</sub>) (Legrand, 1987). O cálcio é, também, um componente do sal marinho e as concentrações registradas em regiões remotas da Antártica, como o Domo C (Fig. 1), referentes ao período atual, mostram suas contribuições oriundas dos aerossóis de sal marinho na mesma ordem de grandeza que as suas contribuições crustais (Bigler *et al.*, 2006).

Em contrapartida, pode ser observado, a partir da tabela 2, que a contribuição de nssCa<sup>2+</sup> no valor total de Ca<sup>2+</sup> é superior a 80% em todos os sítios de amostragem. Isso pode, portanto, ser um indicativo de uma fonte local de poeira mineral, como as montanhas Ellsworth em Patriot Hills

(Fig. 1). Logo, seria de se esperar que o testemunho BR-IC-6 (coletado no sítio mais próximo a essa provável fonte) registrasse as maiores concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ , porém o testemunho BR-IC-4, além de registrar as maiores contribuições biogênicas (Fig. 6), também apresenta uma contribuição crustal muito maior que os demais testemunhos (Fig. 3). Ou seja, pode haver influência de outras regiões nas contribuições crustais nos aerossóis depositados ao longo do transecto.

#### 4.6. Nitrato e processos pós-depositacionais

Bertler *et al.* (2005) observaram menores concentrações de nitrato nos locais com taxas de acumulação de neve mais elevadas, a partir da análise de 464 amostras espalhadas pelo continente antártico. Esse comportamento foi atribuído à influência das massas de ar de maior altitude (alta troposfera e baixa estratosfera), elevando as concentrações de nitrato nas bordas do vórtice polar. Porém o  $\text{NO}_3^-$  têm suas concentrações reduzidas, nas camadas mais superficiais de neve, devido a mecanismos físicos e fotoquímicos. Os teores de nitrato apresentam, geralmente, reduções mais significativas em locais com baixas acumulações de neve (Bertler *et al.*, 2005; Wolff, 2012).

A análise de variância para os registros das concentrações de nitrato tem seu resultado expresso na figura 8. As concentrações mais altas são encontradas no testemunho de gelo BR-IC-3 e as mais baixas no BR-IC-5. Não há diferenças significativas entre os registros de  $\text{NO}_3^-$  de BR-IC-2 e BR-IC-4, nem entre os testemunhos de gelo BR-IC-2 e BR-IC-6. Porém as concentrações encontradas em BR-IC-4 são significativamente maiores que as do BR-IC-6.

Essa análise pode indicar, portanto, a deposição do  $\text{NO}_3^-$ , gerado a partir do  $\text{NO}_2$  transportado pela estratosfera, via o centro de alta pressão atmosférica localizado sobre o platô polar, pois observa-se uma tendência crescente no sentido costa-interior, de BR-IC-5 a BR-IC-3. Quanto as concentrações encontradas em BR-IC-6, os valores mais elevados em relação a BR-IC-5 podem estar relacionados às maiores deposições ácidas que ocorrem no sítio de BR-IC-6. Já em relação a BR-IC-2 pode ter havido uma maior interferência dos efeitos pós-depositacionais, devido à baixa taxa de acumulação determinada para aquele sítio de amostragem.

Conforme representado nas figuras 3 e 5, o aerossol depositado no sítio de BR-IC-6 sofre maior alteração, em relação a BR-IC-5, dos sais marinhos devido à reação com espécies ácidas na

troposfera, resultando no excesso de  $\text{Cl}^-$  observado nesse testemunho de gelo. Portanto sua maior concentração de  $\text{NO}_3^-$  deve-se, provavelmente, a maior presença de  $\text{HNO}_3$  em sua troposfera.

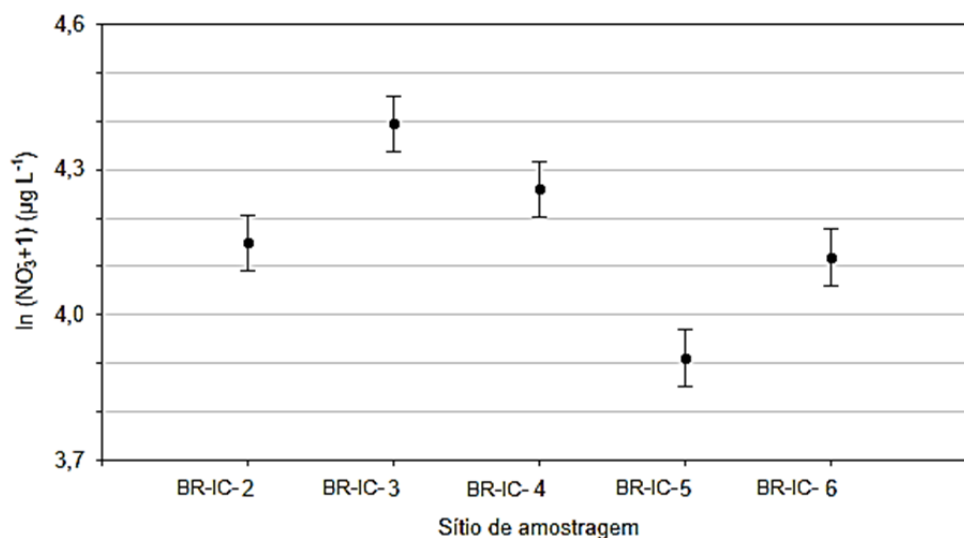


Figura 8. Resultado da análise de variância entre a variável  $\text{NO}_3^-$  e o fator testemunho. A variável foi transformada logaritmicamente para uma maior homogeneidade entre sua variância dentro do fator. Os pontos indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança com certeza de 95%.

A formação de esmalte de gelo na superfície do sítio de BR-IC-2 pode desencadear a ocorrência de processos pós-deposicionais. Essa superfície polida transmite, em comparação a superfície de neve não modificada, mais energia solar para a camada de *firn* logo abaixo, permitindo que a radiação solar penetre e aqueça a camada sub superficial (Scambos *et al.*, 2012). Logo, há um maior transporte ascendente de vapor d'água, seguido de sua condensação na base da superfície polida que, além de resultar na recristalização da neve numa granulometria mais grossa, altera as razões isotópicas  $\delta\text{D}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  na superfície (Scambos *et al.*, 2012; Marquette, 2013). A presença de intervalos de profundidade, na ordem de centímetros, com cristais de gelo com granulometria mais grossa (*depth hoar*), foram constatadas a partir da análise estratigráfica do testemunho de gelo BR-IC-2.

A fotólise do  $\text{NO}_3^-$  ocorre, preferencialmente, nos interstícios entre os cristais de gelo, por haver contato com os gases atmosféricos, formando o  $\text{NO}$  e o  $\text{NO}_2$  (Grannas *et al.*, 2007). Como os processos de recristalização ocorridos em BR-IC-2 resultam no aumento do volume dos interstícios entre os cristais de gelo, há maior transformação do  $\text{NO}_3^-$  e, portanto, maior redução nas concentrações dessa espécie ao longo do testemunho de gelo.

A partir do estudo da influência do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de origem vulcânica nas concentrações de  $\text{NO}_3^-$  do testemunho de gelo NGRIP (Groelândia), Röthlisberger *et al.* (2002) lançaram a hipótese de outro

mecanismo de remobilização do nitrato através do *firm*. A alta concentração de ácido sulfúrico presente na camada vulcânica causa o deslocamento para a direita no equilíbrio na reação  $H^+ + NO_3^- \leftrightarrow HNO_3$ , devido a existência de uma elevada quantidade de  $H^+$  oriundo do  $H_2SO_4$ . Logo, o  $HNO_3$  formado vai para o ar livre da estrutura do *firm* sofrendo, por conseguinte, difusão para uma camada adjacente de *firm*, onde as concentrações de ácido sulfúrico não são excessivas. Nessa nova camada o ácido nítrico volta a se dissociar em  $H^+$  e  $NO_3^-$ .

O fenômeno descrito no parágrafo anterior pode ser o responsável pelo efeito observado no testemunho BR-IC-2, representado na figura 9. Nela o evento vulcânico registrado em 1993, indicado como valor atípico de elevada concentração no diagrama de caixa do sulfato, pode ser o responsável pelo valor atípico de baixa concentração no nitrato, ocorrido no mesmo período.

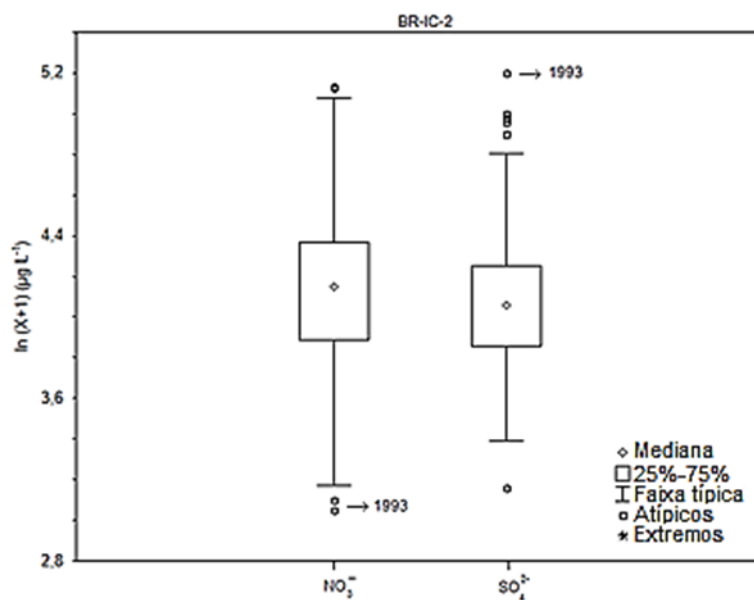


Figura 9. Diagrama de caixas em que são indicadas por setas as respostas do nitrato e do sulfato ao evento vulcânico registrado em 1993. As concentrações foram transformadas logaritmicamente visando a melhor identificação dos valores atípicos.

## 5. Conclusões

A interpretação da variabilidade no conteúdo iônico nos testemunhos de gelo analisados, ao longo dos cinco sítios de amostragem do transecto antártico, possibilitou as seguintes conclusões:

As taxas médias de acumulação de neve mostraram-se negativamente correlacionadas com a elevação dos sítios e com suas distâncias da costa. O sítio de BR-IC-3 apresentou maiores taxas em relação a BR-IC-4, provavelmente, por tratar-se de uma área de acumulação adjacente à uma

superfície de esmalte de gelo. Já, a maior incidência de ventos catabáticos no sítio do BR-IC-6, pode ter reduzido sua taxa média de acumulação de neve em comparação a BR-IC-5.

Os aerossóis do sal marinho, depositados em todos os sítios, sofreram alteração durante seu transporte atmosférico ou durante sua deposição nas camadas superficiais de neve. As menores alterações ocorreram no sítio de BR-IC-5. Nos cinco testemunhos de gelo, tanto  $K^+$  como o  $Mg^{2+}$  são predominantemente depositados a partir de aerossóis do sal marinho. Já a deposição de aerossóis oriundos do processo de formação do gelo marinho só foi observada nos testemunhos de gelo dos sítios mais próximos à costa (BR-IC-4, BR-IC-5 e BR-IC-6).

Uma relação entre o  $MS^-$ , a taxa média de acumulação de neve e a distância da costa mostrou-se inexistente. Os registros desse ânion indicam, provavelmente, a influência de massas de ar com trajetórias distintas sobre a região do transecto. Além disso, a falta de registros de eventos esperados nos testemunhos de gelo dos sítios que apresentaram menores taxas de acumulação (BR-IC-2 e BR-IC-4) pode ser um indicativo da ocorrência do processo pós-deposicional de difusão do  $MS^-$  pelas camadas de *firn*. As análises de  $MS^-$  das camadas mais profundas, incluindo as de BR-IC-5, possibilitará a identificação de mais eventos destacados, permitindo relacioná-los quanto a intensidade e período de ocorrência, o que poderá levar a identificação de padrões de deslocamento das massas de ar na região.

A origem do  $Ca^{2+}$  mostrou ser predominantemente crustal nos cinco testemunhos de gelo analisados. As maiores concentrações de  $Ca^{2+}$  observadas em BR-IC-4 indicam, provavelmente, a influência de outras fontes de poeira crustal, além das áreas de rocha exposta existentes em Patriot Hills.

A variabilidade das concentrações de  $NO_3^-$  ao longo do transecto pode estar relacionada com a maior intensidade do centro de alta pressão polar sobre os sítios mais continentais. O decréscimo das concentrações de  $NO_3^-$  em BR-IC-2 pode ser, portanto, um indicativo de processos pós-deposicionais resultantes da baixa taxa de acumulação local. A existência de eventos vulcânicos mais pretéritos, obtidos a partir da análise das camadas mais internas do BR-IC-2, permitirá estudar com mais detalhe suas influências no registro de  $NO_3^-$ . A origem do  $HNO_3$  depositado no sítio do BR-IC-6 poderá ser explorada com mais detalhes a partir da análise de  $NH_4^+$ , das frações ainda não analisadas dos testemunhos de gelo do transecto.

**Agradecimentos:** Este estudo é parte das investigações do Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR) e foi financiado por projetos de pesquisa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processos 558117/2005-8 e 557053/2009-9. F. Lindau agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por sua bolsa de mestrado. Os trabalhos de campo foram uma ação colaborativa do Centro de Estudios Científicos de Valdivia (Chile) e o Centro Polar e Climático da UFRGS. Agradecemos à contribuição de Rosemary Vieira, Masiel Neculpan, Ingrid L. Rosenhaim, Enoil S. Júnior e Carolina L. Simões no processamento dos testemunhos de gelo.

## Referências

- Abram, N., Wolff, E., Curran, M. 2013. A review of sea ice proxy information from polar ice cores. *Quaternary Science Reviews*, 79: 168–183.
- Aristarain, A., Delmas, R. 2002. Snow chemistry measurements on James Ross Island (Antarctic Peninsula) showing sea-salt aerosol modifications. *Atmospheric environment*, 36: 765–772.
- Becagli, S., Proposito, M., Benassai, S., Flora, O., Genoni, L., Gragnani, R., Largiuni, O., Pili, S., Severi, M., Stenni, B., Traversi, R., Udisti, R., Frezzotti, M. 2004. Chemical and isotopic snow variability in East Antarctica along the 2001/02 ITASE traverse. *Annals of Glaciology*, 39: 473–482.
- Bertler, N., Mayewski, P., Aristarain, A., Barret, P., Becagli, S., Bernardo, R., Bo, S., Xiao, C., Curran, M., Qin, D., Dixon, D., Ferron, F., Fischer, H., Frey, M., Frezzotti, M., Fundel, F., Genthon, C., Gragnani, R., Hamilton, G., Handley, M., Hong, S., Isaksson, E., Kang, J., Ren, J., Kamiyama, K., Kanamori, S., Kärkäs, E., Karlöf, L., Kaspari, S., Kreutz, K., Kurbatov, A., Meyerson, E., Ming, Y., Zhang, M., Motoyama, H., Mulvaney, R., Oerter, H., Osterberg, E., Proposito, M., Pyne, A., Ruth, U., Simões, J., Smith, B., Sneed, S., Teinilä, K., Traufetter, F., Udisti, R., Virkkula, A., Watanabe, O., Williamson, B., Winther, J., Li, Y., Wolff, E., Li, Z., Zielinski, A. 2005. Snow chemistry across Antarctica. *Annals of Glaciology*, 41: 167–179.
- Bigler, M., Röthlisberger, R., Lambert, F., Stocker, T., Wagenbach, D. 2006. Aerosol deposited in East Antarctica over the last glacial cycle: Detailed apportionment of continental and sea-salt contributions. *Journal of Geophysical Research*, 111: D08205.
- Bowen, H. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. Londres, Academic Press, 333p.
- Cacciani, M., Girolamo, P., Sarra, A., Fiocco, G., Fua, D. 1993. Volcanic aerosol layers observed by lidar at South Pole, September 1991 – June 1992. *Geophysical Research Letters*, 20(9): 273–284.
- Carlos, F. 2012. *Determinação de elementos traços em testemunhos de firn antártico usando espectrometria de massa*. Porto Alegre, 112p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Casassa, G., Brecher, H., Cárdenas, C., Rivera, A. 1998. Mass balance of the Antarctic ice sheet at Patriot Hills. *Annals of Glaciology*, 27: 130–134.
- Charlson, R., Lovelock, J., Andreae, M., Warren, S. 1987. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, 326: 655–661.
- Curran, M., Palmer, A., Van Ommen, T., Morgan, V., Phillips, K., McMorrow, A., Mayewski, P. 2002. Post depositional movement of methanesulphonic acid at Law Dome, Antarctica, and influence of accumulation rate. *Annals of Glaciology*, 35(1): 333–339.
- Dahe, Q., Mayewski, P., Jiawen, R., Cunde, X., Junying, S. 1999. The Weddell Sea region: an important precipitation channel to the interior of the Antarctic ice sheet as revealed by glaciochemical investigation of surface snow along the longest trans-Antarctic route. *Annals of Glaciology*, 29: 55-60.
- Ginot, P., Stampfli, F., Schwikowski, M., Gäggeler, H. 2002. FELICS, a new ice core drilling system for high-altitude glaciers. *Memoirs of National Institute of Polar Research*, Special Issue, 56: 38–48.

- Grannas, M., Jones, A., Dibb, J., Ammann, M., Anastasio, C., Beine, H., Bergin, M., Bottenheim, J., Boxe, C., Carver, G., Chen, G., Crawford, J., Dominé, F., Frey, M., Guzmán, M., Heard, D., Helmig, D., Hoffmann, M., Honrath, R., Huey, L., Hutterli, D., Jacobi, H., Klán, P., Lefer, B., McConnell, J., Plane, J., Sander, R., Savarino, J., Shepson, P., Simpson, W., Sodeau, J., Glasow, R., Weller, R., Wolff, E., Zhu, T. 2007. An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7: 4165–4283.
- Legrand, M., De Angelis, M. 1995. Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation. *Journal of Geophysical Research*, 100 (D1): 1445–1462.
- Legrand, M., Mayewski, P. 1997. Glaciochemistry of polar ice cores: a review. *Reviews of Geophysics*, 35 (3): 219–243.
- Marquetto, L. 2013. *Variabilidade das razões de isótopos estáveis de oxigênio na neve ao longo de um transecto antártico*. Porto Alegre, 60p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Mayewski, P., Frezzotti, M., Bertler, N., Van Ommen, T., Hamilton, G., Jacka, T., Welch, B., Frey, M., Qin, D., Ren, J., Simões, J., Fily, M., Oerter, H., Nishio, F., Isaksson, E., Mulvaney, R., Holmund, P., Lipenkov, V., Goodwin, I. 2005. The International Trans-Antarctic Expedition (ITASE): an overview. *Annals of Glaciology*, 41: 180–185.
- Osterberg, E., Handley, M., Sneed, S., Mayewski, P., Kreutz, K. 2006. Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analyses. *Environmental Science and Technology*, 40: 3355–3361.
- Rankin, A., Wolff, E., Martin, S. 2002. Frost flowers: implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation. *Journal of Geophysical Research*, 107 (D23): 4683–4700.
- Röthlisberger, R., Hutterli, M., Wolff, E., Mulvaney, R., Fischer, H., Bigler, M., Goto-Azuma, K., Hansson, M., Ruth, U., Andersen, M., Steffensen, J. 2002. Nitrate in Greenland and Antarctic ice cores: a detailed description of post depositional processes. *Annals of Glaciology*, 35: 209–216.
- Scambos, T., Frezzotti, M., Haran, T., Bohlander, J., Lenaerts, J., Van den Broeke, M., Jezek, K., Long, D., Urbini, S., Farness, K., Neumann, T., Albert, M., Winther, J. 2012. Extent of low-accumulation ‘wind glaze’ areas on the East Antarctic plateau: implications for continental ice mass balance. *Journal of Glaciology*, 58 (210): 633–647.
- Smith, B., Van Ommen, T., Curran, M. 2004. Methanesulphonic acid movement in solid ice cores. *Annals of Glaciology*, 39: 540–544.
- Steig, E., Mayewski, P., Dixon, D., Kaspari, S., Frey, M., Schneider, D., Arcone, S., Hamilton, G., Spikes, V., Albert, M., Meese, D., Gow, A., Shuman, C., White, J., Sneed, S., Flaherty, J., Wumkes, M. 2005. High-resolution ice cores from US ITASE (West Antarctica): development and validation of chronologies and determination of precision and accuracy. *Annals of Glaciology*, 41: 77–84.
- Traversi, R., Becagli, S., Castellano, E., Largiuni, O., Migliori, A., Severi, M., Frezzotti, M., Udisti, R. 2004. Spatial and temporal distribution of environmental markers from coastal to plateau areas in Antarctica by firn core chemical analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 84(6–7): 457–470.
- Udisti, R., Dayan, U., Becagli, S., Busetto, M., Frosini, D., Legrand, M., Lucarelli, F., Preunkert, S., Severi, M., Traversi, R., Vitale, V. 2012. Sea spray aerosol in central antarctica. Present atmospheric behavior and implications for paleoclimatic reconstructions. *Atmospheric Environment*, 52: 109–120.
- Wagenbach, D., Ducroz, F., Mulvaney, R., Keck, L., Minikin, A., Legrand, M., Hall, J., Wolff, E. 1998. Sea-salt aerosol in coastal Antarctic regions. *Journal of Geophysical Research*, 103 (D9): 10961–10974.
- Wolff, E. 2012. Chemical signals of past climate and environment from polar ice cores and firn air. *Chemical Society Reviews*, 41: 6247–6258.



Zamora, R., Casassa G., Rivera, A., Ordenes, F., Neira, G., Araya, L., Mella, R., Bunster, C. 2007. Crevasse detection in glaciers of southern Chile and Antarctica by means of ground penetrating radar. *IAHS*, 318: 1–10.

## **CAPÍTULO 4 – Conclusões Finais**

A determinação e interpretação do conteúdo iônico de testemunhos de gelo permitiu acompanhar a evolução de processos de alteração química, na região do transecto, dos aerossóis transportados pela atmosfera, no sentido da costa para o interior do continente antártico. Além das reações na troposfera responsáveis pela maior alteração na composição química do spray marinho, constatada nos sítios mais ao sul, a deposição de nitrato formado, provavelmente, a partir de gases presentes na estratosfera indica as áreas localizadas nas bordas do vórtice polar durante o período estudado.

Processos que alteram a composição dos aerossóis após sua deposição na superfície foram, também, constatados a partir do registro iônico nos testemunhos de gelo. Esses processos mostraram-se relacionados à ocorrência de eventos vulcânicos e à intensidade de energia transmitida através da superfície indicando, ainda, possíveis relações com a incidência de ventos catabáticos e, portanto, com os valores médios das taxas anuais de acumulação de neve.

Aerossóis oriundos do processo de formação do gelo marinho, consistiram numa contribuição adicional ao spray marinho dos testemunhos de gelo coletados mais próximos à costa. Já as contribuições crustais podem derivar de outras regiões além das áreas de rocha exposta em Patriot Hills.

A análise das camadas mais internas dos cinco testemunhos de gelo estudados, incluindo outros parâmetros como ácidos carboxílicos (acetato e formiato) e amônio, pode contribuir no estudo de questões como a presença de hidrocarbonetos na região do transecto e a origem do nitrato depositado nos sítios mais próximos a costa, respectivamente.

A partir da assimilação das principais informações possíveis de se obter através da interpretação do conteúdo iônico nos cinco testemunhos de gelo abordados por este trabalho pode-se, a seguir, preparar uma abordagem para o estudo de outros parâmetros no testemunho de gelo coletado no Polo Sul geográfico, também durante a travessia chileno-brasileira, que possam agregar informações a respeito das interações entre a criosfera e a atmosfera nessa região da Antártica.

## Referências

ALEXANDER, B., SAVARINO, J., KREUTZ, K., THIRMENS, M. Impact of preindustrial biomass-burning emissions on the oxidation pathways of tropospheric sulfur and nitrogen. **Journal of Geophysical Research**, v. 109, D08303. 2004.

ALLEY, B. Reliability of ice-core science: historical insights. **Journal of Glaciology**, v. 56, n. 200, p. 1095–1103. 2010.

AQUINO, F. **Conexão climática entre o modo anular do Hemisfério Sul com a Península Antártica e o sul do Brasil**. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 128f. 2012.

AVILES, L., SIMPSON, W., DOUGLAS, A., STURM, M., PEROVICH, D., DOMINE, F. Frost flower chemical composition during growth and its implications for aerosol production and bromine activation. **Journal of Geophysical Research**, vol. 113, n. D21304. 2008.

BERTLER, N., MAYEWSKI, P., ARISTARAIN, A., BARRET, P., BECAGLI, S., BERNARDO, R., BO, S., XIAO, C., CURRAN, M., QIN, D., DIXON, D., FERRON, F., FISCHER, H., FREY, M., FREZZOTTI, M., FUNDEL, F., GENTHON, C., GRAGNANI, R., HAMILTON, G., HANDLEY, M., HONG, S., ISAKSSON, E., KANG, J., REN, J., KAMIYAMA, K., KANAMORI, S., KÄRKÄS, E., KARLÖF, L., KASPARI, S., KREUTZ, K., KURBATOV, A., MEYERSON, E., MING, Y., ZHANG, M., MOTOYAMA, H., MULVANEY, R., OERTER, H., OSTERBERG, E., PROPOSITO, M., PYNE, A., RUTH, U., SIMÕES, J., SMITH, B., SNEED, S., TEINILÄ, K., TRAUFFETTER, F., UDISTI, R., VIRKKULA, A., WATANABE, O., WILLIAMSON, B., WINTHER, J., LI, Y., WOLFF, E., LI, Z., ZIELINSKI, A. Snow chemistry across Antarctica. **Annals of Glaciology**, vol. 41, p. 167–179. 2005.

BARRETT, P. Antarctic palaeoenvironment through Cenozoic times - A review. **Terra Antarctica**, vol. 3, n. 2, p. 103–119. 1996.

BOUSTRON, C. Atmospheric trace metals in the snow layers deposited at the South Pole from 1928 to 1977. **Atmospheric Environment**, vol. 16, n. 10, p. 2451–2459. 1982.

CACCIANI, M., GIROLAMO, P., SARRA, A., FIOCCO, G., FUA, D. Volcanic aerosol layers observed by lidar at South Pole, September 1991 – June 1992. **Geophysical Research Letters**, vol. 20, n. 9, p. 273–284. 1993.

CARLOS, F. **Determinação de elementos traços em testemunhos de *firn* antártico usando espectrometria de massa.** Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 112f. 2012.

CHAPPELLAZ, J., ALEMANY, O., ROMANINI, D., KERSTEL, E. The IPICS “oldest ice” challenge: a new technology to qualify potential sites. **Snow and Ice**, vol. 4 (120), p. 57–64. 2012.

CHARLSON, R. LOVELOCK, J., ANDREAE, M., WARREN, S. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. **Nature**, vol. 326, p. 655–661. 1987.

CONVEY, P., BINDSCHADLER, R., DI PRISCO, G., FAHRBACH, E., GUTT, J., HODGSON, D., MAYEWSKI, P., SUMMERHAYES, C., TURNER, J. & Acce Consortium. Antarctic climate change and the environment. **Antarctic Science**, vol. 21, n. 6, p. 541–563. 2009.

CUFFEY, K., PATERSON, W. **The physics of glaciers.** 4 ed. Oxford, Academic Press. 704f. 2010.

DA SILVA, D. **Interpretação ambiental por cromatografia iônica de um testemunho de *firn* da Antártica.** Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 88f. 2011.

DANSGAARD, W. Stable isotopes in precipitation. **Tellus**, vol. 16, p. 436–468. 1964.

DECONTO, R., POLLARD, D. Rapid Cenozoic glaciation of Antarctica induced by declining atmospheric CO<sub>2</sub>. **Nature**, vol. 42, p. 245-249. 2003.

DELMONTE, B., BASILE-DOELSCH, I., PETIT, J., MAGGI, V., REVEL-ROLLAND, M., MICHARD, A., JAGOUTZ, E., GROUSSET, F. Comparing the Epica and Vostok dust records during the last 200,000 years: stratigraphical correlation and provenance in glacial periods. **Earth-Science Reviews**, vol. 66, p. 63–87. 2004.

DIXON, D., MAYEWSKI, P., KASPARI, S., KREUTZ, K., HAMILTON, G., MAASCH, K., SNEED, S., HANDLEY, M. A 200 year sulfate record from 16 Antarctic ice cores and associations with Southern Ocean sea-ice extent. **Annals of Glaciology**, vol. 41, p. 155-166. 2005.

EVANGELISTA, H. A atmosfera antártica e os sinais das mudanças globais. In: Simões, J., Garcia, C., Evangelista, H., Campos, L., Mata, M., Bremer, U. (eds). **Antártica e as Mudanças Globais: um desafio para a humanidade**. São Paulo, Edgard Blucher Ltda, p. 29–52. 2011.

FRETWELL, P., PRITCHARD, H., VAUGHAN, D., BAMBER, J., BARRAND, N., BELL, R., BIANCHI, C., BINGHAM, R., BLANKENSHIP, D., CASASSA, G., CATANIA, G., CALLENS, D., CONWAY, H., COOK, A., CORR, H., DAMASKE, D., DAMM, V., FERRACCIOLI, F., FORSBERG, R., FUJITA, S., GIM, Y., GOGINENI, P., GRIGGS, J., HINDMARSH, R., HOLMLUND, P., HOLT, J., JACOBEL, R., JENKINS, A., JOKAT, W., JORDAN, T., KING, E., KOHLER, J., KRABILL, W., KUSK, M., LANGLEY, K., LEITCHENKOV, G., LEUSCHEN, C., LUYENDYK, B., RIVERA, A., ROBERTS, J., ROSS, N., SIEGERT, M., SMITH, A., STEINHAGE, D., STUDINGER, M., SUN, B., TINTO, B., WELCH, B., WILSON, D., YOUNG, D., XIANGBIN, C., ZIRIZZOTTI, A. Bedmap2: improved ice bed, surface and thickness datasets for Antarctica. **The Cryosphere**, vol. 7, p. 375–393. 2013.

GINOT, P., STAMPFLI, F., SCHWIKOWSKI, M., GÄGGELER, H. FELICS, a new ice core drilling system for high-altitude glaciers. **Memoirs of National Institute of Polar Research**, Spec. Issue, n. 56, p. 38–48. 2002.

GRANNAS, M., JONES, A., DIBB, J., AMMANN, M., ANASTASIO, C., BEINE, H., BERGIN, M., BOTTENHEIM, J., BOXE, C., CARVER, G., CHEN, G., CRAWFORD, J., DOMINÉ, F., FREY, M., GUZMÁN, M., HEARD, D., HELMIG, D., HOFFMANN, M., HONRATH, R., HUEY, L., HUTTERLI, D., JACOBI, H., KLÁN, P., LEFER, B., McCONNELL, J., PLANE, J., SANDER, R., SAVARINO, J., SHEPSON, P., SIMPSON, W., SODEAU, J., GLASOW, R., WELLER, R., WOLFF, E., ZHU, T. An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, vol. 7, p. 4165–4283. 2007.

HAMMES, D. **Análise e interpretação ambiental da química iônica de um testemunho do manto de gelo da Antártica Ocidental**. Dissertação (Mestrado em

Geociências) - Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 106f. 2011.

HARA, K., OSADA, K., YAMANOUCHI, T. Tethered balloon-borne aerosol measurements: seasonal and vertical variations of aerosol constituents over Syowa Station, Antarctica. **Atmospheric Chemistry and Physics**, n. 13: 9119–9139. 2013.

IZUKA, Y., HORIKAWA, S., SAKURAI, T., JOHNSON, S., DAHL-JENSEN, D., STEFFENSEN, J., HONDOH, T. A relationship between ion balance and chemical compounds of salt inclusions found in Greenland Ice Core Project and Dome Fuji ice cores. **Journal of Geophysical Research**, vol. 113, n. D7, p. D07303. 2008.

JACOB, D., ANDREAE, M., BIGG, E., DUCE, R., FUNG, I., HIDY, G., LEGRAND, M., PROSPERO, J., RAES, F., WARREN, S., WIEDENSOHLER, A. Group report: what factors influence atmospheric aerosols, how have they changed in the past, and how might they change in the future? In: Charlson, R., Heintzenberg, J. (eds). **Aerosol Forcing of Climate**. Berlin. John Wiley & Sons, p. 183–195. 1994.

JOUZEL, J. A brief history of ice core science over the last 50 yr. **Climate of the Past**, vol. 9, p. 2525–2547. 2013.

KASPARI, S., MAYEWSKI, P., DIXON, D., SNEED, S., HANDLEY, M. Sources and transport pathways of marine aerosol species into West Antarctica. **Annals of Glaciology**, vol. 41, n. 1, p 1–9. 2005.

KENNET, J. Cenozoic evolution of Antarctic glaciation, the Circum-Antarctic Ocean and their impact on global oceanography. **Journal of Geophysical Research**, vol. 82, p. 3843–3860. 1977.

LAWRENCE, M., JÖCKEL, P., KUHLMANN, R. What does the global mean OH concentration tell us? **Atmospheric Chemistry and Physics**, n.1, p.37–49, 2001.

LEGRAND, M., DE ANGELIS, M., DELMAS, R. Ion chromatographic determination of common ions at ultratrace levels in antarctic snow and ice. **Analytica Chimia Acta**, vol. 156, p. 181–192. 1984.

LEGRAND, M., DELMAS, R. The ionic balance of antarctic snow: a 10-year detailed record. **Atmospheric Environment**, vol. 18, n. 9, p. 1867–1874. 1984.

LEGRAND, M. Chemistry of Antarctic snow and ice. **Journal de Physique**, vol. 3(C1), p. 77–86. 1987.

LEGRAND, M., SAIGNE, C. Formate, acetate and methanesulfonate measurements in antarctic ice: some geochemical implications. **Atmospheric environment**, vol. 22, n. 5, p. 1011–1017. 1988.

LEGRAND, M., MAYEWSKI, P. Glaciochemistry of polar ice cores: a review. **Reviews of Geophysics**, vol. 35, n. 3, p. 219–243. 1997.

LOULERGUE, L., SCHILT, A., SPAHNI, R., MASSON-DELMOTTE, V., BLUNIER, T., LEMIEUX, B., BARNOLA, J., RAYNAUD, D., STOCKER, T., CHAPPELLAZ, J. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH<sub>4</sub> over the past 800,000 years. **Nature**, vol. 453, p. 383–386. 2008.

MARQUES, M. **Determinação do conteúdo iônico em um testemunho de gelo Antártico**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 68f. 2012.

MARQUETTO, L. **Variabilidade das razões de isótopos estáveis de oxigênio na neve ao longo de um transecto antártico**. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 60f. 2013.

MATA, M. & GARCIA, C. Oceano austral e o clima. In: Simões, J., Garcia, C., Evangelista, H., Campos, L., Mata, M., Bremer, U. (eds). **Antártica e as Mudanças Globais: um desafio para a humanidade**. São Paulo, Edgard Blucher Ltda, p. 53–67. 2011.

MAYEWSKI, P., GOODWIN, D. International Trans-Antarctic Scientific Expedition (ITASE) – “200 years of past Antarctic and Environmental Change”. Science and Implementation Plan. **Workshop Report**, vol. 97, n. 1, Reino Unido. 48 p. 1997.

MAYEWSKI, P., FREZZOTTI, M., BERTLER, N., VAN OMMEN, T., HAMILTON, G., JACKA, T., WELCH, B., FREY, M., QIN, D., REN, J., SIMÕES, J., FILY, M., OERTER, H., NISHIO, F., ISAKSSON, E., MULVANEY, R., HOLMUND, P., LIPENKOV, V., GOODWIN, I. The International Trans-Antarctic Expedition (ITASE): an overview. **Annals of Glaciology**, vol. 41, p. 180–185. 2005.

MOTOYAMA H. The second deep ice coring project at Dome Fuji, Antarctica. **Scientific Drilling**, n. 5, p. 41–43. 2007.

OSTERBERG, E., HANDLEY, M., SNEED, S., MAYEWSKI, P., KREUTZ, K. Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analyses. **Environmental Science and Technology**, vol. 40, p. 3355–3361. 2006.

PETIT, J., BRIAT, M., ROYER, A. Ice age aerosol content from East Antarctic ice core samples and past wind strength. **Nature**, vol. 293, n. 5831, p. 391–394. 1981.

RANKIN, A., AULD, V., WOLFF, E. Frost flowers as a source of fractionated sea salt aerosol in the polar regions. **Geophysical Research Letters**, vol. 27, n. 21, p. 3469–3472. 2000.

RANKIN, A., WOLFF, E., MARTIN, S. Frost flowers: implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation. **Journal of geophysical research**, vol. 107, n. D23, p. 4683–4700. 2002.

RICHARDSON, C. Phase relationship in sea ice as a function of temperature. **Journal of Glaciology**, vol. 17, n. 77, p. 507–519. 1976.

SCHILT, A., BAUMGARTNER, M., BLUNIER, T., SCHWANDER, J., SPAHNI, R., FISCHER, H., STOCKER, T. Glacial-interglacial and millennial-scale variations in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 800,000 years. **Quaternary Science Reviews**, vol. 29, p. 182–192. 2010.

SEINFELD, J. & PANDIS, S. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. 2 ed. New Jersey, John Wiley & Sons. 1203f. 2006.

SIEGERT, M., BARRETT, P., DECONTO, R., DUNBAR, R., COFAIGH, C., PASSCHIER, S., NAISH, T. Recent advances in understanding Antarctic climate evolution. **Antarctic Science**, vol. 20, n. 4, p. 313–325. 2008.

SIMÕES, J. Glossário da língua portuguesa da neve, do gelo e termos correlatos. **Pesquisa Antártica Brasileira**, vol. 4, p. 119–154. 2004.

SIMÕES, J. O ambiente antártico: domínio de extremos. In: Simões, J., Garcia, C., Evangelista, H., Campos, L., Mata, M., Bremer, U. (eds). **Antártica e as Mudanças**



**Globais: um desafio para a humanidade.** São Paulo, Edgard Blucher Ltda, p. 15–28. 2011.

STEIG, E., MAYEWSKI, P., DIXON, D., KASPARI, S., FREY, M., SCHNEIDER, D., ARCONE, S., HAMILTON, G., SPIKES, V., ALBERT, M., MEESE, D., GOW, A., SHUMAN, C., WHITE, J., SNEED, S., FLAHERTY, J., WUMKES, M. High-resolution ice cores from US ITASE (West Antarctica): development and validation of chronologies and determination of precision and accuracy. **Annals of Glaciology**, vol. 41, p. 77–84. 2005.

THOMPSON, D., SOLOMON, S. Interpretation of recent Southern Hemisphere climate change. **Science**, vol. 296, p. 895–899. 2002.

TURNER, J., PENDLEBURY, S. **The international Antarctic weather forecasting handbook.** British Antarctic Survey, 663f. 2004.

TURNER, J., COMISO, J., MARSHALL, G., LACHLAN-COPE, T., BRACEGIRDLE, T., MAKSYM, T., MEREDITH, M., WANG, Z., ORR, A. Non-annular atmospheric circulation change induced by stratospheric ozone depletion and its role in the recent increase of Antarctic sea ice extent. **Geophysical Research Letters**, vol. 36, L08502. 2009.

UDISTI, R., DAYAN, U., BECAGLI, S., BUSETTO, M., FROSINI, D., LEGRAND, M., LUCARELLI, F., PREUNKERT, S., SEVERI, M., TRAVERSI, R., VITALE, V. Sea spray aerosol in central Antarctica. Present atmospheric behaviour and implications for paleoclimatic reconstructions. **Atmospheric Environment**, vol. 52, p. 109–120. 2012.

WOLFF, E., SUTTIE, E. Antarctic snow record of southern hemisphere lead pollution. **Geophysical Research Letters**, vol. 21, n. 9, p. 781–784. 1994.

WOLFF, E., HALL, J., MULVANEY, R., PASTEUR, E., WAGENBACH, D., LEGRAND, M. Relationship between chemistry of air, fresh snow and firn cores from aerosol species in coastal Antarctica. **Journal of Geophysical Research**, vol. 109 (D9), p. 11057–11070. 1998.

WOLFF, E. Chemical signals of past climate and environment from polar ice cores and firn air. **Chemical Society Reviews**, vol. 41, p. 6247–6258. 2012.

WRIGHT, A., SIEGERT, M. A fourth inventory of Antarctic subglacial lakes. **Antarctic Science**, vol. 24, n. 6, p. 659–664. 2012.

ZAMORA, R., CASASSA G., RIVERA, A., ORDENES, F., NEIRA, G., ARAYA, L., MELLA, R., BUNSTER, C. Crevasse detection in glaciers of southern Chile and Antarctica by means of ground penetrating radar. **IAHS**, vol. 318, p. 1–10. 2007.