

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

**VARIABILIDADE QUÍMICA E CLIMÁTICA NO
REGISTRO DO TESTEMUNHO DE GELO
MOUNT JOHNS – ANTÁRTICA**

FRANCIÉLE SCHWANCK CARLOS

ORIENTADOR – Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

COORIENTADOR – Prof. Dr. Paul Andrew Mayewski

Volume I

Porto Alegre – 2016

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

**VARIABILIDADE QUÍMICA E CLIMÁTICA NO
REGISTRO DO TESTEMUNHO DE GELO
MOUNT JOHNS – ANTÁRTICA**

FRANCIÉLE SCHWANCK CARLOS

ORIENTADOR – Dr. Jefferson Cardia Simões – Instituto de Geociências/UFRGS

COORIENTADOR – Dr. Paul Andrew Mayewski – Climate Change Institute/UMaine

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Ana Maria Pimentel Mizusaki – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

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

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre – 2016

CIP - Catalogação na Publicação

Schwanck Carlos, Franciele

Variabilidade química e climática no registro do
testemunho de gelo Mount Johns - Antártica /
Franciele Schwanck Carlos. -- 2016.
144 f.

Orientador: Jefferson C. Simões.
Coorientador: Paul A. Mayewski.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de
Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,
2016.

1. Testemunho de gelo. 2. Elementos-traço. 3.
Antártica Ocidental. 4. ICP-SFMS. I. Simões,
Jefferson C., orient. II. Mayewski, Paul A.,
coorient. III. Título.

Aos meus pais, por terem acreditado em tudo isso...

“What the ice gets, the ice keeps”

(Sir Ernest Shackleton)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões pelas oportunidades, pelos ensinamentos e principalmente por estar sempre disponível nos momentos de dúvida. Ao meu coorientador Prof. Dr. Paul Andrew Mayewski por ter me recebido no *Climate Change Institute* durante meu ano de doutorado sanduíche e por ter possibilitado que esse trabalho fosse realizado.

Aos pesquisadores do CCI/Maine, principalmente ao técnico Michael Handley por ter me ajudado com as análises e ao colega Jeffrey Auger por seu tempo e paciência durante nossas discussões sobre reanálises. Aos colegas brasileiros que fizeram parte do grupo de trabalhos no Maine (2010, 2013 e 2015), especialmente ao Ronaldo Bernardo por sempre ter um minuto para discutir os dados e um café para manter o foco.

Aos meus colegas do Centro Polar e Climático pelos momentos de descontração e pela ajuda sempre bem-vinda. As meninas, Ana Maria Sanches, Carina Petsch, Claudia Uchoa, Flávia Morais e Venisse Schossler pelas conversas, pelas dicas e por não permitirem que eu surtasse nessas últimas semanas, obrigada pela amizade de vocês.

Ao CNPq, CAPES, PPGeo, UFRGS e Geologia UFRGS.

Aos amigos e a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para que isso se tornasse real. A minha família pelo apoio incondicional e por aceitar e entender os momentos de ausência. Aos meus pais Orlando e Neuza que sempre serão meu porto seguro e ao meu irmão Eduardo que mesmo não acreditando é o melhor irmão do mundo. A minha grande amiga da vida, Julia por sempre estar presente mesmo quando não estava.

RESUMO

Esta tese interpreta o registro ambiental de um testemunho de gelo antártico pela análise de elementos-traço. Esse testemunho de gelo, daqui em diante chamado Mount Johns (MJ), foi coletado no manto de gelo da Antártica Ocidental (79°55'28"S e 94°23'18"W; 91,20 m de comprimento) no verão austral de 2008/09. O testemunho foi descontaminado e subamostrado no *Climate Change Institute* (University of Maine – Maine /EUA). As primeiras 2137 amostras, correspondentes aos 45 m superiores do testemunho, foram analisadas no espectrômetro de massas *Element 2* do CCI para 24 elementos-traço (Sr, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Pb, Bi, U, As, Li, Al, S, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Na, Mg e K). Essa parte do testemunho representa 125 anos (1883–2008) de registro, segundo datação relativa baseada na variação sazonal nas concentrações de Na, Sr e S e na identificação dos principais eventos vulcânicos ocorridos no período. A taxa de acumulação média no local de amostragem foi 0,21 m a⁻¹ em eq. H₂O no mesmo período de tempo. As concentrações são controladas pelas variações climáticas sazonais (verão/inverno), por mudanças na circulação atmosféricas, por anomalias de temperatura, pela distância de transporte e pelas fontes naturais e antrópicas desses aerossóis. Baseada na análise dos fatores de enriquecimento crustal e marinho e em correlações de Pearson, as concentrações de Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Sr e Ti são de origem natural. Poeira e solo de fontes continentais, oriundas principalmente de áreas áridas na Austrália, Nova Zelândia e Patagônia, são consideradas importantes fontes de Al, Mg e Ti. Aerossóis marinhos do Pacífico Sul, transportados para o continente antártico pelas massas de ar, são fontes predominantes de Na, Sr, K, S e Ca. Para os elementos Ba, Fe e Mn, tanto fontes crustais como marinhas são significativas. Adicionalmente, Mn e S apresentam um aporte considerável de origem vulcânica (variando de 20–30% na concentração total). Os resultados também mostram enriquecimento significativo nas concentrações de arsênio devido a atividades antrópicas. Foi observado concentrações médias da ordem de 1,92 pg g⁻¹ antes de 1900, aumentando até 7,94 pg g⁻¹ em 1950. Este enriquecimento está diretamente relacionado às emissões da mineração e fundição de metais não-ferrosos na América do Sul, principalmente no Chile. A queda na concentração de arsênio observado no século XXI (concentração média de 1,94 pg g⁻¹ após 1999) é interpretada como uma consequência à introdução de leis ambientais (em 1994) para reduzir emissões desse elemento durante os processos de mineração e fundição de cobre no Chile. O modelo de trajetórias HYSPLIT mostra uma clara variação sazonal no transporte entre os meses de verão/outono e inverno/primavera, onde predomina o transporte de oeste durante o ano todo e um transporte secundário de nordeste durante o verão/outono. As correlações entre as concentrações médias dos elementos-traço estudados e o modelo de reanálises ERA-Interim para o período 1979–2008, indicam que as concentrações de aerossóis marinhos são fortemente influenciadas pelas condições meteorológicas, por exemplo, por anomalias na temperatura da superfície do mar e concentração de gelo marinho.

Palavras-Chave: Testemunho de gelo. Elementos-traço. Antártica Ocidental. ICP-SFMS.

ABSTRACT

This thesis interprets the environmental record of an Antarctic ice core by the analysis of trace elements. This ice core, henceforward called Mount Johns (MJ), was collected in the West Antarctica ice sheet (79°55'28"S and 94°23'18"W; 91.20 m long) in the austral summer of 2008/09. The core was decontaminated and subsampled at the Climate Change Institute (CCI, University of Maine - Maine / USA). The first 2137 samples, corresponding to the upper 45 m of the core, were analyzed in the CCI's JRC Element 2 spectrometer for 24 trace elements (Sr, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Pb, Bi, U, As, Li, Al, S, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Na, Mg and K). This part of the core represents a 125 years (1883–2008) record, according to relative dating based on Na, Sr and S seasonal variations and on the identification of major volcanic events in the period. The mean accumulation rate for the sampling site was 0.21 m⁻¹ in eq. H₂O in the same time period. The concentrations are controlled by seasonal climatic changes (summer/winter), by changes in atmospheric circulation, temperature anomalies, the transport distance and the natural and anthropogenic sources of these aerosols. Based on analysis of crustal and marine enrichment factors and Pearson correlations, the Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Sr and Ti concentrations have natural origin. Dust and soil from continental sources, primarily coming from arid areas in Australia, New Zealand and Patagonia, are considered important sources of Al, Mg and Ti. South Pacific marine aerosols, transported to the Antarctic continent by air masses, are predominant sources of Na, Sr, K, S and Ca. For the elements Ba, Fe and Mn, both crustal and marine sources are significant. In addition, Mn and S show a considerable contribution of volcanic origin (ranging from 20-30% of the total concentration). The results also show significant enrichment in arsenic concentrations due to human activities. Before 1900 the mean concentration was approximately 1.92 pg g⁻¹, rising to 7.94 pg g⁻¹ in 1950. This enrichment is directly related to mining emissions and casting of non-ferrous metals in South America, mainly in Chile. The decrease in the arsenic concentration, observed in the twenty-first century (mean concentration of 1.94 pg g⁻¹ after 1999) is interpreted as a consequence of the introduction of environmental laws (in 1994) to reduce emissions of this element during the copper mining and smelting in Chile. The HYSPLIT trajectories model show a clear seasonal variation in transport between the summer/autumn all and winter/spring months, where predominates an eastward transport throughout the year and a secondary transport from the northeast during the summer/fall. Correlations between the mean concentrations of the studied trace elements and the ERA-Interim reanalysis models for the 1979-2008 period indicate that marine aerosols concentrations are heavily influenced by weather conditions, for example, by sea surface temperature and sea ice concentration anomalies.

Keywords: Ice core. Trace elements. West Antarctica Ice Sheet. ICP-SFMS.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	10
1.1	Considerações Iniciais	10
1.2	O Clima e a Criosfera	11
1.3	Objetivos.....	14
1.4	Estrutura da Tese	14
2	O registro Ambiental nos Testemunhos de Gelo	16
2.1	Datação	17
2.2	Isótopos de Água e Temperatura	19
2.3	Gases estufa	21
2.4	Conteúdo iônico.....	22
2.5	Poeira Mineral.....	23
2.6	<i>Black Carbon</i>	24
2.7	Elementos-Traço.....	26
2.7.1	Química dos Elementos-Traço	26
2.7.2	Fontes Naturais de Elementos-Traço em Neve e Gelo.....	27
2.7.3	Fontes Antropogênicas de Elementos-Traço em Neve e Gelo.....	29
2.7.4	Histórico do Estudo de Elementos-traço em neve e gelo polar.....	29
2.7.5	O uso da espectrometria de massas para determinação de elementos-traço.....	32
3	Área de Estudo	34
3.1	O Continente Antártico	34
3.2	A Antártica Ocidental – <i>West Antarctic Ice Sheet (WAIS)</i>	37
3.3	Expedição Deserto de Cristal.....	39
3.4	Programa ITASE (<i>International Trans-Antarctic Scientific Expedition</i>).....	41
4	Metodologia	44
4.1	Trabalhos Laboratoriais	44
4.1.1	Descontaminação e preparação das amostras	44
4.1.2	Derretimento do testemunho de gelo.....	45
4.2	Controle da qualidade química dos dados	50
4.2.1	Limpeza de frascos	50
4.2.2	Reagentes e padrões.....	51
4.2.3	Determinação de brancos.....	51
4.3	Análise no ICP-SFMS	53

4.4	Modelos Atmosféricos	55
4.4.1	HYSPLIT – <i>Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory</i>	55
4.4.2	Global Reanálises	56
5	Resultados	58
5.1	Drilling, processing, and first results for Mount Johns ice core in West Antarctica Ice Sheet	58
5.2	Anomalously high Arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile	82
5.3	A 125-year record of climate and chemistry variability at the Pine Glacier ice divide, Antarctica	91
6	Conclusão	121
6.1	Principais conclusões	121
6.2	Perspectivas para trabalhos futuros	122
7	Referências	124
	Anexos	141

1 Introdução

1.1 Considerações Iniciais

O conhecimento da dinâmica do sistema climático no passado é fundamental para entender como mudanças no balanço de energia podem influenciar o clima futuro. Os registros continentais (pólenes, sedimentos de lagos, espeleotemas, paleossolos e anéis de árvores) fornecem informações apenas de caráter local sobre a evolução da temperatura, do ciclo hidrológico e da vegetação. As anotações históricas (datas de colheitas, eventos climáticos anômalos, etc.) ajudam a traçar a evolução do clima, porém são registros locais e recentes. As medições instrumentais e de observação contínua do clima com dados confiáveis começaram a aparecer apenas a partir de 1850 e o monitoramento por satélite em escala global somente a partir do final de 1970 (Christy *et al.*, 1998; Marshall, 2007). Embora fundamental para a compreensão do clima atual, esses registros não são longos o suficiente para considerar as mudanças ocorridas no século XX dentro do contexto de variabilidade natural do clima. As limitações desses métodos destacam a necessidade de registros paleoclimáticos precisos e que atinjam uma grande escala temporal. A pesquisa com testemunhos de gelo tem a capacidade de fornecer registros diretos da variação de temperatura (em escala local e global) e da composição atmosférica no passado, pelas bolhas de ar aprisionadas no gelo. Eles têm a vantagem de um registro de alta resolução (da ordem de décadas) ao longo de períodos de tempo significativo (cerca de 800.000 anos) (Jouzel *et al.*, 2007; Loulergue *et al.*, 2008).

Os estudos glaciológicos para extrair informações ambientais de geleiras e testemunhos de gelo começaram há mais de meio século. Nos últimos trinta anos, eles se intensificaram, principalmente com o aumento do esforço internacional realizado para analisar e prever futuras mudanças no clima. Durante esse período, as atividades se expandiram também das regiões polares às geleiras nas regiões temperadas e tropicais. A análise dessas amostras de gelo forneceu um acesso único às concentrações anteriores de parâmetros atmosféricos (elementos-traço, aerossóis solúveis e insolúveis, compostos vulcânicos), além de ajudar na avaliação do impacto do homem sobre o clima e sobre a composição da atmosfera nos últimos séculos. Devido ao afastamento das regiões polares das principais áreas de origem de gases e aerossóis, a informação recuperada a partir de testemunhos de gelo é geralmente de importância global (Legrand e Mayewski, 1997).

1.2 O Clima e a Criosfera

O clima é o resultado de uma grande gama de interações entre diferentes subsistemas (atmosfera, hidrosfera, criosfera, biosfera e litosfera) impulsionado pelo aquecimento desigual do planeta pela radiação solar (Wilson *et al.*, 2000). Isso tende a manter o balanço de energia da Terra num equilíbrio global de modo que a radiação de entrada é igualada pela radiação de saída (Figura 1.1).

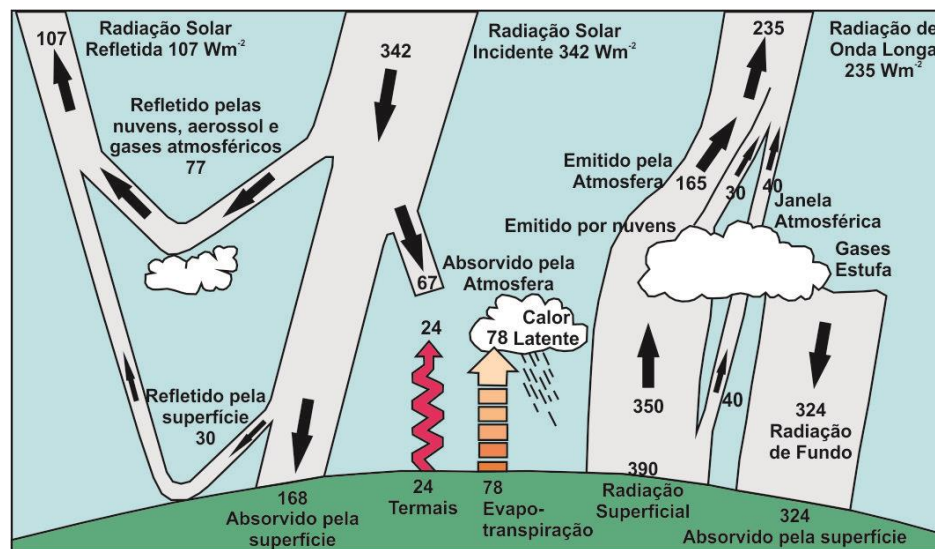


Figura 1-1: Média do balanço energético anual da Terra. Fonte: Kiehl e Trenberth, 1997.

Todos os componentes do sistema clima estão intimamente ligados ou acoplados entre si, de modo que uma mudança em um subsistema pode envolver mudanças ao longo de todo o sistema. Essas mudanças podem tanto amplificar ou atenuar o efeito do evento inicial. Retroprocessamentos (*feedbacks*) positivos tendem a aumentar os efeitos iniciais, causando um aumento da desestabilização do sistema, por outro lado, os negativos fornecem uma influência estabilizadora sobre o sistema (Sarnthein *et al.*, 2002).

A tabela 1.1 resume os fatores que podem contribuir para a aceleração das mudanças climáticas e o tempo em que eles operam. Em muitos casos, a influência desses fatores em contextos de mudanças climáticas abruptas ainda não é totalmente compreendida (Mayewski *et al.*, 2004; Maasch *et al.*, 2005). Tal conhecimento sobre o sistema climático é essencial para que se possa correlacionar o contexto histórico de mudanças no clima com a atualidade, avaliar com precisão o impacto das atividades antrópicas sobre o clima e prever futuras mudanças no sistema.

Tabela 1.1: Fatores que podem contribuir para mudanças no clima e a escala de tempo que eles operam. Fonte: Wilson *et al.*, 2000.

Esferas em que esses fatores operam	Fatores individuais	Escala de tempo em que esses fatores operam (em anos)
Astronômica	Mudança no fluxo solar: <ul style="list-style-type: none"> • Longo prazo • Curto prazo 	10 ⁹ 10 – 200
	Mudança na órbita da Terra (ciclos de Milankovitch ¹): <ul style="list-style-type: none"> • Excentricidade • Obliquidade • Precessão 	10 ⁵ 4 × 10 ⁴ 2 × 10 ⁴
	Deriva continental/soerguimento de placas tectônicas/formação de montanhas (modifica a circulação atmosférica e as taxas de intemperismo que afetam os níveis de CO ₂ na atmosfera).	10 ⁶⁻⁸
	Resposta isostática por: <ul style="list-style-type: none"> • Formação de montanhas • Aumento ou diminuição do manto de gelo 	10 ⁵⁻⁸ 10 ⁴⁻⁵
Litosfera	Soerguimento da cordilheira oceânica: <ul style="list-style-type: none"> • Mudança global do nível do mar 	10 ⁶⁻⁸
	Vulcanismo (emissão de CO ₂ e aerossóis)	< 1 ano – 10 ⁸
Criosfera	Crescimento ou diminuição do manto de gelo	10 ²⁻⁵
Oceânica	Mudanças globais no nível do mar devido à formação ou derretimento de gelo	10 ²⁻⁵
	Circulação de água profunda	~10 ³
	Circulação de água superficial	10 – 100
	Ressurgência	1-10
Atmosfera	Conteúdo de CO ₂	~100
	Composição dos gases estufa: <ul style="list-style-type: none"> • Longo prazo • Glacial/Interglacial • Circulação 	10 ⁷⁻⁸ 10 ³⁻⁵ <1-10
Biosfera	Crescimento de florestas, pântanos e turfeiras.	100
Atividades Humanas	Queima de combustível fóssil, uso da terra, etc.	10 – 100

Para avaliar as mudanças climáticas atuais é crucial compreender as variações naturais ocorridas no passado. Arquivos climáticos naturais, como sedimentos lacustres e marinhos, anéis de árvores, corais, estalagmites e testemunhos de gelo, fornecem uma ampla gama de indicadores diretos ou indiretos (*proxy*) do estado do clima. Os registros obtidos a partir

¹ As variações climáticas do Quaternário têm frequências correspondentes às periodicidades de três conhecidos parâmetros astronômicos (Berger, 1978; Tzedakis *et al.*, 1997):

1. a Excentricidade da órbita da Terra em torno do Sol (entre 400.000 e 100.000 anos), variando de elíptica a quase circular;
2. a obliquidade do eixo da Terra (~41.000 anos), variando entre 21,8° e 24,4° de inclinação;
3. a precessão dos equinócios na órbita da Terra (21.700 anos).

desses arquivos podem refletir de forma local ou global, em escalas de tempo diferentes (um ano até milhões de anos no passado), as condições climáticas globais (Gabrieli, 2008). Todos esses arquivos têm seus pontos fracos e fortes de tal forma que muitas vezes é útil combiná-los garantindo assim informações mais completas (abordagem *multiproxy*) (Bo Li *et al.*, 2010).

As geleiras e em particular os mantos de gelo (Figura 1.2) situados nas regiões polares são importantes fontes do registro paleoclimático e ambiental das emissões atmosféricas ao longo dos anos (Benn e Evans, 2010). As camadas de neve depositadas sobre as camadas dos anos anteriores se compactam e sofrem metamorfismo até se transformar em gelo. As condições excepcionais de arquivamento decorrentes da contínua de acumulação de neve e da ausência de derretimento superficial (principalmente na Groelândia e Antártica) proporcionam acesso a longas histórias climáticas, contínuas e de alta qualidade, a partir de uma variedade de *proxies* relacionados a vários componentes do sistema climático (Buiron, 2010).

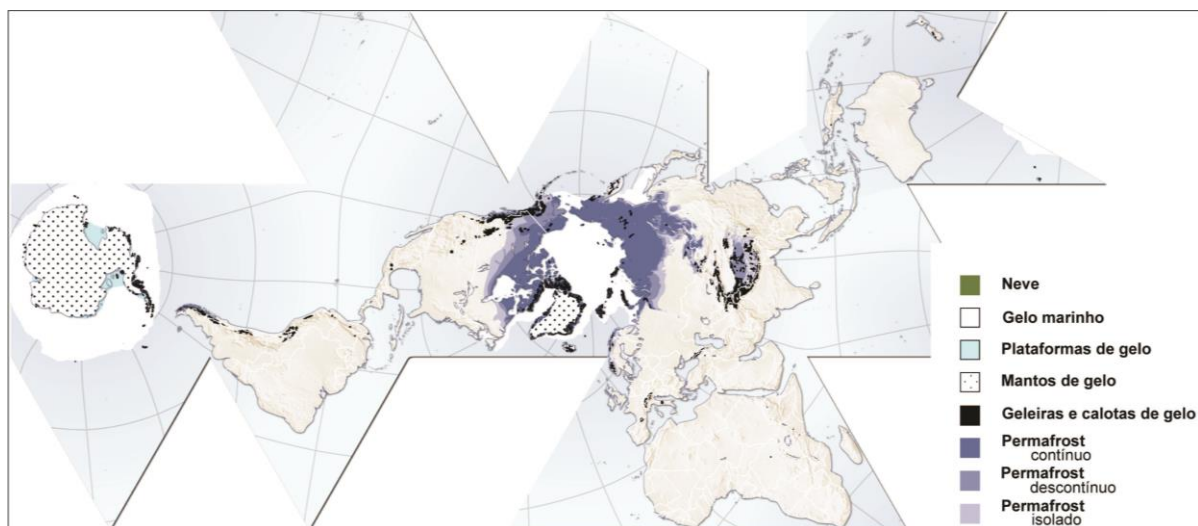


Figura 1-2: Mapa mostrando a distribuição aproximada das geleiras, calotas de gelo e dos dois mantos de gelo – Antártica e Groelândia. Fonte: Hugo Ahlenius, UNEP/GRID-Arendal. (http://www.grida.no/graphicslib/detail/the-cryosphere-world-map_e290)

A Antártica influencia o sistema climático global através de seu papel como dissipador do calor transportado do equador para as latitudes elevadas, principalmente por ciclones extratropicais (King e Turner, 1997; Simmonds e Keay, 2000) e correntes oceânicas (Trenberth e Salomão, 1994). Essa grande influência se deve às suas dimensões continentais, grande elevação média do continente (1.958 m) e alto albedo (ou reflectância, refletindo 85% da radiação solar incidente) decorrente da sua cobertura permanente de neve e gelo, reduzindo

a temperatura atmosférica na região e reforçando a condição de sorvedouro de energia (King e Turner, 1997).

1.3 Objetivos

O objetivo dessa tese é determinar a concentração de elementos-traço, analisar e interpretar ambientalmente a distribuição sazonal e temporal ao longo do registro do testemunho de gelo Mount Johns (79°55'28"S – 94°23'18.1"W) coletado durante a expedição Deserto de Cristal 2008/2009 na Antártica. O testemunho faz parte da coleção de testemunhos de gelo do programa ITASE (*International Trans-Antarctic Scientific Expedition*), uma iniciativa internacional que tem como ênfase coletar dados dos últimos 200 anos (embora alguns registros cheguem há 1000 anos) através de testemunhos de gelo espaçados em 100 km (Mayewski *et al.*, 2005).

Metas:

- a) Determinar por espectrometria de massa com plasma acoplado a concentração de elementos-traço ao longo do testemunho de gelo Mount Johns;
- b) Determinar a existência de sazonalidade nas concentrações dos elementos-traço encontrados nesse testemunho;
- c) Identificar o registro de erupções vulcânicas explosivas ocorridas durante os últimos séculos;
- d) Quantificar a influência natural e antrópica sobre os fluxos de deposição desses elementos-traço;
- e) Estabelecer uma relação temporal para deposição preferencial desses elementos-traço na área estudada;
- f) Identificar as fontes e as principais vias de circulação desses elementos-traço nessa região da Antártica;
- g) Estabelecer a influência dos principais parâmetros climáticos na concentração desses elementos.

1.4 Estrutura da Tese

No primeiro capítulo 1 (Introdução) são apresentadas as considerações iniciais sobre a relação entre o clima e o estudo da criosfera. No capítulo 2 (O registro Ambiental nos Testemunhos de Gelo) é apresentada uma revisão teórica sobre as principais informações

ambientais e climáticas obtidas a partir do estudo de testemunhos de gelo. No capítulo 3 (Área de estudo) é caracterizada a área geográfica deste estudo com um enfoque maior na Antártica Ocidental e na descrição da expedição responsável pela coleta das amostras apresentadas aqui. No capítulo 4 (Metodologia) são discutidos os métodos para perfuração de testemunhos de gelo, preparação das amostras, análise por espectrometria de massas e modelos atmosféricos usados na interpretação dos dados. O capítulo 5 (Resultados) é composto por três artigos submetidos e/ou publicados em periódicos nacionais e internacionais. O primeiro artigo (*Drilling, processing, and first results for Mount Johns ice core in West Antarctica Ice Sheet*) apresenta uma análise detalhada dos procedimentos e resultados de campo e os primeiros resultados laboratoriais do testemunho de gelo Mount Johns. O segundo artigo (*Anomalously high Arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile*) discorre sobre a relação entre as concentrações de arsênio encontradas no sítio amostrado e a mineração de cobre no Chile. E por fim, o terceiro artigo (*A 125-year record of climate and chemistry variability at the Pine Glacier ice divide, Antarctica*) apresenta a variabilidade química durante 125 anos de registro e a influência de fatores atmosféricos e do transporte sobre as concentrações medidas. O fechamento da tese com a integração dos três artigos é realizado no capítulo 6 (Conclusões).

2 O registro Ambiental nos Testemunhos de Gelo

A perfuração vertical das camadas de neve e gelo, os chamados testemunhos de gelo (*ice cores*), gerou o registro mais completo da composição atmosférica e das mudanças ocorridas no clima durante os últimos 800.000 anos (Loulergue *et al.*, 2008; Wolff *et al.*, 2010). A alta resolução temporal dos testemunhos de gelo permitiu a reconstrução da composição gasosa da atmosfera, especialmente dos gases estufa (Luthi *et al.*, 2008; Montzka *et al.*, 2011), além de possibilitar a determinação da variabilidade de concentração e deposição de poeira mineral (Cataldo *et al.*, 2013; Delmonte *et al.*, 2013) e *spray* de sal marinho (Aristarain *et al.*, 2004; Criscitiello *et al.*, 2014). Os registros de erupções vulcânicas (tefras, concentrações de sulfato e metais pesados, registros de condutividade elétrica e perfis dielétricos) recuperados de testemunhos de gelo fornecem importantes informações sobre idade, magnitude e influência sobre o clima de eventos explosivos (Cole-Dai, 2010; Dunbar e Kurbatov, 2011; Parrenin *et al.*, 2012). O estudo de testemunhos de gelo igualmente nos permite estabelecer o impacto das emissões antrópicas sobre o clima (Planchon *et al.*, 2002; Gross *et al.*, 2012; Preunkert e Legrand 2013).

Variações na temperatura, mudanças na circulação e precipitação atmosférica no passado também podem ser determinadas (Fischer *et al.*, 2007a; Russel e McGregor, 2010; Delmonte *et al.*, 2013). Nenhum outro arquivo do clima permite a determinação simultânea de tal variedade de diferentes parâmetros. Além disso, a neve e o gelo representam os ambientes atmosféricos mais limpos e os mais sensíveis a variações naturais e/ou antrópicas (Legrand, 1993).

As principais análises químicas, agora rotineiras, em testemunhos de gelo incluem a medição de $\delta^{18}\text{O}$ e δD , elementos maiores e traços, o conteúdo de poeira, as concentrações de espécies gasosas e as suas razões isotópicas e de ácidos orgânicos. Essas análises são utilizadas como indicadores diretos de temperatura, força dos ventos, mudanças de circulação, composição atmosférica e concentração de gases do efeito estufa na atmosfera do passado (Legrand e Mayewski, 1997; Petit *et al.*, 1999; Lambert *et al.*, 2008).

2.1 Datação

O estabelecimento de idades confiáveis para os testemunhos de gelo é o primeiro passo em estudos glacioquímicos. Dependendo da precisão requerida, do período de tempo e da localização geográfica da amostra, vários métodos podem ser usados para datar os perfis em profundidade (Legrand e Mayewski, 1997). Os métodos mais utilizados para converter a escala de profundidade do testemunho de gelo em uma escala de idade são:

1. A contagem das camadas anuais pode gerar escalas de idade altamente precisas para locais com altas taxas de acumulação anual de neve. Este método tem sido aplicado para datar testemunhos de gelo da Groelândia, tais como o testemunho de gelo GISP2 (*American Greenland Ice Sheet Project Two*; Meese *et al.*, 1997) e no projeto *Greenland Ice Core Chronology 2005* (GICC05) que combina dados *multiproxy* dos testemunhos de gelo DYE-3 (*Greenland Ice Sheet Project*), GRIP (*European Greenland Ice Core Project*) e NGRIP (*North Greenland Ice Core Project*) (Svensson *et al.*, 2008). A cronologia *multiproxy* é precisa dentro de uma escala que varia de mil até 60 mil anos. Desvantagens deste método é que o erro aumenta com a profundidade no testemunho e ele não pode ser aplicado em regiões com baixa taxa de acumulação como a encontrada em regiões centrais da Antártica, por exemplo.
2. A modelagem glaciológica ganha espaço onde ocorrem restrições físicas sobre acumulação e fluxo do gelo (pois o gelo das geleiras está em constante movimento), como exemplos pode-se citar as cronologias para Vostok (Ritz, 1992; Parrenin *et al.*, 2004), EPICA Domo C (Parrenin *et al.*, 2007a; Parrenin *et al.*, 2007b) e as seções mais profundas dos principais testemunhos de gelo groenlandês (Johnsen *et al.*, 2001). A maioria dos modelos glaciológicos usados para a datação assume que o fluxo de gelo é unidimensional, embora isso seja geralmente mais adequado para testemunhos de gelo localizados em divisores das bacias de drenagem de gelo. Os modelos bidimensionais são necessários para testemunhos de gelo localizados sobre as linhas de fluxo dos mantos de gelo, tais como Vostok (Parrenin *et al.*, 2004).
3. A modelagem inversa é um modelo matemático aplicável a vários locais simultaneamente e foi desenvolvido por Lemieux-Dudon e colaboradores (2009). Esse modelo melhorou as cronologias EDC3 e EDML1 respectivamente associadas aos sítios EPICA Domo C (EDC) e EPICA *Dronning Maud Land* (EDML) e reduziu inconsistências em relação à cronologia GICC05 durante os últimos 50.000 anos (Louergue *et al.*, 2007; Lemieux-Dudon *et al.*, 2010). O método também

proporcionou uma estimativa estatística do intervalo de confiança associado às datações levando em conta as incertezas dos marcadores de idade.

4. O ajuste orbital correlaciona variações cíclicas em dados geoquímicos com variações cíclicas orbitais na intensidade e distribuição da luz do sol (ciclos de Milankovitch). Cada parâmetro orbital da Terra varia de acordo com uma periodicidade distinta: 100 mil – 400 mil anos para a excentricidade da órbita, 41 mil para a inclinação (obliquidade) do eixo de rotação e 23 mil – 19 mil para a precessão do equinócio vernal. Jouzel *et al.* (1996) observaram pela primeira vez uma forte coerência entre a composição isotópica do oxigênio atmosférico ($\delta^{18}\text{O}$) e a insolação máxima diária no Hemisfério Norte durante o verão. Desde então, vários autores têm gerado cronologias por ajuste orbital para Vostok baseados nesta relação (Petit *et al.*, 1999; Shackleton, 2000). Mais recentemente, a coerência entre $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ e a insolação local, proposta pela primeira vez por Bender (2002) foi aplicada para gerar escalas de idade ajustadas para o Domo Fuji e Vostok (Kawamura *et al.*, 2007; Suwa e Bender, 2008).
5. A sincronização gasosa tenta vincular registros de gases presentes na atmosfera com registros encontrados em testemunhos de gelo. Isso foi feito pela primeira vez com $\delta^{18}\text{O}$ de O_2 (Sowers e Bender, 1995) para comparar os registros de deglaciação entre a Groelândia e a Antártica. As rápidas variações na concentração atmosférica de metano permitiram comparações mais precisas sobre a relação entre eventos Dansgaard/Oeschger² na Groelândia e eventos de aquecimento na Antártica (Blunier e Brook, 2001). A correlação dos registros de testemunhos de gelo entre os hemisférios norte e sul contribuiu para a elaboração da hipótese de transferência de calor latitudinal no Atlântico (Stocker e Johnsen, 2003). A aplicação da sincronização de metano para os testemunhos de gelo EDML e NGRIP (EPICA Membros, 2006) tem corroborado com essa hipótese de transferência de calor entre os pólos.
6. A Tefracronologia utiliza a composição elementar e assinatura geoquímica de cinzas vulcânicas (tefras) encontrados em testemunhos de gelo como marcadores estratigráficos (Dunbar *et al.*, 2003). Se a idade da erupção vulcânica é conhecida, essas tefras oferecem à rara oportunidade de datar o testemunho de gelo por métodos

²Os ciclos Dansgaard-Oeschger (DO) foram rápidas oscilações do sistema climático ocorridas durante o último glacial, onde o clima alternou entre um clima glacial frio e um clima glacial "quente". Tais eventos ocorreram 24 vezes durante a glaciação Wisconsiniana (~115.000 anos). A magnitude do aquecimento sobre a Groelândia foi estimada em aproximadamente 10-15°C com base em dados de testemunhos de gelo (Mogensen, 2009).

de radioisótopos, tal caso aconteceu nos testemunhos de gelo EDC e Domo Fuji (Narcisi *et al.*, 2006) fornecendo a idade estratigráfica de 92 mil anos.

7. A correlação com outros registros datados permite a construção de cronologias relativas. No caso de Vostok, uma seção invertida de gelo durante o estágio 11 foi reorientada por correlação com EDC (Raynaud *et al.*, 2005; Suwa, 2007). Outros exemplos de cronologias relativas incluem reconstruções da parte mais profunda dos testemunhos de gelo GISP2 e GRIP com base na correlação com dados $\delta^{18}\text{O}$ e CH_4 de Vostok (Landais *et al.*, 2003; Suwa *et al.*, 2006).

2.2 Isótopos de Água e Temperatura

O oxigênio ocorre na natureza predominantemente na forma do isótopo ^{16}O , de abundância natural 99,76%. Também aparece na forma de ^{17}O (abundância de 0,04%) e ^{18}O (abundância de 0,2%). O hidrogênio apresenta três isótopos o ^1H , ^2H (ou deutério – D) e o ^3H (conhecido como trítio), de abundâncias 99,98%, 0,014% e 7×10^{-16} %, respectivamente.

As razões dos isótopos estáveis de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) e hidrogênio (δD) são indicadores importantes de temperatura em sítios de perfuração de gelo (Masson-Delmotte *et al.*, 2008). A notação delta (δ) refere-se ao desvio da razão entre o isótopo pesado (^{18}O ou ^2H) e o isótopo leve (^{16}O ou ^1H) mais abundante na amostra, a partir de um padrão, geralmente *Vienna Standard Mean Ocean Water* (V-SMOW). A equação definida por Craig (1961) para o cálculo de $\delta^{18}\text{O}$ é:

$$\text{Equação 1} \quad \delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = \left[\left(\frac{o^{18}}{o^{16}_{\text{Amostra}}} - \frac{o^{18}}{o^{16}_{\text{Padrão}}} \right) / \left(\frac{o^{18}}{o^{16}_{\text{Padrão}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

Em 1961, Craig investigou a distribuição global de ^{18}O e D em água doce e descobriu que existe uma relação entre a abundância desses elementos na natureza. O fracionamento ocorre durante a mudança da fase líquida para condensada ou vapor (Figura 2.1). Nos sucessivos ciclos de evaporação e condensação, as moléculas pesadas evaporam menos, porém se condensam mais facilmente. Isto reduz a quantidade de isótopos pesados (^{18}O e D são empobrecidos), de modo que os valores δ de precipitação são sempre negativos (Dansgaard, 1964).

Dansgaard e colaboradores (1969) concluíram que o fator mais importante que rege os valores de δ durante a precipitação é a diferença de temperatura entre a fonte oceânica e o

sítio amostrado. As temperaturas na superfície do mar são relativamente estáveis em comparação com a temperatura do ar em altas latitudes, os valores de δ são correlacionados à temperatura no local de deposição no momento da precipitação. Aumento nos valores de δ em testemunhos de gelo indicam aquecimento climático e a diminuição mostra resfriamento ao longo do tempo.

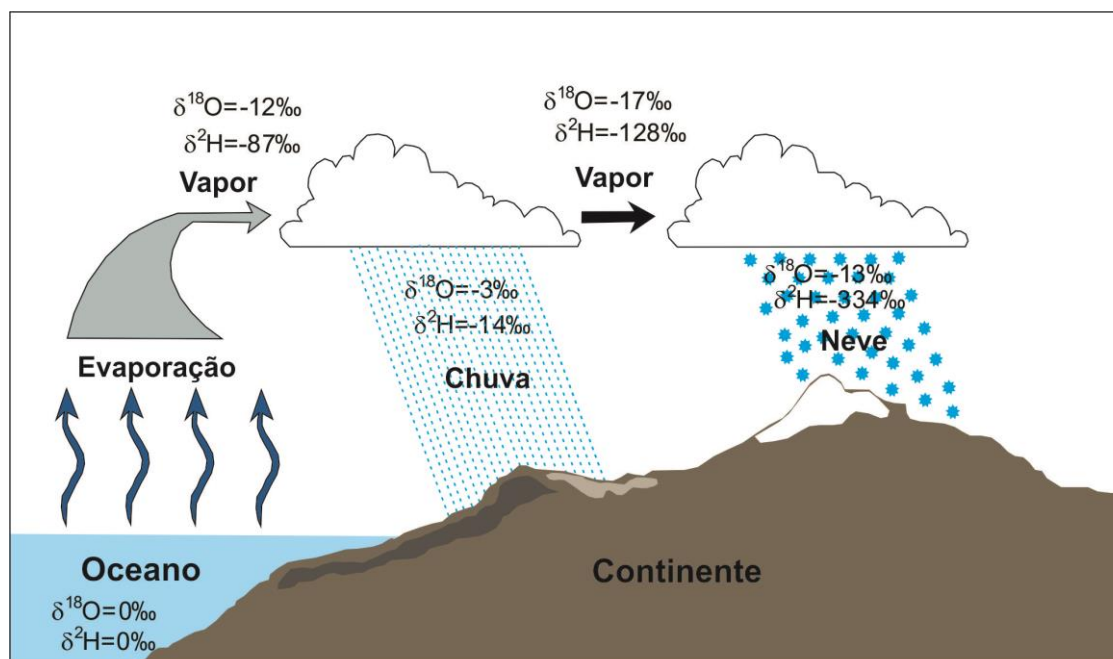


Figura 2-1: Ilustração simplificada do fracionamento isotópico de ^{18}O e ^2H . Os valores para neve são valores médios da precipitação na área do Mount Johns. Figura adaptada de Cuffey e Paterson (2010).

Além dos fatores altitude e distância a partir da costa, a acumulação de neve também influenciará os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD e, por isso, é desejável produzir uma calibração de δ a partir de amostras tomadas ao longo de um declive espacial local (Jouzel, 2003). Para localidades costeiras a calibração desenvolvida para o Domo Taylor, na Antártica Ocidental, é aplicável: $0,5\text{‰ } \delta^{18}\text{O}/^\circ\text{C}$ e $4\text{‰ } \delta\text{D}/^\circ\text{C}$ (Steig *et al.*, 1998).

Registros de isótopos estáveis em testemunhos de gelo tanto da Antártica Ocidental como da Antártica Oriental são sensíveis às variações do Modo Anular do Hemisfério Sul³ (*Southern Annular Mode* – SAM) e do El Niño-Oscilação Sul (ENOS). Gregory e Noone (2008) e Naik *et al.* (2010) estudaram registros da Antártica Ocidental e da Terra da Rainha Maud, respectivamente, e constataram que o SAM é o controle dominante sobre as razões de

³ O SAM reflete o deslocamento circumpolar das massas de ar como função do gradiente de pressão atmosférica entre latitudes médias e a costa da Antártica (Fogt e Bromwich, 2006).

isótopos estáveis, mas a influência do ENOS é identificável nos períodos em que o Índice de Oscilação Sul (IOS) e o SAM estão em fase.

2.3 Gases estufa

Depois do vapor de água e do dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) e o óxido nitroso (N₂O) são os mais importantes gases do efeito estufa na atmosfera (Fluckiger *et al.*, 2004). Eles são os principais componentes dos ciclos biogeoquímicos naturais, de modo que entender as mudanças em sua concentração na atmosfera permite a compreensão das mudanças do clima (Wolff e Spahni, 2007). Os gases de efeito estufa mostram variações tanto na escala de tempo de ciclos orbitais (Petit *et al.*, 1999; Loulergue *et al.*, 2008; Schilt *et al.*, 2010a) como sobre eventos milenares do tipo Dansgaard-Oeschger (Ahn e Brook, 2008; Brook, 2008; Schilt *et al.*, 2010b). A extração das bolhas de ar presas no gelo permitiu uma reconstrução direta da composição da atmosfera no passado, chegando a um registro de 800.000 anos (Loulergue *et al.*, 2008).

As concentrações dos gases estufas no período pré-industrial eram de aproximadamente 280 ppmv (partes por milhão por volume) para CO₂, 270 ppbv (partes por bilhão por volume) para N₂O e de 700 ppbv para CH₄. Porém, nos últimos 200 anos, as concentrações aumentaram em pelo menos 143% (397,7 ± 0,1 ppm) para CO₂, 121% para N₂O (327,1 ± 0,1 ppb) e 254% (1833 ± 1 ppb) para CH₄, valores medidos em 2014 (WMO, 2015). Em 800.000 anos de registro é a primeira vez que concentrações tão altas foram observadas, ficando claro o efeito do aumento das emissões antrópicas ao longo dos últimos dois séculos (Jansen *et al.*, 2007).

Observando-se o registro (Figura 2.2) pode-se perceber uma sucessão de longos períodos glaciais intercalados por curtos interglaciais. O padrão se repete com frequência de aproximadamente 100.000 anos (Jouzel *et al.*, 2007). De modo geral, as concentrações de CO₂ são baixas (170–200 ppmv) durante os máximos glaciais e relativamente elevadas (240–300 ppmv) durante os interglaciais. O CH₄ também varia fortemente entre períodos quentes e frios, durante os máximos glaciais apresenta concentrações de 350–400 ppbv e durante os interglaciais chega a 600–800 ppbv. E por fim o N₂O (não mostrado na figura 4.1) apresenta valores mais baixos em períodos frios (200 ppbv) do que em períodos interglaciais (280 ppbv), porém o registro é irregular, uma vez que em algumas seções de gelo os dados não são confiáveis (Wolff, 2011). A variação nas concentrações dos gases estufa em escalas de tempo

glaciais-interglaciais correlacionam-se, embora com algum retardo, com as mudanças de temperatura inferidas a partir das medidas de isótopos estáveis (Spahni *et al.*, 2005).

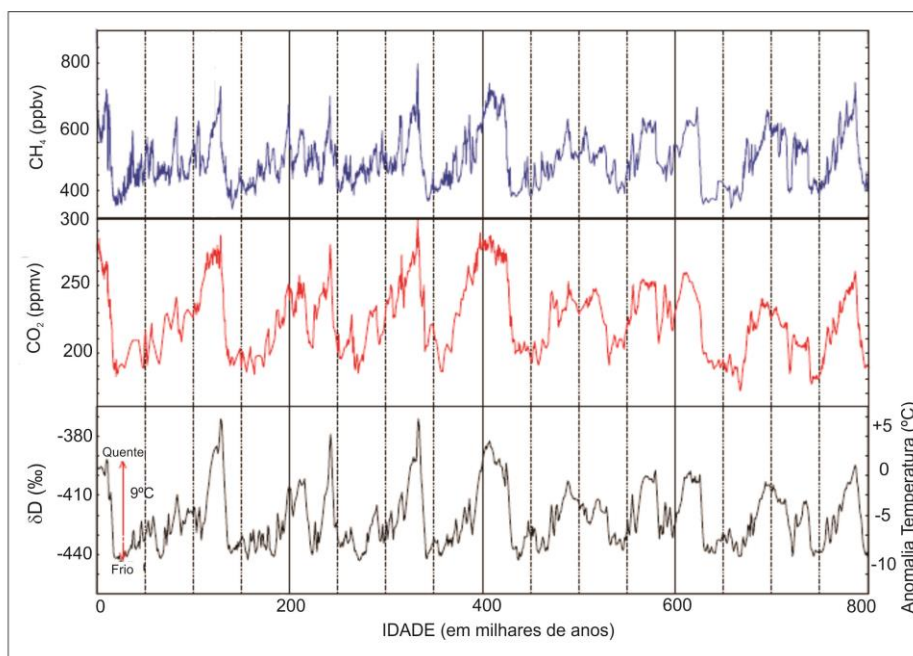


Figura 2-2: Comparação do perfil de delta-deutério (δD) do Domo C (Antártica) com as concentrações de CH_4 e CO_2 ao longo dos últimos 800.000 anos. Pode-se notar a variação quase concomitante desses gases com a variação da temperatura atmosférica obtida indiretamente da variação do δD . Fonte: Wolff, 2011.

2.4 Conteúdo iônico

O aerossol marinho e o material terrestre também podem ser medidos nos testemunhos de gelo. As concentrações dos principais íons são determinadas por cromatografia iônica (IC). Essa técnica analítica separa íons de acordo com seu raio iônico e carga (Morganti *et al.*, 2007). Os íons tipicamente determinados são Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} (sulfato), NO_3^- (nitrato) e metanosulfônico (MSA). A análise das concentrações iônicas fornece importantes informações sobre os aerossóis, dentre as principais destacam-se a extensão do gelo marinho, a produtividade biológica dos oceanos adjacentes, a expansão de áreas áridas sobre o planeta e a distância percorrida durante o transporte atmosférico (Wolff *et al.*, 2006).

Os aerossóis marinhos são marcados pela presença de Na^+ , Cl^- e Mg^{2+} que constituem a principal fonte de aerossol nas áreas costeiras da Antártica (Udisti *et al.*, 1999; Traversi *et al.*, 2004). O Na^+ é um confiável marcador do *spray* marinho, uma vez que apresenta pequenas contribuições de sais de origem não marinha (*no sea salt* – nss), quando essas

contribuições ocorrem, elas são oriundas de fontes crustais e tem um leve aumento com o distanciamento em relação a costa (Benassai *et al.*, 2005). Por outro lado, o Cl^- tem fontes nss relevantes, como as emissões vulcânicas de ácido clorídrico (HCl), formação de HCl gasoso por permuta química entre NaCl e H_2SO_4 na atmosfera e a contribuição do transporte atmosférico de longa distância (Aristarain e Delmas, 2002). Mg^{2+} também tem importantes contribuições de insumos crustais.

A produtividade oceânica fitoplanctônica pode ser reconstruída com a utilização das concentrações de ácido metanosulfônico (MSA) e a estratigrafia de nssSO_4^{2-} (Wolff *et al.*, 2006). Esses compostos são originados em áreas oceânicas remotas a partir da oxidação atmosférica do dimetilsulfeto (DMS), um composto gasoso que é produzido pela atividade metabólica fitoplanctônica. O DMS desempenha um notável papel no controle do clima global, através da formação de núcleos de condensação de nuvens (CCN) (Charlson *et al.*, 1987; Wolff *et al.*, 2006).

A poeira continental é a principal fonte de Ca^{2+} na neve da Antártica, principalmente no interior do continente, onde a contribuição de *spray* marinho é baixa e o transporte de longa distância prevalece (Röthlisberger *et al.*, 2002). Mudanças no nssCa^{2+} podem ser interpretadas como alterações no transporte atmosférico de poeira a partir das áreas fontes, aumento ou diminuição no tempo de residência da poeira na atmosfera e/ou alterações nas condições climáticas das áreas fonte (Wolff *et al.*, 2006; Fischer *et al.*, 2007a). A porção meridional da América do Sul (especialmente os Pampas e a Patagônia) é considerada a principal fonte de poeira para a Antártica (Basile *et al.*, 1997; Delmonte *et al.*, 2004; Delmonte *et al.*, 2013). A estratigrafia do nssCa^{2+} têm sido usada para descrever as mudanças nos ciclos hidrológicos na América do Sul em condições glaciais ou interglaciais (Röthlisberger *et al.*, 2002).

2.5 Poeira Mineral

A poeira é arrastada pelo vento durante tempestades em regiões áridas. No Hemisfério Sul, a carga de aerossóis de poeira da atmosfera é menor do que no Hemisfério Norte, isso porque há menos áreas áridas e tempestades de areia são menos frequentes (Prospero *et al.*, 2002). Apenas 1% do total disponível de poeira é transportada em suspensão vertical após uma tempestade de poeira e as partículas têm um diâmetro máximo de 20–50 μm . Na região dos Vales Secos (77°30'S; 163°00'E) da Antártica, há uma área significativa livre de gelo

onde uma combinação de meteorização mecânica do ambiente frio e ventos fortes ($> 5,5 \text{ ms}^{-1}$) causam arrastamento de partículas de poeira (Ayling e McGowan, 2006).

Partículas de poeira podem ser transportadas em suspensão por dias ou semanas, dependendo do tamanho e composição. Partículas maiores ficam menos tempo em suspensão porque são rapidamente removidas por sedimentação gravitacional, apenas as partículas com tamanho médio de 2–3 μm são envolvidas no transporte de longa distância (Schulz *et al.*, 1998).

Nos locais onde existem fontes de poeira próximas ao local de perfuração dos testemunhos de gelo, como é o caso dos locais próximos aos Vales Secos, é comum distinguir a poeira de origem externa, transportada de outras regiões do Hemisfério Sul, da poeira de origem local, pelo tamanho do grão. A poeira transportada de fora do continente têm diâmetros de 2–6 μm (Delmonte *et al.*, 2004), enquanto as partículas de origem local têm diâmetro maior que 10 μm (Atkins e Dunbar, 2009). A determinação da proveniência é conseguida tanto pelo estudo da mineralogia da poeira (Gaudichel *et al.*, 2002) como pela determinação das razões isotópicas de estrôncio e neodímio, que funcionam como uma impressão digital da potencial área fonte (Delmonte *et al.*, 2010).

As medições da concentração e da distribuição do tamanho da poeira são realizadas utilizando um contador Coulter (CC). O aparelho funciona com base na detecção do sinal elétrico gerado pelas partículas que são forçadas a fluir através de um tubo de abertura pequena (50 μm de diâmetro) (Delmonte, 2003). As medidas das razões isotópicas Sr/Nd são realizadas por espectrometria de massas de ionização térmica (*Thermal Ionization Mass Spectrometer* - TIMS).

2.6 *Black Carbon*

O *Black Carbon* (BC), ou carbono negro, é um poluente primário, gerado pela combustão incompleta de biomassa e combustíveis fósseis, termicamente é o mais estável particulado carbonáceo na atmosfera (IPCC, 2001). Quando depositado sobre a neve e o gelo, as partículas de BC reduzem a refletividade (albedo) escurecendo a superfície e aumentando a absorção de energia que potencialmente conduz a uma maior taxa de fusão da neve/gelo (Hansen e Nazarenko, 2004; Flanner *et al.*, 2007; Flanner *et al.*, 2009). Esse rápido derretimento afeta principalmente as camadas de neve sazonal.

Existe uma grande variedade de métodos para a determinação da concentração de BC. Os primeiros trabalhos sobre BC utilizavam um método termo-óptico para determinar as concentrações de partículas carbonizadas em amostras de neve e gelo. Este método requer grandes volumes de amostra (~100 mL dependendo do teor de impurezas na amostra) e resulta em registros anuais ou mesmo de décadas, dependendo da localização geográfica e da taxa de acumulação no local de perfuração do gelo ou da coleta de neve superficial. Além disso, a presença de outras espécies de carbono e material orgânico, muitas vezes produz carbonização durante o processo de aquecimento que resulta em uma superestimativa das concentrações de BC (Andreae e Gelencser, 2006). O Fotômetro SP2 (*Single Particle Soot Photometer*) é uma técnica analítica de BC aplicada pela primeira vez por McConnell e colaboradores (2007) em amostras líquidas de neve e gelo. O SP2 utiliza um laser incandescente para determinar a massa de BC em partículas individuais, ele requer pequenos volumes de amostras (< 5 mL, dependendo da concentração) e não está sujeito a carbonização.

Os primeiros registros das concentrações de BC em neve e gelo foram recuperados do Ártico e da Antártica (Chylek *et al.*, 1984; Chylek e Wong, 1995; Quinn *et al.*, 2011). No entanto, esses registros são descontínuos e não apresentam concentrações de BC atuais, quando são estimadas as maiores emissões (Novakov *et al.*, 2003; Bond *et al.*, 2004; Bond *et al.*, 2007). Para investigar o impacto destas recentes emissões, é necessário examinar as alterações nas concentrações de BC pré-industrial até o presente, e atualmente existem poucos registros de BC abrangendo este período de tempo (Lavanchy *et al.*, 1999; McConnell *et al.*, 2007; Kaspari *et al.*, 2011; Bisiaux *et al.*, 2011).

Usando um testemunho de gelo perfurado em Colle Gnifetti nos Alpes suíços, Lavanchy e colaboradores (1999) determinaram as concentrações de BC no oeste da Europa entre 1755–1975. As concentrações apresentaram um aumento marcante depois 1890, em torno de 4 vezes maior que as concentrações pré-industriais. Da mesma forma, McConnell e colaboradores (2007) constataram um aumento das concentrações de BC após a Revolução Industrial, refletindo a industrialização da América do Norte pela análise em alta resolução de um testemunho de gelo da Groelândia. Os autores reconstruíram concentrações sazonais de BC na Groelândia entre 1788–2002, e observaram concentrações máximas durante o verão pré-1850 (atribuído a incêndios florestais). Pós-1850, as concentrações aumentaram gradualmente até o início de 1900 em dez vezes os níveis pré-industriais. As concentrações de BC declinaram até o final de 1940, seguido por uma queda acentuada em 1952 até níveis de

fundo (*background*) no fim do registro. Esta tendência segue de perto a tendência de emissão de BC nos Estados Unidos (Novakov *et al.*, 2003).

Kaspari e colaboradores (2011) reconstruíram as concentrações de BC entre 1860–2000 usando um testemunho de gelo recuperado do monte Everest. Os níveis de BC se mostram altamente sazonais, com picos de concentração ocorrendo durante o inverno/primavera quando a circulação atmosférica é dominada pelos ventos de oeste e o BC é transportado por longas distâncias até as altas elevações no Himalaia. As monções durante o verão provocam elevada precipitação, isso resulta na “lavagem” do BC e explica suas baixas concentrações nessa estação do ano. As concentrações pós-1975 apresentaram um aumento de 3 vezes quando comparadas à média do período 1860–1975. Este aumento é coincidente com o aumento do uso de energia relacionada à combustão (carvão e diesel) no sul da Ásia e no Oriente Médio.

A variabilidade anual, sazonal e temporal dos registros de BC foi investigada por Bisiaux e colaboradores (2012) para testemunhos de gelo da Antártica, entre os anos de 1800 e 2000. As concentrações de BC encontradas foram relativamente baixas no período de 1890–1910, após estes anos e até a década de 1930, foram registradas altas concentrações e tendência de aumento até o fim do século XXI, confirmando a presença de uma variabilidade ligada às fontes de BC, como a queima de biomassa e biocombustível a partir do Hemisfério Sul (Bisiaux *et al.*, 2011).

2.7 Elementos-Traço

2.7.1 Química dos Elementos-Traço

As interações entre a atmosfera e os vários reservatórios geoquímicos (biosfera, hidrosfera, criosfera, litosfera) são numerosas e levam à formação de diversos tipos de aerossóis contendo elementos químicos em concentração de traço (Planchon, 2001). O estudo desses elementos-traço pode ser utilizado para avaliar as contribuições de diferentes fontes, o que leva a hipóteses sobre a localização das áreas fonte e, por conseguinte, o tipo de transporte e distância que esse elemento percorreu antes da deposição.

Os aerossóis (partículas líquidas ou sólidas em suspensão num gás) têm duas origens principais: naturais (poeira eólica, *spray* marinho, emissões vulcânicas e atividades biogênicas) ou antropogênicas (desmatamento, agricultura, queimadas, consumo de

combustíveis fósseis, mineração, fundição de metais e transportes urbanos) (Legrand e Mayewski, 1997). Eles podem ser divididos em duas classes, resultante de dois diferentes processos: (1) aerossol primário derivado da dispersão de materiais finos da superfície da terra, tais como sais marinhos e poeira; (2) aerossol secundário formado por reações químicas e condensação de gases atmosféricos e vapores.

Grandes quantidades de elementos-traço são transportadas como aerossóis de regiões de baixas e médias latitudes para as áreas polares pelo vento, geralmente esse transporte ocorre pela troposfera, mas caminhos estratosféricos também são possíveis (Marteel, 2007).

Os aerossóis são depositados na neve por precipitação úmida ou seca. A deposição úmida transporta os elementos químicos da atmosfera e ocorre como chuva, queda de neve, névoa e "pó de diamante" (formado por cristais de gelo muito finos que cintilam ao refletir a luz do Sol), dependendo do local da precipitação (Legrand e Mayewski, 1997). A deposição seca ocorre pelo assentamento direto dos aerossóis sobre a superfície.

2.7.2 Fontes Naturais de Elementos-Traço em Neve e Gelo

As partículas de poeira mineral encontradas na neve e gelo são geradas principalmente por ventos em regiões continentais áridas e esporadicamente, por erupções vulcânicas explosivas que emitem enormes quantidades de material particulado para a atmosfera (Gabrielli *et al.*, 2004).

Para avaliar a importância da contribuição de poeira de rocha e solo na concentração de elementos-traço na neve e gelo, o Fator de Enriquecimento Crustal (FE_c) é frequentemente usado. O FE_c é definido como a relação de concentração de um determinado elemento com a concentração de Al, Mn ou Ba (que são bons indicadores de poeira continental) na neve ou gelo, normalizada para a proporção de concentração do mesmo elemento na Crosta Continental Superior (CCS). Normalmente, são usados os dados para CCS indicados por Wedepohl (1995). No entanto, a escolha de outros dados publicados para composição da CCS (por exemplo, Rudnick e Fountain 1995 ou McLennan, 2001) não produziria qualquer mudança significativa na interpretação dos dados.

Por exemplo, o FE_c para o Pb é calculado da seguinte maneira:

Equação 2

$$FE_c = \frac{(Pb)_{Gelo} / (Mn)_{Gelo}}{(Pb)_{CCS} / (Mn)_{CCS}}$$

Valores FE_c próximos à unidade (até ~ 10) indicam que o elemento correspondente é derivado principalmente de poeira continental. Inversamente, valores FE_c muito maiores do que a unidade sugere uma contribuição significativa a partir de outras fontes naturais ou até antrópicas (Barbante *et al.*, 2011). Embora o FE_c não seja uma ferramenta exclusiva ou precisa para a interpretação dos dados, é bastante útil quando se comparam diferentes *proxies* e registros de poluição atmosférica.

As outras principais fontes naturais possíveis de elementos-traço são *sprays* marinhos, emissões vulcânicas e atividade biogênica marinha (Nriagu, 1989). A maioria das partículas de sal marinho são produzidas pela evaporação do *spray* a partir da quebra de ondas na superfície do oceano (Raynaud *et al.*, 2003). A concentração de elementos-traço apresenta variação espacial na água do mar. Este comportamento rege a sua repartição na coluna de água e a concentração na superfície do mar, onde o *spray* de sal marinho é formado. Segundo Bruland e Lohan (2006), os elementos-traço podem apresentar três comportamentos em ambiente marinho: (1) conservativos – apresentam perfil vertical uniforme, concentrações idênticas em águas superficiais e profundas e apresentam longo tempo de residência (>105 anos); (2) reciclados – facilmente removíveis na superfície do oceano devido a sua ligação com a formação do *spray* e enriquecidos em águas profundas pela mineralização da matéria orgânica, apresentam tempo de residência intermediário (103–105 anos) e; (3) removíveis – são rapidamente removidos por adsorção durante a formação do *spray* marinho e apresentam baixa concentração em águas profundas, curto tempo de residência (< 103 anos). A contribuição do *spray* marinho pode ser estimada a partir das concentrações de sódio medidas no gelo (Wolff *et al.*, 2006), após a subtração da contribuição crustal.

Os vulcões também são outra fonte importante de gases e aerossóis para a atmosfera. Grandes erupções vulcânicas que penetram na estratosfera podem afetar o clima mundial em intervalos de 1–3 anos e podem produzir alterações climáticas significativas (Rampino e Self, 1992). Desgaseificação passiva de vulcões, também contribuem com quantidades significativas de elementos voláteis para a troposfera (Zreda-Gostynska e Kyle, 1997).

Existem outras fontes naturais possíveis de elementos-traços para o meio ambiente. Elas incluem as emissões provenientes dos incêndios florestais, atividades biológicas e outras fontes menores, que são difíceis de quantificar e em geral limitadas a escalas locais ou regionais de influência e intervalos de tempo curtos (<1 ano) (Barbante *et al.*, 2011).

2.7.3 Fontes Antropogênicas de Elementos-Traço em Neve e Gelo

Muitos estudos foram dedicados à estimativa dos fluxos antrópicos de elementos-traço sobre a atmosfera global (Nriagu, 1990; Pacyna e Pacyna 2001; Pacyna *et al.*, 2007) e em escalas regionais (Barbante *et al.*, 2004). Todos esses estudos confirmam que as emissões decorrentes das atividades humanas excedem largamente os fluxos naturais para o período atual e, em particular, desde 1950.

Desde o início da civilização a demanda por chumbo e outros metais tem aumentado e como consequência se teve o crescimento da exploração dos respectivos minérios (Nriagu 1996). Durante o século XVI, as emissões oriundas de fundições e instalações industriais aumentaram com o desenvolvimento de grandes fornos com altas chaminés. A Revolução Industrial trouxe uma demanda sem precedentes por metais e um aumento exponencial da intensidade de emissões, tanto em quantidade como em tipos de metais tóxicos liberados (Nriagu, 1996).

O conteúdo de chumbo na atmosfera atingia patamares da ordem de aproximadamente 0,5 ppt antes do desenvolvimento do Império Romano, desde então ocorreu um aumento constante atingindo valores de 10 ppt em 1770 com a mineração renascentista na Europa e chegando a 50 ppt em meados da década de 1990 (Hong *et al.*, 1994). Desde 1970, uma acentuada diminuição no conteúdo de Pb (cerca de sete vezes) foi observada na neve do Ártico, o que pode ser atribuído a eliminação de aditivos de chumbo na gasolina da América do Norte e Europa (Nriagu, 1996).

Após as emissões de contaminantes atingirem o pico entre 1970 e 1980, os registros ambientais têm apontado uma tendência de melhora na qualidade do ar em muitas partes do mundo (Boutron *et al.*, 1991; Candelone *et al.*, 1995; Schwikowski *et al.*, 2004). No entanto, fatores como o uso de combustíveis fósseis como matriz energética, a proliferação de veículos automotores, o crescimento populacional e o desenvolvimento industrial, levam a um contínuo aumento da poluição atmosférica a um nível preocupante, tanto em escala regional como global.

2.7.4 Histórico do Estudo de Elementos-traço em neve e gelo polar

Um dos primeiros estudos de elementos-traço na neve/gelo data de 1969, nesse trabalho Murozumi e colaboradores (1969) avaliam os níveis de chumbo para a Groelândia e o continente antártico e concluem que as concentrações no gelo do Hemisfério Norte tiveram

um aumento significativo desde 800 AC (~1 ppt). Após a Revolução Industrial esse aumento ficou ainda mais evidente, atingindo ~200 ppt em meados da década de 1960. Em grande parte, esse aumento foi observado após 1930 e foi diretamente associado ao uso de aditivos de Pb na gasolina, para aumento da octanagem. Esse artigo desempenhou um importante papel na eliminação do uso de aditivos de chumbo. No Hemisfério Sul as concentrações estavam abaixo do limite de detecção até a década de 1940 e chegaram até 20 ppt após 1940.

Em 1981, estudos mais detalhados foram feitos na estação Byrd (80°01'S; 119°31'W – Figura 2.3) no continente antártico (Ng e Patterson, 1981) e pela primeira vez foi possível analisar com precisão Pb e K em testemunhos de gelo, cujo exterior havia sido altamente contaminado durante a perfuração. Isso foi conseguido pelo desenvolvimento de procedimentos sofisticados que permitiram a descontaminação das seções contaminadas por raspagem das camadas de gelo, do exterior para o interior, sem transferência da contaminação para o centro do testemunho. Concentrações de Pb que antes da aplicação do processo de descontaminação chegavam a 30 ppb foram reduzidas para 1,2 ppt. E no caso do potássio as concentrações diminuíram de 80 ppb para 0,9 ppb.

Wolff e Peel (1985a) descreveram procedimentos a serem tomados em campo para evitar contaminações, além de técnicas rigorosas de subamostragem em salas limpas e o uso de materiais e ferramentas que tenham passado por uma escrupulosa limpeza. Em análises de neve feitas na Península Antártica (Wolff e Peel, 1985b) para Al, Cd, Cu, Pb e Zn, utilizando medidas de brancos e quantificando a extensão da penetração de contaminação superficial no testemunho, conseguiram realizar uma rigorosa avaliação dos métodos de amostragem e análise, obtendo concentrações de Cd ($0,26 \pm 0,09$ ppt), Cu ($1,9 \pm 0,5$ ppt) e Zn ($3,3 \pm 1,7$) cerca de dez vezes menores do que aquelas relatadas anteriormente.

Na década de 1990, a preocupação em minimizar e controlar os problemas com contaminação de amostras levou a adoção de técnicas ainda mais rigorosas de manipulação e análise. Boutron (1990) descreve a instalação de salas limpas pressurizadas equipadas com filtros de ar de alta eficiência e capelas com fluxo laminar. Também recomenda o uso de água e ácidos de alta pureza, além de frascos de polietileno de baixa densidade e teflon (Politetrafluoretileno – PTFE). A análise dos brancos é feita, para determinar quantitativamente quanto dos metais investigados é adicionado às amostras pelo uso de cada reagente, pelas paredes dos frascos e pelo ar do laboratório limpo. Em publicação de 1991 sobre as concentrações de metais pesados na neve e gelo da Groelândia, Boutron e colaboradores demonstraram diminuição desde 1967 nas concentrações antrópicas de Pb, Cd, Cu e Zn. Esse trabalho mostrou que as concentrações de Pb estavam intimamente ligadas às

emissões atmosféricas antrópicas e responderam de forma rápida a mudanças na emissão. A mesma mudança foi percebida em Cd, Cu e Zn.

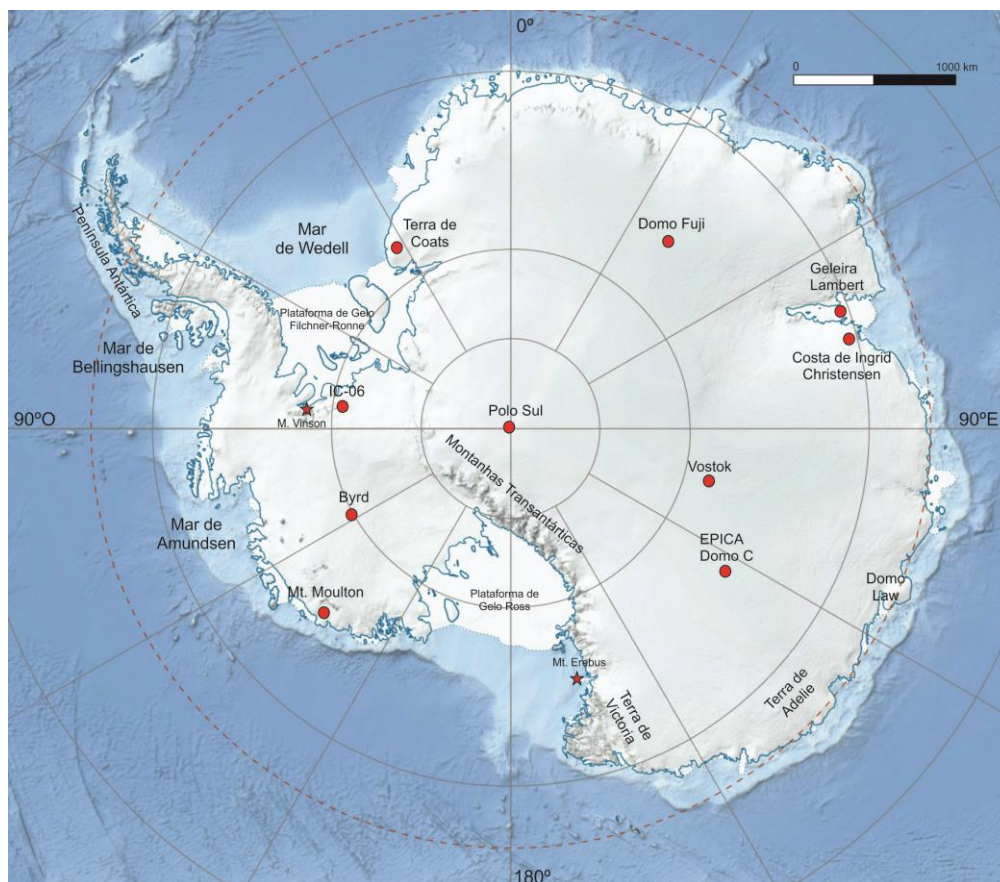


Figura 2-3: Mapa com a localização dos principais testemunhos de *firn* e gelo coletados na Antártica. Fonte: Adaptado de Landsat Image Mosaic of Antarctica – U. S. Geological Survey (<http://lima.usgs.gov/>).

Os primeiros estudos de determinação de elementos-traço foram realizados em testemunhos de neve, porém a perfuração e a análise de testemunhos de gelo profundos exigiram uma abordagem diferente. As perfurações no gelo penetraram mais de três quilômetros no manto de gelo, exigindo o uso de brocas, fios e canos com fluido de perfuração, usado para diminuir a pressão no furo. Candelone *et al.* (1994) descreveram uma técnica para descontaminação de testemunhos de gelo, usando um torno feito sobre encomenda e cinzéis de aço inoxidável. A técnica de descontaminação foi avaliada usando seções de testemunhos de gelo perfurados na Groelândia e na Antártica. Altas concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn foram observadas em todas as camadas externas dos testemunhos de gelo, independentemente de ser usado ou não fluido de perfuração no furo.

Trabalhos mais atuais tentaram quantificar a influência da poluição atmosférica no continente antártico e encontraram Cu (3,5 ppt) de origem antrópica em Terra de Coats,

Antártica Oriental (Wolff *et al.*, 1999), adicionalmente Planchon e colaboradores (2002) encontraram concentrações acima do nível de fundo para Cr (2,13 ppt), Zn (2,8 ppt), Ag (0,30 ppt), Pb (4,4 ppt), Bi (0,07 ppt) e U (0,039 ppt) e atribuíram a maioria destas entradas antrópicas as atividades de mineração no Hemisfério sul. A contribuição antrópica para Cu (5,3 ppt), Pb (4,0 ppt) e As (10,0 ppt) também foi registrada no lado oposto da Antártica Oriental na região da bacia da geleira *Lambert* (Do Hur *et al.*, 2007). Hong e colaboradores (2012) encontraram enriquecimentos provenientes de vulcanismo e atividades antrópicas para os elementos As, Mo, Sb e Tl no Domo Fuji (77°18'S; 39°47'E) entre 1956 e 2008, na Costa de Ingrid Christensen (Thamban e Thakur, 2013) as análises mostraram forte influência de fontes naturais como poeira e *spray* marinho nas concentrações dos elementos-traço, mas também interferência antrópica para os elementos Ba, Zn, Cu, Mo, Cd, As, Se, Sb e Pb.

Concentrações de elementos-traço também foram determinadas para seções de testemunhos de gelo Epica Domo C (EDC) e Vostok. Os resultados de ambos os testemunhos apresentam maiores concentrações de elementos-traço em períodos glaciais do que em períodos interglaciais (Gabrielli *et al.*, 2005a; Gabrielli *et al.*, 2005b; Marteel *et al.*, 2008; Marteel *et al.*, 2009), isso se dá pela atuação de quatro fatores: (1) intensidade da erosão eólica sobre a fonte, (2) tempo de residência do aerossol na atmosfera, (3) via de transporte atmosférico, e (4) processos de deposição.

Por outro lado, poucos trabalhos sobre elementos-traço foram realizados na Antártica Ocidental. Entre os estudos realizados pode-se citar Korotkikh e colaboradores (2011) que investigaram as concentrações dos elementos Na, Mg, Ca, Sr, Cd, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Pb, Bi, U, As, Al, S, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu e Zn na região do Mount Moulton na Terra de Marie Byrd durante o último interglacial e Dixon e colaboradores (2013) que analisaram 24 elementos-traço em 6 testemunhos de *firn* situados entre a estação Byrd e o Polo Sul geográfico entre os anos de 2000 e 2003, encontrando enriquecimentos nas concentrações dos elementos Cd, Pb, As e Bi. No trabalho brasileiro realizado no testemunho de *firn* IC-06 localizado na região de Patriot Hills, Schwanck *et al.* (2014) detectaram influência antrópica nas concentrações dos elementos Pb, Cr, Bi e As entre 1934 e 2002.

2.7.5 O uso da espectrometria de massas para determinação de elementos-traço

A quantificação das concentrações de elementos-traço na neve/gelo é muito difícil, especialmente devido às concentrações extremamente baixas dos elementos, chegando à ordem do ppt em regiões isoladas como o continente antártico (Dick *et al.*, 2008). A criação

do espectrômetro de absorção atômica (AAS) em 1954 por Alan Walsh permitiu a determinação de Pb e outros elementos-traço em várias matrizes. As primeiras medições de concentrações de metais pesados na neve e gelo polar foram invalidadas por contaminação das amostras, porém já naquela época se concluiu que a poluição também havia atingido as regiões polares (Murozumi *et al.*, 1969).

Nas décadas seguintes, foi demonstrado que resultados confiáveis só poderiam ser obtidos por um rigoroso controle para evitar a contaminação da amostra durante as etapas do processo analítico, desde a coleta do testemunho no campo até a fase final de análise. Isso requer um cuidadoso procedimento de amostragem, laboratórios extremamente limpos, procedimentos sofisticados para limpeza de material de laboratório e determinação de brancos (Chisholm *et al.*, 1995). A técnica de análise ideal para ser usada na difícil tarefa de determinação de elementos-traço na neve polar deve apresentar limites de detecção extremamente baixos, capacidade de análise multielementar, baixo consumo de amostras e deve evitar, na medida do possível, qualquer etapa de pré-concentração, primeiro por ser demorado e segundo por ser uma fonte de contaminação (Barbante *et al.*, 1997).

Vários métodos instrumentais foram usados no passado para determinar concentrações de elementos-traço na neve e gelo, as técnicas de análise incluem espectrometria de massa por diluição isotópica (EMDI) (Wolff e Peel, 1988), espectrometria de fluorescência atômica induzida por laser (ETA-LEAFS) (Bolshov *et al.*, 1992), espectrometria de massa de ionização térmica (TIMS) (Ng e Patterson, 1981; Chisholm *et al.*, 1995), análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) (Murozumi *et al.*, 1969), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) (Candelone *et al.*, 1994) espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAS) (Boutron *et al.*, 1991; Wolff e Suttie, 1994), voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DPASV) (Scarponi *et al.*, 1997), espectrometria de fluorescência atômica (AFS) (Vandal *et al.*, 1993) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Tao *et al.*, 2001; Marteel *et al.*, 2009; Dixon *et al.*, 2013).

Nesta tese usou-se a técnica de análise por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com campo setorizado (ICP-SFMS) que tem se mostrado uma ferramenta muito poderosa para a análise de elementos-traço na neve polar. Em combinação com sistemas de introdução de baixo volume de amostra, essa técnica de análise tem mostrado alta sensibilidade na determinação de elementos-traço em níveis de nanograma por grama, picograma por grama ou subpicograma por grama (Barbante *et al.*, 1999). Mais detalhes sobre o equipamento e procedimentos analíticos são discutidos no capítulo 4.

3 Área de Estudo

3.1 O Continente Antártico

A Região Antártica (Figura 3.1) cobre aproximadamente 45,6 milhões de quilômetros quadrados (ou quase 9% da superfície terrestre) e é constituída pelo Oceano Austral, que é formado pela junção das massas d'água das três grandes bacias oceânicas, e o continente propriamente dito, a Antártica, com 13,8 milhões de quilômetros quadrados (Simões, 2011).

A morfologia do continente é dominada pelo manto de gelo antártico (uma massa contínua de gelo glacial que repousa sobre o continente e os mares circundantes) que contém cerca de 27 milhões de km³ de gelo ou 70% da água doce da Terra e abrange mais de 99,7% do continente (Convey *et al.*, 2009). O total de rocha e solo exposto no continente antártico é de apenas 46.000 km² (aproximadamente 0,33% da área) (Fox e Cooper, 1994).

Esse manto de gelo é composto por três zonas distintas, o manto de gelo da Antártica Oriental (10,35 milhões de km²), o manto de gelo da Antártica Ocidental (1,97 milhões de km²) e a Península Antártica (0,52 milhões de km²). Os dois mantos são separados pela extensa cadeia das Montanhas Transantárticas (3.300 km), que se elevam acima da camada de gelo, atingindo até 4528 m de altitude, e estendem-se desde a Terra de Victoria até a plataforma de gelo Filchner (Summerhayes *et al.*, 2009). Geologicamente essas montanhas são formadas por uma sequência de rochas sedimentares (arenitos, folhelhos e conglomerados) de idade Paleozóico tardio a Mesozóico Médio (400 a 200 Ma), assentadas sobre granitos e gnaisses. O soerguimento da cadeia ocorreu durante evento orogênico iniciado há 50 Ma de anos (Simões, 2011).

O manto de gelo da Antártica Oriental inclui o alto Platô Polar com o topo a 4.093 m de altitude (Domo A – 80°22'S, 77°32'E) (Convey *et al.*, 2009). Esse espesso manto de gelo recobre o substrato rochoso que forma o estável escudo pré-cambriano, cuja geologia é semelhante àquela encontrada na América do Sul, África, Índia e Austrália (Simões, 2011). A base do manto de gelo oriental encontra-se predominantemente acima do nível do mar e termina no litoral como uma rampa íngreme ou um penhasco de gelo. O gelo em muitos lugares atinge o ponto de fusão por pressão, como consequência da espessa camada de gelo e do fluxo de calor da Terra, dando origem a mais de 400 lagos subglaciais (Siegert *et al.*, 2016).

O manto de gelo da Antártica Ocidental repousa sobre um leito que está substancialmente abaixo do nível do mar (em média -800 m). Essa parte do manto de gelo flui para os embaiamentos onde se formam as plataformas de gelo de Ross e Filchner-Ronne ou diretamente para o mar de Amundsen (Simões, 2011). Apesar da baixa altitude média, a Antártica Ocidental guarda a montanha mais alta da Antártica – o Maciço Vinson nas montanhas Ellsworth com 4.892 m (78°35'S, 85°25'W) (Convey *et al.*, 2009). Na parte ocidental, predominam rochas mesozoicas (251 – 65 Ma) e cenozoicas (65 Ma ao presente), mas na região dos montes Ellsworth são encontradas rochas proterozoicas (2.500 – 542 Ma) e paleozoicas (542 – 245 Ma) (Simões, 2011).

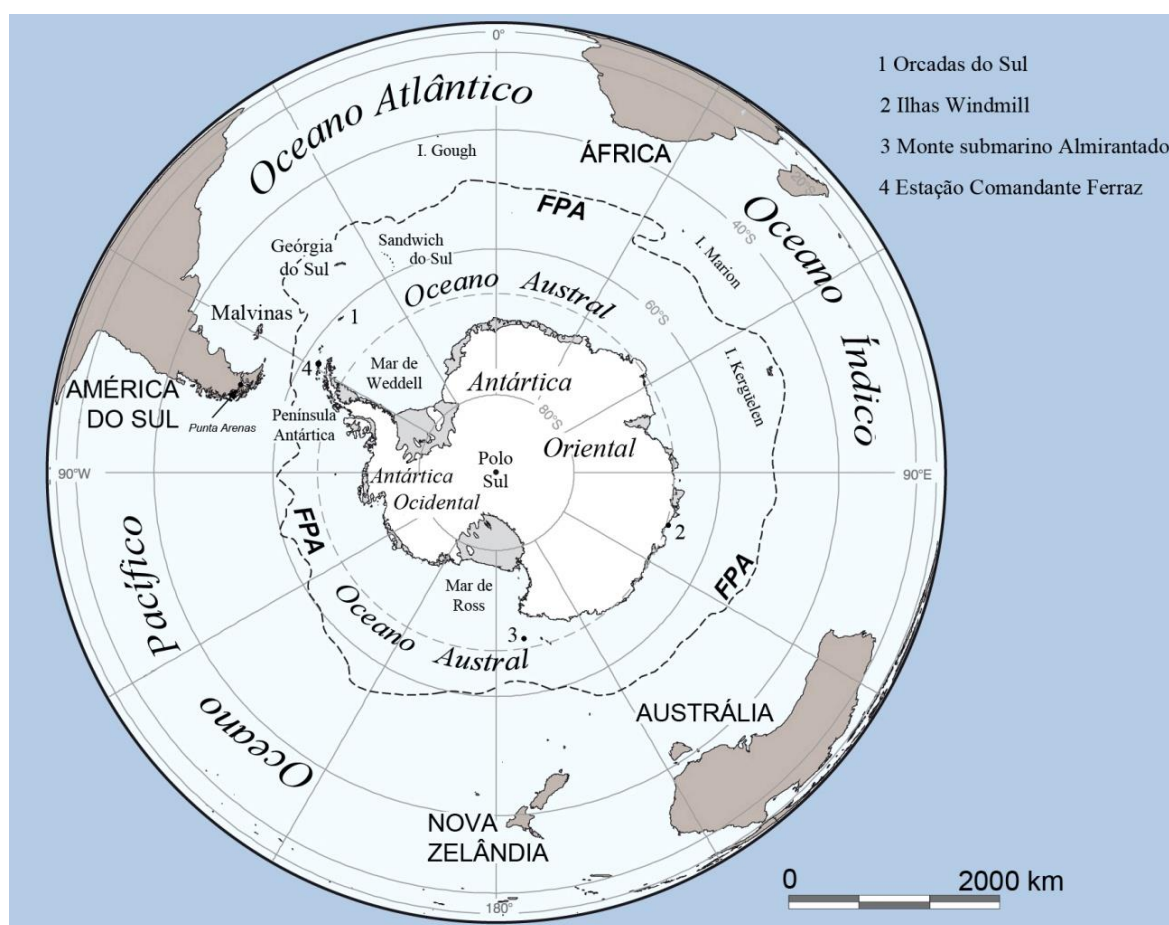


Figura 3-1: Localização e limites da Região Antártica. FPA representa a posição média da Zona da Frente Polar Antártica. Fonte: Landsat Image Mosaic of Antarctica – U. S. Geological Survey (<http://lima.usgs.gov/>).

A Península Antártica é a única parte do continente que se estende significativamente para o norte a partir do manto de gelo principal. É uma estreita região montanhosa com uma largura média de 70 km e uma altura média de 1.500 m. O extremo norte da península atinge 63°S, formando uma barreira com grande influência sobre as circulações oceânicas e atmosféricas das altas latitudes austrais (Convey *et al.*, 2009). A Península Antártica é

composta predominantemente por rochas vulcânicas e plutônicas de idade mesozoica e cenozoica. Grande parte do magmatismo, dobramento e soerguimento estão relacionados à orogenia andina cenozoica (Simões, 2011).

O vulcanismo ativo é observado na costa pacífica da Antártica, em uma linha que inicia na ilha de Ross (vulcão Erebus), passa pelos vulcões subglaciais na Terra de Marie Byrd e continua na costa da Península Antártica (até as ilhas Deception e Bridgeman no arquipélago das Shetlands do Sul) (Simões, 2011).

O continente é cercado por um cinturão de gelo marinho, onde pelo final do inverno ocupa em média 18 milhões de km² do Oceano Austral. Nesta época do ano, a borda norte do gelo marinho fica perto dos 60°S na maior parte do continente, e perto dos 55°S ao norte do mar de Weddell. Ao contrário do Ártico, a maior parte do mar de gelo da Antártica derrete durante o verão, chegando a ocupar uma área de apenas 2 milhões de km² no outono (Summerhayes *et al.*, 2009).

A Antártica é conhecida como o continente mais ventoso, mais seco e mais frio da Terra, apresentando a menor temperatura absoluta registrada no planeta, de -89,2°C em 21 de julho de 1983, na estação russa de Vostok que está localizada no Platô Polar (Turner *et al.*, 2009). A temperatura média anual no interior do continente é -57°C. A costa é mais quente, com médias mensais a partir de -28°C em agosto a -3°C em janeiro. No Polo Sul Geográfico, a temperatura mais alta registrada foi de -14°C. Na Península Antártica a temperatura no verão é normalmente em torno de 2°C. Temperaturas baixas variam com a latitude, altitude e distância do oceano, a Antártica Oriental é mais fria do que a Antártida Ocidental devido à sua maior elevação. A Península Antártica tem o clima mais moderado.

O manto de gelo antártico é alimentado em sua superfície pela deposição de neve que devido ao frio (todo o ano) não derrete, mas acumula-se anualmente. A neve superficial é soterrada por novas precipitações, comprimida e, eventualmente transformada em gelo sólido (Summerhayes *et al.*, 2009). O manto de gelo gradualmente flui até a borda do continente, muitas vezes como correntes de gelo e geleiras que se movem em velocidades que podem atingir alguns quilômetros por ano, transportando anualmente cerca de 2000×10^9 toneladas de gelo para a costa. Ao atingirem a costa, as massas de gelo podem se separar em icebergs, que se afastam no mar circundante, ou começar a flutuar no oceano como plataformas de gelo, que podem ter várias centenas de metros de espessura (Convey *et al.*, 2009). As plataformas de gelo constituem 11% da área total da Antártica, com as duas maiores sendo a plataforma de gelo Filchner-Ronne no mar de Weddell e a plataforma de gelo Ross no mar de Ross, que têm áreas de 0,53 e 0,54 milhões de km², respectivamente.

3.2 A Antártica Ocidental – *West Antarctic Ice Sheet (WAIS)*

A Antártica Ocidental diz respeito à parte da Antártica que se encontra a oeste das montanhas Transantárticas. Essa parte do manto de gelo é menor e topograficamente mais baixa do que a Antártica Oriental, e por consequência é mais afetada pelas massas de ar quente que penetram a partir do Oceano Antártico (Nicolas e Bromwich, 2011).

Processos tectônicos criaram uma espécie de “berço” onde o manto de gelo se acomoda. As principais divisões topográficas separam WAIS em três setores distintos (Figura 3.2), onde cada drenagem flui em uma direção única carregando aproximadamente um terço do volume de gelo. O setor do mar de Weddell flui para nordeste, em torno das montanhas Ellsworth e alimenta a plataforma de gelo Ronne (360.000 km²). O setor do mar de Ross drena para o oeste chegando à grande plataforma de gelo Ross (850.000 km²), a maior massa de gelo flutuante do planeta. Finalmente, o setor do mar de Amundsen/Bellingshausen drena para o norte diretamente para o oceano (Bindschadler, 2006).

Ao longo dos últimos anos, estudos têm revelado que a Península Antártica e a Antártica Ocidental estão entre os lugares que aquecem mais rapidamente na Terra (Turner *et al.*, 2005; Steig *et al.*, 2009; Bromwich *et al.*, 2013). A Antártica Ocidental é a principal responsável pelo transporte de calor e umidade para o continente (Cullather *et al.*, 1998), e seu manto de gelo vem perdendo massa nas últimas décadas, principalmente devido ao aumento da descarga de gelo pelas geleiras que drenam para o mar de Amundsen (Rignot *et al.*, 2008; Pritchard *et al.*, 2009; Shepherd *et al.*, 2012). Uma mudança de clima regional sobre esta região poderia ter um impacto substancial na dinâmica e balanço de massa do manto de gelo, e consequentemente, no nível global do mar (Bamber *et al.*, 2009).

O aquecimento recente da Península Antártica tem sido atribuído principalmente a uma tendência positiva na principal forçante de variabilidade climática do Hemisfério Sul, o Modo Anular do Hemisfério Sul (*Southern Annular Mode – SAM*) (Marshall, 2007; Fogt *et al.*, 2010; Sallée *et al.*, 2010). O SAM manifesta-se como um reforço dos ventos de oeste (westerlies) circumpolar e aquecimento associado na região da Península (Thompson e Wallace, 2000), no entanto, o aumento da intensidade desses ventos tende a arrefecer, em vez de aquecer o interior da Antártica (Schneider *et al.*, 2004). Além disso, a tendência positiva no SAM é restrita ao verão e outono, enquanto que o aquecimento da Antártica Ocidental ocorre predominantemente no inverno e primavera (Steig *et al.*, 2009).

O El Niño-Oscilação Sul (ENOS) é a principal influência interanual/decadal na variabilidade climática global (Trenberth, 1997) e, embora se origine no Pacífico tropical, ele

exerce uma influência significativa em altas latitudes (Turner, 2004). O ENOS aparece ligado a flutuações na extensão do gelo marinho (Yuan, 2004), precipitação (Bromwich *et al.*, 2000), temperatura superficial marinha (Kwok e Comiso, 2002) e mudanças nos campos de pressão atmosférica e padrões de circulação (Turner, 2004). Na Antártica Ocidental, o ENOS tem afetado a circulação atmosférica, a temperatura local e a acumulação de neve (Bromwich *et al.*, 2013; Schneider *et al.*, 2015). Existe uma correlação positiva entre ENOS e SAM durante períodos de forte teleconexão (Fogt e Bromwich, 2006), de tal modo que o índice SAM expressa tanto a variabilidade climática tropical com a de alta latitude (Ding *et al.*, 2011).

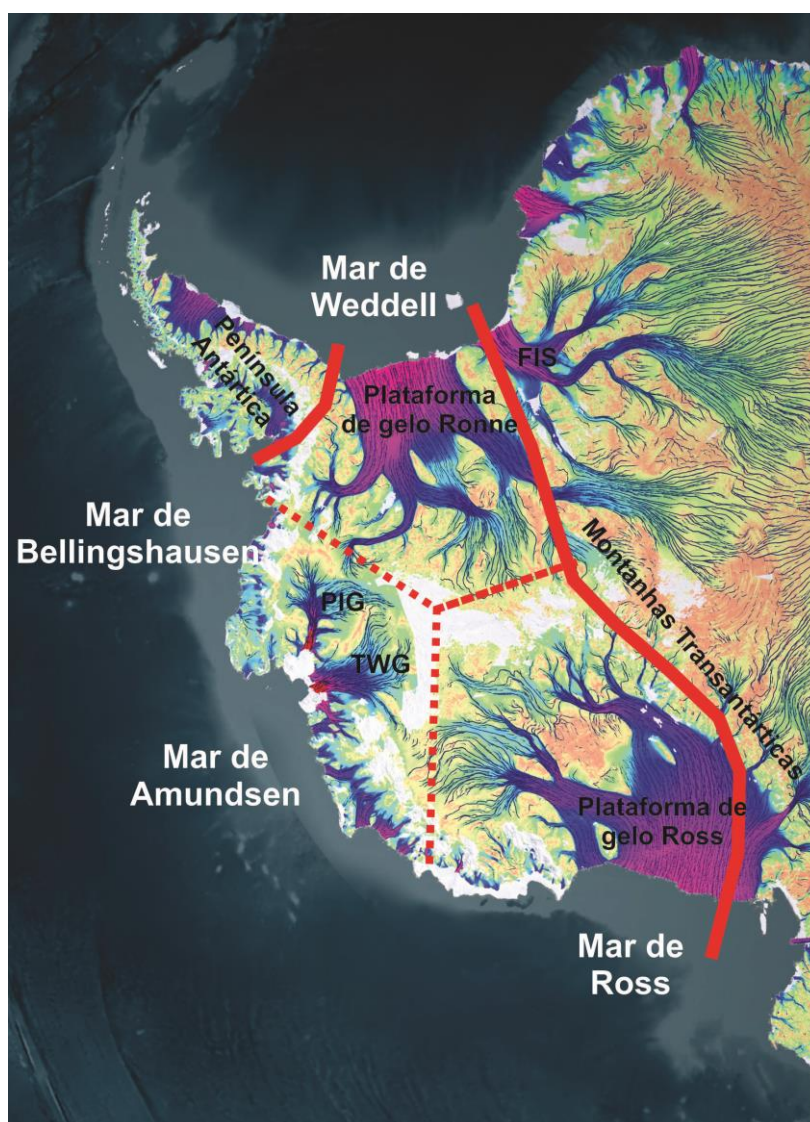


Figura 3-2: Antártica Ocidental com os limites entre a Península Antártica e as montanhas Transantárticas marcados com as linhas vermelhas. Linhas vermelhas pontilhadas definem os três setores da Antártica Ocidental: setor do mar de Ross; Setor dos mares de Bellingshausen/Amundsen e setor do mar de Weddell. Nomes de lugares: TWG, Geleira de Thwaites; PIG, Geleira de Pine Island e; FIS, plataforma de gelo Filchner. Linhas finas marcam a direção principal do fluxo de gelo. Fonte: figura adaptada de NASA/Goddard Space Flight Center Scientific Visualization Studio. (<http://svs.gsfc.nasa.gov/cgi-bin/details.cgi?aid=3848>).

3.3 Expedição Deserto de Cristal

Em dezembro de 2008, uma equipe do CPC/UFRGS formada por sete pesquisadores brasileiros e um pesquisador chileno realizou a expedição conhecida como Deserto de Cristal. O acampamento base foi montado próximo às montanhas Ellsworth (360 km de extensão por 48 km de largura), no manto de gelo da Antártica Ocidental. Durante 45 dias no continente antártico foram realizadas coletas de amostras, entre elas a perfuração do testemunho de gelo Mount Johns na proximidade do divisor da bacia de drenagem glacial, cerca de 220 km do nunatak⁴ Mount Johns (MJ-1 – 79°55'28"S; 94°23'18.1"W) (Figura 3.2).

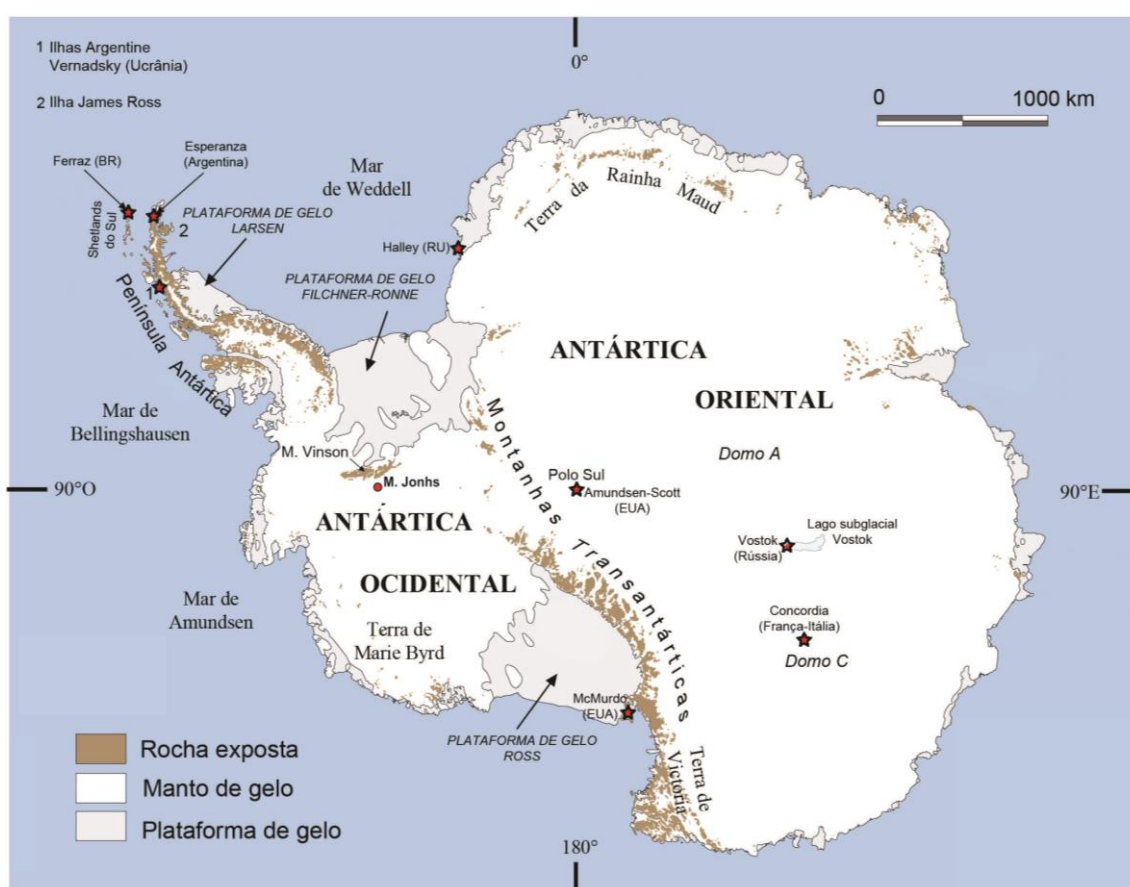


Figura 3-3: Mapa da Antártica, em destaque ponto de coleta de testemunhos de gelo durante a expedição Deserto de Cristal (círculo vermelho) e algumas das principais estações científicas (estrelas). Fonte: Simões, (2011).

O sítio de amostragem Mount Johns fica a cerca de 400 quilômetros a sudoeste das montanhas Ellsworth, nesse local o manto de gelo antártico tem 2.115 metros de espessura (determinado a partir do projeto Bedmap 2; Fretwell *et al.*, 2013), formando uma espécie de

⁴ Nunatak é um rochedo, muitas vezes o topo de uma montanha, circundada por uma geleira, calota ou manto de gelo (Simões, 2004).

domo. Esse local foi escolhido devido a algumas características: (1) relativa alta taxa de acumulação, (2) é um divisor de bacias de drenagem (separa a bacia de drenagem da geleira de Pine Island da bacia de drenagem que avança para a plataforma de gelo do mar de Weddell), (3) sofre influência tanto das massas de ar que avançam do mar de Weddell como das massas de ar que partem do mar de Ross e, (4) é um local inexplorado em termos de perfuração de testemunhos de gelo.

A perfuradora (Figura 3.3) utilizada foi do tipo FELICS (*Fast Electromechanical Lightweight Ice Coring System*), desenvolvida e fabricada desde 1998 pela companhia suíça FS Inventor AG em colaboração com o Instituto Paul Scherrer (Zurique) e a Universidade de Bern na Suíça. O sistema completo pode ser instalado dentro de uma barraca e não necessita da escavação de trincheira. É composto de três partes principais, a broca, o guincho e a fonte de alimentação, e é muito leve, com peso líquido de 228 kg (Ginot *et al.*, 2002).

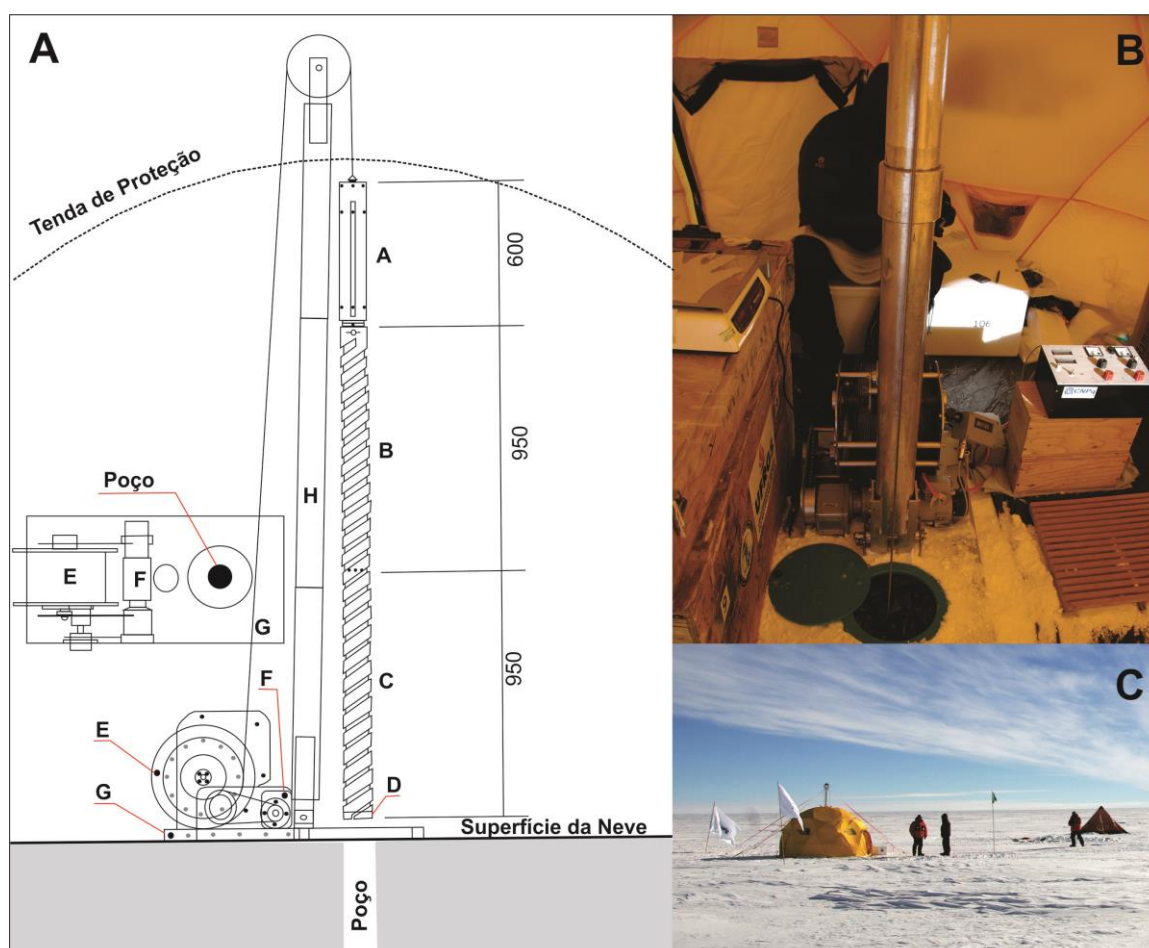


Figura 3-4: Em A) Principais componentes da perfuradora FELICS: A – unidade de disco com motor e sistema anti-torque, B – cano em espiral, permitindo transporte dos pedaços para a abertura na parte superior do barrilete, C – barrilete de testemunhagem, D – peça de corte em anel, E – guincho com cabo, F – guincho do motor, G – guincho da placa base e H – peças da torre instalada dentro da tenda (em mm). Inserção: vista superior da placa base do guincho. Fonte: Ginot *et al.*, 2002. Em B) Foto da perfuração e em, C) foto do acampamento base.

Todas as partes em contato com o gelo são feitas de alumínio anodizado, aço inoxidável, polietileno e polioximetileno (Delrin © DUPONT). Duas fontes de energia independentes são utilizadas, permitindo a perfuração durante o dia e a noite. Um grupo de seis painéis solares flexíveis com uma potência de pico de 190 W (USF-32, Unisolar) e um gerador a gasolina de pequeno porte com potência nominal de 1000 W (UE-10, Honda) estão ligados a uma bateria recarregável (capacidade de 840 Wh, 120 W/7 Ah) em carregamento contínuo (Ginot *et al.*, 2002). O testemunho de gelo MJ-1 mediu 91,20 m de comprimento e 8,5 cm de diâmetro, ele foi cortado em seções de aproximadamente um metro e armazenado em embalagens de polietileno, a seguir foi colocado em caixas de isopor e transportado por via aérea em avião cargueiro até Punta Arenas no Chile.

3.4 Programa ITASE (*International Trans-Antarctic Scientific Expedition*)

O programa ITASE (*International Trans-Antarctic Scientific Expedition*) foi idealizado em 1990 por pesquisadores de doze países envolvidos em estudos de testemunhos de gelo (Mayewski e Goodwin, 1997). Atualmente é iniciativa científica do SCAR (*Scientific Committee on Antarctic Research*) e do IGPB-PAGES (*International Geosphere–Biosphere Program Past Global Changes*) como um projeto para o entendimento do ambiente passado do nosso planeta com vistas à predição de cenários futuros (Mayewski *et al.*, 2005). Atualmente envolve 22 países incluindo o Brasil (a figura 3.4 apresenta o mapa de travessias propostas e realizadas).

Esse esforço internacional tem como objetivo investigar e interpretar como o ambiente atmosférico moderno (clima e composição atmosférica) está representado nas camadas superficiais do manto de gelo antártico em uma escala espacial. A ênfase do programa está centrada em coletar dados dos últimos 200 anos (embora alguns registros cheguem há 1000 anos) por testemunhos de gelo espaçados em 100 km. Esse período de tempo foi escolhido devido à facilidade de recuperar testemunhos de gelo rasos, permitindo desenvolver um estudo espacialmente significativo. Além disso, também compreende o período pré-industrial e o início da influência antrópica sobre a composição da atmosfera (Mayewski *et al.*, 2005).

Desde a sua criação, o ITASE foi responsável por uma amostragem extensiva do manto de gelo antártico, resultando na perfuração de mais de 240 testemunhos de gelo e obtendo uma área coberta por GPR (*Ground-penetrating radar*) de aproximadamente 20.000 km (Mayewski *et al.*, 2005). Várias propriedades foram analisadas como parte do programa original de amostragem, entre elas: taxas de acumulação de neve, condutividade

elétrica do gelo, propriedades físicas (tamanho e forma de grão, arranjo dos grãos, fábrica, densidade da neve/gelo e estratos visíveis), isótopos estáveis, elementos maiores, elementos-traço, micropartículas, ácidos orgânicos e temperatura. Além disso, as travessias forneceram oportunidade para a instalação de estações meteorológicas automáticas e a medição da química atmosférica (Mayewski e Goodwin, 1997).

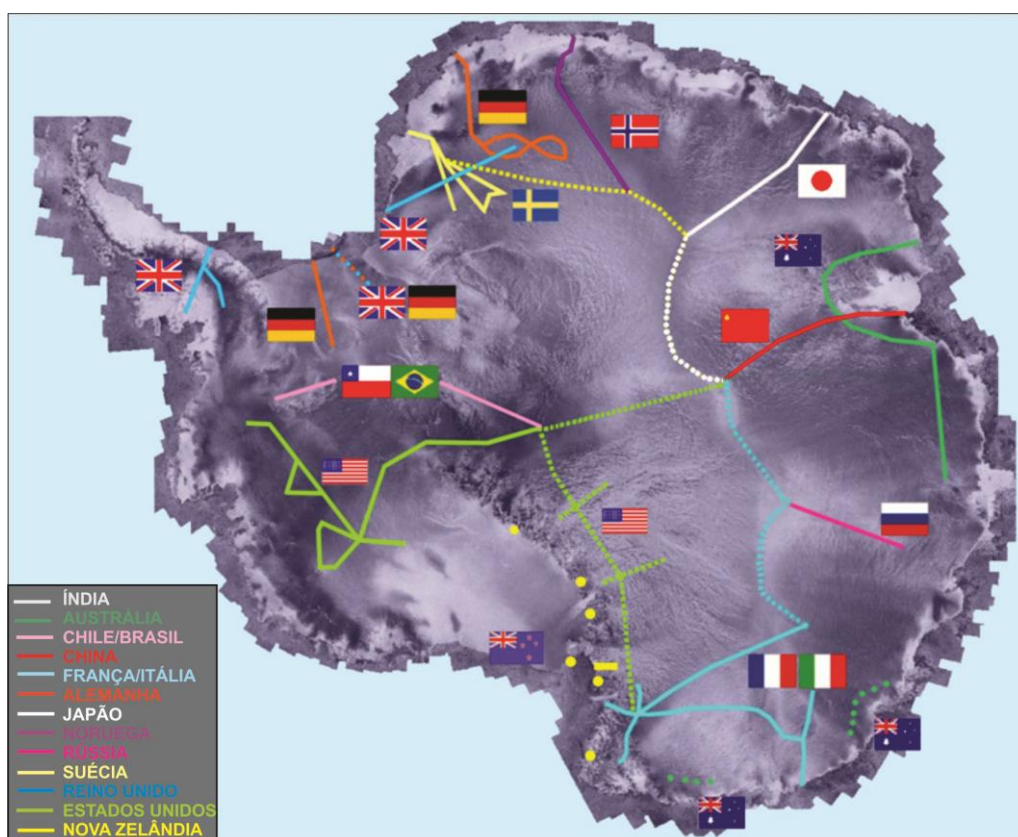


Figura 3-5: Travessias propostas e/ou completadas pelos países membros do ITASE. Fonte: *International Trans-Antarctic Scientific Expedition* (<http://www2.umaine.edu/itase/content/maps/map.html>).

Devido à escassez de dados climatológicos e glaciológicos em regiões do interior do continente antártico, os registros de alta resolução espacial são extremamente importantes para compreensão dos processos físico-químicos que determinam a concentração de espécies químicas em função da altitude, distância do mar, taxas de acumulação e de outras condições glaciológicas e climatológicas. Um banco de dados detalhado é essencial para determinar o significado espacial das tendências da composição química e isotópica de neve superficial. Essa informação permite uma melhor compreensão dos efeitos das condições atmosféricas, circulação do ar e da força e direção dominante dos ventos sobre a composição química e isotópica de neve. Além disso, esse conhecimento é essencial para a interpretação de

mudanças temporais nos perfis químicos verticais de testemunhos de gelo perfurados na área. (Becagli *et al.*, 2004).

Um comitê especial orienta a coleta e análise das amostras de neve/*firn* e propostas de travessia devem ser submetidas ao programa para avaliação. A maioria das travessias já foram executadas, por vários países ou em programas conjuntos, como Alemanha, Austrália, Brasil, Chile, China, Estados Unidos, França, Índia, Itália, Japão, Noruega, Nova Zelândia, Reino Unido, Rússia e Suécia (a partir do endereço eletrônico <http://www2.umaine.edu/itase/> pode-se acompanhar as atividades realizadas por cada país). Para cumprir o seu principal objetivo o ITASE deverá: produzir “mapas ambientais” de escala continental, entender as trocas entre componentes da atmosfera e a neve/gelo, verificar modelos atmosféricos e interpolar séries temporais espaciais obtidas com dados de sensoriamento remoto por satélite (Mayewski e Goodwin, 1997).

4 Metodologia

Nesse capítulo são descritos os trabalhos laboratoriais, onde constam os processos de descontaminação e subamostragem do testemunho MJ e a técnica analítica (ICP-SFMS) utilizada para determinar a composição elementar das amostras. E por fim, são apresentados brevemente os modelos atmosféricos utilizados para auxiliar a interpretação dos dados.

4.1 Trabalhos Laboratoriais

4.1.1 Descontaminação e preparação das amostras

As camadas externas dos testemunhos de gelo são inevitavelmente contaminadas durante a perfuração, o transporte e o armazenamento e, portanto, devem ser descontaminados antes da análise (Tao *et al.*, 2001). Como as concentrações de elementos químicos na neve e gelo polar são muito baixas, é necessária a utilização de rigorosos protocolos de subamostragem e descontaminação na preparação das amostras (Boutron, 1990).

O ponto chave para a obtenção de dados confiáveis é o cuidado para não contaminar as amostras no momento da coleta. Para amostras superficiais de neve, amostras limpas podem ser obtidas a partir da limpeza manual das trincheiras (Murozumi *et al.*, 1969; Suttie e Wolff, 1992; Wolff e Suttie, 1994) ou pelo uso de trados ultra-limpas (Boutron *et al.*, 1991). Porém as camadas mais profundas de neve/gelo só podem ser alcançadas através do uso de perfuradoras de grande porte, eletromecânicas (Dansgaard *et al.*, 1993) ou térmicas (Jouzel *et al.*, 1987). Tais perfuradoras fornecem testemunhos de neve/gelo com diâmetros que variam entre 7,5 a 13 cm. Um grande problema é que esses testemunhos estão sempre, em maior ou menor proporção, contaminados em seu exterior. Essa contaminação provém de várias contribuições. A principal delas é da parede de retenção de fluídos para testemunhos com profundidades maiores que 200 m (os fluidos utilizados são querosene, freon e acetato de n-butil), tais fluidos são necessários para evitar o fechamento do orifício perfurado em grandes profundidades devido à pressão criostática. Mas outras contribuições também podem partir do corpo da perfuradora, do barrilete, do manuseio, embalagem e armazenamento do testemunho (Candelone *et al.*, 1994).

Para obter dados confiáveis de elementos-traço a partir desses testemunhos é essencial se fazer a descontaminação, eliminando a contaminação exterior, sem transferi-la para as partes mais centrais e verificar a eficiência desse processo (Candelone *et al.*, 1994).

Os trabalhos de preparação de amostras e descontaminação foram realizados no *Climate Change Institute* (CCI) da Universidade do Maine nos Estados Unidos em 2010. As caixas de isopor com os testemunhos de gelo da Antártica que estavam armazenadas em um frigorífico à -20°C, na cidade de Bangor (Maine, EUA) foram transferidas para a câmara fria do CCI dias antes do início dos trabalhos. A temperatura da câmara fria é de aproximadamente -20°C, esta temperatura é mantida por um sistema de resfriamento automático e registro contínuo das oscilações de temperatura, quando ocorrem variações na temperatura é acionado automaticamente um sistema de ventiladores, responsáveis pelo restabelecimento imediato da temperatura ideal programada para a sala.

Para o manuseio das seções de gelo é necessário o uso de roupas adequadas para a baixa temperatura da sala (botas, luvas, macacão e gorro) e luvas plásticas estéreis para não contaminar as amostras. A limpeza do local de trabalho também é muito importante, todos os equipamentos utilizados (bancadas, serra elétrica, mesa de fluxo laminar horizontal, facas de cerâmica, canivete, régua e tubos de *Plexiglas*) devem ser muito bem limpos com água deionizada (DI) a partir de um sistema *MilliQ-Element* (Millipore, Milford, EUA) com resistividade de 18,2 MΩ para evitar contaminações.

As seções passam por um processo de raspagem manual da parte externa do testemunho com faca de cerâmica (entre 2 e 4 mm), as extremidades de cada seção devem ser removidas por serem os locais mais suscetíveis a contaminações. Os pedaços descontaminados são acondicionados em tubos de *Plexiglas* (acrílico), respeitando sempre o posicionamento estratigráfico original dos testemunhos, condição necessária para a correta interpretação dos dados obtidos.

Os tubos de *Plexiglas* foram planejados pelos pesquisadores do CCI de acordo com as especificações exigidas pelo equipamento de fusão contínua por eles desenvolvido. Os tubos têm um sistema de trancas que facilita o manuseio e a inserção dos testemunhos, não permitindo sua movimentação posterior. Os tubos com os testemunhos armazenados são então, envoltos em sacos plásticos e depositados dentro de cilindros revestidos com uma membrana com propriedade de isolamento térmico, e assim são transportados até a sala limpa.

4.1.2 Derretimento do testemunho de gelo

Após a descontaminação as seções foram enviadas para uma sala limpa classe 100 do CCI, onde foram armazenadas em um freezer a -20°C. O termo sala limpa classe 100 se refere a uma sala sob pressão positiva com relação às áreas adjacentes e com a presença máxima de

100 partículas maiores do que 0,5 μm em cada 28,3 litros de ar (norma - Federal Standard 209 E, 1988).

Para iniciar o derretimento do testemunho, o tubo de acrílico é acoplado ao sistema de fusão contínua, desenvolvido pelos pesquisadores do CCI a partir do modelo proposto por Röthlisberger *et al.* (2000), esse sistema possibilita uma amostragem discreta e o quarteamento automático da seção. E, segundo Osterberg *et al.* (2006), o sistema permite ainda amostrar simultaneamente e de forma contínua o testemunho para três análises glacioquímicas diferentes: elementos maiores por cromatografia iônica (IC), elementos-traço por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com campo setorizado (*Inductively coupled plasma sector field mass spectrometry* – ICP-SFMS) e isótopos estáveis por espectroscopia por cavidade ressonante (*Cavity Ring-Down Spectroscopy* – CRDS).

O sistema de fusão contínua (Figura 4.1) é composto por um cone e um disco de níquel 270 (> 99,99% Ni), montados sobre uma base de alumínio que pode ser aquecida. O disco de níquel tem uma espessura de 3 mm, apresenta um furo central (onde o cone é encaixado), uma série de ranhuras radiais de 200 μm (por onde flui a água do degelo) e um anel separador (com 1 mm de elevação) que divide a água do degelo em dois canais separados. A água de degelo potencialmente contaminada na parte externa do testemunho de gelo é direcionada pelo "canal externo" para os frascos de isótopos estáveis, e a água de degelo da porção não contaminada, porção interna do testemunho de gelo, é direcionada pelo "canal interno" para os frascos de íons maiores e elementos-traço (Osterberg *et al.*, 2006). As ranhuras no disco produzem uma força capilar descendente que impede a absorção da água do degelo pelo testemunho em derretimento, permitindo que tanto o *firn* como o gelo sejam derretidos continuamente (Röthlisberger *et al.*, 2000). O cone fica inserido no canal interno da base de alumínio e acoplado ao centro do disco, isso permite que o fluxo líquido passe pela base sem entrar em contato com ela.

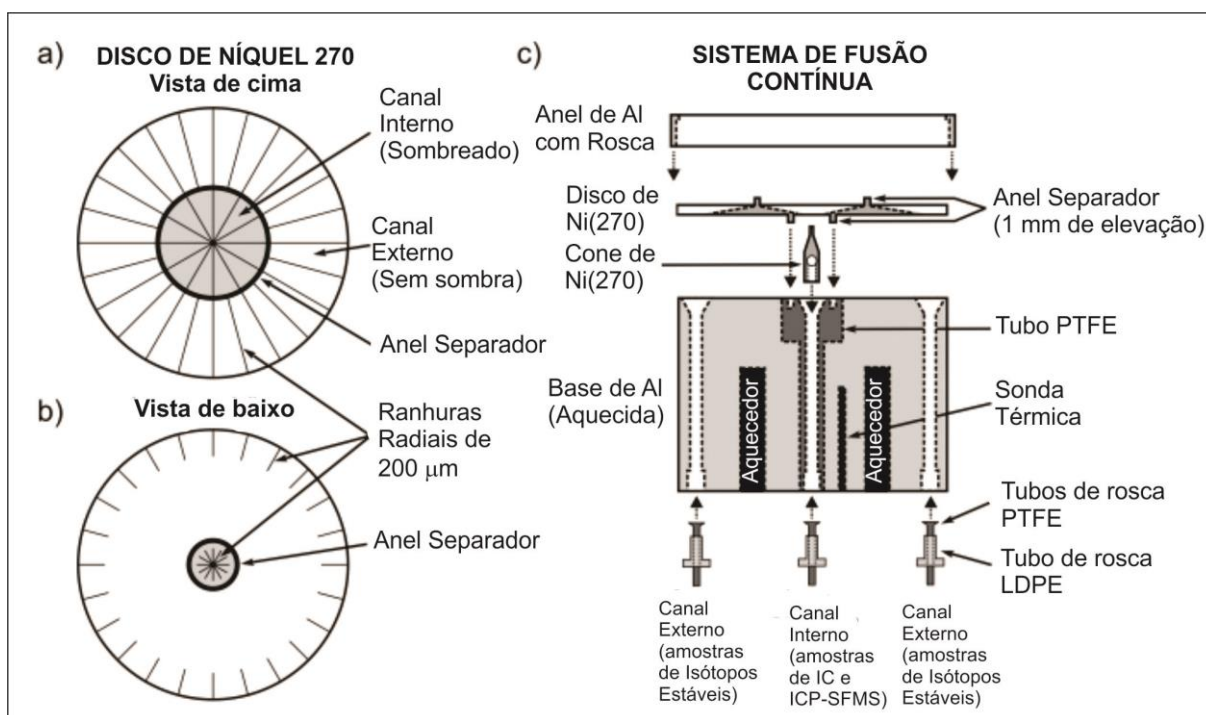


Figura 4-1: Diagrama do topo (a) e base (b) do disco de Ni²⁷⁰ usado no sistema de fusão contínua e (c) base de fusão aquecida, que pode ser facilmente separada para limpeza. Fonte: Osterberg *et al.* (2006).

A água de degelo do canal interno é bombeada por duas bombas peristálticas Gilson (Middleton, WI), ela passa a partir do disco por tubos de PTFE (politetrafluoretileno) com 3,2 mm de espessura (sendo 1,6 mm o diâmetro interno do tubo) e chega à tubulação de silicone/PTFE das bombas (STA-PURE, Gore e Associados) com 2,8 mm de diâmetro interno. A terceira bomba peristáltica controla o fluxo de água de degelo do canal externo. As taxas de bombeamento das bombas são ditadas pela taxa de derretimento do gelo e dimensões do testemunho de gelo e são ajustadas de modo que haja sempre um fluxo líquido do interior em direção à parte externa do testemunho, evitando a contaminação da amostra em posição mais interna. Amostras de brancos de água DI são obtidas antes de cada sessão de fusão para monitorar a degradação da tubulação (Osterberg *et al.*, 2006). Os tubos e conectores são trocados a cada três meses para evitar que haja ressecamento e perda de amostras.

O degelo do canal interno é dividido em dois coletores fracionados Gilson: um que coleta amostras de ICP-SFMS em frascos de PP (polipropileno) previamente limpos com ácido, em capela e um segundo coletor fracionado que coleta amostras de IC em frascos de PP previamente limpos com água DI. A água de degelo potencialmente contaminada do canal exterior é coletada por um terceiro coletor Gilson em frascos de PP ou polietileno de alta densidade (PEAD) para análise de isótopos estáveis (Figura 4.2). A coletora fracionada “mestra” mede o volume de amostra IC pela contagem de gotas, e aciona os coletores

fracionados de ICP-SFMS e isótopos estáveis para simultaneamente avançarem para a próxima amostra quando o volume predeterminado é coletado (Osterberg *et al.*, 2006).

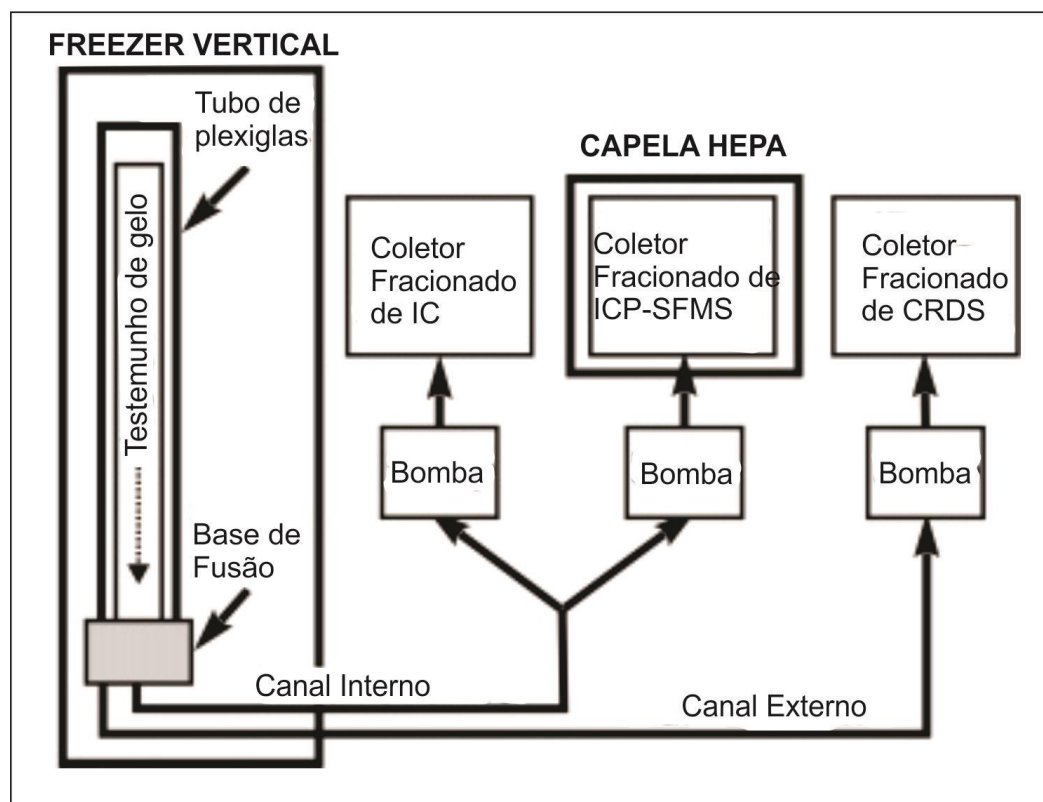


Figura 4-2: Diagrama esquemático do sistema de fusão contínua (CMDS), os três coletores fracionados coletam amostras de um fluxo contínuo de água de degelo para o IC, o ICP-SFMS e análises CRDS. O sistema CMDS inteiro é abrigado em uma sala limpa com ar filtrado HEPA. Fonte: Osterberg *et al.*, 2006.

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 4 mL é geralmente necessário para a análise da IC e 2 mL é desejável para análise de ICP-SFMS, as amostras de isótopos estáveis recolhidas variam de 20–50 mL. Estes requisitos resultam em uma resolução de profundidade máxima de 1 cm de gelo por amostra (~2 cm/firn de amostra) com a utilização do disco de Ni com canal interior de 30 mm de diâmetro (Osterberg *et al.*, 2006). Amostras de IC e ICP-SFMS podem ser coletadas nos frascos em que serão analisadas, reduzindo a manipulação da amostra e, portanto, reduzindo a contaminação potencial.

A base de alumínio é aquecida a uma temperatura entre 15 e 25°C (dependendo da densidade gelo/firn) por dois aquecedores de 250 W, resultando em uma taxa de fusão de 1,5 a 3 cm min⁻¹. A temperatura da base é medida por um termopar e mantida por um controlador de tempo e temperatura Omega CSC32 (Stamford, CT, EUA). O testemunho de gelo (com

1 m de comprimento) é montado reto, em recipientes de acrílico (*plexiglas*) previamente limpos e abertos apenas no fundo onde o gelo está em contato com a placa de Ni do aparelho de fusão. Um suporte de polietileno de alta densidade (PEAD) mantém o recipiente de acrílico em posição sobre a base aquecida. A base aquecida e o testemunho estão alojados dentro um freezer vertical mantido a -20°C na sala limpa, enquanto as bombas e coletores de fração descritos acima estão todos localizados fora do freezer.

Todo o sistema de fusão contínua do CCI está alojado em uma sala limpa com filtros de alta eficiência de filtração de partículas do ar (High efficiency Particulate Air – HEPA), que apresenta eficiência de remoção mínima de 99,97%. Aventais e botas antipartículas, máscaras e luvas de polipropileno (PP) são usadas durante a fusão e toda a preparação do gelo. A água DI é bombeada durante uma hora pelo sistema de fusão antes do início dos trabalhos de derretimento para limpar o sistema, os brancos de água DI são recolhidos no fim desse processo para confirmar a limpeza do mesmo. Ao fim do dia de trabalho é novamente bombeada água DI por uma hora para remoção dos resquícios do gelo que foi fundido. Após o escoamento de todo o líquido, o equipamento é desmontado, e cone e disco são lavados com água DI e uma solução ácida (citranox), a secagem é feita em capela com pressão positiva.

No processo de fusão do testemunho MJ (Figura 4.3) foram coletas frações específicas de 3 mL para análise de elementos-traço (ICP-SFMS), 6 mL para análise de elementos maiores (IC) e aproximadamente 30 mL para análise de isótopos estáveis (CRDS), essas frações foram armazenadas em frascos devidamente limpos. Cada seção derretida também originou um volume extra que foi armazenado em frascos maiores (aproximadamente 2 litros), esses frascos foram encaminhados para outras instituições para usos diversos.

Excepcionalmente ocorre um processo, chamado “*wicking*”, quando a vazão pelo disco de Ni foi menor do que o volume derretido. Neste caso, ao invés de descer, o líquido subia cerca de 2 cm na seção. As seções que tiveram esse tipo de problema foram devidamente identificadas. Esse processo só é importante quando ocorre no derretimento de neve e firn, que são permeáveis.

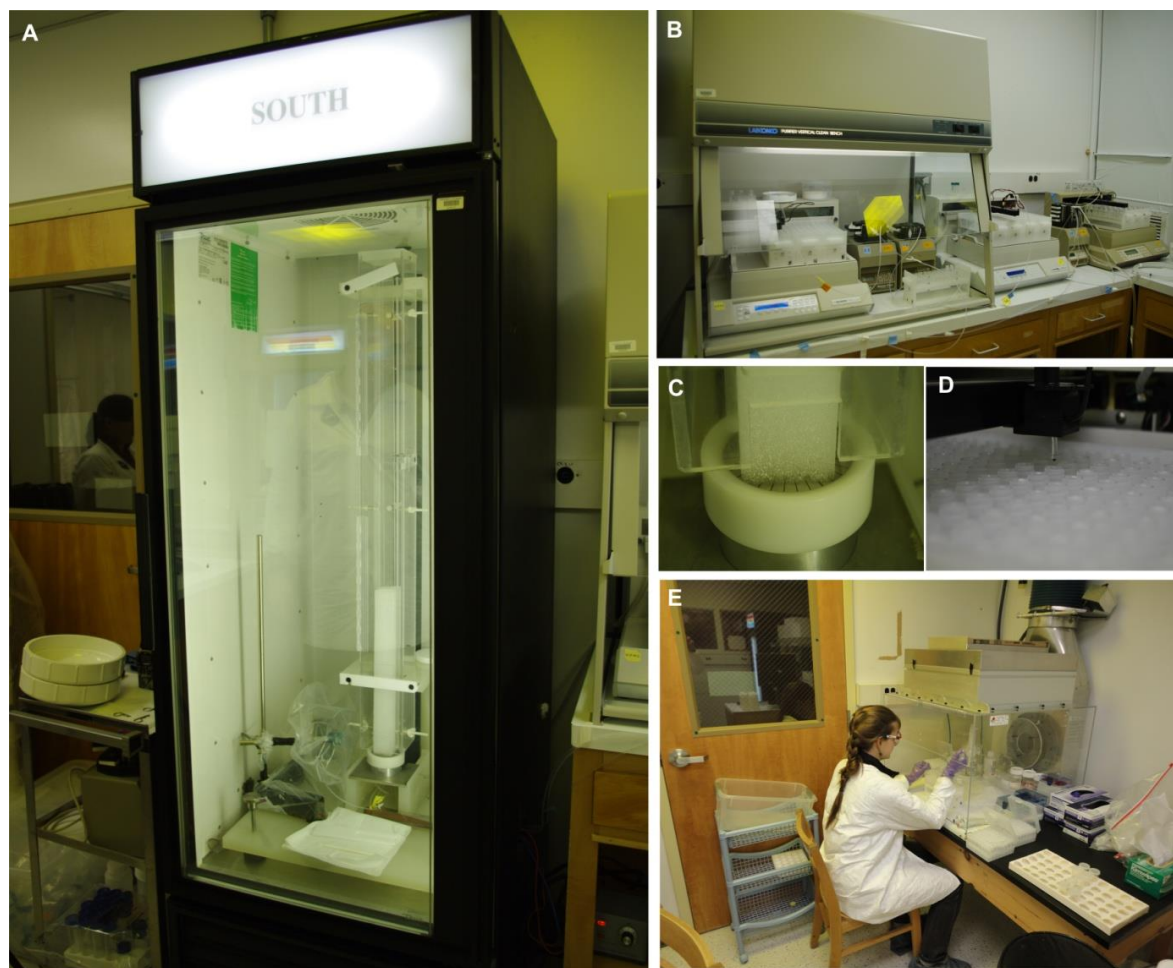


Figura 4-3: Fotos da sala limpa usada para subamostragem do testemunho MJ, em (A) congelador que armazena o sistema de derretimento, (B) coletores fracionados para ICP-SFMS, IC e CRDS, (C) disco de Ni^{270} com testemunho de gelo sendo fundido, (D) coleta da amostra por gotejamento e (E) processo de acidificação das amostras para análise em ICP-SFMS.

Imediatamente após a fusão, todas as amostras ICP-SFMS foram acidificadas com HNO_3 bidestilado a 1% em uma capela equipada com filtro de ar (classe 100 – Figura 4.3 E) e foram deixadas para reagir com o ácido por aproximadamente 24 h antes de serem congeladas a -20°C . As amostras foram descongeladas em temperatura ambiente semanas antes da análise. Amostras de isótopos estáveis e IC são imediatamente congeladas após a fusão sem acidificação.

4.2 Controle da qualidade química dos dados

4.2.1 Limpeza de frascos

Todos os frascos de PP para ICP-SFMS são embebidos em ácido HNO_3 15% por três dias, após é feita a lavagem tríplice em água DI, os frascos ficam embebidos em água DI por

outros três dias, após eles recebem novamente uma tríplice lavagem e são secos em capela e armazenados em local seco até o uso. Frascos PP para amostra IC recebem tríplice lavagem em água DI, embebido em água DI durante a noite, tríplice lavagem em água DI novamente, secos e tampados em capela equipada com filtro de ar (classe 100). Extensos testes em ambos os frascos de IC e ICP-SFMS confirmam sua limpeza. Frascos de PP ou PEAD para isótopos estáveis não são limpos antes da amostragem, mas é necessário estarem secos antes da coleta da amostra (Osterberg *et al.*, 2006).

4.2.2 Reagentes e padrões

A pureza da água utilizada no laboratório é de grande preocupação para reduzir o conteúdo de metal da água de análise e, assim, aumentar a confiabilidade da medida dos elementos-traço de interesse em concentrações muito baixas nas amostras (Hong *et al.*, 2000). Nos laboratórios do CCI a água é purificada a partir de um sistema Milli-Q Element (Millipore, Milford, MA, EUA) que emprega materiais ultralimpas e uma sucessão de filtros para produzir água deionizada com resistividade de 18,2 M Ω cm a 25°C, ideal para análise de elementos-traço.

O ácido nítrico HNO₃ é amplamente utilizado no laboratório, tanto nos procedimentos de limpeza como para acidificação de amostras, por isso deve ter um alto grau de pureza (Boutron, 1990). O ácido é usado em vários graus de pureza, para a acidificação das amostras do testemunho Mount Johns foi usado HNO₃ bidestilado a 1%.

Como não há nenhum padrão de referência certificado para elementos-traço no gelo polar atualmente disponível, um padrão de referência de água fluvial (SLRS-4, Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá, Ottawa, Canadá) com concentrações baixas dos elementos é utilizado para fins de controle de qualidade (Krachler *et al.*, 2005).

4.2.3 Determinação de brancos

A maior causa de erro sistemático é a contaminação pela introdução de analito na amostra durante a preparação e análise da mesma. Para validar a medida de concentração dos elementos-traço de interesse, no nível do pg g⁻¹, emprega-se o uso de amostras de controle, denominadas brancos (Hong *et al.*, 2000). A concentração média dos brancos e o limite de detecção do método (LDM) para cada elemento determinados pelo ICP-SFMS do CCI são

semelhantes ou inferiores, aos valores publicados usando métodos e instrumentos semelhantes (Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Concentração média de brancos e limites de detecção do método (LDM) em comparação com trabalhos analisados no mesmo ICP-SFMS e em instrumentos semelhantes.

Analito	Esse trabalho ^a		Dixon, 2011 ^b		Osterberger <i>et al.</i> , 2006 ^c		Krachler <i>et al.</i> , 2005 ^d		Barbante <i>et al.</i> , 1999 ^e	
	Branco	LDM	Branco	LDM	Branco	LDM	Branco	LDM	Branco	LDM
Al (ng/g)	0,31±0,11	0,33	0,21	0,14	0,070	0,040	0,2	0,093	-	-
As (pg/g)	0,41±0,10	0,30	0,35	0,18	-	-	-	-	-	-
Ba (pg/g)	0,49±0,13	0,38	0,35	0,63	< LDM	0,33	3,14	0,38	5,9	1,8
Bi (pg/g)	0,05±0,02	0,05	0,013	0,0060	0,01	0,03	0,018	0,01	0,04	0,09
Ca (ng/g)	0,18±0,03	0,09	0,095	0,034	< LDM	0,110	-	-	-	-
Cd (pg/g)	0,02±0,00	0,03	0,12	0,040	< LDM	0,03	0,14	0,07	1,5	0,9
Ce (pg/g)	0,03±0,008	0,025	0,18	0,0095	< LDM	0,01	-	-	-	-
Co (pg/g)	0,12±0,014	0,043	0,17	0,19	< LDM	0,41	1,24	0,37	1,9	0,3
Cr (pg/g)	0,65±0,33	0,98	0,72	0,90	0,18	0,14	23,5	2,31	2,3	0,6
Cs (pg/g)	0,003±0,001	0,006	0,0059	0,0029	< LDM	0,007	-	-	-	-
Fe (ng/g)	0,03±0,02	0,05	0,12	0,077	< LDM	0,010	0,008	0,0018	0,06	0,033
K (ng/g)	0,05±0,02	0,06	0,26	0,038	-	-	-	-	-	-
La (pg/g)	0,01±0,005	0,013	0,0055	0,0074	< LDM	0,01	-	-	-	-
Li (pg/g)	0,36±0,13	0,39	3,14	1,88	-	-	-	-	-	-
Mg (ng/g)	0,79±0,13	0,38	0,42	0,24	-	-	-	-	-	-
Mn (pg/g)	0,72±0,31	0,94	0,45	1,25	< LDM	1	0,8	0,28	5,2	1,8
Na (ng/g)	0,25±0,07	0,21	0,38	0,30	-	-	-	-	-	-
Pb (pg/g)	0,34±0,08	0,23	0,36	0,076	< LDM	0,2	0,13	0,06	0,6	0,6
Pr (pg/g)	0,005±0,003	0,009	0,0074	0,0036	< LDM	0,002	-	-	-	-
S (ng/g)	0,36±0,02	0,06	1,13	0,27	< LDM	0,29	-	-	-	-
Sr (pg/g)	0,73±0,25	0,74	0,23	0,23	0,2	0,3	8,11	0,65	-	-
Ti (pg/g)	0,57±0,22	0,66	3,81	2,65	< LDM	0,7	-	-	-	-
U (pg/g)	0,004±0,001	0,004	0,0113	0,00552	0,006	0,006	0,010	0,005	0,010	0,030
V (pg/g)	0,19±0,05	0,15	0,49	0,21	< LDM	0,1	0,17	0,14	2	3

^a Erro corresponde a 1 σ . LDM calculado para 3 σ de 10 amostras de brancos (ICP-SFMS, Element 2/UMaine); ^b LDM calculado para 3 σ de 8 amostras de brancos (ICP-SFMS, Element 2/UMaine); ^c LDM calculado para 3 σ de 10 amostras de brancos (ICP-SFMS, Element 2/UMaine); ^d LDM calculado para 3 σ de 15 amostras de brancos (ICP-SFMS, Finnigan MAT/Bremen, Alemanha) e ^e LDM calculado para 3 σ de 5 amostras de brancos (ICP-SFMS, Finnigan MAT/Bremen, Alemanha).

No CCI os frascos com os brancos são preparados e tratados da mesma maneira que os frascos de amostra, a única diferença é que eles contêm água DI, em vez de uma amostra de neve. Os resultados dos brancos definem o LDM, segundo o qual o limite de detecção para cada elemento é igual a três vezes o desvio padrão desse elemento em uma série de brancos (Dixon, 2011).

4.3 Análise no ICP-SFMS

Todas as análises de elementos-traço foram realizadas com o ICP-SFMS Thermo Electron Element 2 do CCI de acordo com as configurações descritas na tabela 4.2. O uso de um sistema de introdução de amostra Apex ESI aumentou a sensibilidade do aparelho e reduziu a formação de óxidos no plasma, abaixando os limites de detecção e permitindo que isótopos menos abundantes fossem medidos. O amostrador automático CETAC (Omaha, NE) Modelo ASX 260 está localizado dentro de uma capela HEPA classe 100 ao lado do ICP-SFMS para reduzir ainda mais o risco de contaminação.

Tabela 4.2: Condições de funcionamento do ICP-SFMS do CCI/UMaine e configurações de aquisição de dados para determinação de elementos-traço em amostras de gelo.

Instrumento	Thermo Electron Element 2
Potência	1280 W
Vazão de gás do plasma	16 L min ⁻¹
Vazão auxiliar de argônio	0,85 L min ⁻¹
Vazão de gás do nebulizador	0,8 L min ⁻¹
Cone amostrador	Ni; 1,1 mm
Cone skimmer	Ni; 0,8 mm
Sistema de introdução de amostra	ESI ApexQ
Nebulizador	ESI PFA-ST
Resolução (m/Δm)	Baixa resolução: 400; média resolução: 4000 e alta resolução: 10.000
Taxa de absorção da amostra	100μl/min
Sensibilidade	800 000 cps (contagem por segundo) para 100 ng L ⁻¹ ¹¹⁵ In
Tempo total de medição	2min 20s

O ICP-SFMS é calibrado diariamente com cinco padrões adequados ao intervalo de concentração da amostra esperado. Embora não exista nenhum material de referência padrão para elementos-traço em gelo polar, as análises com padrão de água fluvial (SLRS-4, Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá, Ottawa, Canadá) produzem concentrações dentro da faixa de certificação, confirmando a exatidão do método. Semelhante ao método utilizado por Krachler *et al.* (2005), os padrões escolhidos são medidos ao longo da análise para monitorar a longo prazo a deriva de sensibilidade, e usa-se o software de bloqueio automático de massa Thermo Electron para compensar o desvio em massa. Em um esforço para minimizar a manipulação da amostra e possíveis contaminações, nenhum padrão interno é usado. Resultados dos padrões selecionados, padrão de referência e análises em duplicado no IC confirmam a validade desta técnica para as amostras de gelo com baixas concentrações (Tabela 4.3).

Tabela 4.3: Comparação das concentrações do material de referência padrão (SLRS-4) com concentrações determinadas pelo ICP-SFMS do CCI/UMaine, segundo Osterberg *et al.* (2006).

Elemento	Concentração ICP-MS UMaine e desvio padrão* (ng g ⁻¹)	Concentração certificada e desvio padrão (ng g ⁻¹)
Al	53±2	54±4
As	0,70±0,02	0,68±0,06
Ba	12,0±0,5	12,2±0,6
Ca	6,4±0,2	6,2±0,2
Cd	0,012±0,001	0,012±0,002
Co	0,030±0,003	0,033±0,006
Cr	0,35±0,01	0,33±0,02
Fe	106±4	103±5
Mn	3,41±0,10	3,37±0,18
Pb	0,081±0,001	0,086±0,007
Sr	27,6±0,9	26,3±3,2
U	0,050±0,004	0,050±0,003
V	0,30±0,01	0,32±0,03

*Valores representando a média de 10 análises. Erro corresponde a 1 σ .

No sistema de introdução de amostra, o gelo derretido é transformado em aerossol e as gotas menores que 10 μm são selecionadas e transferidas para o plasma, onde o solvente evapora e as partículas são vaporizadas, atomizadas e ionizadas. Os íons são extraídos do plasma pelo amostrador e dos cones *skimmer* para dentro do analisador de massa, onde eles são separados de acordo com sua razão de massa e carga (m/z) no setor magnético e de acordo com a energia no setor elétrico. Quando os íons saem do espectrômetro de massa atingem uma superfície ativa do detetor e geram um sinal eletrônico mensurável.

Alterando a largura das fendas de entrada e saída dos íons é possível alterar a resolução em massa. No *Element 2*, três configurações estão disponíveis: baixa resolução ($m/\Delta m = 400$), média resolução ($m/\Delta m = 4.000$) e alta resolução ($m/\Delta m = 10.000$). Em baixa resolução, a fenda de entrada é maior do que a saída resultando em picos achatados que são vantajosos para a estabilidade da medição (devido à instabilidade resultante de mudanças na calibração durante a análise). No entanto, a intensidade do feixe de íons diminui com o aumento da resolução em massa, e assim reduz a sensibilidade das análises. Portanto, o modo de baixa resolução é preferível sempre que a resolução de massa não é necessária para separar o pico do analito de qualquer espécie de interferência.

Nesta tese foi utilizado o modo de baixa resolução para a determinação de As, Ba, Bi, Cd, Ce, Cs, La, Li, Pb, Pr, Sr e U, o modo de média resolução foi preferido para Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, S, Ti e V, já o modo de alta resolução foi usado para determinar K. No

capítulo 5 serão apresentadas e discutidas as concentrações de apenas 12 dos elementos-traço analisados (Al, As, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Sr e Ti), os demais elementos serão utilizados em trabalhos futuros.

4.4 Modelos Atmosféricos

4.4.1 HYSPLIT – *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory*

O modelo HYSPLIT (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) é uma ferramenta de modelamento de trajetórias atmosféricas muito utilizado para ajudar na compreensão do transporte atmosférico, dispersão e deposição de elementos-traço, poluição e poeira (Draxler *et al.*, 2010). HYSPLIT é um programa livre desenvolvido pela ARL (*Air Resources Laboratory*), pertencente a NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) e disponível online (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>).

O método de cálculo do modelo é um híbrido entre a abordagem de Lagrange (utilizando um referencial móvel para os cálculos de advecção e difusão conforme as trajetórias se movem de sua localização inicial) e a metodologia Euleriana (que usa uma grade tridimensional fixa como um quadro de referência para calcular as concentrações de poluentes no ar) (Stein *et al.*, 2015). O modelo evoluiu ao longo de mais de 30 anos, partindo de trajetórias individuais simplificadas com base em observações de radiossonda para um sistema de cálculo com múltiplas interações entre os poluentes transportados, dispersos e depositados desde escala local a global.

O modelo HYSPLIT pode ser executado usando uma grande variedade de dados meteorológicos, alguns bancos de dados já se encontram no formato ARL no próprio programa, enquanto outros precisam ser transformados para o formato exigido pelo modelo. Os parâmetros meteorológicos básicos necessários para operar o HYSPLIT incluem os componentes zonal (U) e meridional (V) do vento, temperatura (T), altura (Z), pressão (P) e pressão superficial (P_0) (Draxler *et al.*, 1998). A velocidade vertical pode ser assumida como sendo isobárica, isosigma, isopícnica ou isentrópica (Draxler *et al.*, 1998).

Os arquivos de reanálises do modelo meteorológico NCEP/NCAR foram usados como entrada para o modelo de trajetória do HYSPLIT. O projeto de reanálises NCEP/NCAR produz um banco de dados global pela combinação de modelos numéricos de previsão do tempo e assimilação de dados observacionais (Kalnay *et al.*, 1996). Dados globais de reanálises estão disponíveis a cada 6 horas (0Z, 6Z, 12Z, 18Z), diariamente com resolução

mensal contínua a partir de janeiro de 1948 até o presente, lembrando que para o Hemisfério Sul os dados se tornam confiáveis apenas a partir de 1979 (com o início do uso de satélites) (Bromwich *et al.*, 2007).

O cálculo da direção das trajetórias (*forward* e *backward*) permite representar os padrões de fluxo de ar, o que possibilita a interpretação do transporte de poluentes em diferentes intervalos espaciais e temporais. Frequentemente, as trajetórias são usadas para rastrear a história de uma massa de ar ou prever o movimento dessa massa, mas para isso é preciso levar em conta a incerteza dos padrões de ventos associados (Stein *et al.*, 2015). O modelo permite a simulação de trajetórias únicas ou múltiplas (*ensemble*, *matrix*, múltiplas trajetórias no tempo, múltiplas trajetórias no espaço e tempo, diárias e *clustering*).

Neste trabalho foram feitas simulações de trajetórias *backward* por 10 dias (240 horas) entre janeiro de 1979 e dezembro de 2008. O modelo foi rodado a cada dois dias para os meses de janeiro, abril, junho e setembro. Esses meses foram escolhidos por representarem as quatro estações do ano. Dez dias foi considerado um período de tempo apropriado para o transporte de partículas quando se leva em conta que frações finas (0,1–2,5 μm) podem ser transportadas por longas distâncias enquanto partículas maiores (> 2,5 μm) se depositam nos primeiros dias de transporte (Albani *et al.*, 2012). O modo de trajetória *ensemble* foi escolhido por gerar automaticamente múltiplas trajetórias a partir de um ponto inicial escolhido.

4.4.2 Global Reanálises

Devido à escassez de medições diretas no continente antártico e no Oceano Austral, produtos de reanálises são instrumentos fundamentais para estudar a variabilidade e as tendências atmosféricas na Antártica (por exemplo, Monaghan *et al.*, 2006; Krinner *et al.*, 2007; Marshall, 2009; Bromwich *et al.*, 2013). Os dois bancos de dados de reanálises mais utilizados são os do Centro Nacional de Previsão Ambiental e Centro Nacional de Pesquisas Atmosféricas (*National Centers for Environmental Prediction and the National Center for Atmospheric Research* – NCEP/NCAR) e do Centro Europeu de Previsão de Tempo a Médio Prazo (*European Centre for Medium-Range Weather Forecasts* – ECMWF). Dados de reanálises assimilam e reprocessam *in situ* dados de satélite e dados meteorológicos para produzir bancos de dados globais de parâmetros meteorológicos em resoluções verticais e horizontais regulares para toda a atmosfera. O NCEP/NCAR-2 (NCEP-2) fornece parâmetros na resolução de 2,5° de latitude/longitude (Kanamitsu *et al.*, 2002) e o ECMWF ERA-Interim estabelece parâmetros em resolução de 1,5° latitude/longitude (Dee *et al.*, 2011). O banco de

dados do NCEP-2 estende-se desde 1948 até o presente, mas os parâmetros para altas latitudes são apenas confiáveis após a incorporação de observações por satélite, em 1979 (Bromwich e Fogt, 2004; Bromwich *et al.*, 2007). O banco de dados ERA-Interim só está disponível a partir de 1979.

O banco de dados do ERA-Interim incorpora mais observações de satélite e usa um sistema mais sofisticado de assimilação variacional (4D-Var contra 3D-Var), que provavelmente resulta em uma análise melhorada (Andersson *et al.*, 2007; Simmons *et al.*, 2010). Estudos prévios sobre as limitações dos dados de reanálises na Antártica mostraram diferenças significativas entre os bancos de dados do ERA-Interim e o NCEP-2 em tendências e variabilidade de alguns parâmetros. Bromwich e colaboradores (2011) mostram tendências errôneas no parâmetro pressão do NCEP-2 no Oceano Antártico entre 1989–2009.

No presente trabalho foi usado o modelo ECMWF ERA-Interim para correlacionar variáveis meteorológicas, tais como temperatura média anual do ar a 2m (*mean 2 m temperature* – T_{2m}), temperatura da superfície do mar (*sea surface temperature* – SST), pressão média ao nível do mar (*mean sea-level pressure* – MSLP) e concentração do gelo marinho (*sea ice concentration* – SIC) com as concentrações médias dos elementos-traço estudados entre 1979 e 2008.

5 Resultados

5.1 Drilling, processing, and first results for Mount Johns ice core in West Antarctica Ice Sheet

Artigo aceito para publicação na revista Brazilian Journal of Geology em 13/01/201.

Email de aceite no Anexo 2.

1 **Drilling, processing, and first results for Mount Johns ice core in West**

2 **Antarctica Ice Sheet**

3

4 Franciele SCHWANCK^{1*}, Jefferson C. SIMÕES¹, Michael HANDLEY², Paul A.
5 MAYEWSKI², Ronaldo T. BERNARDO¹ & Francisco E. AQUINO¹

6 ¹Centro Polar e Climático, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Av.

7 Bento Gonçalves, 9500, CEP 91540-000, Porto Alegre, RS, Brazil. E-mail: franschwanck@gmail.com,

8 jefferson.simoes@ufrgs.br, ronaldo.bernardo@ufrgs.br, francisco.aquino@ufrgs.br

9 ²Climate Change Institute, and Department of Earth Sciences, University of Maine, Orono, ME 04469, USA. E-mail:

10 handley@maine.edu, paul.mayewski@maine.edu.

11

12 **Abstract**

13 A firn¹ ice core, 92.26 m in length, was collected near the ice divide of the West Antarctica ice sheet
14 during the 2008–2009 austral summer. This paper describes the fieldwork at the Mount Johns site
15 (79°55'S; 94°23'W) and presents the first results of the upper 45 m record covering approximately 125
16 years (1883-2008) dated by annual layer counting and volcanic reference horizons. Trace element
17 concentrations in 2,137 samples were determined using inductively coupled plasma mass spectrometry.
18 The concentrations obtained for Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr, and Ti are controlled by climate
19 variations, the transport distance, and the natural sources of these aerosols. Natural dust contributions
20 mainly derived from the arid areas of Patagonia and Australia are important sources for aluminum,
21 barium, iron, manganese, and titanium. Marine aerosols from sea ice and transported by air masses are
22 important sources of sodium and magnesium. Calcium, potassium, and strontium showed considerable
23 inputs of both continental dust and marine aerosols.

24

25 **Keywords:** trace elements, ice core, West Antarctica Ice Sheet, ICP-SFMS.

¹ Intermediate stage between snow and ice. The boundary between the snow and firn is not well defined, it is generally identified by characteristics such as crystals welded to each other, but where there is still a connection of intergranular spaces (i.e., still permeable). The firn-ice boundary is characterized by the closure connection between the pores and occurs when the density reaches 0.83 g cm⁻³ (Simões, 2004).

26 1. Introduction

27

28 Air temperature on the surface of the Antarctic Peninsula and West Antarctica have
29 increased dramatically in recent decades with some reports suggesting that these are the regions
30 that are warming faster on Earth (Turner *et al.*, 2006; Bromwich *et al.*, 2013). Even though
31 climate models suggest large natural climate variability over West Antarctica (Hawkins and
32 Sutton, 2012), instrumental records in this part of the continent are scarce, and the lack of long-
33 term records are difficult to assess on a larger time scale.

34 Weather information obtained from ice cores in Antarctica provide a longer and detailed
35 historical record than the currently available from instrumental observations. The high
36 resolution of ice records provide information about the composition of the atmosphere in the
37 past, in particular, changes in regions of aerosols origin and transport pathways (Legrand and
38 Mayewski, 1997; Schneider *et al.*, 2006; Mayewski *et al.*, 2009). However, most of these
39 records are sites in East Antarctica. Often, climate reconstructions from West Antarctica are
40 discarded for producing inconsistent results due to discontinuous records and the lack of data
41 (Monaghan *et al.*, 2008; Steig *et al.*, 2009).

42 West Antarctica has lower elevation compared to East Antarctica making West
43 Antarctica more subject to the influence of marine air masses (Noone and Simmonds, 2004;
44 Nicolas and Bromwich, 2011). Places with such influence are important because they reflect
45 more directly the atmospheric conditions resulting from changes in ocean circulation and sea ice
46 extent.

47 In this study we present field data and the first laboratory results of an ice core obtained
48 in West Antarctica, around 75 km from Mount Johns nunatak² (79°33'S, 91°14'W). The core is
49 part of the ITASE (International Trans-Antarctic Scientific Expedition) collection, an
50 international initiative that has the emphasis to collect data from the past 200 years (although
51 some records reach 1000 years) by ice cores spaced 200 km (Mayewski and Goodwin, 1997).

² A rock, often the top of a mountain, surrounded by a glacier, ice cap, or mantle of ice (Simões, 2004).

52 **2. Materials and methods**

53

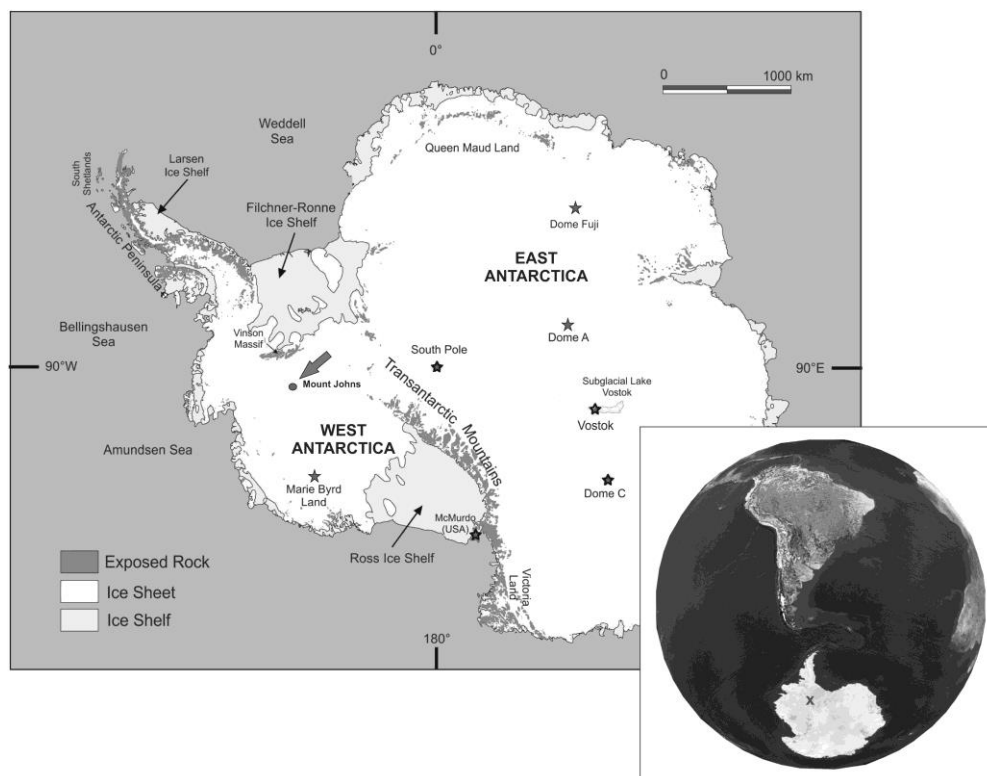
54 **2.1. Drilling site**

55

56 The drilling mission in the austral summer 2008/2009 was developed from a base camp
 57 near the airstrip at Patriot Hills (80°18'S, 81°22'W) in the Ellsworth mountains, as part of the
 58 multidisciplinary expedition called "Deserto de Cristal". From that point, four researchers flew
 59 by a twin-engine plane, Twin-Otter, to the drilling site at 79°55'28 "S; 94°23'18 "W, 2,100 m of
 60 altitude, here called Mount Johns (MJ), where the ice thickness exceeds 2,400 m (project data
 61 BedMap 2: Bed Topography of the Antarctic; Fretwell *et al.*, 2013).

62 This drilling site (Fig. 1) was selected considering the following characteristics: (1) it
 63 has a relatively high accumulation rate, (2) it is located on a drainage basin divide (separating
 64 the Pine Island Glacier drainage basin from the one that flows to the Filchner-Ronne Ice Shelf),
 65 (3) it is located in an area of air mass confluence (air masses from the Weddell, Amundsen and
 66 Bellingshausen seas), and (4) no ice cores have been drilled nearby.

67



68

69 **Figure 1:** Map of Antarctica showing the collection site in Mount Johns (79°55'28"S, 94°23'18"W,
70 arrow) and the main toponyms mentioned in this paper (Figure adapted from Simões, 2011). The
71 perspective view in the lower right corner shows the Mount Johns (marked area) in relation the southern
72 hemisphere.
73

74 **2.2. Fieldwork**

75

76 **2.2.1. Drilling**

77

78 Drilling was performed with the use of an electromechanical drill FELICS (Fast
79 Electromechanical Lightweight Ice Coring System) that retrieve cores of 8.5 cm in diameter and
80 up to 80 cm long, reaching a maximum of 160 m in depth in the ice (Ginot *et al.*, 2002). The ice
81 core MJ reached a depth of 92.26 m.
82

83

83 **2.2.2. Density**

84

85 Each core obtained was immediately weighed with an electronic balance, Bioprecisa
86 BS3000A model with a precision of 0.1 g. From this measure and the linear dimensions (length
87 and diameter), we made the density profile by the depth (Figure 2). Determination of density
88 allows the correction of profile in equivalent water and then calculating the annual
89 accumulation. MJ ice core represents 62.7 m of water equivalent after correction for density.
90 This depth is the sum of the length of each section multiplied by its density.

91 MJ ice core has an average density of 0.70 g cm⁻³, ranging of 0.34 to 0.91 g cm⁻³. The
92 density increases gradually (as expected at a site without evidence of surface melting of snow)
93 and reaches the transition firn/ice (density 0.83 g cm⁻³) at depth 68.88 m (44.00 m in water
94 equivalent).
95

96

97

98

98 2.2.3. Stratigraphy

99

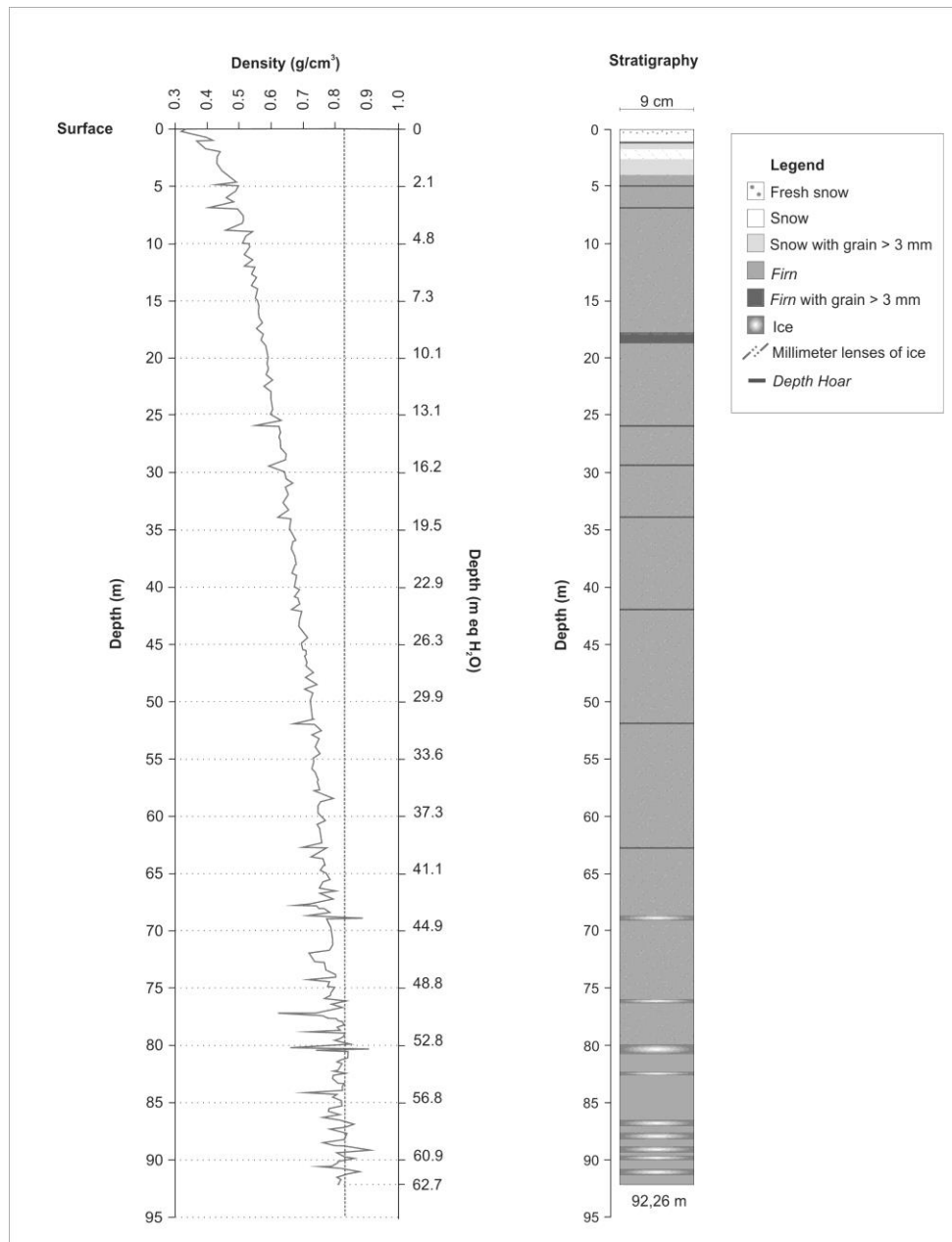
100 The transformation of snow to ice occurs for densification (with partial air expulsion)
101 and recrystallization. Note that in polar glaciers this whole process occurs without formation of
102 seasonal melt water. The classification used by glaciologists (e.g., Cuffey and Paterson, 2010)
103 has the following sequence with increasing depth: 1) snow is usually restricted to material that
104 has not changed much since its deposition; 2) firn are the crystals in an intermediate phase,
105 indicating a continuous transformation of the physical properties of snow, increasing the
106 diameter of the crystals and partial expulsion of air, while maintaining the permeability and
107 communication with the atmosphere; 3) ice is snow which suffered intense compaction and
108 metamorphism and finally the pores are closed (i.e., loss of permeability), this occurs
109 approximately when snow reaches a density of 0.83 g cm^{-3} .

110 MJ stratigraphy was described visually using the criteria above and density
111 measurements (Figure 2). First four meters are constituted principally of fresh snow and snow
112 with smaller grains alternating with larger grain ($> 3 \text{ mm}$) followed by firn layers until a depth
113 of 68.80 meters. The following meters until the depth of 92.26 m constitute a transition zone,
114 alternating layers of firn and ice. Throughout the MJ ice core, it is possible to observe
115 millimeter ice layers. Depth hoar³ layers are observed on some levels, for example the 18 m
116 depth.

117 The recorded observations do not show evidence of percolation of water or refreezing
118 across the profile. In addition, layers containing micro particles have not been observed (e.g.,
119 volcanic ash), which could be correlated to specific volcanic events.

120

³ Ice crystals larger than 3 mm formed between snow layers with great temperature difference (Simões, 2004).



121

122 **Figure 2:** On the left, MJ ice core density profile (in g cm^{-3}). Note the two depth scales (real depth on the
 123 left side and meter water equivalent on the right side). The dashed line marks the transition between firn
 124 and ice (i.e., density greater than 0.83 g cm^{-3}). The right profile shows the stratigraphy over the 92.26 m
 125 of the MJ ice core.

126

127 2.2.4. Borehole temperature

128

129 The temperature distribution in glaciers and ice sheets depends on several factors, e.g.

130 geothermal heat flux and heat generated by frictional heating basal slip warm or melt the base

131 (Cuffey and Patterson, 2010). However, in the first 10 to 15 m, the temperature of the snowpack

132 is controlled by seasonal variations in air temperature. Thus, in glaciers not subjected to
133 seasonal snow melting at the surface (the melting water would liberate latent heat and increase
134 the temperature of the snow), the temperature between 10 and 15 m is the average air
135 temperature at the site.

136 Temperature at 12 m deep at MJ ice core was measured by a probe composed of a silver
137 strength previously calibrated and placed onto the tip of an electric cable. The probe remained in
138 the pit 24 hours for establishment of thermal equilibrium with the walls of the well. The value
139 of the temperature measured was -33°C .

140

141 **2.2.5. Storage and transport**

142

143 Sections of 1 m in length were packed in tubular coils of polyethylene, then organized
144 in polystyrene boxes and transported by air in a cargo plane to Punta Arenas (Chile), where they
145 were stored in cold room at -20°C . The ice cores were flown under refrigeration in 2009 of
146 Punta Arenas to New York and after in a refrigerator truck to Bangor, Maine, where it was kept
147 solid in an industrial refrigerator until the time of preparation for analysis.

148

149 **2.3.Laboratory work**

150

151 **2.3.1. Decontamination and subsampling by Continuous Ice Core Melter System**

152

153 Sample preparation and decontamination were performed at the Climate Change
154 Institute (CCI), University of Maine, USA. During all transport and storage, the MJ ice core
155 remained frozen at temperatures below -20°C .

156 Decontamination of the MJ ice core was conducted in a certified cold room (-20°C) of
157 class 100. The outer layer of the firn and ice, was scraped (between 2 and 4 mm) using a clean
158 ceramic knife to prevent contamination (procedure performed according Tao et al., 2001). The
159 ends of each section were removed because they are most susceptible to contamination.

160 The core was melted using a Continuous Ice Core Melter System (housed in clean room
161 class 100) developed by CCI researchers from the model proposed by Röthlisberger et al.
162 (2000), which enables a discrete sampling and automatic quartering section. According to
163 Osterberg et al. (2006), this system can simultaneously and continuously sample the ice core for
164 three different glaciochemical analyses: major elements by Ion Chromatography (IC), trace
165 elements by Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry (ICP-SFMS) and
166 stable isotopes by Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS). The samples were collected into
167 acid-cleaned (Optima HNO₃) LDPE vials and acidified to 1% with double-distilled HNO₃
168 before analysis.

169

170 **2.3.2. Determination of trace elements by ICP-SFMS**

171

172 Trace element concentrations (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr, and Ti) in 2,137 samples
173 (corresponding to the upper 45 meters of the MJ ice core) were determined using the CCI
174 Thermo Electron Element2 ICP-SFMS coupled to an ESI model SC-4 autosampler. Working
175 conditions and measurement parameters are described in Table 1. The ICP-SFMS is calibrated
176 daily with five standards that bracket the expected sample concentration range. Although there
177 is no certified reference material for trace elements in polar snow and ice, the analyzed samples
178 were certified with water reference material (SLRS-4, National Research Council Canada,
179 Ottawa, Canada) to ensure the concentrations within the certification range, confirming the
180 accuracy of this method (details in Osterberg *et al.*, 2006).

181

182

183

184

185

186

187 **Table 1:** Instrumental conditions and measurement parameters for the CCI Thermo Electron Element2
 188 ICP-SFMS instrument.

Forward power	1280 W
Coolant gas	~16 l min ⁻¹
Auxiliary gas	~0.85 l min ⁻¹
Sample gas	~0.8 l min ⁻¹
Sample cone	Ni; 1.1 mm
Skimmer cone	Ni; 0.8 mm
Sample inlet	ESI ApexQ
Nebulizer	ESI PFA-ST
Resolution (m/Δm)	Low: 400; medium: 4.000 and high: 10.000
Sample uptake rate	100 μL min ⁻¹
Sensitivity	800,000 cps (counts per second) for 100 ng l ⁻¹ ¹¹⁵ In
Total measurement time per sample	2min20s

189

190 **3. Results**

191

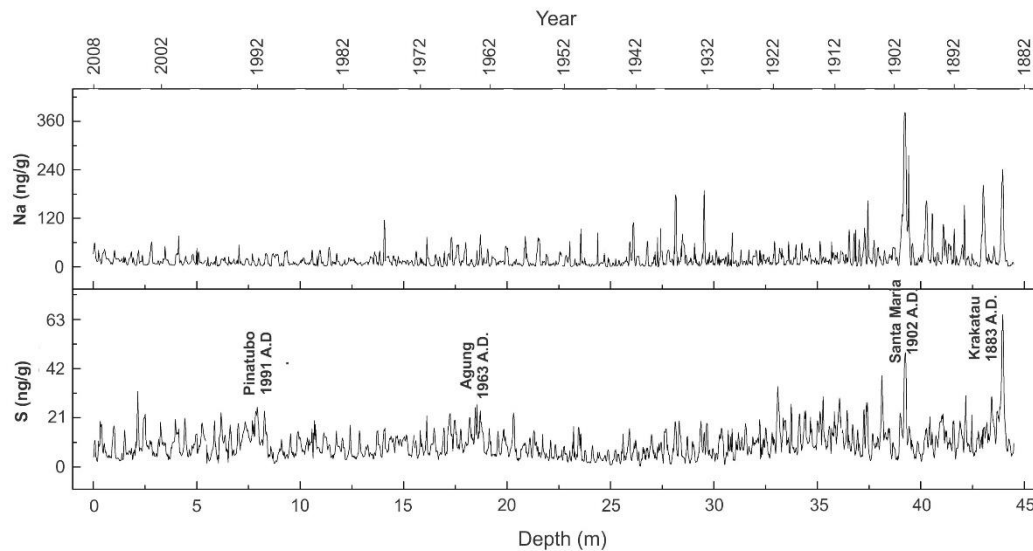
192 **3.1. Ice core dating**

193

194 The MJ ice core record (upper 45 m) was dated by annual layer counting based on
 195 seasonal variations of Na and S concentrations (Figure 3). Based on the elemental
 196 concentrations determined by ICP-MS, the annual seasonal peaks were identified and estimated,
 197 sequentially, the deposition dates (Steig *et al.*, 2005). Layer dating by this type of counting is
 198 reliable in polar ice cores, as the original deposited snow sequence is preserved because melting,
 199 percolation, and refreezing processes are rare in the Antarctic and Greenland ice sheets (Cuffey
 200 and Paterson, 2010).

201 Most of the Na in Antarctic snow precipitation originates from open ocean sources.
 202 Peaks in Na concentrations in continental Antarctica occur primarily in winter/spring due to
 203 more intense atmospheric circulation and transport during this time of the year (Legrand and
 204 Mayewski, 1997; Korotkikh *et al.*, 2014). Sulfur deposition in the West Antarctica ice sheet
 205 reflects both marine and non-marine sources, and in some cases, volcanic contribution is very
 206 important to the levels of this element (Steig *et al.*, 2005). A regular pattern was observed in the

207 concentrations obtained from both marine as continental origin, except anomalous peaks in the
 208 concentration profile that have been identified as major explosive volcanic events around the
 209 globe.
 210



211

212 **Figure 3:** Mount Johns ice core timescale based on the Na and S concentration variations and major
 213 volcanic events in the period.

214

215 Major historical volcanic eruptions, such as Pinatubo (1991), Agung (1963), Santa
 216 Maria (1902), and Krakatoa (1883) were identified by large sulfur concentration peaks and were
 217 used as absolute time horizons during the timescale elaboration. Based on these data, the upper
 218 45 m of the MJ ice core cover the period from 1883 – 2008 (± 2 years) A.D.

219

220 **3.2. First results on concentration of trace elements**

221

222 We measured the concentrations of 10 trace elements (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na,
 223 Sr, and Ti) in 2,137 samples. These samples represent the upper 45 meters of MJ ice core,
 224 totaling about 125 years of continuous record. Table 1 shows a statistical summary of the trace
 225 element concentrations measured at Mount Johns site.

226

227 **Table 2:** Statistical summary of 10 trace elements concentration at Mount Johns ice core.

Element	Concentration			Deviation	Samples number
	Mean	Minimum	Maximum	Standard (\pm)	
Al (ng g ⁻¹)	2.64	0.30	22.77	1.65	2132
Ba (pg g ⁻¹)	9.31	0.38	93.46	11.45	2120
Ca (ng g ⁻¹)	3.01	0.09	21.22	3.24	2095
Fe (ng g ⁻¹)	0.62	0.05	5.58	0.68	2124
K (ng g ⁻¹)	1.78	0.06	39.54	3.39	2125
Mg (ng g ⁻¹)	9.27	0.66	45.18	4.71	2132
Mn (pg g ⁻¹)	28.10	0.94	783.79	61.60	2132
Na (ng g ⁻¹)	21.91	0.21	381.61	33.10	2132
Sr (pg g ⁻¹)	23.21	0.74	117.94	17.85	2116
Ti (pg g ⁻¹)	14.15	0.66	209.35	18.76	2127

228

229 Contributions from primary natural sources in each sample were estimated using the
 230 following indicators: aluminum (Al) for rock and soil dust and sea-salt-sodium (ss-Na) for sea-
 231 salt spray. Aluminum and sodium were chosen for being the major constituent of the earth's
 232 crust (Planchon *et al.*, 2002) and the main constituent of sea salt respectively (Weller *et al.*,
 233 2008; Dixon *et al.*, 2013).

234 The soil and rock dust contribution for the trace elements studied were given by the
 235 crustal Enrichment Factor (EF_c) using the following equation (Osterberg, 2007):

236

$$237 \quad \text{EF}_c = \frac{X_{\text{ice}}/Al_{\text{ice}}}{X_{\text{ref}}/Al_{\text{ref}}}$$

238

239 where X_{ice} is the trace element concentration in the sample, Al_{ice} is the aluminum
 240 concentration in the sample, and X_{ref} and Al_{ref} are the trace element and the aluminum
 241 concentrations in the reference material, respectively. The mean elemental concentration used
 242 for reference is the average composition of the upper continental crust taken from the literature
 243 (Wedepohl, 1995).

244 Usually, elements with EF_c lower than 10 are considered to be non-enriched and
 245 predominantly have a crustal dust origin (Duce and Zoller, 1975). Our calculations for the study

246 period show that EFC values for the trace elements Ba, Ca, Fe, K, Mn, Sr, and Ti are low (Table
247 3), indicating a majority terrigenous contribution to the concentration of these elements.

248 Marine aerosols contributions were estimated using the oceanic Enrichment Factor
249 (EFo) from the following equation (Dixon *et al.*, 2007):

250

$$251 \quad \text{EFo} = \frac{X_{\text{ice}}/\text{Na}_{\text{ice}}}{X_{\text{ref}}/\text{Na}_{\text{ref}}}$$

252

253 where X_{ice} is the trace element concentration in the sample, Na_{ice} is the Na concentration
254 in the sample, and X_{ref} and Na_{ref} are the trace element and Na concentration in the reference
255 material. We used the average composition of ocean water (Lide, 2005) as a reference for the
256 ocean elemental abundances.

257 Ca, K, Mg, and Sr presented low oceanic enrichment factor (less than 10). The results
258 obtained show a strong marine influence in these elements. For Na and Mg marine contribution
259 was considered the main constituent in the concentrations measured. For Ca, K, and Sr both
260 continental and marine aerosols are important sources (crustal Enrichment Factor and oceanic
261 Enrichment Factor less than 10), details in the Table 3.

262

263 **Table 3:** Average enrichments of elements measured in Mount Johns site for the study period. The
264 reference element (RE) used for continental crust was aluminum (based on its high EFo) and for marine
265 aerosol was sodium (based on its high EFC).

Elements	EFC	EFo	Major influence
Al	RE	1551065	Crustal
Ba	0.44	637.39	Crustal
Ca	4.04	7.52	Crustal and marine
Fe	0.73	339308.26	Crustal
K	2.10	2.64	Crustal and marine
Mg	22.64	7.91	Marine
Mn	1.61	98351.63	Crustal
Na	31.33	RE	Marine
Sr	2.83	2.27	Crustal and marine
Ti	0.15	15258.48	Crustal

266 **4. Discussion**

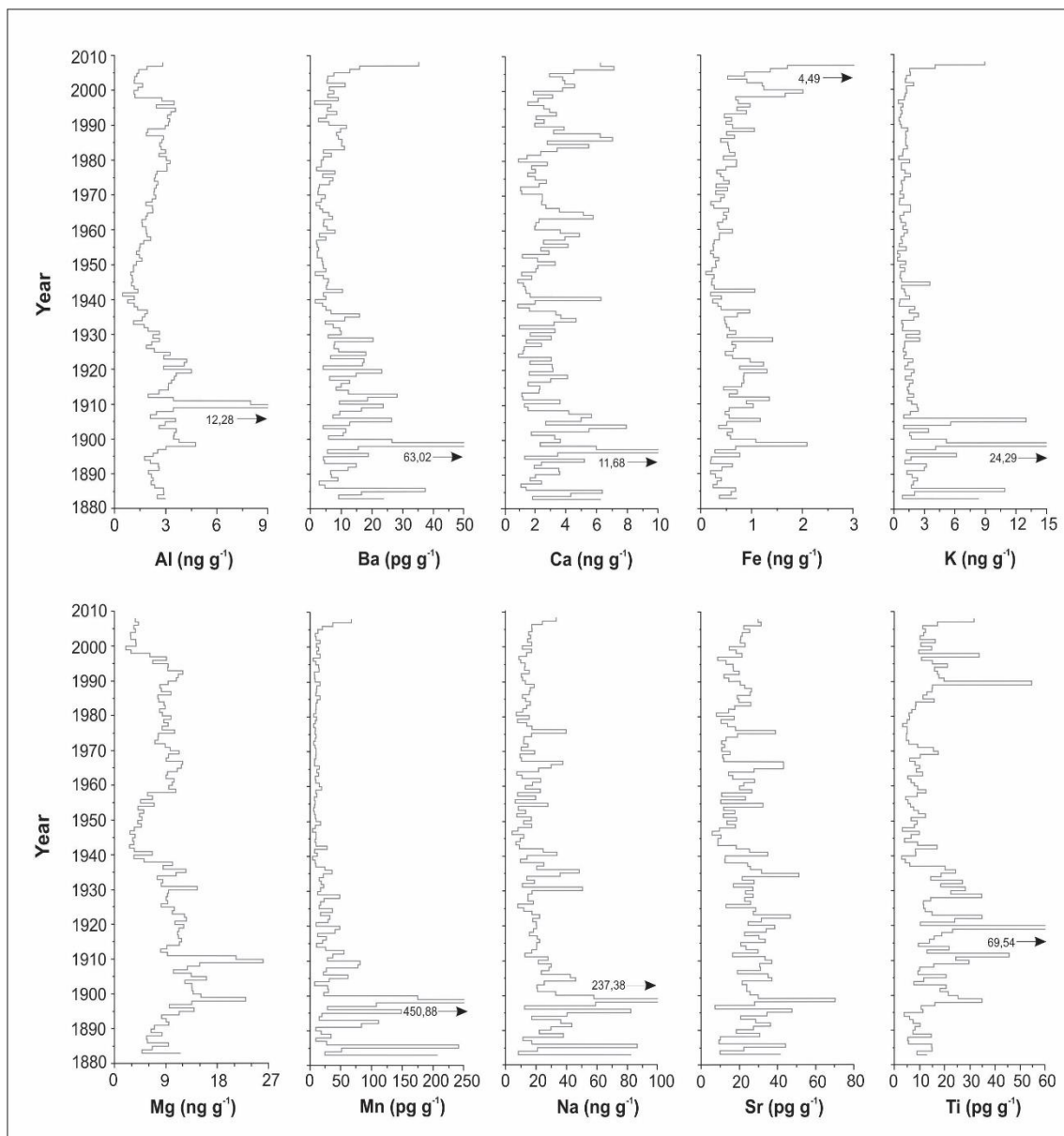
267

268 Contributions from volcanic and anthropogenic emissions were also evaluated, but for
269 the trace elements studied, the enrichment found these sources to be considered insignificant.
270 The data presented here allow a preliminary assessment of the origin of aerosol deposited at
271 Mount Johns site, and provides a pre-classification of these trace elements.

272 Based on the elements analyzed, we determined that the concentrations of Al, Ba, Fe,
273 Mn, and Ti are predominantly crustal origin (dust of rock and soil), while Mg and Na
274 concentrations have high marine influence (sea spray). Ca, K, and Sr concentrations indicate
275 influences of both sources.

276 Figure 4 shows a high variability of the concentrations for all studied trace elements.
277 This variation reflects seasonality (summer and winter) and the complex process of transport
278 and deposition. Long distances between source area and depositional site and climate
279 interference (e.g., *El Niño*) are some of the factors affecting transport.

280



281

282 **Figure 4:** Profiles of Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr, and Ti measured at Mount Johns ice core (MJ), West
 283 Antarctica.

284

285 Marine aerosol is generated by the formation and rupture of bubbles in the open sea
 286 (Leeuw *et al.*, 2011). While large particles are deposited rapidly on the ocean, smaller particles
 287 are carried along the continents, and as a result, the amount of sea salt deposited in an interior
 288 location decreases rapidly as it moves away from the coast (Guelle *et al.*, 2001).

289 Marine derived trace elements in inland ice cores have showed a clear seasonal signal,
 290 with highest concentrations in winter and spring (March to November) and lowest
 291 concentrations in summer (December-February) (Kaspari *et al.*, 2005), the same pattern was

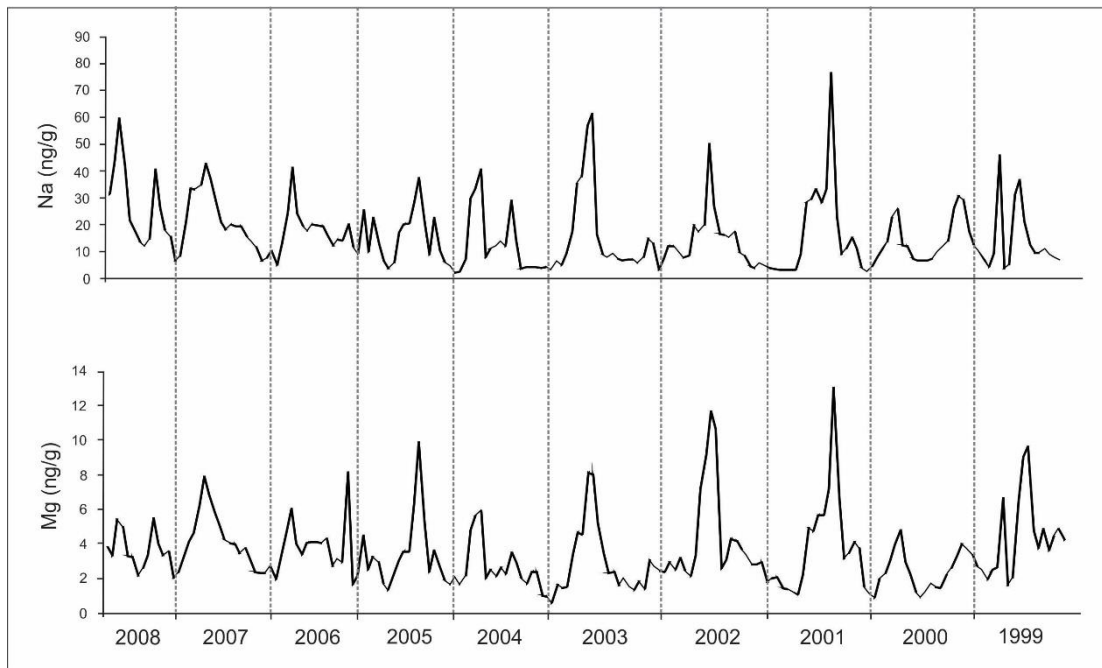
292 found in our analysis (Figure 5). Thus, marine aerosol transport in Antarctica is greater during
293 cold periods, when sea ice extent increases the distance between the drilling site and the open
294 sea. If the major marine aerosol source is the open sea, then a more efficient transport or a
295 higher production rate of aerosols by bubbles bursting is required to account for the higher
296 levels of salt spray during the winter. Previous studies have attributed high marine aerosol
297 concentrations (in ice cores) to intensify production of aerosols associated with high wind
298 speeds and turbulent conditions related to increased cyclonic activity during the winter (Curran
299 *et al.*, 1998; Kreutz *et al.*, 2000).

300 While regional and local sources are important for sea salt aerosols, the source regions
301 for mineral dust are located more than 4,000 km away, and consequently the long-distance
302 transport, most likely through the troposphere, is decisive (Genthon, 1992; Krinner and
303 Genthon, 2003). The lower elevation of West Antarctica facilitates the air masses advance
304 (Nicolas and Bromwich, 2011) and therefore it receives two to four times more dust than East
305 Antarctica (Neff and Bertler, 2015). Studies have demonstrated that the most important source
306 of mineral dust in this part of Antarctica are the arid and semi-arid regions of Australia, New
307 Zealand, and Patagonia (Smith *et al.*, 2003; Delmonte *et al.*, 2008; Albani *et al.*, 2012).

308 The mobilization of continental dust to Antarctica reflect several factors, including
309 climatic and environmental conditions (e.g., type and vegetation density, moisture, and soil
310 property), so that both the land use and climate change influence on dust mobility (Prospero *et*
311 *al.*, 2002).

312 Previous studies show that deposition of dust presents a well-defined seasonal cycle
313 (Albani *et al.*, 2012), but direct observation of dust deposition in Antarctica are very difficult
314 because of very low concentrations and variability in atmospheric deposition rates (Bigler *et al.*,
315 2006). The first observations of the seasonal dust cycle suggested peaks in winter (Thompson,
316 1975); later studies have questioned this evidence (Mumford and Peel, 1982). Recent studies
317 using trace elements analysis (Burn-Nunes *et al.*, 2011) and atmospheric simulations (Albani *et*
318 *al.*, 2012) had demonstrated that the deposition of dust in East Antarctica has minimum in June,
319 followed by maximum in late winter/spring. Observations based in aluminum concentration in

320 the Antarctic Peninsula have indicated concentration peaks in late winter (McConnell *et al.*,
 321 2007). For West Antarctica, no data are available yet. We found in our analysis, concentrations
 322 peak in late winter/spring, consistent with deposition patterns in interior areas of East
 323 Antarctica.
 324

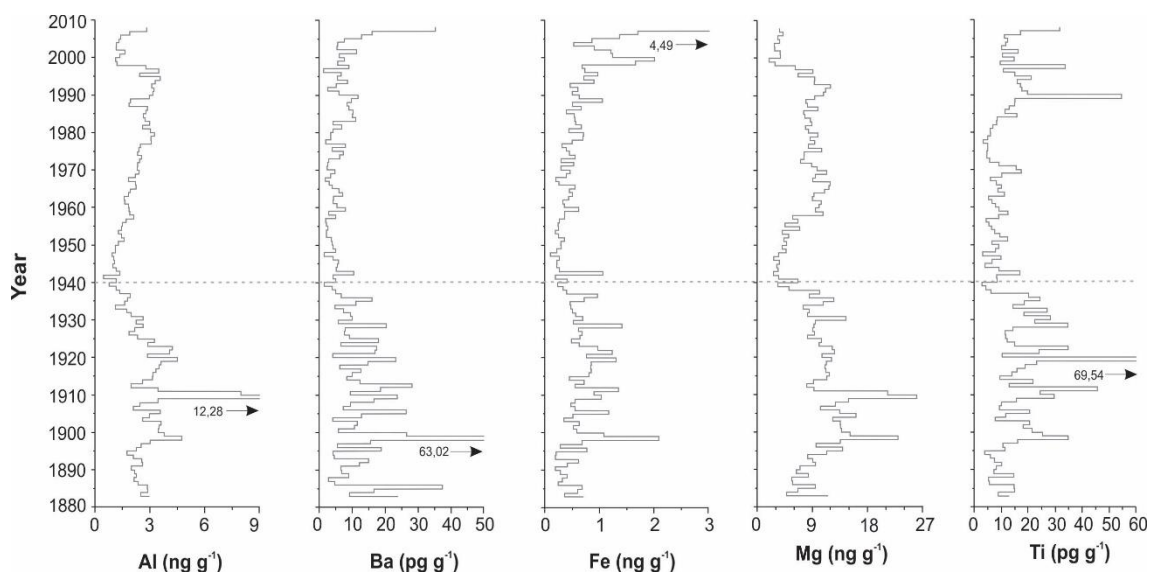


325
 326 **Figure 5:** Na and Mg variability concentrations measured at MJ ice core over a range of 10 years.
 327

328 Between 1883 and 2008, the high-resolution Mount Johns ice core record indicates that
 329 the trace element concentrations (mainly Al, Ba, Fe, Mg and Ti) were highly variable through
 330 time, with a declining trend in the decade of 1940 and further increase (Figure 6). Low
 331 concentrations observed around the year 1940 would be associated with weather events; in this
 332 case the strong *El Niño* occurred between 1939-1942 (Schneider and Steig, 2008) which directly
 333 affected the South Pacific and West Antarctica. Not all *El Niño* events are associated with
 334 strong anomalies in Antarctica, but some studies have shown that there is an important influence
 335 on climate variability in high latitude (Turner, 2004; Bromwich and Fogt, 2004).

336 After 1980, there is a slight increase in variability concentrations of Al, Ba, Ca, Fe, Mg
 337 and Ti indicating that there was an increased transport of dust during this period. A study on
 338 James Ross Island (64.2°S, 57.7°W; 1600 m altitude) north of the Antarctic Peninsula revealed

339 that the aluminum concentration has increased substantially since 1980, coinciding with the
 340 warming of 1°C in the southern hemisphere (McConnell *et al.*, 2007). This increase in dust
 341 entry into the Antarctic Peninsula is also directly related to changes in South America,
 342 especially deforestation widespread in Patagonia and northern Argentina (McConnell *et al.*,
 343 2007).
 344



345

346 **Figure 6:** Mean annual concentration profile of the Al, Fe, Mg, and Ti in the upper 45 m of MJ ice core.
 347 Dashed line indicate a period of decrease in the deposition these trace elements.

348

349 5. Conclusion

350

351 This paper presents the first results on variability of trace elements concentrations (Al,
 352 Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr, and Ti) in Mount Johns ice core between 1883 and 2008. EFc
 353 and EFo analysis suggest that the main trace elements found in polar ice are originated from
 354 various sources, such as oceans and landmasses. Our results show a marked seasonality of
 355 mineral dust and sea spray in the trace element concentrations studied that agree with
 356 observations of previous work performed on the Antarctic Peninsula and in West Antarctica.
 357 Our results also suggest that the dust concentration at the sampling site has increased since the
 358 1980s, a result consistent with the increase of deforestation in South America, which would
 359 generate increased availability and transport of dust to Antarctica.

360 Acknowledgments

361

362 This research is part of the Brazilian Antarctic Program (PROANTAR) and was
363 financed with funds from the National Council for Scientific and Technological Development
364 (CNPq), project 407888/2013-6. The authors are gratefully for the participation in fieldwork of
365 the colleagues Luiz Fernando M. Reis and Marcelo Arevalo.

366

367 References

368

369 Albani, S.; Mahowald, N. M.; Delmonte, B.; Maggi, V. & Winckler, G. 2012. Comparing
370 modeled and observed changes in mineral dust transport and deposition to Antarctica
371 between the Last Glacial Maximum and current climates. **Climate Dynamics**, v. 38, n° 9–
372 10, p. 1731–1755.

373

374 Bigler, M.; Röthlisberger, R.; Lambert, F.; Stocker, T. F. & Wagenbach, D. 2006. Aerosol
375 deposited in East Antarctica over the last glacial cycle: Detailed apportionment of
376 continental and sea-salt contributions. **Journal of Geophysical Research**, v. 111, D08205,
377 doi: 10.1029/2005JD006469.

378

379 Bromwich, D. H. & Fogt, R. L. 2004. Strong trends in the skill of the ERA-40 and
380 NCEP/NCAR reanalyses in the high and middle latitudes of the Southern Hemisphere,
381 1958-2001. **Journal of Climate**, v. 17, p. 4603-4619.

382

383 Bromwich, D. H.; Nicolas, J. P.; Monaghan, A. J.; Lazzara, M. A.; Keller, L. M.; Weidner, G.
384 A. & Wilson, A. B. 2013. Central West Antarctica among the most rapidly warming
385 regions on Earth. **Nature Geoscience**, v. 6, p. 139–145.

386

387 Burn-Nunes, L. J.; Vallelonga, P.; Loss, R. D.; Burton, G. R.; Moy, A.; Curran, M.; Hong, S.;
388 Smith, A. M.; Edwards, R.; Morgan, V. I. & Rosman, K. J. R. 2011. Seasonal variability in
389 the input of lead, barium and indium to Law Dome, Antarctica. **Geochimica et**
390 **Cosmochimica Acta**, v. 75, n° 1, p. 1–20.

391

392 Cuffey, K. M. e Paterson, W. S. B. 2010. **The Physics of Glaciers**. 4^a ed. Oxford, Pergamon/
393 Elsevier. 704 pp.

394

- 395 Curran, M. A. J.; Ommen, T. D. & Morgan, V. 1998. Seasonal characteristics of the major ions
396 in the high-accumulation Dome Summit South ice core, Law Dome, Antarctica. **Annals of**
397 **Glaciology**, v. 27, p. 385–390.
- 398
- 399 Delmonte, B.; Andersson, P. S.; Hansson, M.; Schoöberg, H.; Petit, J. R.; Basile-Doelsch, I. &
400 Maggi, V. 2008. Aeolian dust in East Antarctica (EPICA-Dome C and Vostok):
401 Provenance during glacial ages over the last 800 kyr. **Geophysical Research Letters**, v.
402 35, L07703, doi: 10.1029/2008GL033382.
- 403
- 404 Dixon, D. A.; Mayewski, P. A.; Korotkikh, E.; Sneed, S. B.; Handley, M. J.; Introne, D. S. &
405 Scambos, T. A. 2013. Variations in snow and firn chemistry along US ITASE traverses and
406 the effect of surface glazing. **The Cryosphere**, v. 7, p. 515–535.
- 407
- 408 Duce e Zoller. 1975. Atmospheric trace-metals at remote northern and southern hemisphere
409 sites e pollution or natural? **Science**, v. 187, n° 4171, p. 59–61.
- 410
- 411 Fretwell, P. *et al.* 2013. Bedmap2: improved ice bed, surface and thickness datasets for
412 Antarctica. **The Cryosphere**, v. 7, p. 375–393.
- 413
- 414 Genthon, C. 1992. Simulations of desert dust and sea-salt aerosols in Antarctica with a general
415 circulation model of the atmosphere. **Tellus**, v. 44B, n° 4, p. 371–389.
- 416
- 417 Ginot, P.; Stampfli, F.; Stampfli, D.; Schwikowski, M. & Gäggeler, H. W. 2002. FELICS, a
418 new ice core drilling system for high-altitude glaciers. **Memoirs of National Institute of**
419 **Polar Research, Special Issue**, v. 56, p. 38–48.
- 420
- 421 Guelle, W.; Schulz, M. & Balkanski, Y. 2001. Influence of the source formulation on modeling
422 the atmospheric global distribution of sea salt aerosol. **Journal of Geophysical Research**,
423 v. 106, D21, p. 27509–27524.
- 424
- 425 Hawkins, E. & Sutton, R. 2012. Time of emergence of climate signals. **Geophysical Research**
426 **Letters**, v. 39, L01702, doi: 10.1029/2011GL050087.
- 427
- 428 Korotkikh, E. V.; Mayewski, P. A.; Dixon, D.; Kurbatov, A. V. & Handley, J. M. 2014. Recent
429 increase in Ba concentrations as recorded in a South Pole ice core. **Atmospheric**
430 **Environment**, v. 89, p. 683–687.
- 431

- 432 Kreutz, K. J.; Mayewski, P. A.; Pittalwala, I. I.; Meeker, L. D.; Twickler, M. S. & Whitlow, S.
433 I. 2000. Sea level pressure variability in the Amundsen Sea region inferred from a West
434 Antarctic glaciochemical record. **Journal of Geophysical Research**, v. 105, D3, p. 4047–
435 4059.
- 436
- 437 Krinner, G. & Genthon, C. 2003. Tropospheric transport of continental tracers towards
438 Antarctica under varying climatic conditions. **Tellus**, v. 55B, n° 1, p. 54–70.
- 439
- 440 Leeuw, G.; Andreas, E. L.; Anguelova, M. D.; Fairall, C. W.; Lewis, E. R.; O’Dowd, C.;
441 Schulz, M. & Schwartz, S. E. 2011. Production flux of sea spray aerosol. **Reviews of**
442 **Geophysics**, v. 49, RG2001, doi: 10.1029/2010RG000349.
- 443
- 444 Legrand, M. & Mayewski, P. 1997. Glaciochemistry of polar cores: A review. **Reviews of**
445 **Geophysics**, v. 35, n° 3, p. 219–243.
- 446
- 447 Lide, D. R. 2005. Abundance of Elements in the Earth’s crust and in the sea. In: Lide, D. R. ed.
448 **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Internet Version 2005. Boca Raton, CRC
449 Press. p. 14–17.
- 450
- 451 Mayewski, P. A. & Goodwin, D. 1997. **International Trans-Antarctic Scientific Expedition**
452 **(ITASE) – “200 years of past Antarctic and Environmental Change”**. Science and
453 Implementation Plan. Workshop Report, Series 97-1, report from the ITASE workshop.
454 Cambridge, 2-3 agosto 1996, United Kingdom, 48 pp.
- 455
- 456 Mayewski, P. A.; Meredith, M. P.; Summerhayes, C. P.; Turner, J.; Worby, A.; Barrett, P. J.;
457 Casassa, G.; Bertler, N. A. N.; Bracegirdle, T.; Naveira Garabato, A. C.; Bromwich, D.;
458 Campbell, H.; Hamilton, G. S.; Lyons, W. B.; Maasch, K. A.; Aoki, S.; Xiao, C. &
459 Ommen, T. 2009. State of the Antarctic and southern ocean climate system. **Reviews of**
460 **Geophysics**, v. 47, RG1003, doi: 10.1029/2007RG000231.
- 461
- 462 McConnell, J. R.; Aristarain, A. J.; Banta, J. R.; Edwards, P. R. & Simões, J. C. 2007. 20th-
463 Century doubling in dust archived in an Antarctic Peninsula ice core parallels climate
464 change and desertification in South America. **PNAS**, v. 104, n° 14, p. 5743–5748.
- 465
- 466 Monaghan, A. J.; Bromwich, D. H.; Chapman, W. & Comiso, J. C. 2008. Recent variability and
467 trends of Antarctic near-surface temperature. **Journal of Geophysical Research**, v. 113,
468 D04105, doi: 10.1029/2007JD009094.

- 469
470 Mumford, J. W. & Peel, D. A. 1982. Microparticles, marine salts and stable isotopes in a
471 shallow firn core from the Antarctic Peninsula. **British Antarctic Survey Bulletin**, v. 56,
472 p. 37–47.
473
- 474 Nicolas, J. P. & Bromwich, D. H. 2011. Climate of West Antarctica and influence of marine air
475 intrusions. **Journal of Climate**, v. 24, p. 49–67.
476
- 477 Noone, D & Simmonds, I. 2004. Sea ice control of water isotope transport to Antarctica and
478 implications for ice core interpretation. **Journal of Geophysical Research**, v. 109,
479 D07105, doi: 10.1029/2003JD004228.
480
- 481 Osterberg, E. C.; Handley, M. J.; Sneed, S. B.; Mayewski, P. A. & Kreutz, K. J. 2006.
482 Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and
483 stable isotope analysis. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n° 10, p. 3355–
484 3361.
485
- 486 Osterberg, E. C. 2007. **North Pacific late Holocene climate variability and atmospheric**
487 **composition**. Tese de doutorado da Universidade do Maine, Orono, EUA, 161 pp.
488
- 489 Planchon, F. A. M.; Boutron, C. F.; Barbante, C.; Cozzi, G.; Gaspari, V.; Wolff, E. W.; Ferrari,
490 C. P. & Cescon, P. 2002. Changes in heavy metals in Antarctic snow from Coats Land
491 since the mid-19th to the late-20th century. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 200,
492 n° 1–2, p. 207–222.
493
- 494 Prospero, J. M.; Ginoux, P.; Torres, O.; Nicholson, S. E. & Gill, T. E. 2002. Environmental
495 characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7
496 total ozone mapping spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. **Reviews of**
497 **Geophysics**, v. 40, n° 1, doi: 10.1029/2000RG000095.
498
- 499 Röthlisberger, R.; Bigler, M.; Hutterli, M.; Sommer, S.; Stauffer, B.; Junghans, H. &
500 Wagenbach, D. 2000. Technique for continuous high-resolution analysis of trace
501 substances in firn and ice cores. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n° 2, p.
502 338–342.
503

- 504 Schneider, D. P.; Steig, E. J.; Ommen, T. D.; Dixon, D. A.; Mayewski, P. A.; Jones, J. M. &
505 Bitz, C. M. 2006. Antarctic temperatures over the past two centuries from ice cores.
506 **Geophysical Research Letters**, v. 33, L16707, doi: 10.1029/2006GL027057.
507
- 508 Schneider, D. P. & Steig, E. J. 2008. Ice cores record significant 1940s Antarctic warmth related
509 to tropical climate variability. **PNAS**, v. 105, n° 34, p. 12154-12158.
510
- 511 Simões, J.C. 2004. Glossário da língua portuguesa da neve, gelo e termos correlatos. **Pesquisa**
512 **Antártica Brasileira**, v. 4, p. 119–154.
513
- 514 Simões, J. C. 2011. O ambiente antártico: domínio de extremos. In: Simões, J. C.; Garcia, C. A.
515 E.; Evangelista, H.; Campos, L. S.; Mata, M. M. & Bremer, U. F. (eds). **Antártica e as**
516 **Mudanças Globais: um desafio para a humanidade**. São Paulo, Edgard Blucher, p. 15–
517 27.
518
- 519 Smith, J.; Vance, D.; Kemp, R. A.; Archer, C.; Toms, P.; King, M. & Zárate, M. 2003. Isotopic
520 constraints on the source of Argentinian loess – with implications for atmospheric
521 circulation and the provenance of Antarctic dust during recent glacial maxima. **Earth and**
522 **Planetary Science Letters**, v. 212, n° 1–2, p. 181–196.
523
- 524 Steig, E. J.; Mayewski, P. A.; Dixon, D. A.; Kaspari, S. D.; Frey, M. M.; Schneider, D. P.;
525 Arcone, S. A.; Hamilton, G. S.; Spikes, V. B.; Albert, M.; Meese, D.; Gow, A. J.; Shuman,
526 C. A.; White, J. W. C.; Sneed, S.; Flaherty, J. & Wumkes, M. 2005. High-resolution ice
527 cores from US ITASE (West Antarctica): development and validation of chronologies and
528 determination of precision and accuracy. **Annals of Glaciology**, v. 41, p. 77–84.
529
- 530 Steig, E. J.; Schneider, D. P.; Rutherford, S. D.; Mann, M. E.; Comiso, J. C. & Shindell, D. T.
531 2009. Warming of the Antarctic ice-sheet surface since the 1957 International Geophysical
532 Year. **Nature**, v. 457, p. 459–462, doi: 10.1038/nature07669.
533
- 534 Tao, G.; Yamada, R.; Fujikawa, Y.; Kudo, A.; Zheng, F.; Fisher, D. A. & Koerner, R. A. 2001.
535 Determination of trace amounts of heavy metals in Arctic ice core samples using
536 inductively coupled plasma mass spectrometry. **Talanta**, v. 55, n° 4, p. 765–772.
537
- 538 Thompson, L. G. 1975. Variations in microparticle concentration, size distribution and
539 elemental composition found in Camp Century, Greenland, and Byrd station, Antarctica,

- 540 deep ice cores. In: **Isotopes and Impurities in Snow and Ice**. IAHS Publ. no. 118, p. 351–
541 364.
- 542
- 543 Turner, J. 2004. Review: The El Niño-Southern oscillation and Antarctica. **International**
544 **Journal of Climatology**, v. 24, p. 1-31.
- 545
- 546 Turner, J.; Lachlan-Cope, T. A.; Colwell, S.; Marshall, G. J. & Connolley, W. M. 2006.
547 Significant warming of the Antarctic winter troposphere. **Science**, v. 311, n° 5769, p.
548 1914–1917.
- 549
- 550 Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. **Geochimica et**
551 **Cosmochimica Acta**, v. 59, n° 7, p. 1217–1232.
- 552
- 553 Weller, R.; Woltjen, J.; Piel, C.; Resenberg, R.; Wagenbach, D.; König-Langlo, G. & Kriews,
554 M. 2008. Seasonal variability of crustal and marine trace elements in the aerosol at
555 Neumayer station, Antarctica. **Tellus**, v. 60B, n° 5, p. 742–752.

5.2 Anomalously high Arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile

Artigo publicado online na revista Atmospheric Environment em 19/11/2015 e disponível impresso na edição de janeiro de 2016.



Anomalous high arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile



Franciele Schwanck^{a,*}, Jefferson C. Simões^a, Michael Handley^b, Paul A. Mayewski^b,
Ronaldo T. Bernardo^a, Francisco E. Aquino^a

^a Centro Polar e Climático (CPC), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS 91540-000, Brazil

^b Climate Change Institute (CCI), University of Maine, Orono, ME 04469-5764, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 July 2015

Received in revised form

9 November 2015

Accepted 12 November 2015

Available online 19 November 2015

Keywords:

Arsenic

Ice core

Antarctica

ICP-SFMS

ABSTRACT

Arsenic variability records are preserved in snow and ice cores and can be utilized to reconstruct air pollution history. The Mount Johns ice core (79°55'S; 94°23'W and 91.2 m depth) was collected from the West Antarctic Ice Sheet in the 2008/09 austral summer. Here, we report the As concentration variability as determined by 2137 samples from the upper 45 m of this core using ICP-SFMS (CCI, University of Maine, USA). The record covers approximately 125 years (1883–2008) showing a mean concentration of 4.32 pg g⁻¹. The arsenic concentration in the core follows global copper mining evolution, particularly in Chile (the largest producer of Cu). From 1940 to 1990, copper-mining production increased along with arsenic concentrations in the MJ core, from 1.92 pg g⁻¹ (before 1900) to 7.94 pg g⁻¹ (1950). In the last two decades, environmental regulations for As emissions have been implemented, forcing smelters to treat their gases to conform to national and international environmental standards. In Chile, decontamination plants required by the government started operating from 1993 to 2000. Thereafter, Chilean copper production more than doubled while As emission levels declined, and the same reduction was observed in the Mount Johns ice core. After 1999, arsenic concentrations in our samples decreased to levels comparable to the period before 1900.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Arsenic (As) is a metalloid that is widely distributed in the earth's crust. It occurs primarily in the sulfide form in complex minerals that contain silver, lead, copper, nickel, antimony, cobalt, and iron. Arsenic is present in more than 200 mineral species, the most common of which is arsenopyrite (FeAsS). The terrestrial abundance of arsenic is approximately 5 mg kg⁻¹ (WHO, 2001). Arsenic can be released into the atmosphere as a result of natural processes and human activities (Mandal and Suzuki, 2002). Volcanic emissions are the most important natural source, but biological activity and physical weathering (e.g., erosion and landslides) can also release arsenic. Anthropogenic sources include the use of pesticides, fossil fuel combustion, mining and smelting of non-ferrous metals (Merian, 1984).

Anthropogenic sources are estimated to account for nearly

24,000 tons of arsenic emitted to the global atmosphere per year (IARC, 2012). Approximately 60% of these emissions originate from Cu-smelting and coal combustion (Matschullat, 2000). In some urban and highly industrialized areas, less than 2% of the atmospheric arsenic inputs originate from natural sources.

Contamination of arsenic from mining operations is a serious ongoing issue in many localities throughout the world. In Chile, the high arsenic concentration in copper ore has caused serious environmental problems, forcing the national government to impose arsenic emission limits for mining (Newbold, 2006). Consequently, significant decreases in the amount of waste contaminated with arsenic and in atmospheric emissions have been observed since the 1990s.

Anthropogenic arsenic pollution has significantly altered the natural geochemical cycles in many regions of the earth's surface. These modifications are recorded in snow and ice cores and can be used to study past atmospheric composition changes (Hong et al., 2012). Some studies, especially from the Arctic (Krachler et al., 2009), South America (Hong et al., 2004), and the Himalayas (Hong et al., 2009) have documented arsenic enrichment in recent

* Corresponding author.

E-mail address: franschwanck@gmail.com (F. Schwanck).

decades. These results reflect the hemispheric scale of human interference in the environmental mobilization of this element.

Detailed long-term arsenic data in Antarctica are rare, largely because of their extremely low concentrations, requiring ultra clean protocols throughout fieldwork sampling and in the laboratory and the use of highly efficient analytical methods for the direct determination of elemental concentrations down to the picogram per gram level ($1 \text{ pg g}^{-1} = 10^{-12} \text{ g g}^{-1}$) (Krachler et al., 2005).

Here, we present the arsenic concentration variability from 1883 to 2008 in the Mount Johns (MJ) ice core collected in the West Antarctic Ice Sheet (WAIS) during summer 2008/2009. Ice core sections were subsampled using a careful decontamination protocol in a cold room ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$) and melted in a continuous melting system (class 100 clean room). Subsamples were analyzed by Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry (ICP-SFMS).

2. Methodology

2.1. Sampling site

The Mount Johns (MJ) ice core ($79^\circ 55' 28''\text{S}$, $94^\circ 23' 18''\text{W}$, and 91.20 m depth) was recovered in the austral summer of 2008/2009 near the WAIS ice divide (Fig. 1). MJ is approximately 400 km southwest of the Ellsworth Mountains; the ice thickness at the ice core site reaches 2115 m, the average accumulation rate is

$0.21 \text{ m H}_2\text{O equivalent yr}^{-1}$ and the mean surface temperature (measured at a depth of 12 m) is $-33 \text{ }^\circ\text{C}$.

This drilling site was selected considering the following characteristics: (1) it has a relatively high accumulation rate, (2) it is located on a drainage basin divide (separating the Pine Island Glacier drainage basin from the one that flows to the Filchner-Ronne Ice Shelf), (3) it is in an area of air mass confluence (air masses from the Weddell, Amundsen and Bellingshausen seas) and, (4) no ice cores have been drilled nearby.

Drilling was performed using FELICS (Fast Electromechanical Lightweight Ice Coring System) equipment, which can reach a maximum extraction depth of 160 m in ice (Ginot et al., 2002). The MJ core (8.5 cm diameter) was cut into sections of approximately 1 m in length, packed in polyethylene bags and then stored in high-density Styrofoam boxes and transported by air to Punta Arenas (Chile). Then, it was sent to the Climate Change Institute at the University of Maine (USA), where it was sub-sampled and analyzed.

2.2. Laboratory subsampling

Sample preparation and decontamination were performed at the Climate Change Institute (CCI), University of Maine in Orono, USA. Decontamination of the MJ ice core was carried out in a certified cold room ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$) of class 100. The outer layer of the snow, firn and ice, was scraped (between 2 and 4 mm) using a clean ceramic knife to prevent contamination (procedure performed

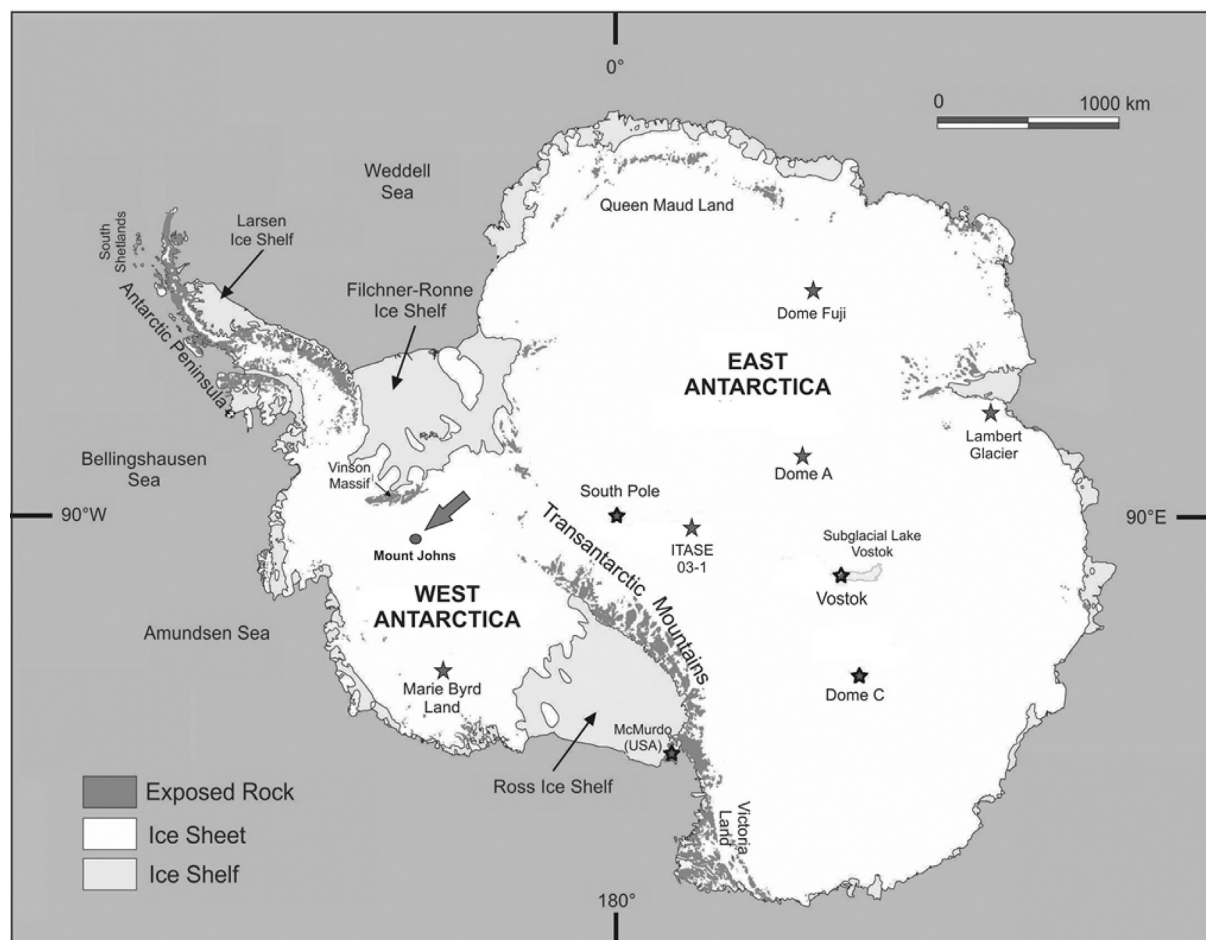


Fig. 1. Map of Antarctica showing the site of the Mount Johns ice core (arrow) and other places discussed in the text (figure adapted from the U.S. Geological Survey, <http://lima.usgs.gov/>).

according Tao et al., 2001). The ends of each section were removed because they are the parts most susceptible to contamination. The core was melted using a Continuous Ice Core Melter System developed by CCI researchers from the model proposed by Röthlisberger et al. (2000). This system uses fraction collectors to gather discrete, high resolution, continuous and co-registered meltwater samples. According to Osterberg et al. (2006), this system can simultaneously and continuously sample the ice core for three different glaciochemical analyses: major elements by ion chromatography (IC), trace elements by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) and stable isotopes by isotope ratio mass spectrometry (IRMS). Our samples were collected into acid-cleaned (Optima HNO₃) LDPE vials and acidified to 1% with double-distilled HNO₃ before analysis.

2.3. Determination of arsenic by ICP-MS

Trace element concentrations in 2137 samples (corresponding to the upper 45 m of the MJ ice core) were determined using the CCI Thermo Electron Element2 ICP-SFMS coupled to an ESI model SC-4 autosampler. Working conditions and measurement parameters are described in Table S1 (Supporting Information). The use of an ESI Apex high-sensitivity inlet system increases instrument sensitivity and reduces oxide formation in the plasma, lowering the detection limits and allowing less abundant isotopes to be measured. The ICP-SFMS is calibrated daily with five standards that bracket the expected sample concentration range.

Arsenic has only one isotope ⁷⁵As, which has several potential isobaric interferences. Among them are, ³⁵Cl⁴⁰Ar, ³⁹K³⁶Ar, and ⁵⁹Co¹⁶O, the most significant of these is ³⁵Cl⁴⁰Ar. These interferences can be eliminated by analyzing As in high resolution, however using HR lowers sensitivity and As is present at very low concentrations. In our method we analyze As in both low resolution and high resolution and the data are evaluated to see if there is a bias in the low resolution data. If the data from the two resolutions agree then the low resolution is used because the higher sensitivity in low resolution gives more precise data.

Although there is no certified reference material for trace elements in polar snow and ice, the analyzed samples were certified with water reference material (SLRS-4, National Research Council Canada, Ottawa, Canada) to ensure the concentrations within the certification range, confirming the accuracy of this method (details in Osterberg et al., 2006).

As this study is focused on the arsenic concentration variations, the detection limit for As was defined as three times the standard deviation of blanks samples (10 samples were used), which was 0.32 pg g⁻¹.

3. Results and discussion

3.1. Ice core dating

The MJ ice core record (upper 45 m) was dated by annual layer counting based on seasonal variations of Na and S concentrations (measured by ICP-SMS), as illustrated in Fig. 2; seasonal peaks were identified and dated sequentially. Most of the Na in Antarctic snow precipitation originates from open ocean sources. Peaks in Na concentrations in the continental Antarctic occur primarily in winter/spring due to more intense atmospheric circulation and transport at this time of the year (Legrand and Mayewski, 1997). Layer dating by this type of counting is reliable in polar ice cores, as the original deposited snow sequence is preserved because melting, percolation and refreezing processes are rare in the Antarctic and Greenland ice sheets (Cuffey and Paterson, 2010).

Major historical volcanic eruptions, such as Pinatubo (1991),

Agung (1963), Santa Maria (1902), and Krakatoa (1883), were identified by large sulfur concentration peaks and were used as absolute time horizons during the timescale elaboration. Based on these data, the upper 45 m of the MJ ice core cover the period from 1883 to 2008 A.D.

3.2. Elemental concentration variations for the period 1883–2008 A.D.

Fig. 3 shows As concentrations from 1883 to 2008 A.D., as determined in the MJ ice core. The mean concentration is 4.32 pg g⁻¹, ranging from 0.20 to 20.28 pg g⁻¹. The pre-1900 period was chosen as the reference background because anthropogenic inputs were considered to be potentially smaller. Furthermore, the concentration variability is more pronounced in the following decades.

Three well-defined periods are found when comparing the MJ arsenic concentrations with ice core data from other regions (Table 1): (1) pre-1900, showing the lowest levels that are considered to be a natural reference (background) in which the anthropogenic influence was not pronounced; (2) a second period (1901–1998) with the greatest amplitude variability, with alternating periods of high concentrations of arsenic, followed by low concentration intervals; (3) post-1999, marked by a strong concentration decrease.

3.3. Crustal and oceanic enrichment factors

Arsenic contributions from primary natural sources in each sample were estimated using the following indicators: non-sea-salt-sulfate (nss-SO₄²⁻) for volcanic emissions, aluminum (Al) for rock and soil dust, and sea-salt-sodium (ss-Na) for sea-salt spray. The soil and rock dust contribution for As concentrations are given by the crustal Enrichment Factor (EFC) using the following equation (Osterberg, 2007):

$$EFC = \frac{As_{ice}/Al_{ice}}{As_{ref}/Al_{ref}}$$

where As_{ice} is the arsenic concentration in the sample, Al_{ice} is the aluminum concentration in the sample, and As_{ref} and Al_{ref} are the arsenic and the aluminum concentrations in the reference material, respectively. Aluminum is used as the reference element in this work because it is one of the major constituents of the earth's crust (Planchon et al., 2002). The mean elemental concentration used for reference is the average composition of the upper continental crust taken from the literature (Wedepohl, 1995).

Fig. 4 shows the arsenic EFC values for the MJ ice core. Usually, elements with EFC lower than 10 are considered to be non-enriched and predominantly have a crustal dust origin (Duce and Zoller, 1975). A high EFC (average 104.58) during the study period indicates considerable As contributions from other sources in the MJ core. Possible As contributions from marine aerosols were estimated using the ocean enrichment factor (EFO) from the following equation (Osterberg, 2007):

$$EFO = \frac{As_{ice}/Na_{ice}}{As_{ref}/Na_{ref}}$$

where As_{ice} is the As concentration in the sample, Na_{ice} is the Na concentration in the sample, and As_{ref} and Na_{ref} are the As and Na concentration in the reference material. Sodium is used as the reference element because it is the main sea salt constituent (Weller et al., 2008; Dixon et al., 2013). We used the average

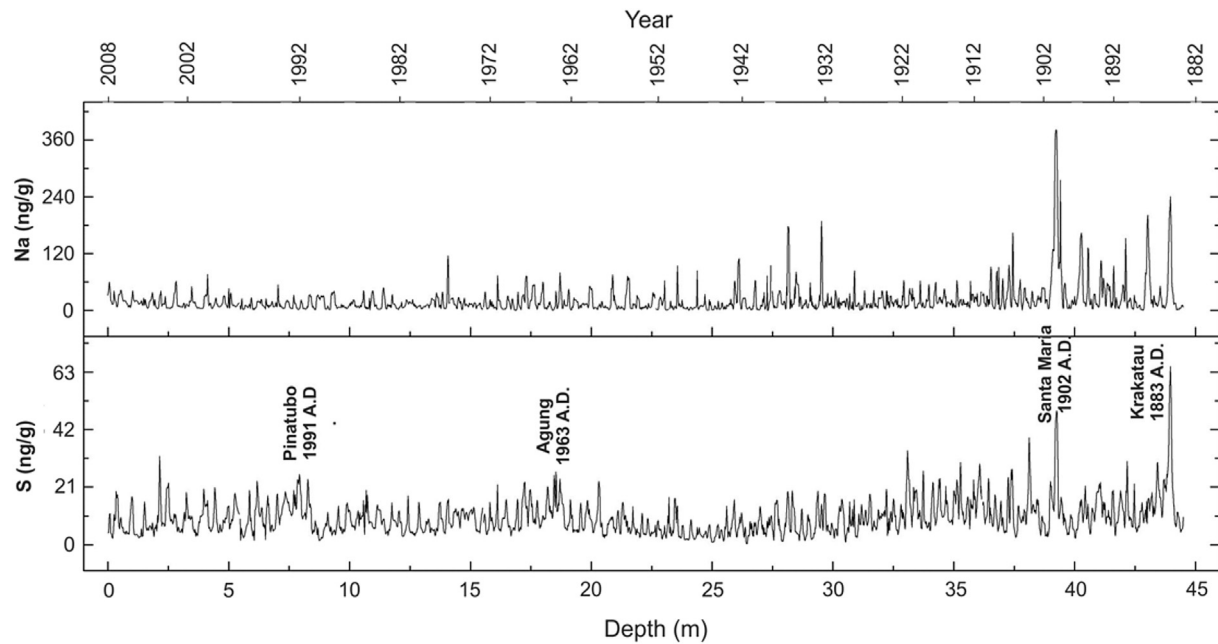


Fig. 2. Mount Johns ice core timescale based on the Na and S concentration variations and major volcanic events in the period.

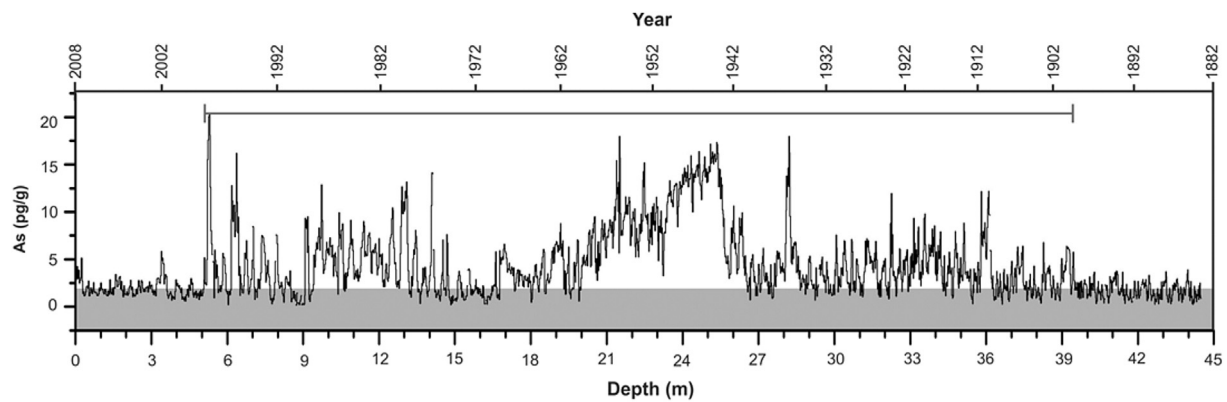


Fig. 3. Arsenic concentration (pg g^{-1}) profile. In gray, the concentration levels less than 1.9 pg g^{-1} are considered to be natural emissions (background). The line above the graph marks the period with increased concentrations of arsenic.

Table 1
Mount Johns arsenic concentrations (mean values) compared with other sites.

Location	Time period covered	Mean concentration As (pg g^{-1})			Reference
		Before 1900 AD	1901–1998 AD	After 1999 AD	
Mount Johns, Antarctica ($79^{\circ}55'28''\text{S}$; $94^{\circ}23'18''\text{W}$)	1883–2008	1.92	4.99	1.94	This work
Fuji Dome, Antarctica ($77^{\circ}18'\text{S}$; $39^{\circ}47'\text{E}$)	1956–2008	–	12.9	3.5	Hong et al., 2012
Glacier Lambert, Antarctica ($70^{\circ}50'07''\text{S}$; $77^{\circ}04'29''\text{E}$)	1998–2002	–	10	–	Hur et al., 2007
ITASE – 03/1 ($86^{\circ}50'24''\text{S}$; $95^{\circ}18'36''\text{E}$)	1955–1975	–	3.25	–	Dixon et al., 2013
Mount Everest, Himalaya ($28^{\circ}03'\text{N}$; $86^{\circ}96'\text{E}$)	1200–2002	36	39	45	Hong et al., 2009
Kilimanjaro, Africa ($3^{\circ}04.6'\text{S}$; $37^{\circ}21.2'\text{E}$)	1750–1950	15.75	52.75	–	Gabrielli et al., 2014
Colle Gnifetti, Alps ($45^{\circ}55'50.4''\text{N}$, $07^{\circ}52'33.5''\text{E}$)	1700–1992	19	94	–	Gabrielli, 2008
Sajama, Andes ($18^{\circ}06'\text{S}$; $68^{\circ}53'\text{W}$)	1700–1988	900	1418	–	Hong et al., 2004

composition of ocean water (Lide, 2005) as a reference for the ocean elemental abundances. Fig. 4 shows a highly enriched As content relative to ocean water over the entire record, also indicating a low marine contribution. The mean EFO value for As is 2057.63.

Even without significant natural contributions to arsenic

concentrations, we calculated the marine and crustal fraction according to the following formula (Dixon et al., 2013):

$$X_o = \text{Na}_{\text{ice}} \left(\text{As}_{\text{ref}} / \text{Na}_{\text{ref}} \right)$$

where X_o is the fraction of the oceanic origin of the element, Na_{ice} is

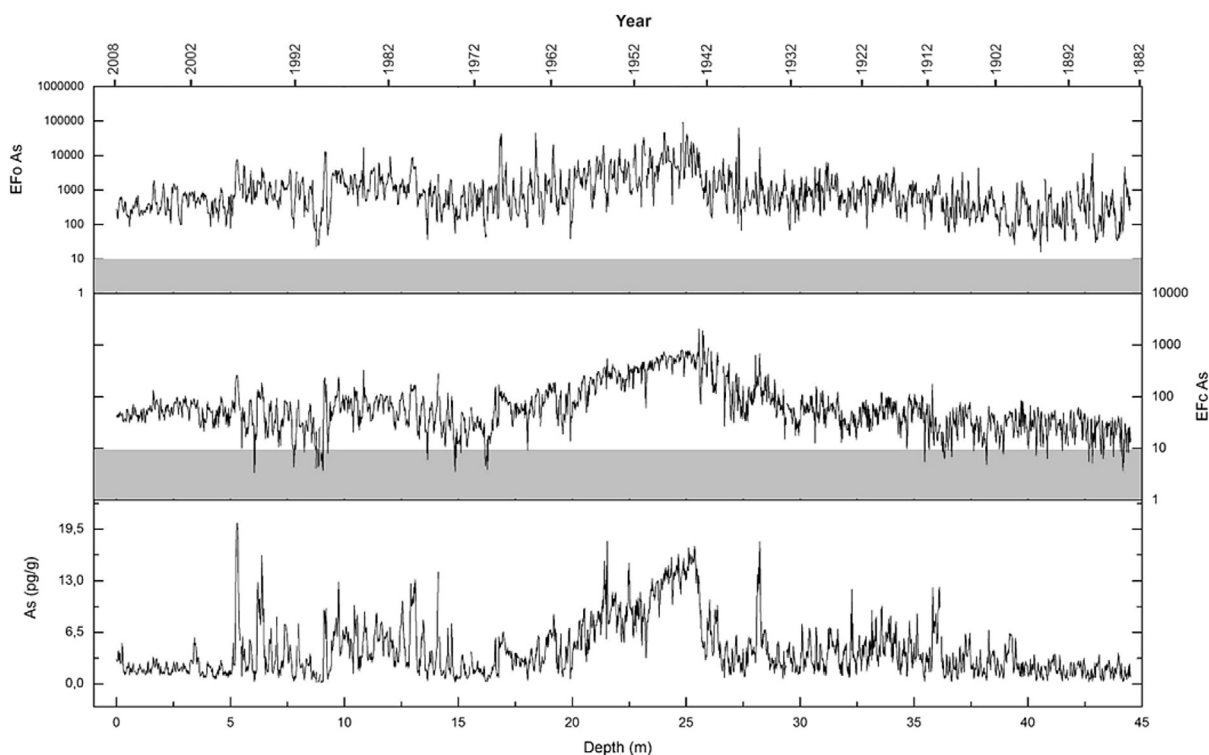


Fig. 4. Arsenic concentration profile compared with crustal enrichment (EFc) and ocean enrichment (EFo) factors. Enrichment values below 10 (rectangle in gray) are considered to be of natural origin.

the Na concentration in the sample, and As_{ref} and Na_{ref} are, respectively, the As and Na concentrations in the reference material. The oceanic fraction was subtracted from each sample, and then, the crustal fraction was calculated using the same formula, but substituting sodium for aluminum as the reference material.

The contribution from volcanic emissions was estimated from the non-sea-salt-sulfate ($nss-SO_4^{2-}$). Approximately 10–15% of the sulfate concentration in the Antarctica atmosphere originates from volcanic activity (Hur et al., 2007). By combining these numbers with estimates of metal/S ratios of volcanic emissions (Hinkley et al., 1999), it is possible to calculate the volcanic arsenic contribution. We also used the metal/S ratios in the Mount Erebus ($77^{\circ}32'S$, $167^{\circ}10'E$) plume (Zreda-Gostynska et al., 1997) to represent regional contributions. Only 1% of the As concentration originates from global volcanic emissions; however, approximately 11% of the concentration originates from regional volcanic sources (e.g., Mount Erebus – $77^{\circ}31'47''S$; $167^{\circ}09'12''E$ and Deception Island – $62^{\circ}58'37''S$; $60^{\circ}39'00''W$).

3.4. Transport and distribution

Arsenic is emitted to the atmosphere from natural and anthropogenic sources. Approximately one-third of global emissions are natural, with volcanism as the main source. Anthropogenic sources release approximately 24,000 tons of arsenic per year. Approximately 60% of these emissions originate from Cu-smelting and coal combustion (Matschullat, 2000; WHO, 2001). Arsenic is released into the atmosphere primarily as As_2O_3 or, less frequently, as one of several volatile organic compounds. These particles are dispersed by the wind to a varying extent depending on their size, and they return to the Earth's surface by wet or dry deposition (WHO, 2001).

Fine and coarse particulates have different residence times in the atmosphere. Arsenic associated with the fine fraction may

remain in the atmosphere for 7 (Pacyna, 1987) to 10 days (Matschullat, 2000) and can travel thousands of kilometers (ATSDR, 2007). Coarse particulates have a much shorter atmospheric residence time, which is typically minutes to hours due to a larger settling velocity (Csavina et al., 2012). Mine waste particle segregation can occur during airborne transport, thereby reducing the size of the individual particles deposited (Castillo et al., 2013). In addition, the atmospheric contaminant concentrations are also influenced by the type of mining operations, the distance and position of a sampling site in relation to the source, the height of the source (e.g., chimney or tailings pile), the exit velocity of the flue gas, and the prevailing wind speed (Lee et al., 1994), as well as changes in industrial technologies (García-Alexis et al., 2013).

The Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HySPLIT) model, developed by the National Oceanic and Atmospheric Administration's Resources Laboratory, has been configured to simulate a wide range of trajectories related to regional or long-range transport and dispersion of airborne particles (Draxler et al., 2010). In this work, we used the HySPLIT to get backward/forward trajectories between Chile (Chuquicamata Mine – $22^{\circ}17'S$ / $68^{\circ}54'W$) and Mount Johns site (Fig. 5). To calculate these trajectories, we used climate reanalysis data (NCEP/NCAR), it is a robust data set for the South Hemisphere from the beginning of the satellite era, 1979–present (Bromwich et al., 2007). We used 10 day backward/forward daily simulations from January 1992 to December 2002. Ten days is an appropriate length of time when considering transport of smaller size fractions of dust (as well as other aerosols), while transport of larger particles is likely restricted to the first several days (Albani et al., 2012).

3.5. Arsenic emission and copper mining

Non-ferrous metal production, especially Cu-smelting

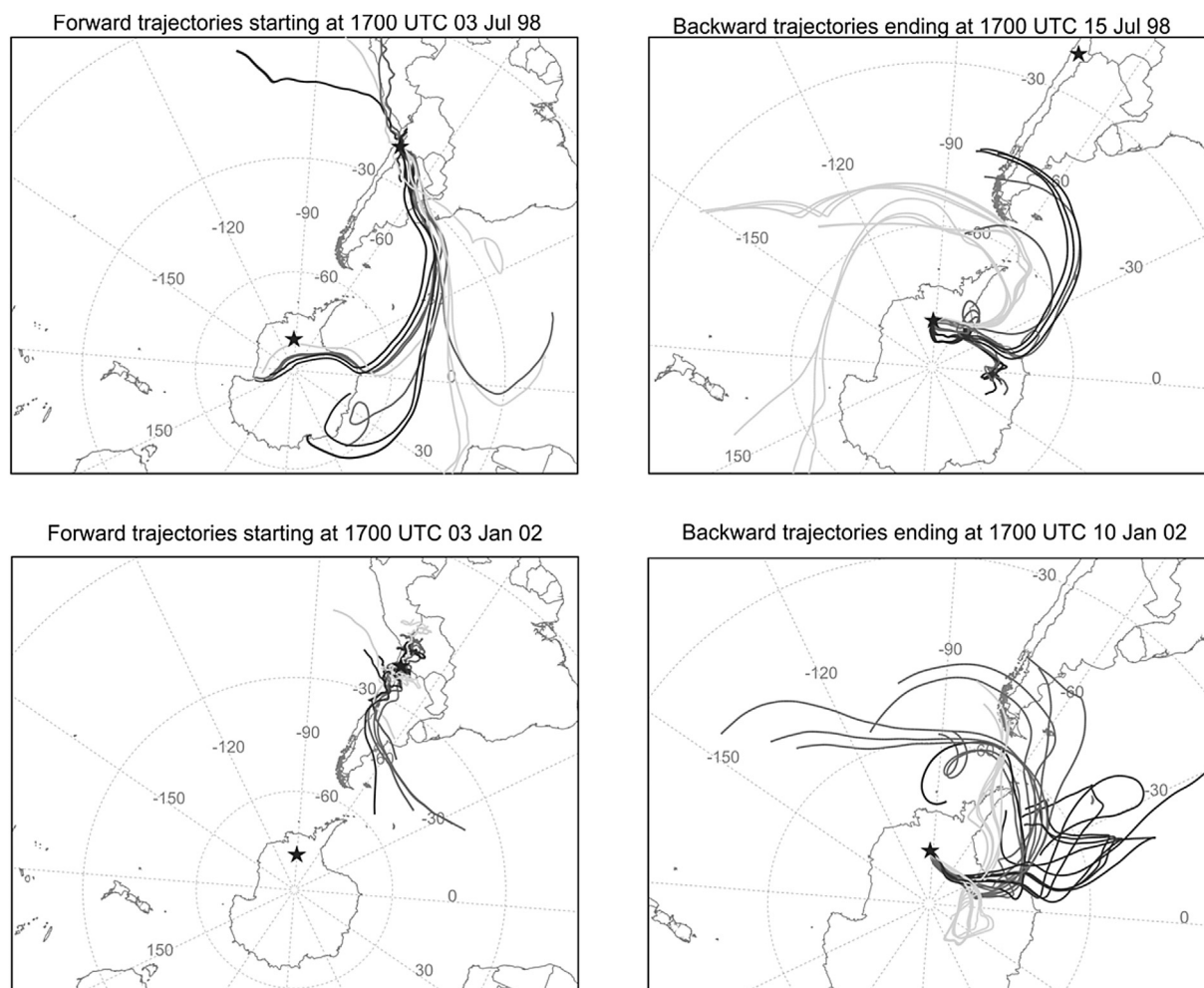


Fig. 5. Ten day HYSPLIT forward/backward trajectories between Chile (Chuquicamata Mine – 22°17'S; 68°54'W) and Mount Johns site (79°55'S; 94°23'W).

processes, is the most important anthropogenic contributor to As emissions (Pacyna and Pacyna, 2001). To determine the relationship between arsenic concentrations in Antarctica and copper mining, we compared the MJ data with the historical records of Chilean copper production (Fig. 6). Chile was used for this comparison because it is currently the world's largest copper producer, accounting for approximately one-third of the total production of this ore (COCHILCO, 2015), and because of the proximity to the Antarctic continent compared to other copper-producing countries (see map S1 of the supporting information with locations of copper mines in Chile).

Arsenic variability in the MJ ice core has several similarities with the historical copper production record in Chile. Before the 20th century, mining production consisted mainly of small and medium companies controlled by Chilean businessmen with some British capital (Collier and Sater, 2004); it accounted for only 5% of the world production in 1900. The arsenic levels in the MJ core were not significant before 1900, so the concentration in this period is considered to be the natural background concentration.

The First World War accelerated the growth of the Chilean copper industry. Production almost tripled and exports more than doubled from 1914 to 1918. In 1917, copper accounted for approximately 19% of the country's exports (Collier and Sater, 2004).

Chilean copper production fell in the early postwar years, but increased foreign investments, mainly from the USA, and the creation of the *Caja de Crédito Minero* sparked an increase in mining

operations between 1922 and the 1930s. However, because of the Great Depression (1929), the US capital input ceased completely in 1931, and as a result, there was a large drop in production. From 1929 to 1933, copper production decreased from 317,000 to 163,000 tons per year (Collier and Sater, 2004). A similar trend is observed in the MJ core arsenic concentration, showing a small fall post-1920, followed by a new decrease in the early 1930s.

Between 1940 and 1960, copper exploration became the main Chilean mining activity. Investment returns and the demand for metals after the Second World War generated a receptive market, culminating in increased production (Collier and Sater, 2004). Arsenic concentrations in the MJ core show a significant increase from 1.92 $\mu\text{g g}^{-1}$ (before 1900) to 7.94 $\mu\text{g g}^{-1}$ (1950).

Since the nationalization of copper mines and the creation of the *Corporación Nacional del Cobre de Chile* (Codelco Chile) in the mid-1970s, copper production has shown a rapid rise accompanied by a substantial increase in production rates (Collier and Sater, 2004). These changes are consistent with the arsenic concentration temporal trend in our ice core samples. However, there is a clear difference between the trend in copper production and the ice core arsenic concentration after the mid-1990s, as a continuous increase in the copper production coincides with a substantial reduction of mining emissions (approximately 60%). Such disagreement is closely linked to the introduction of environmental regulations in Chile, such as the law 19,300 (General Bases of the Environment) in 1994, which set emission limits and air quality standards and led to

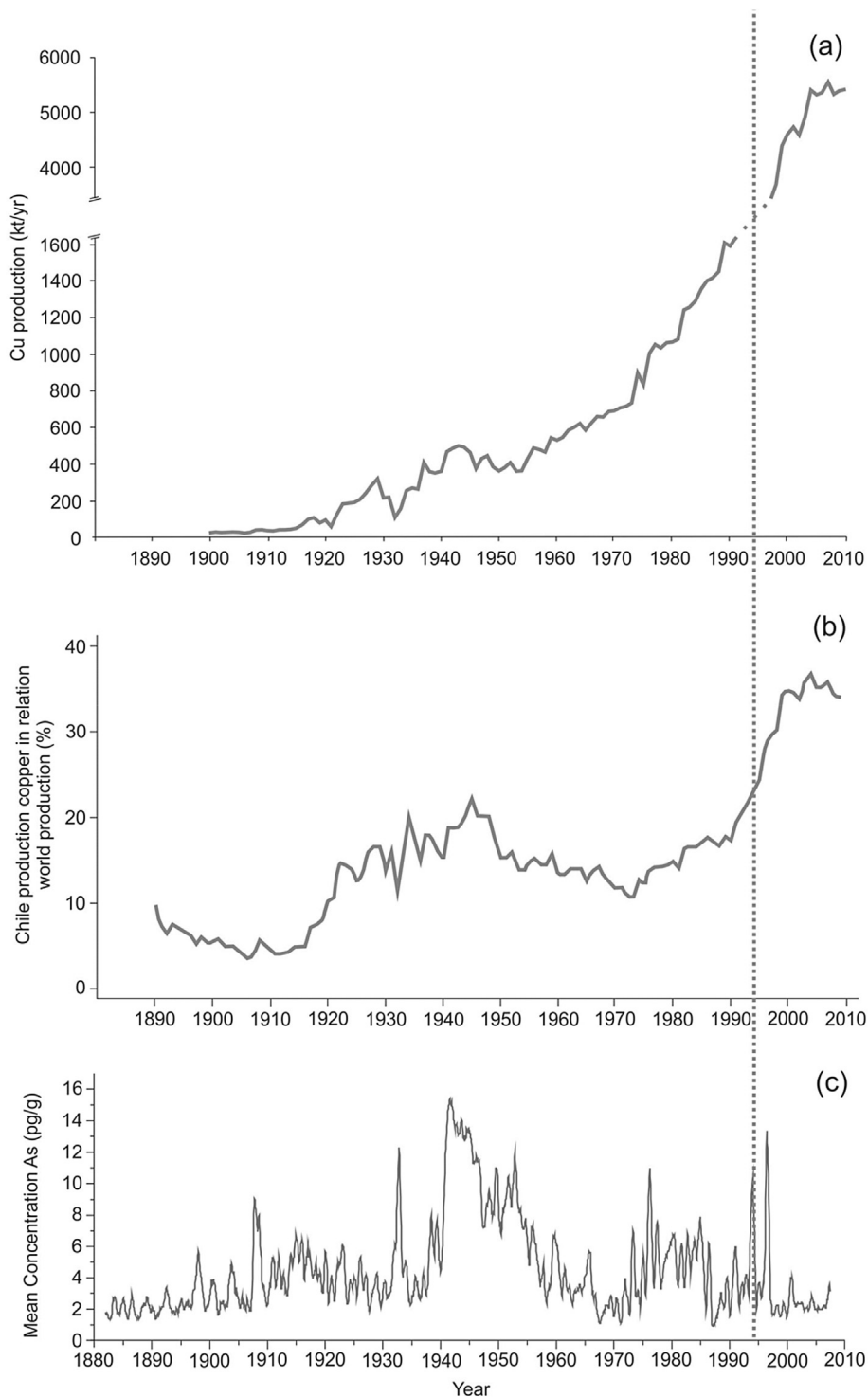


Fig. 6. Historical copper production in Chile compared with variations in the arsenic concentration as measured in the Mount Johns ice core: (a) Chilean production in kilotons from 1900 to 2008 (Source: USGS, 2014; COCHILCO, 2015); (b) Chilean copper production (%) in the world market from 1890 to 2008 (Source: Díaz et al., 2007; COCHILCO, 2015); and (c) the mean arsenic concentration measured in the Mount Johns ice core (Antarctica) from 1883 to 2008. The dotted line marks the introduction of environmental regulations in Chile for arsenic emissions.

the formation of decontamination plants for mining and smelting, and the DS-165 (from 1999), which regulated arsenic emissions into the atmosphere.

After 1999, the arsenic concentrations in our samples decreased to levels comparable to the period before 1900, indicating a reduced anthropogenic influence in the studied region,

concomitant with the implementation of environmental regulations for mining in Chile.

4. Conclusions

This work presents the first detailed record of arsenic

concentration variability in the Antarctic continent for a period of more than 100 years (from 1883 to 2008), indicating an average concentration of 4.32 pg g^{-1} at the Mount Johns ice core site. Our results show significant enrichment in arsenic concentrations due to anthropogenic activities. This enrichment is directly related to emissions from the mining and smelting of non-ferrous metals in South America, especially in Chile (the world's largest copper producer). The arsenic concentration observed since 1999 is interpreted as a response to the introduction of environmental regulations (in 1994) to reduce emissions of arsenic during mining processes and copper smelting in Chile. This observed decrease suggests that government regulations of air pollution have been effective both on regional and hemispheric scales.

Acknowledgments

This research is part of the Brazilian Antarctic Program (PROANTAR) and was financed with funds from the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), project 407888/2013-6 to JC Simões. F Schwanck thanks CNPq for a studentship.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.027>.

References

- Albani, S., Mahowald, N.M., Delmonte, B., Maggi, V., Winckler, G., 2012. Comparing modeled and observed changes in mineral dust transport and deposition to Antarctica between the Last Glacial Maximum and current climates. *Clim. Dyn.* 38 (9–10), 1731–1755.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2007. Toxicological Profile for Arsenic. Public Health Service, Atlanta, United States, p. 500.
- Bromwich, D.H., Fogt, R.L., Hodges, K.L., Walsh, J.E., 2007. A tropospheric assessment of the ERA-40, NCEP, and JRA-25 global reanalyses in the polar regions. *J. Geophys. Res. Atmos.* 112, D10111. <http://dx.doi.org/10.1029/2006JD007859>.
- Castillo, S., Rosa, J.D., Sánchez de La Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Fernández-Caliani, J.C., Gonzalez, I., Romero, A., 2013. Contribution of mine wastes to atmospheric metal deposition in the surrounding area of an abandoned heavily polluted mining district (Rio Tinto mines, Spain). *Sci. Total Environ.* 449, 363–372.
- COCHILCO, 2015. Comisión Chilena del Cobre, Chile. <http://www.cochilco.cl/>, January 2015.
- Collier, S., Sater, W., 2004. *A History of Chile, 1808–2002*, second ed. Cambridge University Press, Cambridge, p. 454.
- Csavina, J., Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E.A., Sáez, A.E., 2012. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Sci. Total Environ.* 433, 58–73.
- Cuffey, K.M., Paterson, W.S.B., 2010. *The Physics of Glaciers*, fourth ed. Pergamon/Elsevier Science, Oxford, p. 704.
- Díaz, J., Luders, R., Wagner, G., 2007. *Economía chilena 1810–2000 producto total y sectorial una nueva mirada*. Documento de Trabajo n° 315. Instituto de Economía, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, p. 122.
- Dixon, D.A., Mayewski, P.A., Korotkikh, E., Sneed, S.B., Handley, M.J., Introne, D.S., Scambos, T.A., 2013. Variations in snow and firn chemistry along US ITASE traverses and the effect of surface glazing. *Cryosphere* 7, 515–535.
- Draxler, R.R., Ginoux, P., Stein, A.F., 2010. An empirically derived emission algorithm for wind-blown dust. *J. Geophys. Res. Atmos.* 115, D16212. <http://dx.doi.org/10.1029/2009JD013167>.
- Duce, R.A., Zoller, W.H., 1975. Atmospheric trace-metals at remote northern and southern hemisphere sites e pollution or natural? *Science* 187, 59–61.
- Gabrieli, J., 2008. Trace Elements and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Snow and Ice Sampled at Colle Gnifetti, Monte Rosa (4450 m), During the Last 10,000 Years: Environmental and Climatic Implications (Ph.D. thesis). Université Joseph Fourier (Grenoble1), France, p. 178.
- Gabrieli, P., Hardy, D.R., Kehrwald, N., Davis, M., Cozzi, G., Turetta, C., Barbante, C., Thompson, L.G., 2014. Deglaciated areas of Kilimanjaro as a source of volcanic trace elements deposited on the cap during the late Holocene. *Quat. Sci. Rev.* 93, 1–10.
- García-Aleix, J.R., Delgado-Saborit, J.M., Verdú-Martín, G., Amigó-Descarrega, J.M., Esteve-Cano, V., 2013. Trends in arsenic levels in PM10 and PM2.5 aerosol fractions in an industrialized area. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-1950-0>.
- Ginot, P., Stampfli, F., Stampfli, D., Schwikowski, M., Gäggeler, H.W., 2002. FELICS, a New Ice Core Drilling System for High-altitude Glaciers. *Memoirs of National Institute of Polar Research*, pp. 38–48. Special Issue, 56.
- Hinkley, T.K., Lamothe, P.J., Wilson, S.A., Finnegan, D.L., Gerlach, T.M., 1999. Metal emissions from Kilauea, and a suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 170, 315–325.
- Hong, S., Barbante, C., Boutron, C., Gabrieli, P., Gaspari, V., Cescon, P., Thompson, L., Ferrari, C., Francou, B., Maurice-Bourgoin, L., 2004. Atmospheric heavy metals in tropical South America during the past 22000 years recorded in a high altitude ice core from Sajama, Bolivia. *J. Environ. Monit.* 6, 322–326.
- Hong, S., Lee, K., Hou, S., Hur, S., Ren, J., Burn, L.J., Rosman, K.J.R., Barbante, C., Boutron, C.F., 2009. An 800-year record of atmospheric As, Mo, Sn, and Sb in Central Asia in high-altitude ice cores from Mt. Qomolangma (Everest), Himalayas. *Environ. Sci. Technol.* 43 (21), 8060–8065.
- Hong, S., Soyol-Erdene, T.-O., Hwang, H.J., Hong, S.B., Hur, S., Motoyama, H., 2012. Evidence of global-scale As, Mo, Sb, and Tl atmospheric pollution in the Antarctic snow. *Environ. Sci. Technol.* 46 (21), 11550–11557.
- Hur, S., Cunde, X., Hong, S., Barbante, C., Gabrieli, P., Lee, K., Boutron, C.F., Ming, Y., 2007. Seasonal patterns of heavy metal deposition to the snow on Lambert Glacier basin, East Antarctica. *Atmos. Environ.* 41, 8567–8578.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 2012. *Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts – a Review of Human Carcinogens*, vol. 100C, p. 501. Lyon, France.
- Krachler, M., Zheng, J., Fisher, D., Shoty, W., 2005. Analytical procedures for improved trace element detection limits in polar ice from Arctic Canada using ICP-SMS. *Anal. Chim. Acta* 530, 291–298.
- Krachler, M., Zheng, J., Fisher, D., Shoty, W., 2009. Global atmospheric As and Bi contamination preserved in 3000 year old Arctic ice. *Glob. Biogeochem. Cycles* 23, GB3011. <http://dx.doi.org/10.1029/2009GB003471>.
- Lee, D.S., Garland, J.A., Fox, A.A., 1994. Atmospheric concentrations of trace elements in urban areas of the United Kingdom. *Atmos. Environ.* 28 (16), 2691–2713.
- Legrand, M., Mayewski, P., 1997. Glaciochemistry of polar cores: a review. *Rev. Geophys.* 35, 219–243.
- Lide, D.R., 2005. Abundance of elements in the earth's crust and in the sea. In: Lide, D.R. (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005. CRC Press, Boca Raton.
- Mandal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58, 201–235.
- Matschullat, J., 2000. Arsenic in the geosphere – a review. *Sci. Total Environ.* 249, 297–312.
- Merian, E., 1984. Introduction on environmental chemistry and global cycles of chromium, nickel, cobalt, beryllium, arsenic, cadmium and selenium and their derivatives. *Toxicol. Environ. Chem.* 8, 9–38.
- Newbold, J., 2006. Chile's environmental momentum: ISO 14001 and the large-scale mining industry – case studies from the state and private sector. *J. Clean. Prod.* 14, 248–261.
- Osterberg, E.C., 2007. North Pacific Late Holocene Climate Variability and Atmospheric Composition (Ph.D. thesis). University Maine, USA, p. 161.
- Osterberg, E.C., Handley, M.J., Sneed, S.B., Mayewski, P.A., Kreutz, K.J., 2006. Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analysis. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3355–3361.
- Pacyna, J., 1987. Atmospheric emissions of arsenic, cadmium, lead and mercury from high temperature processes in power generation and industry. In: Hutchinson, T., Meema, K. (Eds.), *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*. SCOPE, John Wiley & Sons, Toronto, Canada, pp. 69–87.
- Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* 9, 269–298.
- Planchon, F.A.M., Boutron, C.F., Barbante, C., Cozzi, G., Gaspari, V., Wolff, E.W., Ferrari, C.P., Cescon, P., 2002. Changes in heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-19th to the late-20th century. *Earth Planet. Sci. Lett.* 200, 207–222.
- Röthlisberger, R., Bigler, M., Hutterli, M., Sommer, S., Stauffer, B., Junghans, H., Wagenbach, D., 2000. Technique for continuous high-resolution analysis of trace substances in firn and ice cores. *Environ. Sci. Technol.* 34, 338–342.
- Tao, G., Yamada, R., Fujikawa, Y., Kudo, A., Zheng, F., Fisher, D.A., Koerner, R.A., 2001. Determination of trace amounts of heavy metals in Arctic ice core samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* 55, 765–772.
- USGS, 2014. Copper statistics. In: Kelly, T.D., Matos, G.R., comps (Eds.), *Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States*, U.S. Geological Survey Data Series 140 accessed [November, 2014], at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/>.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (7), 1217–1232.
- Weller, R., Woltjen, J., Piel, C., Resenberg, R., Wagenbach, D., König-Langlo, G., Kriewis, M., 2008. Seasonal variability of crustal and marine trace elements in the aerosol at Neumayer station, Antarctica. *Tellus* 60B, 742–752.
- WHO, 2001. *Arsenic and Arsenic Compounds*, second ed. World Health Organization, Geneva, p. 66.
- Zreda-Gostynska, G., Kyle, P.R., Finnegan, D., Prestbo, K.M., 1997. Volcanic gas emissions 30 from Mount Erebus and their impact on the Antarctic environment. *J. Geophys. Res.* 102, 15039–15055.

5.3 A 125-year record of climate and chemistry variability at the Pine Glacier ice divide, Antarctica

Artigo submetido à revista Science of the Total Environment em 13/01/2016.

Email de submissão no anexo 3.

A 125-year record of climate and chemistry variability at the Pine Glacier ice divide, Antarctica

SCHWANCK, Franciele¹; SIMÕES, Jefferson C.¹; HANDLEY, Michael²;
MAYEWSKI, Paul A.²; AUGER, Jeffrey²; BERNARDO, Ronaldo T.¹ and AQUINO,
Francisco E.¹.

¹*Centro Polar e Climático, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) Porto Alegre, Brazil;*

²*Climate Change Institute, University of Maine, Orono, USA*

Abstract

The Mount Johns ice core (79°55'S; 94°23'W) was collected near the Pine Island glacier ice divide on the West Antarctic ice sheet during the 2008–2009 austral summer, to a depth of 92.26 m. The upper 45 m of the record covers approximately 125 years (1883–2008) and shows marked seasonal variability. Trace elements concentrations in 2,137 samples were determined using inductively coupled plasma mass spectrometry. Natural contributions from dust, mainly derived from the arid areas of Australia, New Zealand, and Patagonia, are important sources for aluminum, magnesium, and titanium. Marine aerosols from sea ice transported by air masses are important sources of sodium, strontium, potassium, sulfur, and calcium. Barium, iron, and manganese showed considerable contributions of both continental dust and marine aerosols. Back trajectory models show clear seasonality between summer/fall months and winter/spring months, with generally strong westerly transport all year and secondary northeast transport in summer/fall. Correlations made between trace element concentrations and atmospheric parameters from 1979 to 2008 indicate that marine aerosols from the open sea and sea ice in the Southern Pacific are the dominant source at the Mount Johns site, and they are strongly influenced by climate conditions, such as sea surface temperature anomalies and circulation changes.

Keywords: trace elements, ice core, West Antarctica Ice Sheet, ICP-SFMS.

1. Introduction

Major and minor impurities in polar ice originate from various sources such as oceans, continental landmasses, and volcanism. These elements are transported over long distances to the Polar Regions through the troposphere (Petit and Delmonte, 2009). Sea salt and mineral dust can be used to reconstruct climate conditions as well as atmospheric transport patterns (Albani *et al.*, 2012). These aerosols are strongly influenced by the climate conditions in the source region, and the depositional record provides important information about cyclonic activity, wind intensity, sea ice conditions, aridity, and vegetation cover (Petit and Delmonte, 2009).

Marine aerosols are produced by two dominant mechanisms, bubble bursting and sea spray over open water (Leeuw *et al.*, 2011), and by the formation of frost flowers on the surface of young sea ice at high latitudes (Fischer *et al.*, 2007). Marine aerosol concentrations are strongly linked to cyclonic activity that provides high wind speeds on the ocean surface for efficient transport, with the aerosols deposited along the storm track (Fischer *et al.*, 2004). On the other hand, mineral dust is emitted from remote regions of the Southern Hemisphere. The action of wind on arid or semiarid areas is responsible for the remobilization of dust. Once entrained in the atmosphere, small grains can be transported over long distances by winds before they are deposited on the snow surface (Prospero *et al.*, 2002).

The West Antarctic Ice Sheet (WAIS) is more susceptible to marine influence than that of East Antarctica. The lower average elevation facilitates the movement of air masses toward the interior of the continent, which directly contributes to the ice sheet's surface mass balance through precipitation (Nicolas and Bromwich, 2011). Over recent decades, rapid changes have occurred in the WAIS sector, including flow velocity acceleration, retraction of ice streams, and mass loss (Pritchard *et al.*, 2012). Some of the most significant rates of mass loss and acceleration have occurred in the Pine Island and Thwaites Glacier regions (Rignot *et al.*, 2008). These climate and ice-sheet changes are directly linked to variations in regional atmospheric circulation (Steig *et al.*, 2012).

Polar ice cores contain an extraordinary record of climate information that extends continuously over long time periods, making them a valuable tool for interpreting

climate trends such as those observed in West Antarctica. To help interpret these records, it is important to gain knowledge about long-range transported continental dust and regionally derived sea salt, especially the seasonality of their atmospheric loading and entry into the Antarctic continent.

Here, we present trace element records mainly associated with mineral dust and marine sources at the Mount Johns site in the WAIS, the analysis of which spans 1883 to 2008. The samples were analyzed by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) for the trace elements Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Sr, and Ti, with a focus mainly on seasonal aspects. Afterwards, backward trajectory modeling was used to explore atmospheric transport, independent of deposition processes, from 1979 to 2008. Finally, we performed correlations between all element annual averages and ERA-Interim climate reanalysis variables looking for correlations.

2. Methods

2.1. Site description and core collection

Pine Island, Thwaites, and Smith Glaciers are the principal drainage systems of the Amundsen Sea sector of WAIS (Shepherd *et al.*, 2002), with approximately 25% of the area of WAIS draining into the Amundsen Sea (Rignot *et al.*, 2002). These glaciers receive large amounts of snowfall because their low elevation allows moisture-rich cyclones to penetrate into the interior (Nicolas and Bromwich, 2011).

Recent satellite observations show that ice mass loss along the Bellingshausen and Amundsen Seas has increased over at least the past two decades (Rignot *et al.*, 2008) as a result of ocean-driven basal melt and Southern Hemisphere wind patterns (Pritchard *et al.*, 2012). Continental West Antarctica has also experienced substantial warming in the past 50 years (Steig *et al.*, 2009; Bromwich *et al.*, 2013).

In this study, we used an ice core located near the Pine Island Glacier divide towards the Thwaites Glacier to reconstruct dust and marine aerosol transport (Fig. 1). The Mount Johns (MJ) ice core (79°55'28"S, 94°23'18"W, and 91.20 m depth) was recovered in the austral summer of 2008/2009. The ice thickness at the ice core site reaches 2,115 m

(determined from the Bedmap 2 project data; Fretwell *et al.*, 2013), while the average accumulation rate is $0.21 \text{ m H}_2\text{O equivalent yr}^{-1}$ (calculated based on field measurements) and the mean surface temperature (measured at a depth of 12 m) is -33°C (measured using a calibrated platinum probe).

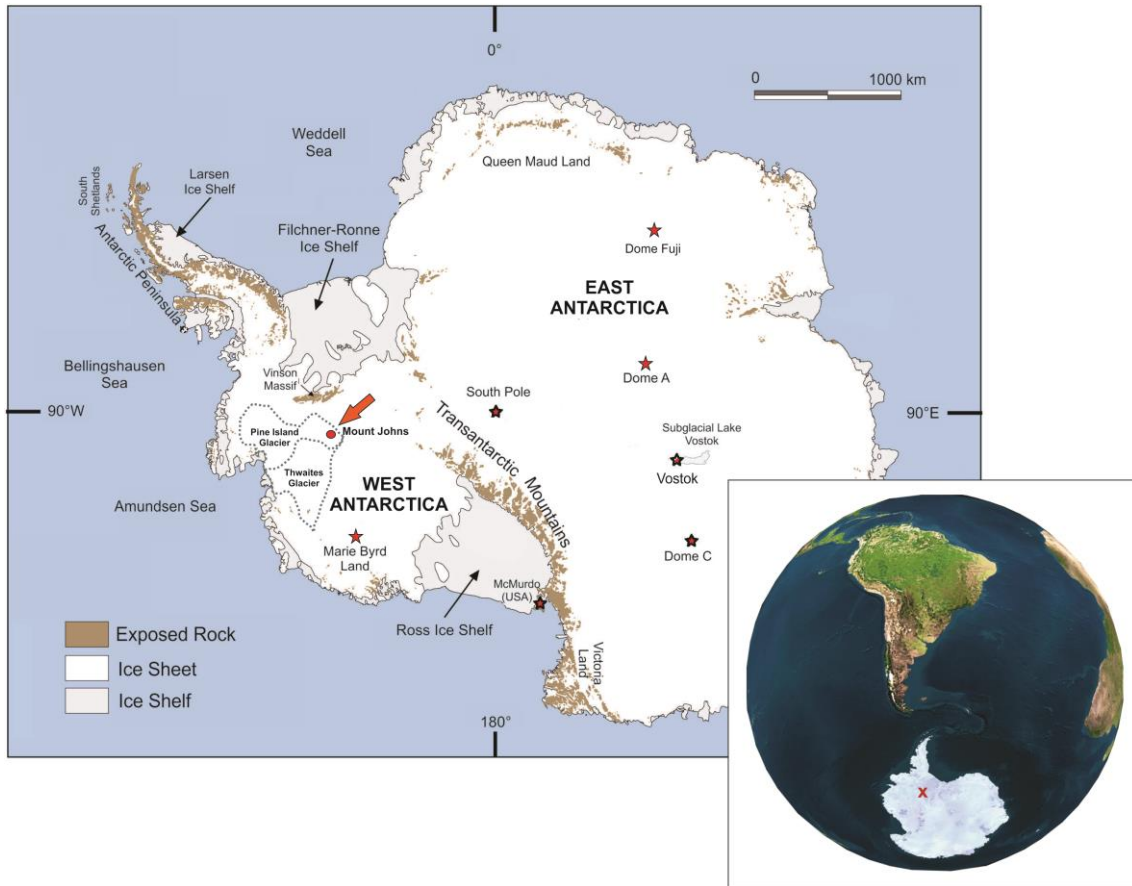


Figure 1 - Map of Antarctica showing the site of the Mount Johns ice core (arrow) and Pine Island and Thwaites glaciers (figure adapted from the U.S. Geological Survey, <http://lima.usgs.gov/>).

Drilling was performed using FELICS (Fast Electromechanical Lightweight Ice Coring System) equipment, which can reach a maximum extraction depth of $\sim 160 \text{ m}$ in ice (Ginot *et al.*, 2002). The MJ core (8.5-cm diameter) was cut into sections of approximately 1 m in length, packed in polyethylene bags and then stored in high-density Styrofoam boxes and transported by air to Punta Arenas (Chile). Then, it was sent to the Climate Change Institute at the University of Maine (USA), where it was sub-sampled and analyzed.

2.2. Laboratory analyses

Sample preparation and decontamination were performed at the Climate Change Institute (CCI), University of Maine in Orono, USA. Decontamination of the MJ ice core was carried out in a certified cold room (-20°C) of class 100. The core was melted using a Continuous Ice Core Melter System developed by CCI researchers (details in Osterberg *et al.*, 2006).

Trace element concentrations in 2,137 samples (corresponding to the upper 45 m of the MJ ice core) were determined using the CCI Thermo Electron Element2 ICP-SFMS coupled to an ESI model SC-4 autosampler. The working conditions and measurement parameters are described in Osterberg *et al.*, 2006.

The Method Detection Limits (MDL) were defined as three times the standard deviation of blanks samples (10 samples were used), which were 0.305 ng g⁻¹ for Al, 0.382 pg g⁻¹ for Ba, 0.095 ng g⁻¹ for Ca, 0.050 ng g⁻¹ for Fe, 0.058 ng g⁻¹ for K, 0.385 ng g⁻¹ for Mg, 0.936 pg g⁻¹ for Mn, 0.213 ng g⁻¹ for Na, 0.064 ng g⁻¹ for S, 0.741 pg g⁻¹ for Sr, and 0.660 pg g⁻¹ for Ti. Concentrations below the MDL were replaced with the MDL values, which occurred in a few cases for Al, Ba, Ca, Fe, Mn, Sr, and Ti (less than 1%). The upper 45 m of the MJ ice core cover the period from 1883 to 2008. We dated this core by annual layer counting (using seasonal variations of Na and S concentrations) and by the identification of historical volcanic eruptions, such as Pinatubo (1991), Agung (1963), Santa Maria (1902), and Krakatoa (1883) (details in Schwanck *et al.*, 2016).

2.3. Meteorological data analyses

To explore possible sources of the observed trace elements in aerosols, air mass backward trajectories were calculated for 50 m above ground level over the ice core site. Trajectories were calculated using the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HySPLIT) model, developed by the National Oceanic and Atmospheric Administration's Resources Laboratory (Draxler *et al.*, 2010).

We used 10-day (240 h) backward simulations from January 1979 to December 2008. Ten days is an appropriate length of time when considering transport of small size (0.1 – 2.5 μm) fractions of dust (as well as other aerosols), while transport of large particles ($> 2.5 \mu\text{m}$) is likely restricted to the first several days (Albani *et al.*, 2012).

We utilized the ECMWF Reanalysis Interim (ERA-Interim) model (Dee *et al.*, 2011) to provide global annual mean 2-m air temperature ($T_{2\text{m}}$), sea surface temperature (SST), mean sea-level pressure (MSLP), and sea ice concentration (SIC) over the study period (1979–2008). The meteorological variables are spatially correlated to the chemical signals recorded from the MJ ice core to find common patterns between atmospheric parameters and chemistry in the Southern Hemisphere.

3. Results and discussion

3.1. Glaciochemical records

We measured the concentrations of 11 trace elements (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Sr, and Ti) in 2,137 samples. These samples represent the upper 45 m of the MJ ice core, totaling approximately 125 years of continuous record. Table 1 shows a statistical summary of the trace element concentrations measured at the Mount Johns site.

Table 1 – Statistical summary trace elements concentration of the Mount Johns ice core and the Method Detection Limit (MDL).

Elements	Mean	Median	SD	Min	Max	MDL
Al (ng g ⁻¹)	2.64	2.46	1.65	0.30	22.77	0.30
Ba (pg g ⁻¹)	9.31	5.49	11.45	0.38	93.46	0.38
Ca (ng g ⁻¹)	3.01	1.88	3.24	0.09	21.22	0.09
Fe (ng g ⁻¹)	0.62	0.41	0.68	0.05	5.58	0.05
K (ng g ⁻¹)	1.78	0.94	3.39	0.06	39.54	0.06
Mg (ng g ⁻¹)	9.27	9.09	4.71	0.66	45.18	0.38
Mn (pg g ⁻¹)	28.10	11.99	61.60	0.94	783.79	0.94
Na (ng g ⁻¹)	21.91	12.64	33.10	0.21	381.61	0.21
S (ng g ⁻¹)	10.24	9.01	6.30	0.58	62.53	0.06
Sr (pg g ⁻¹)	23.21	17.74	17.85	0.74	117.94	0.74
Ti (pg g ⁻¹)	14.15	9.00	18.76	0.66	209.35	0.66

Contributions from primary natural sources in each sample were estimated using the following indicators: non-sea-salt-sulfur (nss-S) for volcanic emissions, aluminum (Al) for rock and soil dust, and sea-salt-sodium (ss-Na) for sea-salt spray. The soil and rock dust contribution for the measured trace elements were given by the crustal Enrichment Factor (EF_c) using the following equation (Osterberg, 2007):

$$EF_c = \frac{X_{ice}/Al_{ice}}{X_{ref}/Al_{ref}}$$

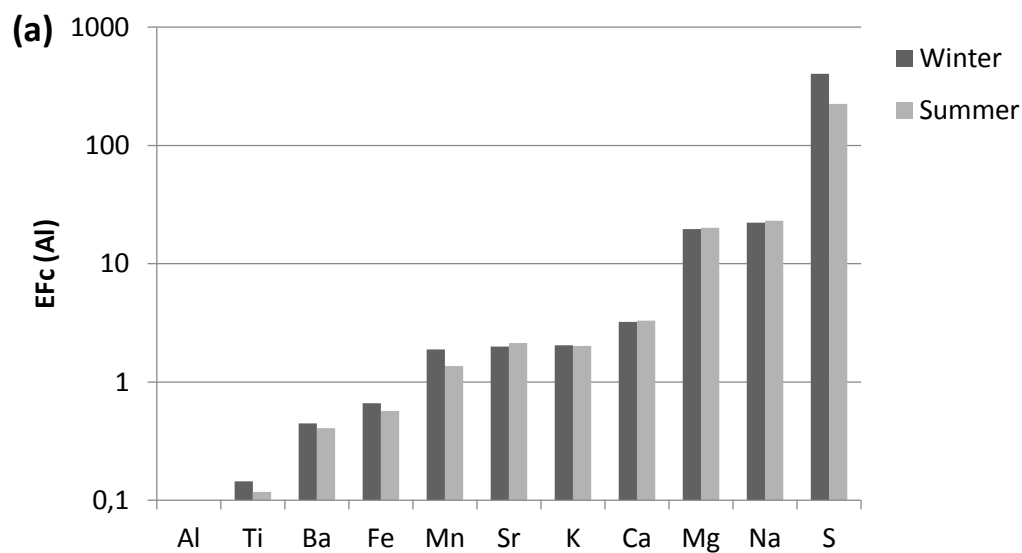
where X_{ice} is the trace element concentration in the sample, Al_{ice} is the aluminum concentration in the sample, and X_{ref} and Al_{ref} are the trace element and the aluminum concentrations in the reference material, respectively. Aluminum was used as the reference element in this work because it is one of the major constituents of the earth's crust (Planchon *et al.*, 2002). The mean elemental concentration used for reference is the average composition of the upper continental crust taken from the literature (Wedepohl, 1995).

Figure 2 shows the trace elements EF_c values in the summer and winter for the MJ ice core. Usually, elements with EF_c lower than 10 are considered to be non-enriched and predominantly have a crustal dust origin (Duce and Zoller, 1975). A high EF_c indicates

contributions from other sources. Marine aerosol contributions were estimated using the oceanic enrichment factor (EFo) from the following equation (Osterberg, 2007):

$$EFo = \frac{X_{ice}/Na_{ice}}{X_{ref}/Na_{ref}}$$

where X_{ice} is the trace element concentration in the sample, Na_{ice} is the Na concentration in the sample, and X_{ref} and Na_{ref} are the trace element and Na concentration in the reference material, respectively. Sodium is used as the reference element because it is the main sea salt constituent (Weller *et al.*, 2008; Dixon *et al.*, 2013). We used the average composition of ocean water (Lide, 2005) as a reference for the ocean elemental abundances.



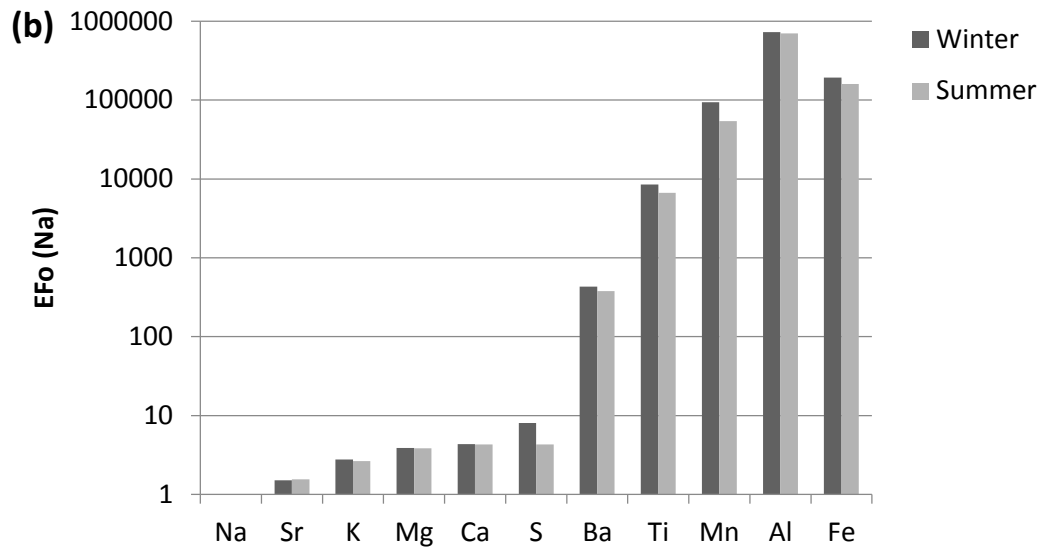


Figure 2 – (a) Mean element enrichment factors in reference to Earth's crust (EFc) and (b) oceanic composition (EFo) at the Mount Johns site for summer (December to February) and winter (June to August).

The enrichment factors indicate crustal material as the main source for the elements Al, Ba, Fe, Mn, and Ti, while, on the other hand, Na, Mg, and S are primarily sea salt derived elements, though sulfur has a considerable volcanic input that is discussed below. Ca, K, and Sr have both contributions (crustal material and sea salt aerosol).

The first step to calculating the volcanic contribution is to remove the oceanic and crustal fraction of the following elements: Al, Ca, Fe, K, Mn, Na, and Ti. These fractions were calculated according to the following equation (Legrand and Mayewski, 1997):

$$X_o = Na_{ice}(X_{ref}/Na_{ref})$$

where X_o is the fraction of the oceanic origin of the element, Na_{ice} is the Na concentration in the sample, and X_{ref} and Na_{ref} are, respectively, the trace element and Na concentrations in the reference material. The oceanic fraction was subtracted from each sample, and then, the crustal fraction was calculated using the same formula but substituting sodium for aluminum as the reference material. We are then left with the excess [excess = total – (oceanic + crustal)] elemental concentrations, from which we calculate the volcanic contributions.

The contribution from volcanic emissions was estimated from the non-sea-salt-sulfur (nss-S). Approximately 10 to 15% of the sulfate/sulfur concentration in the Antarctica atmosphere originates from volcanic activity (Hur *et al.*, 2007). By combining these numbers with estimates of metal/S ratios of volcanic emissions (Hinkley *et al.*, 1999), it is possible to calculate the volcanic contribution. We also used the metal/S ratios in the Mount Erebus (77°32'S, 167°10'E) plume (Zreda-Gostynska *et al.*, 1997) to represent regional contributions.

Only sulfur and manganese show significant input of volcanic emissions with contributions ranging from 20 to 33% from regional volcanic sources and 3 to 5% from global emissions for mean excess concentrations. The other elements (Al, Ca, Fe, K, Na, and Ti) presented less than 1% of volcanic input. Due to lack of data in the literature, we did not calculate volcanic increments for the elements barium, magnesium, and strontium.

We applied the Pearson's correlation coefficient (Table 2) to analyze the relationship between the different elements, where strong positive relationships suggest common sources or common atmospheric transport pathways. Aluminum shows strong correlation with magnesium (> 0.6) and moderate correlation (0.2– 0.6) with other crustal elements (Ba, Fe, Mn, and Ti), which may indicate similar transport and deposition processes of these elements. Sodium presents a strong correlation (> 0.6) with strontium and potassium and moderate correlation (0.2– 0.6) with sulfur, magnesium, and calcium consistent with the common origin of these elements.

Table 2 - Pearson's correlation coefficient determined for 2,137 samples in the Mount Johns ice core. In bold type are the correlations with 99% of confidence.

	Al	Ba	Fe	Mn	Ti	Ca	Mg	Na	Sr	K	S
Al	1	0.34	0.23	0.26	0.40	0.10	0.75	0.15	0.21	0.15	0.33
Ba		1	0.44	0.64	0.39	0.39	0.34	0.47	0.46	0.52	0.41
Fe			1	0.29	0.38	0.20	0.10	0.18	0.21	0.25	0.17
Mn				1	0.22	0.29	0.42	0.72	0.42	0.59	0.55
Ti					1	0.14	0.25	0.12	0.24	0.13	0.27
Ca						1	0.18	0.29	0.42	0.30	0.19
Mg							1	0.51	0.58	0.29	0.40
Na								1	0.75	0.64	0.41
Sr									1	0.45	0.33
K										1	0.34
S											1

3.2. Seasonal aspects

Generally, trace element concentrations from sea salt aerosol observed at inland Antarctic ice cores show a clear seasonal signal, with higher concentrations in winter and spring (June to November) and lower concentrations in summer (December-February) (Legrand and Mayewski, 1997; Wolff *et al.*, 2003; Kaspari *et al.*, 2005), while impurities from continental dust can peak in both summer (Weller *et al.*, 2008) or winter (Hur *et al.*, 2007) depending on site location. We found high concentrations in winter and low concentrations in summer for all elements analyzed. The seasonal variability at MJ ice core is exhibited in Figure 3.

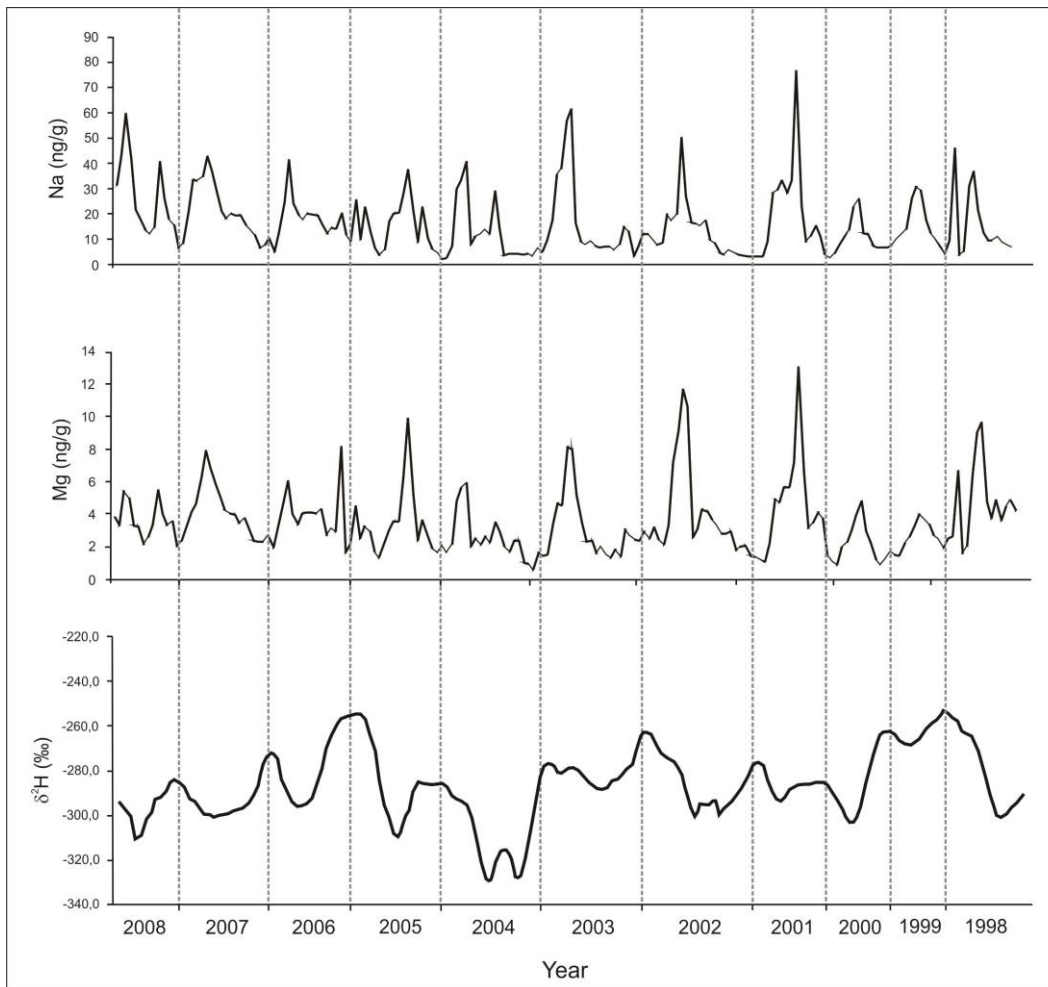


Figure 3 – Na, Mg, and $\delta^2\text{H}$ variability concentrations measured in the MJ ice core over a range of 11 years. Na and Mg concentrations peaks mark winter layers.

The yearly mean concentrations of 11 trace elements in the MJ ice core are shown in Fig. 4. Most of the concentrations vary greatly with depth, indicating that seasonal variations may have affected the mean values. The observed annual cycle of aerosol components can also be attributed to changes in several climatic factors (for example, source emission, long-range transport, meteorological conditions, and atmosphere-snow transfer). While regional and local sources are important for sea salt aerosols, the mean source regions for mineral dust are located more than 4,000 km away (Krinner and Genthon, 2003). Ice-free regions correspond only ~2% of the Antarctica continent area (Prospero *et al.*, 2002). The particle size is also an important factor because large particles are deposited rapidly over the ocean, and smaller particles can be transported over the continents (Guelle *et al.*, 2001).

The increase in dust is directly related to increases in its production in the source region (*e.g.*, desertification) and more efficient transport (stronger winds) (Prospero *et al.*, 2002). Sea salt concentrations are influenced by sea ice concentration and wind speed in the potential source region as well as the transport from there to the ice core site. Another important factor is the variability of sea-surface temperatures, commonly affected by anomalies such as the El Niño-Southern Oscillation, which influences the atmospheric circulation in the South Pacific with effects extending into Antarctica (Bromwich and Fogt, 2004; Turner, 2004).

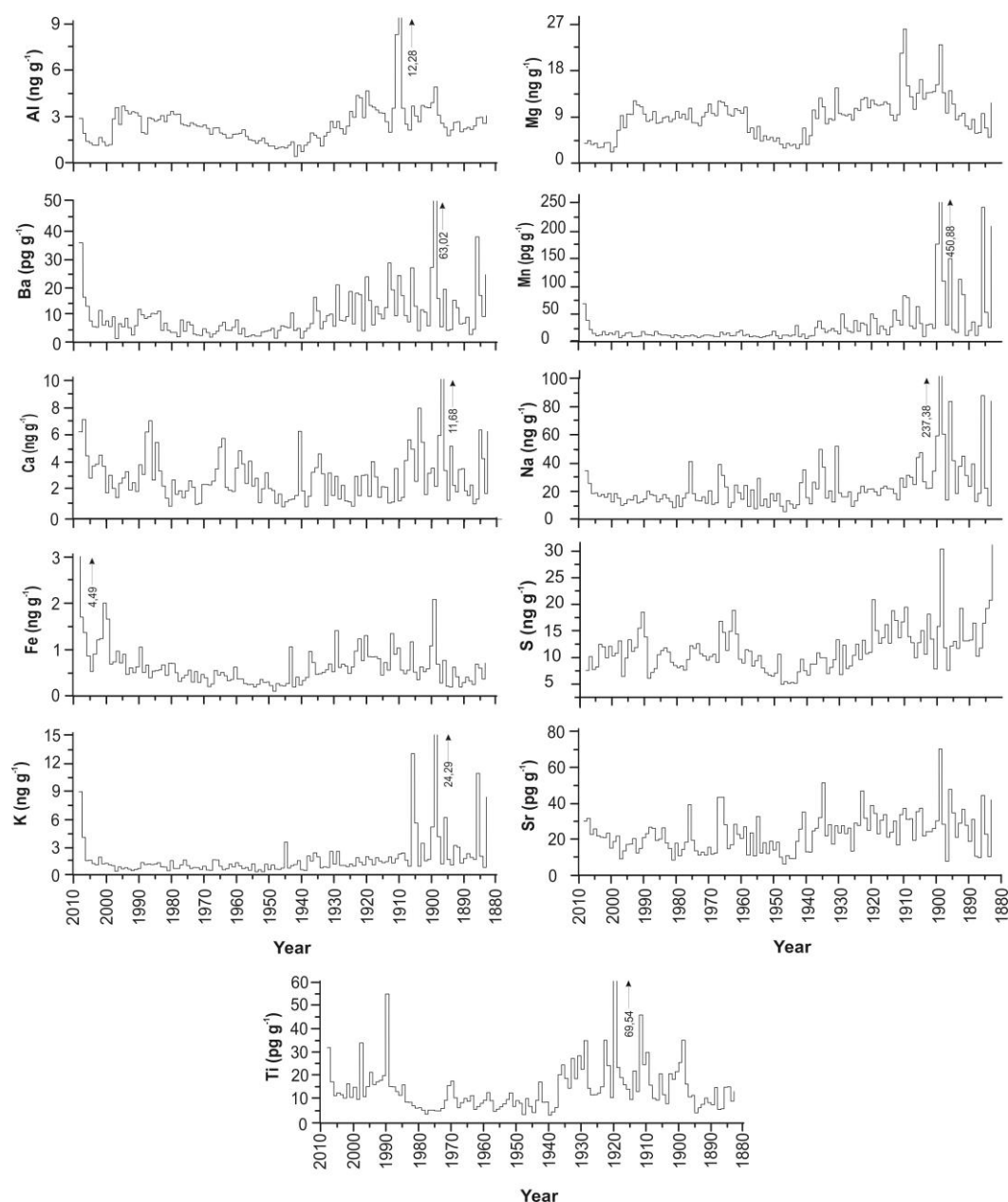


Figure 4 – Profiles of Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Sr, and Ti measured in the Mount Johns ice core.

Winter maxima concentrations are consistent with stronger winter wind speeds. On average, winter wind speeds measured at Byrd Station in 1998 were 17.2 m s^{-1} , while only 8.06 m s^{-1} during summer (SCAR READER project, accessed online in December 2015 - <https://legacy.bas.ac.uk/met/READER/data.html>). This is supported by Koffman and others (2014) who found increased winter transport of minerals by dust in a central WAIS ice core record. Winter maxima of marine derived chemistry (*e.g.*, Na, Sr, K) also suggest marine aerosols originated from the sea ice surface, in addition to the open ocean. Frost flowers that form on the surface of young sea ice are identified as an important source of marine aerosols in these latitudes (Wolff *et al.*, 2003; Kaspari *et al.*, 2005).

3.3. Atmospheric transport to Antarctic ice core site

Atmospheric transport to Antarctica is dominated by the circumpolar westerly winds over the Southern Ocean and the permanent cyclonic belt over the polar fronts (Hoskins and Hodges, 2005). The baroclinic zone between $60\text{--}70^\circ\text{S}$ is a very active cyclone-generating area due to the interaction of cold air from the continent and relatively warm, moist air from the Southern Ocean. The prevailing westerlies throughout the troposphere in the mid-latitudes direct these cyclones, which circulate around the continent with the winds (King and Turner, 1997). On the other hand, the Antarctic plateau is dominated by a high-pressure system (anticyclone) and the wind regime is governed by katabatic winds (cold, dense air which flows downhill due to gravity). The Amundsen Sea Low (ASL) is a major driver of West Antarctic climate variability. It is a mobile climatological low pressure located between $170\text{--}298^\circ\text{E}$ and $80\text{--}60^\circ\text{S}$, in the Southern Pacific (Kreutz *et al.*, 2000; Hosking *et al.*, 2013). The depth and location of the low pressure center affects the conditions along the coastal regions and the interior of West Antarctic (Ding *et al.*, 2011; Schneider *et al.*, 2012).

Antarctic ice cores provide the possibility of reconstructing a record of aerosol transport to the continent where there are no observations. It is important to identify and quantify the dust and marine sources that influence a particular ice core site. Previous works have shown that the dust load to West Antarctica come from the circum-Antarctic

continents (Australia, South America, and Southern Africa) and ice-free regions within Antarctica (Prospero *et al.*, 2002; Bertler *et al.*, 2005; Albani *et al.*, 2012; Dixon *et al.*, 2012).

Back-trajectory modeling (BT) can be used to understand the synoptic controls on precipitation or the transport of trace elements to the study site. We calculated 10-day backward trajectories (Figure 5) using the NOAA Hysplit Model. The model was run every two days for the months of January, April, June, and September from 1979 to 2008. These months were chosen to represent the four seasons.

From the BTs, the Mount Johns site receives the majority of material from the Amundsen Sea sector and, secondarily, from across the Antarctic Peninsula and Weddell Sea region. The BT runs show that air masses circulate around the Antarctic continent until they are diverted to the interior, as synoptic storms, across the Amundsen and Bellingshausen Seas. In some cases, the air masses arrive on the WAIS after being diverted across the Weddell Sea and travelling over the Filchner-Ronne Ice Shelf.

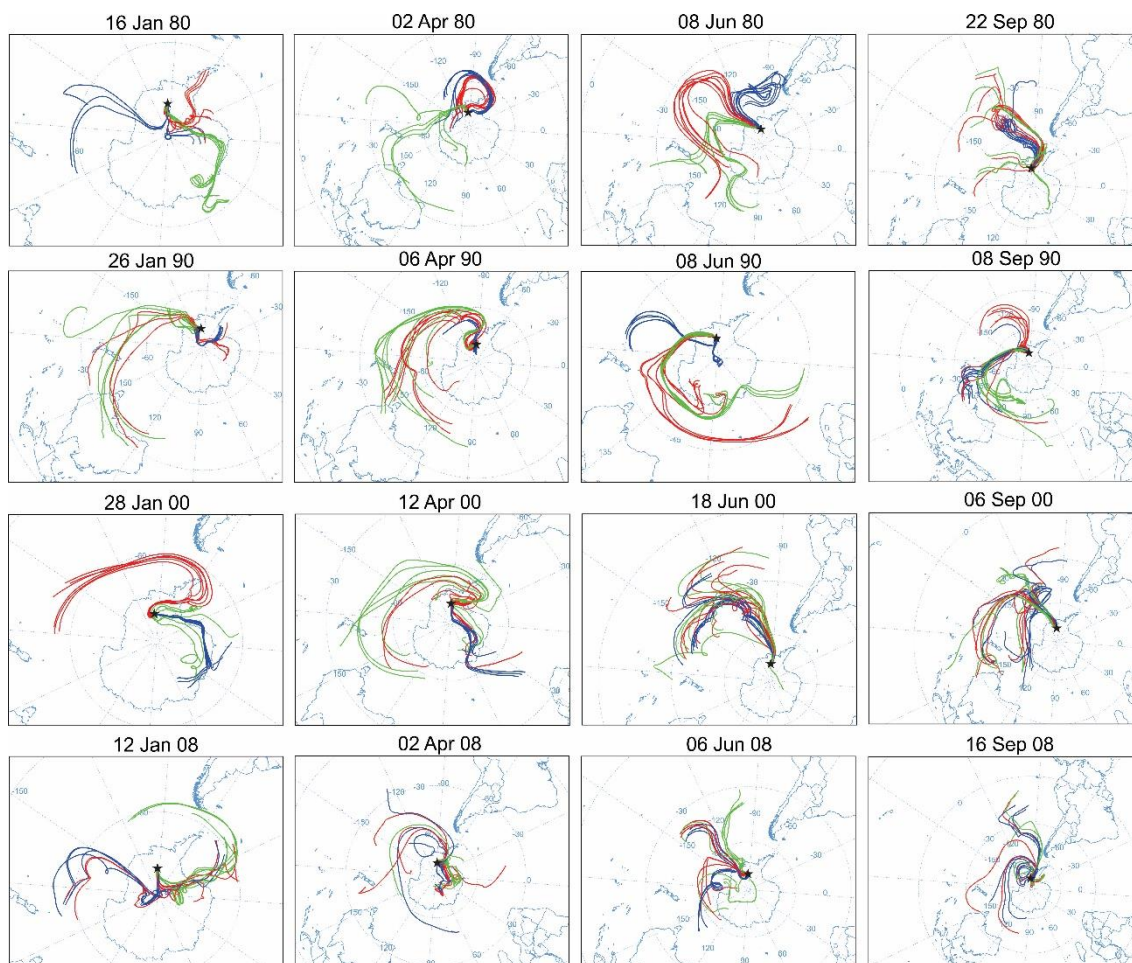


Figure 5 – Ten-day backward trajectories for 1980, 1990, 2000, and 2008 for air masses arriving at the Mount Johns ice core in the West Antarctica. Trajectories calculated using the NOAA Hysplit Model (version 4.9).

The BT trajectories model show clear seasonality between the summer/fall and winter/spring months, with generally strong westerly transport all year from Australia, New Zealand, and, to a lesser extent, from South America, with a secondary northeast transport in the summer/fall months also from this latter continent. This result agrees closely with the 1979–1998 mean distribution observed by Li *et al.* (2008) using a GCM (GFDL-AM2) approach. As observed previously in other ice core sites from WAIS (Dixon *et al.*, 2012; Neff and Bertler, 2015), the dust reaching the MJ ice core site is not directly related to a single dust source region.

3.4. Interannual atmospheric variability

Many previous studies have shown that sea ice variability can be influenced by fluctuations of the atmospheric circulation associated with intraseasonal (e.g., Renwick *et al.* 2012), interannual (Kohyama and Hartmann, 2015), and decadal climate variability, such as the Southern Annular Mode (SAM) (e.g., Lefebvre *et al.*, 2004; Stammerjohn *et al.*, 2008), the El Niño Southern Oscillation (ENSO) (Simpkins *et al.*, 2012), and the Atlantic Multidecadal Oscillation (AMO) (Li *et al.*, 2014). Sea ice concentration trends are generally consistent with sea surface temperature (SST) trends; such that regions of increasing sea ice are nearly always found in an environment of decreasing SST, and vice versa. Correlations were tested between meteorological parameters (SIC, SST, 2-m air temperature, and MSLP) from the ECMWF Reanalysis Interim model and the studied trace elements concentrations from 1979–2008.

Observed significant correlations suggest a relationship between sea ice concentration and aerosol transport to the core site. Positive correlations (Fig. 6) show increased sea ice concentration when sea salt-derived concentrations are high. It indicates that marine aerosol concentrations in the central portion of the West Antarctica ice sheet are linked to SIC and influenced by the strength of the Amundsen Sea Low (Kreutz *et al.*, 2000; Sneed *et al.*, 2011). The strongest correlations are in the region between 180° and 140° W, suggesting that concentrations are associated with SIC in the West Amundsen and Ross Seas. This may indicate the dominant source of the marine aerosols. Aluminum and magnesium exhibit negative correlations in the Ross Sea region and positive correlations in the Antarctica Peninsula area; therefore, we believe that for these elements the influence of dust sources is greater than the marine sources. Li and others (2008) show that due to the prevailing westerlies, the distribution and deposition of dust has an eastward transport so that half of the Atlantic Ocean and the Indian Ocean have South American dust influence and the Pacific region has Australian dust influence.

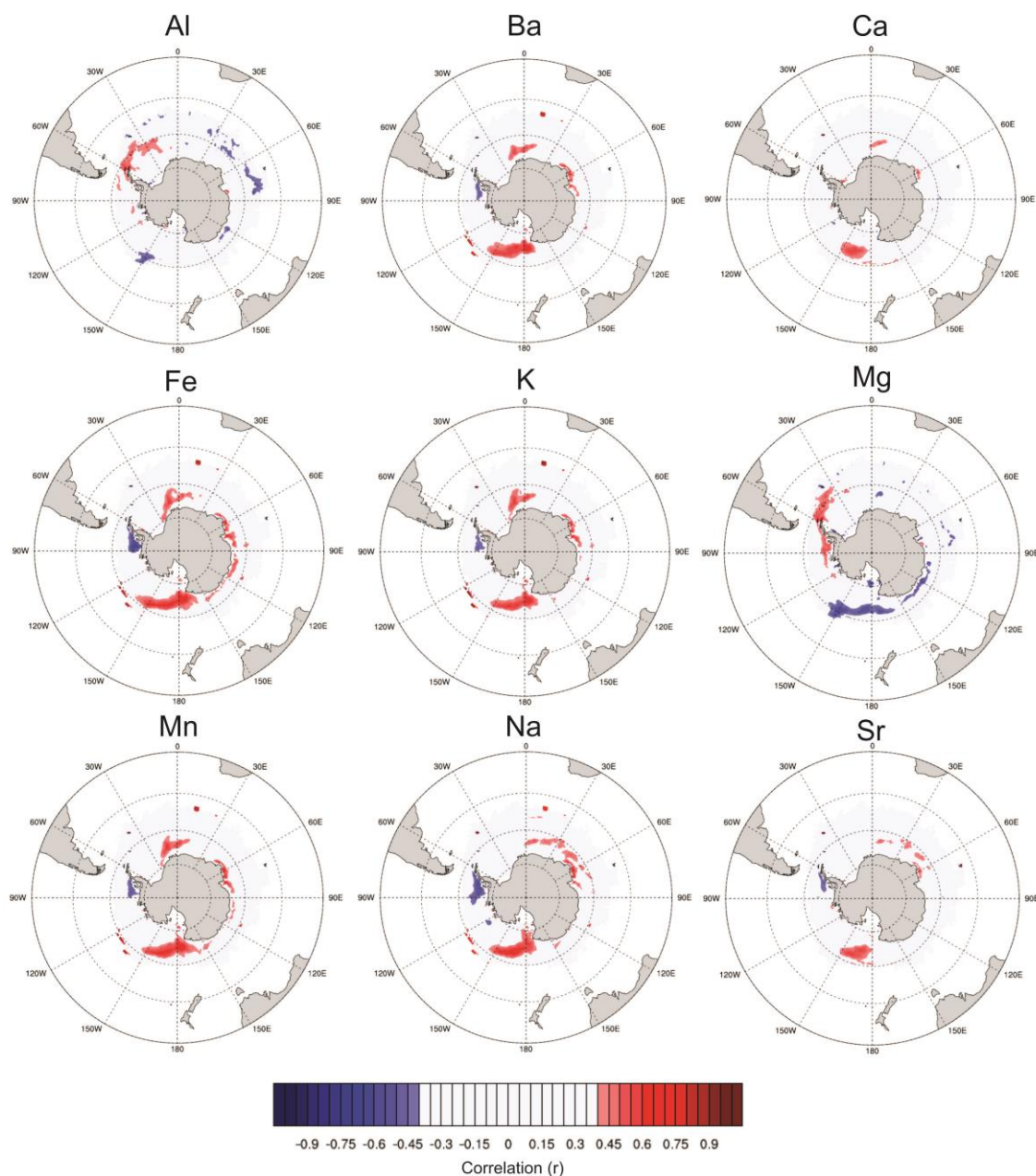


Figure 6: Correlation of the 1979–2008 ERA-Interim reanalysis sea ice concentration versus annually-averaged trace elements time series in the Mount Johns ice core.

A temperature influence on the production and transport of aerosols into West Antarctica is estimated by examining associations between SST and trace elements annual concentrations (Fig. 7). Negative correlations between SST in the Ross, Amundsen and Bellingshausen Seas with the MJ core site indicate increased transport of marine aerosols when the SST is cooler. Strong negative correlation is also observed in the Weddell Sea and Indian Ocean. On the contrary, Al and Mg concentrations are positively correlated with the Ross, Bellingshausen, and Amundsen Seas as well as the Indian Ocean region SST indicating that Al and Mg concentrations increase when SST

is high. Once more, Al and Mg exhibit a very strong relationship with each other and an inverse correlation to that presented by the other elements. In the case of these two elements, transport and deposition processes seem to be associated with dust transport and less influenced by marine variables.

Ding and others (2011) show that the SST anomalies under areas of strong tropical convection have a significant influence on atmospheric circulation in the Amundsen Sea region through the generation of a large-scale atmospheric wave train. Because sea-salt aerosols are deposited largely in winter during sea ice formation, it is expected that marine-influenced elements would be more strongly affected by tropical forcing and atmospheric Rossby waves (Schneider *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2015). Low winter temperatures could also be associated with changes in aerosol transport to the ice core site. Previous studies indicate that low pressure centers over the Bellingshausen-Amundsen Sea are associated with cold temperatures and sea ice formation in the region (Bromwich *et al.*, 2013; Criscitiello *et al.*, 2014; Landrum *et al.*, 2012).

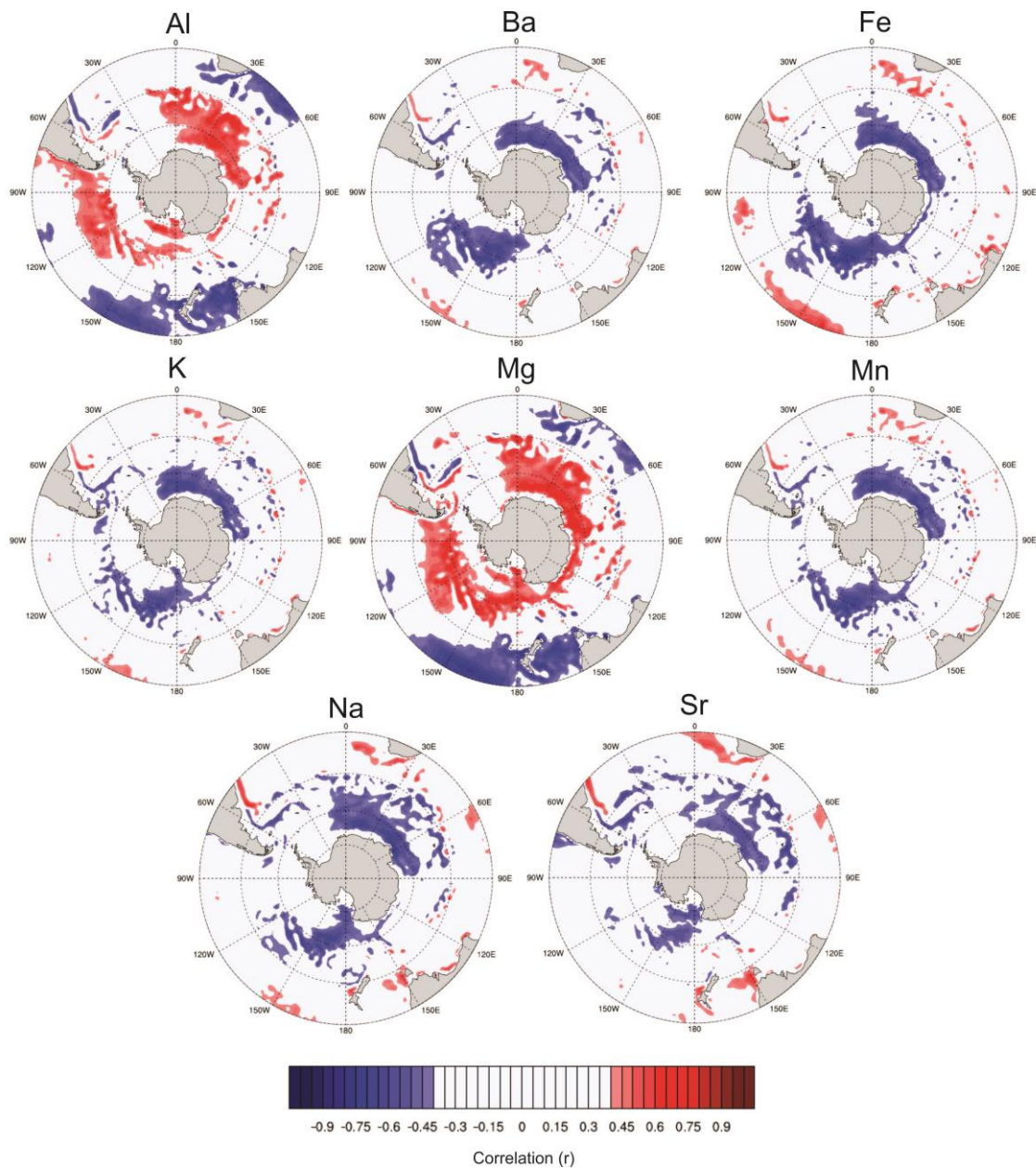


Figure 7: Correlation of the 1979–2008 ERA-Interim reanalysis sea surface temperature (SST) parameter versus the annually-averaged trace elements time series in the Mount Johns ice core.

The 1979–2008 correlations in the 2-m air temperature (T_{2m}) are displayed in Fig. 8. As a result, the annual T_{2m} anomaly maps generally reveal weak, negative anomalies over the Ross and West Amundsen Seas for the measured elements, while showing positive anomalies for Al and Mg specifically.

Ligtenberg *et al.*, (2013) show that snowfall and T_{2m} in the Antarctic continent appear linked: periods with increasing T_{2m} coincide with periods of increasing snowfall.

Changes in T_{2m} show warmer and moister conditions extending considerably farther inland, consistent with enhanced air intrusions (*e.g.*, Nicolas and Bromwich 2011).

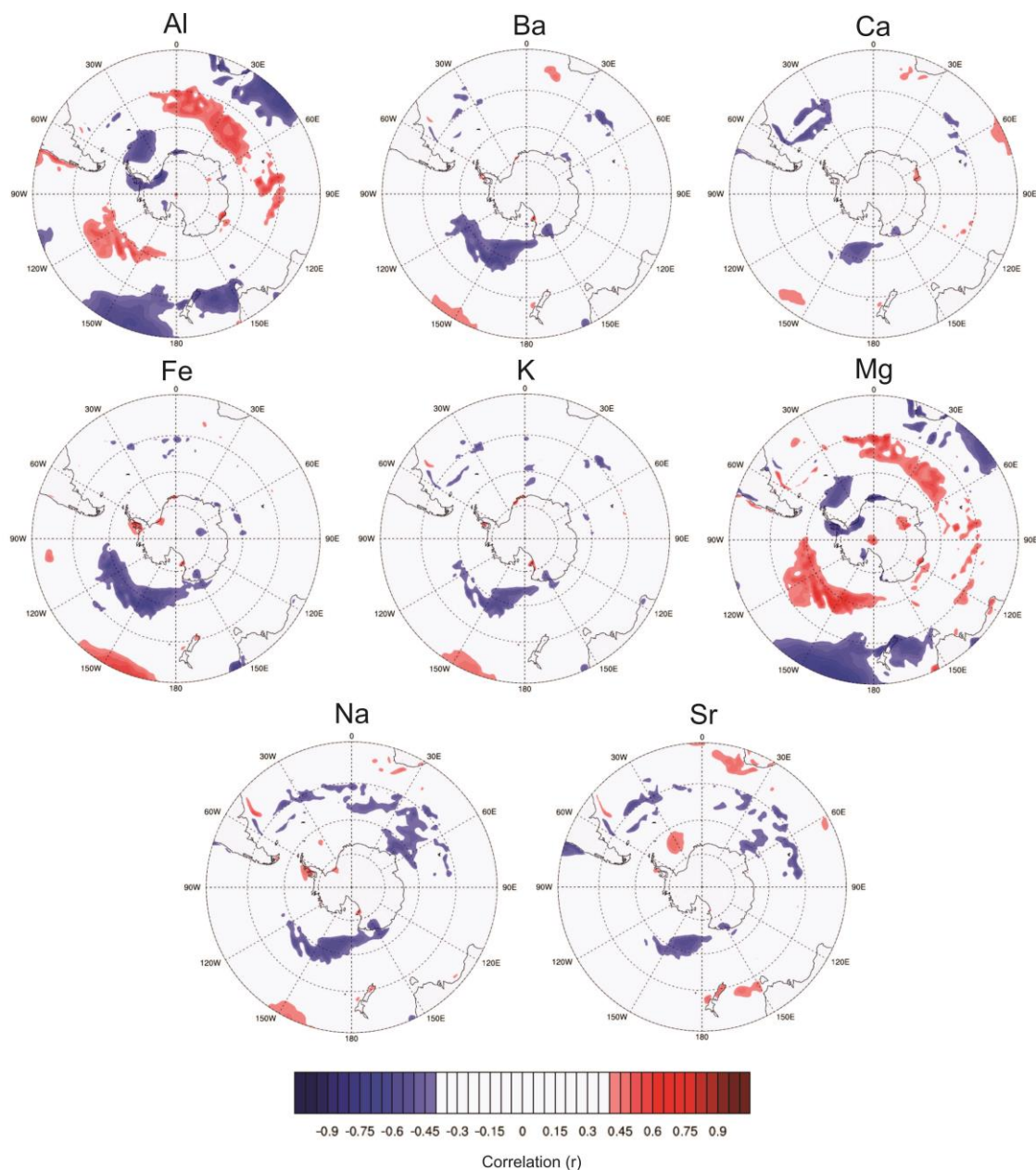


Figure 8: Correlation of the 1979–2008 ERA-Interim reanalysis 2-m air temperature parameter versus the annually-averaged trace elements time series in the Mount Johns ice core.

MSLP correlations of the elements studied were generally not significant. On the other hand, MSLP does show a negative correlation for Al and Mg in South America, indicating increased transport of these aerosols to the MJ site when MSLP is low.

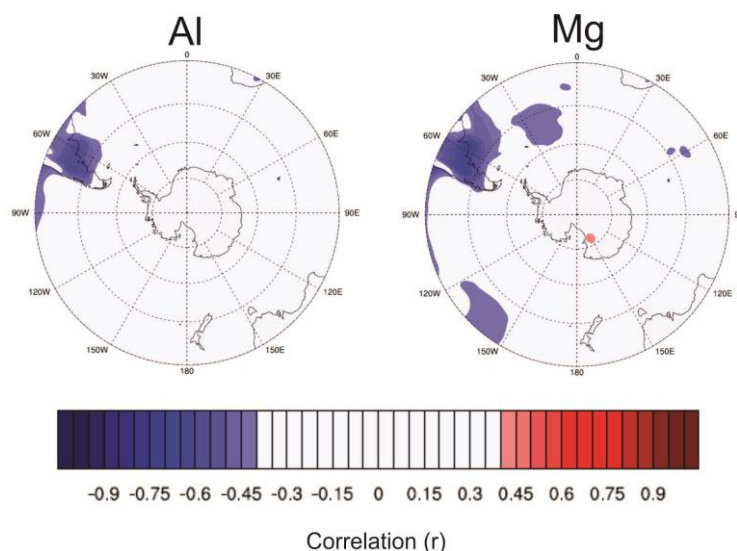


Figure 9: Correlation of the 1979–2008 ERA-Interim reanalysis mean sea-level pressure (MSLP) parameter versus the annually averaged Al and Mg concentrations in the Mount Johns ice core.

Our results are consistent with other authors who have identified that seasonal maxima concentration in sea salt elements correlate well with the SIC winter maxima (*e.g.*, Rankin *et al.*, 2002; Sneed *et al.*, 2011; Abram *et al.*, 2013). Seasonal and interannual variability of the trace elements concentrations are also likely due to wind speed and transport efficiency at the time of deposition. Hoskins and Hodges (2005) suggest that storminess over the Southern Ocean and the strength of inland transport, both of which are enhanced during winter, can explain the winter maxima deposition in the WAIS.

4. Conclusions

Based on the elemental concentrations of the MJ ice core and atmospheric models with respect to source regions, we conclude that natural contributions from dust, mainly derived from the arid areas of Australia, New Zealand, and Patagonia, are important sources for aluminum, magnesium, and titanium. Marine aerosols from the open sea and sea ice in the Southern Pacific transported by air masses are important sources of sodium, strontium, potassium, sulfur, and calcium. Barium, iron, and manganese showed considerable contributions of both continental dust and marine aerosols. Additionally, sulfur and manganese exhibit volcanic contribution. Concentrations of all elements demonstrate, typically, winter seasonal maxima. This is attributed to an increase in the atmospheric circulation strength during winter, which passes over

multiple aerosol source regions. Decreased winter precipitation may also result in concentrated elemental chemistry due to dry deposition. Winter marine aerosol is derived from the sea ice surface, in agreement with previous studies (*e.g.*, Kaspari *et al.*, 2005; Sneed *et al.*, 2011).

Back trajectories at the MJ site show a clear seasonality between the summer/fall and winter/spring months, with generally strong westerly transport all year from Australia, New Zealand, and, to a lesser extent, from South America, with a secondary northeast transport in the summer/fall months from the latter continent. Correlations made between trace element concentrations and atmospheric parameters from 1979 to 2008 indicate that marine aerosols are strongly influenced by climate conditions, such as sea surface temperature anomalies and circulation changes.

Acknowledgments

This research is part of the Brazilian Antarctic Program (PROANTAR) and was financed with funds from the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), project 407888/2013-6.

References

Abram, N. J.; Wolff, E. W. & Curran, M. A. J. 2013. A review of sea ice proxy information from polar ice cores. **Quaternary Science Reviews**, v. 79, p. 168–183.

Albani, S.; Mahowald, N. M.; Delmonte, B.; Maggi, V. & Winckler, G. 2012. Comparing modeled and observed changes in mineral dust transport and deposition to Antarctica between the Last Glacial Maximum and current climates. **Climate Dynamics**, v. 38(9–10), p. 1731–1755.

Bertler, N.; Mayewski, P. A.; Aristarain, A.; Barrett, 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-G.; Li Y.; Wolff, E.; Li Z. & Zielinski, A. 2005. Snow chemistry across Antarctica. **Annals of Glaciology**, v. 41, p. 167–179.

Bromwich, D. H. & Fogt, R. L. 2004. Strong trends in the skill of the ERA-40 and NCEP/NCAR reanalyses in the high and middle latitudes of the Southern Hemisphere, 1958–2001. **Journal of Climate**, v. 17, p. 4603–4619.

Bromwich, D. H.; Nicolas, J. P.; Monaghan, A. J.; Lazzara, M. A.; Keller, L. M.; Weidner, G. A. & Wilson, A. B. 2013. Central West Antarctica among the most rapidly warming regions on Earth. **Nature Geoscience**, v. 6, p. 139–145.

Criscitiello, A. S.; Das, S. B.; Karneckas, K. B.; Evans, M. J.; Frey, K. E.; Joughin, I.; Steig, E. J.; McConnell, J. R. & Medley, B. 2014. Tropical Pacific influence on the source and transport of marine aerosols to West Antarctica. **Journal of Climate**, v. 27, p. 1343–1363.

Dee, D. P.; Uppala, S. M.; Simmons, A. J.; Berrisford, P.; Poli, P.; Kobayashi, S.; Andrae, U.; Balmaseda, M. A.; Balsamo, G.; Bauer, P.; Bechtold, P.; Beljaars, A. C. M.; Van de Berg, L.; Bidlot, J.; Bormann, N.; Delsol, C.; Dragani, R.; Fuentes, M.; Geer, A. J.; Haimberger, L.; Healy, S. B.; Hersbach, H.; Hólm, E. V.; Isaksen, I.; Kållberg, P.; Köhler, M.; Matricardi, M.; McNally, A. P.; Monge-Sanz, B. M.; Morcrette, J.-J.; Park, B.-K.; Peubey, C.; Rosnay, P. de; Tavolato, C.; Thépaut, J.-N. & Vitart, F. 2011. The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 137, p. 553–597.

Ding, Q.; Steig, E. J.; Battisti, D. S. & Küttel, M. 2011. Winter warming in West Antarctica caused by central tropical Pacific warming. **Nature Geoscience**, v.4, p. 398–403, doi:10.1038/ngeo1129.

Dixon, D. A.; Mayewski, P. A.; Goodwin, I. D.; Marshall, G. J.; Freeman, R.; Maasch, K. A. & Sneed, S. B. 2012. An ice-proxy for northerly air mass incursions into West Antarctica. **International Journal of Climatology**, v. 32, p. 1455–1465, doi: 10.1002/joc.2371.

Dixon, D. A.; Mayewski, P. A.; Korotkikh, E.; Sneed, S. B.; Handley, M. J.; Introne, D. S. & Scambos, T. A. 2013. Variations in snow and firn chemistry along US ITASE traverses and the effect of surface glazing. **The Cryosphere**, v. 7, p. 515–535.

Draxler, R. R., Ginoux, P., Stein, A. F. 2010. An empirically derived emission algorithm for wind-blown dust. **Journal of Geophysical Research - Atmospheres** 115, D16212, doi:10.1029/2009JD013167.

Duce and Zoller. 1975. Atmospheric trace-metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? **Science**, v. 187(4171), p. 59–61.

Fischer, H.; Traufetter, F.; Oerter, H.; Weller, R. & Miller, H. 2004. Prevalence of the Antarctic Circumpolar Wave over the last two millennia recorded in Dronning Maud Land ice. **Geophysical Research Letters**, v. 31, doi:10.1029/2003GL019186.

Fischer, H.; Siggaard-Andersen, M.-L.; Ruth, U.; Röthlisberger, R. & Wolff, E. 2007. Glacial/interglacial changes in mineral dust and sea-salt records in polar ice cores: Sources, transport, and deposition. **Reviews of Geophysics**, v. 45, doi: 10.1029/2005RG000192.

Fretwell, P.; Pritchard, H. D.; Vaughan, D. G.; Bamber, J. L.; Barrand, N. E.; Bell, R.; Bianchi, C.; Bingham, R. G.; Blankenship, D. D.; Casassa, G.; Catania, G.; Callens, D.; Conway, H.; Cook, A. J.; Corr, H. F. J.; Damaske, D.; Damm, V.; Ferraccioli, F.; Forsberg, R.; Fujita, S.; Gim, Y.; Gogineni, P.; Griggs, J. A.; Hindmarsh, R. C. A.; Holmlund, P.; Holt, J. W.; Jacobel, R. W.; Jenkins, A.; Jokat, W.; Jordan, T.; King, E. C.; Kohler, J.; Krabill, W.; Riger-Kusk, M.; Langley, K. A.; Leitchenkov, G.; Leuschen, C.; Luyendyk, B. P.; Matsuoka, K.; Mougnot, J.; Nitsche, F. O.; Nogi, Y.; Nost, O. A.; Popov, S. V.; Rignot, E.; Rippin, D. M.; Rivera, A.; Roberts, J.; Ross, N.; Siegert, M. J.; Smith, A. M.; Steinhage, D.; Studinger, M.; Sun, B.; Tinto, B. K.; Welch, B. C.; Wilson, D.; Young, D. A.; Xiangbin, C. & Zirizzotti, A. 2013. Bedmap2: improved ice bed, surface and thickness datasets for Antarctica. **The Cryosphere**, v. 7, p. 375-393.

Ginot, P.; Stampfli, F.; Stampfli, D.; Schwikowski, M. & Gäggeler, H. W. 2002. FELICS, a new ice core drilling system for high-altitude glaciers. **Memoirs of National Institute of Polar Research, Special Issue**, v. 56, p. 38–48.

Guelle, W.; Schulz, M. & Balkanski, Y. 2001. Influence of the source formulation on modeling the atmospheric global distribution of sea salt aerosol. **Journal of Geophysical Research**, v. 106, D21, p. 27509-27524.

- Hinkley, T. K., Lamothe, P. J., Wilson, S. A., Finnegan, D. L., Gerlach, T. M. 1999. Metal emissions from Kilauea, and a suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 170, p. 315–325.
- Hoskins, B. J. & Hodges, K. I. 2005. A new perspective on Southern Hemisphere storm tracks. **Journal of Climate**, v.18, p. 4108–4129.
- Hosking, J. S.; Orr, A.; Marshall, G. J.; Turner, J. & Phillips, T. 2013. The influence of the Amundsen-Bellingshausen Seas low on the climate of West Antarctica and its representation in coupled climate model simulations. **Journal of Climate**, v. 26, p. 6633–6648.
- Hur, S., Cunde, X., Hong, S., Barbante, C., Gabrielli, P., Lee, K., Boutron, C. F., Ming, Y. 2007. Seasonal patterns of heavy metal deposition to the snow on Lambert Glacier basin, East Antarctica. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8567-8578.
- Kaspari, S.; Dixon, D. A.; Sneed, S. B. & Handley, M. J. 2005. Sources and transport pathways of marine aerosol species into West Antarctica. **Annals of Glaciology**, v. 41(1), p. 1–9.
- King, J. C. & Turner, J. 1997. **Antarctic Meteorology and Climatology**, University Press Cambridge, Cambridge, 409 pp.
- Koffman, B. G.; Kreutz, K. J.; Breton, D. J.; Kane, E. J.; Winski, D. A.; Birkel, S. D.; Kurbatov, A. V. & Handley, M. J. 2014. Centennial-scale variability of the Southern Hemisphere westerly wind belt in the eastern Pacific over the past two millennia. **Climate of the Past**, v.10, p. 1125–1144, doi:10.5194/cp-10-1125-2014.
- Kohyama, T. & Hartmann, D. L. 2015. Antarctic sea ice response to weather and climate modes of variability. **Journal of Climate**, *in press*, doi:10.1175/JCLI-D-15-0301.1.
- Kreutz, K. J.; Mayeswki, P. A.; Pittalwala, I. I.; Meeker, L. D.; Twickler, M. S. & Whitlow, S. I. 2000. Sea level pressure variability in the Amundsen Sea region inferred from a West Antarctic glaciochemical record. **Journal of Geophysical Research**, v. 105(D3), p. 4047–4059.
- Krinner, G. & Genthon, C. 2003. Tropospheric transport of continental tracers towards Antarctica under varying climatic conditions. **Tellus**, v. 55B(1), p. 54–70.

- Landrum, L.; Holland, M. M.; Schneider, D. P. & Hunke, E. 2012. Antarctic sea ice climatology, variability, and Late Twentieth-Century change in CCSM4. **Journal of Climate**, v. 25, p. 4817-4838, doi: 10.1175/JCLI-D-11-00289.1.
- Leeuw, G.; Andreas, E. L.; Anguelova, M. D.; Fairall, C. W.; Lewis, E. R.; O'Dowd, C.; Schulz, M. & Schwartz, S. E. 2011. Production flux of sea spray aerosol. **Reviews of Geophysics**, v. 49, RG2001, doi: 10.1029/2010RG000349.
- Lefebvre, W.; Goosse, H.; Timmermann, R. & Fichefet, T. 2004. Influence of the Southern Annular Mode on the sea ice-ocean system. **Journal of Geophysical Research**, v. 109, C09005, doi:10.1029/2004JC002403.
- Legrand, M. e Mayewski, P. 1997. Glaciochemistry of polar cores: A review. **Reviews of Geophysics**, v. 35, p. 219–243.
- Li, F.; Ginoux, P. & Ramaswamy, V. 2008. Distribution, transport, and deposition of mineral dust in the Southern Ocean and Antarctica: Contribution of major sources. **Journal of Geophysical Research**, v.113, D10207, doi:10.1029/2007JD009190.
- Li, X.; Holland, D. M.; Gerber, E. P. & Yoo, C. 2014. Impacts of the north and tropical Atlantic Ocean on the Antarctic Peninsula and sea ice. **Nature**, v. 505, p. 538-542, doi: 10.1038/nature12945.
- Li, X.; Gerber, E. P.; Holland, D. M. & Yoo, C. 2015. A Rossby wave bridge from the Tropical Atlantic to West Antarctica. **Journal of Climate**, v. 28, p. 2256-2273.
- Lide, D. R. 2005. Abundance of Elements in the Earth's crust and in the sea. In: Lide, D. R. ed. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Internet Version 2005. Boca Raton, CRC Press. p. 14–17.
- Ligtenberg, S. R. M.; van de Berg, W. J.; van den Broeke, M. R.; Rae, J. G. L. & van Meijgaard, E. 2013. Future surface mass balance of the Antarctic ice sheet and its influence on sea level change, simulated by a regional atmospheric climate model. **Climate Dynamics**, v. 41, p. 867–884, doi: 10.1007/s00382-013-1749-1.

- Neff, P. D. & Bertler, N. A. N. 2015. Trajectory modeling of modern dust transport to the Southern Ocean and Antarctica. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 120, doi:10.1002/2015JD023304.
- Nicolas, J. P. & Bromwich, D. H. 2011. Climate of West Antarctica and influence of marine air intrusions. **Journal of Climate**, v. 24, p. 49–67.
- Osterberg, E. C.; Handley, M. J.; Sneed, S. B.; Mayewski, P. A. & Kreutz, K. J. 2006. Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analysis. **Environmental Science & Technology**, v. 40 (10), p. 3355–3361.
- Osterberg, E. C. 2007. **North Pacific late Holocene climate variability and atmospheric composition**. PhD Thesis, University of Maine, Orono, USA, 161 pp.
- Petit, J. R. & Delmonte, B. 2009. A model for large glacial-interglacial climate-induced changes in dust and sea salt concentrations in deep ice cores (central Antarctica): palaeoclimatic implications and prospects for refining ice core chronologies. **Tellus**, v. 61B, p. 768–790, doi: 10.1111/j.1600-0889.2009.00437.x
- Planchon, F. A. M.; Boutron, C. F.; Barbante, C.; Cozzi, G.; Gaspari, V.; Wolff, E. W.; Ferrari, C. P. & Cescon, P. 2002. Changes in heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-19th to the late-20th century. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 200(1–2), p. 207–222.
- Pritchard, H. D.; Ligtenberg, S. R. M.; Fricker, H. A.; Vaughan, D. G.; van den Broeke, M. R. & Padman, L. 2012. Antarctic ice-sheet loss driven by basal melting of ice shelves. **Nature**, v. 484, p. 502-505, doi:10.1038/nature10968.
- Prospero, J. M.; Ginoux, P.; Torres, O.; Nicholson, S. E. & Gill, T. E. 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 total ozone mapping spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. **Reviews of Geophysics**, v. 40(1), doi: 10.1029/2000RG000095.
- Rankin, A. M.; Wolff, E. W. & Martin, S. 2002. Frost flowers: Implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation. **Journal of Geophysical Research**, v. 107(D23), doi:10.1029/2002JD002492.

- Renwick, J. A.; Kohout, A. & Dean, S. 2012. Atmospheric forcing of Antarctic sea ice on intraseasonal time scales. **Journal of Climate**, v. 25, p. 5962-5975.
- Rignot, E.; Vaughan, D. G.; Schmeltz, M.; Dupont, T. & MacAyeal, D. 2002. Acceleration of Pine Island and Thwaites Glaciers, West Antarctica. **Annals of Glaciology**, v.34, p. 189–194.
- Rignot, E.; Bamber, J. L.; Van den Broeke, M. R.; Davis, C.; Li, Y.; Van de Berg, W. J. & Meijgaard, E. V. 2008. Recent Antarctic ice mass loss from radar interferometry and regional climate modeling. **Nature Geoscience**, v. 1, p. 106-110, doi:10.1038/ngeo102.
- Schneider, D. P.; Okumura, Y. & Deser, C. 2012. Observed Antarctic interannual climate variability and tropical linkages. **Journal of Climate**, v. 25, p. 4048–4066.
- Schwanck, F.; Simões, J. C.; Handley, M.; Mayewski, P. A.; Bernardo, R. T. & Aquino, F. E. 2016. Anomalously high arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile. **Atmospheric Environment**, v. 125, p. 257–264.
- Shepherd, A.; Wingham, D. J. & Mansley, J. A. D. 2002. Inland thinning of the Amundsen Sea sector, West Antarctica. **Geophysical Research Letters**, v. 29(10), doi: 10.1029/2001GL014183.
- Simpkins, G. R.; Ciasto, L. M.; Thompson, D. W. J. & England, M. H. 2012. Seasonal relationships between large-scale climate variability and Antarctic Sea Ice concentration. **Journal of Climate**, v. 25, p. 5451–5469, doi: 10.1175/JCLI-D-11-00367.1.
- Sneed, S. B.; Mayewski, P. A. & Dixon, D. A. 2011. An emerging technique: multi-ice-core multi-parameter correlations with Antarctic sea-ice extent. **Annals of Glaciology**, v. 52(57), p. 347–354.
- Stammerjohn, S. E.; Martinson, D. G.; Smith, R. C.; Yuan, X. & Rind, D. 2008. Trends in Antarctic annual sea ice retreat and advance and their relation to El Niño-Southern Oscillation and Southern Annular Mode variability. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, doi:10.1029/2007JC004269.
- Steig, E. J.; Schneider, D. P.; Rutherford, S. D.; Mann, M. E.; Comiso, J. C. & Shindell, D. T. 2009. Warming of the Antarctic ice-sheet surface since the 1957 International Geophysical Year. **Nature**, v. 457, p. 459–462, doi: 10.1038/nature07669.

Steig, E. J.; Ding, Q.; Battisti, D. S. & Jenkins, A. 2012. Tropical forcing of Circumpolar Deep Water Inflow and outlet glacier thinning in the Amundsen Sea Embayment, West Antarctica. **Annals of Glaciology**, v. 60(53), p. 19–28, doi: 10.3189/2012AoG60A110.

Turner, J. 2004. Review: The El Niño-Southern oscillation and Antarctica. **International Journal of Climatology**, v. 24, p. 1–31.

Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59(7), p. 1217–1232.

Weller, R.; Woltjen, J.; Piel, C.; Resenberg, R.; Wagenbach, D.; König-Langlo, G. & Kriews, M. 2008. Seasonal variability of crustal and marine trace elements in the aerosol at Neumayer station, Antarctica. **Tellus**, v. 60B(5), p. 742–752.

Wolff, E. W.; Rankin, A. M. & Röthlisberger, R. 2003. An ice core indicator of Antarctic sea ice production? **Geophysical Research Letters**, v. 30(22), doi:10.1029/2003GL018454.

Zreda-Gostynska, G., Kyle, P. R., Finnegan, D. and Prestbo, K. M. 1997. Volcanic gas emissions from Mount Erebus and their impact on the Antarctic environment. **Journal of Geophysical Research**, v. 102, p. 15039–15055.

6 Conclusão

6.1 Principais conclusões

As concentrações médias para cada elemento analisado pelo ICP-MS *Element 2* do CCI, são: Al ($2,64 \pm 1,65 \text{ ng g}^{-1}$); As ($4,32 \pm 3,52 \text{ pg g}^{-1}$); Ba ($9,31 \pm 11,45 \text{ pg g}^{-1}$); Ca ($3,01 \pm 3,24 \text{ ng g}^{-1}$); Fe ($0,62 \pm 0,68 \text{ ng g}^{-1}$); K ($1,78 \pm 3,39 \text{ ng g}^{-1}$); Mg ($9,27 \pm 4,71 \text{ ng g}^{-1}$); Mn ($28,10 \pm 61,60 \text{ pg g}^{-1}$); Na ($21,91 \pm 33,10 \text{ ng g}^{-1}$); S ($10,24 \pm 6,30 \text{ ng g}^{-1}$); Sr ($23,21 \pm 17,85 \text{ pg g}^{-1}$) e Ti ($14,15 \pm 18,76 \text{ pg g}^{-1}$).

A datação do testemunho foi feita pela contagem das camadas anuais baseada nas variações sazonais das concentrações elementares de sódio, enxofre e estrôncio. Foram utilizadas como horizontes de referência nessa datação as principais erupções vulcânicas ocorridas no período e identificadas por picos anômalos no registro de enxofre (3 a 6 vezes maior que a concentração média). As erupções vulcânicas de maior impacto observados no registro foram Krakatoa (1883), Santa María (1902), Agung (1963) e Pinatubo (1991). Com base nesses dados, os 45 m superiores do testemunho de gelo MJ abrange um período 125 anos entre 1883–2008 (± 2 anos) com uma densidade média de $0,70 \text{ g cm}^{-3}$ e taxa de acumulação média de $0,21 \text{ m a}^{-1} \text{ eq. H}_2\text{O}$.

Pronunciadas variações sazonais foram observadas para todos os elementos-traço, com concentrações máximas no inverno e mínimas no verão (por exemplo, Al, min = $0,96 \text{ ng g}^{-1}$ e max = $2,51 \text{ ng g}^{-1}$; Na (min = $5,71 \text{ ng g}^{-1}$ e max = $41,77 \text{ ng g}^{-1}$) para o ano de 2007. Isto é atribuído ao processo de advecção das massas de ar durante o ano (intensificado no inverno), o que favorece o transporte de aerossóis marinhos. A diminuição da precipitação no inverno também resulta em aumento das concentrações, pois a menor precipitação facilita a mobilização do aerossol, uma vez que as forças de coesão entre partículas são mínimas.

Baseada na análise dos fatores de enriquecimento crustal e marinho e na correlação de Pearson as concentrações foram consideradas de origem natural para os elementos Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Sr e Ti. Contribuições de poeira continental e solo, oriundas principalmente de áreas áridas da Austrália, Nova Zelândia e Patagônia foram consideradas importantes fontes de Al, Mg e Ti. Aerossóis marinhos oriundos do Pacífico Sul e transportados para o continente antártico pelas massas de ar são fontes predominantes de Na, Sr, K, S e Ca. Para os elementos Ba, Fe e Mn, tanto fontes crustais como marinhas são

significativas. Adicionalmente, Mn e S apresentaram um aporte considerável de origem vulcânica (variando de 20–30 % na concentração total).

Os resultados também mostram enriquecimento significativo nas concentrações de arsênio devido a atividades antropogênicas. Foram observadas concentrações médias da ordem de 1,92 pg g⁻¹ antes de 1900 e chegando a 7,94 pg g⁻¹ em 1950. Este enriquecimento está diretamente relacionada às emissões da mineração e fundição de metais não-ferrosos na América do Sul, especialmente no Chile (o maior produtor de cobre do mundo). A queda na concentração de arsênio observado no século XXI (concentração média de 1,94 pg g⁻¹ após 1999) é interpretada como uma resposta à introdução de leis ambientais (em 1994) para reduzir as emissões desse elemento durante os processos de mineração e fundição de cobre no Chile. Esta diminuição sugere que as regulamentações governamentais de poluição do ar têm sido eficazes tanto em escala regional como hemisférica.

O modelo de trajetórias HYSPLIT mostrou uma clara variação sazonal no transporte de aerossóis entre os meses de verão/outono e inverno/primavera, com um transporte dominante de oeste a partir da Austrália, Nova Zelândia e menos intenso da América do Sul durante o ano todo e um transporte secundário de nordeste a partir da América do Sul durante o verão/outono.

Correlações feitas entre as concentrações médias dos elementos-traço estudados e o modelo de reanálises ERA-Interim, entre 1979–2008, indicam o mar aberto e o gelo marinho na região do Pacífico Sul como importantes fontes de aerossóis na área do testemunho de gelo MJ. Essas simulações mostram anomalias positivas entre os elementos Ba, Ca, Fe, K, Mn, Na e Sr e a concentração de gelo marinho (SIC) o que indica uma maior deposição desses elementos quando SIC é máximo. Outro fator que influencia diretamente a concentração de elementos-traço na região do MJ é a temperatura da superfície do mar, anomalias negativas mostram que o aumento das concentrações está relacionado ao resfriamento na região dos mares de Ross, Amundsen e Bellingshausen.

6.2 Perspectivas para trabalhos futuros

O próximo passo das investigações é a finalização da análise das 2724 amostras restantes do testemunho de gelo MJ por espectrometria de massas, atualmente em andamento no *Climate Change Institute* e a interpretação ambiental da variabilidade dos elementos-traço analisados e não abordados nesta tese.

Algumas das questões abordadas neste trabalho mostram a necessidade de pesquisas mais detalhadas. Por exemplo, a análise de séries temporais para identificar ciclos climáticos, em particular, o impacto do fenômeno *El Niño* - Oscilação Sul (ENOS) sobre a variabilidade elementar.

A análise isotópica de micropartículas encontradas em testemunhos de gelo (principalmente usando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) poderia contribuir com importantes informações para compreensão dos processos atuais de transporte atmosférico das áreas continentais do Hemisfério Sul para a Antártica.

Por fim, a influência antrópica sobre os fluxos de elementos-traço deixou de ser pequena para se tornar o fator dominante nas concentrações. A compreensão desse impacto exige estudos mais aprofundados sobre o desenvolvimento econômico do Hemisfério Sul, em especial da América Latina, em conjunto com medidas de razões isotópicas (por exemplo, chumbo) buscando-se obter a origem desses elementos.

7 Referências

- Ahn, J. e Brook, E. J. 2008. Atmospheric CO₂ and climate on millennial time scales during the last glacial period. **Science**, V. 322, p. 83–85.
- Albani, S.; Mahowald, N. M.; Delmonte, B.; Maggi, V. e Winckler, G. 2012. Comparing modeled and observed changes in mineral dust transport and deposition to Antarctica between the Last Glacial Maximum and current climates. **Climate Dynamics**, v. 38(9–10), p. 1731–1755.
- Andersson, E.; Holm, E.; Bauer, P.; Bejaars, A.; Kelly, G. A.; Mc-Nally, A. P.; Simmons, A. J.; Thepaut, J. N. e Tompkins, A. M.. 2007. Analysis and forecast impact of the main humidity observing systems, **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 133, p. 1473–1485.
- Andreae, M. O. e Gelencsér, A. 2006. Black carbon or Brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, p. 3131–3148.
- Aristarain, A. J. e Delmas, R. J. 2002. Snow chemistry measurements on James Ross Island (Antarctic Peninsula) showing sea-salt aerosol modifications. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 765–772.
- Aristarain, A. J.; Delmas, R. J. e Stievenard, M. 2004. Ice-core study of the link between sea-salt aerosol, sea-ice cover and climate in the Antarctic Peninsula area. **Climatic Change**, v. 67, p. 63–86.
- Atkins, C. B. e Dunbar, G. B. 2009. Aeolian sediment flux from sea ice into Southern McMurdo Sound, Antarctica. **Global and Planetary Change**, v. 69, p. 133–141.
- Ayling, B. F. e McGowan, H. A. 2006. Niveo-eolian sediment deposits in coastal south Victoria Land, Antarctica: indicators of regional variability in weather and climate. **Arctic, Antarctic, and Alpine Research**, v. 38(3), p. 313–324.
- Bamber, J. L.; Riva, R. E. M.; Vermeersen, B. L. A. e LeBrocq, A. M. 2009. Reassessment of the potential sea-level rise from a collapse of the West Antarctic Ice Sheet. **Science**, v. 324, p. 901–903.
- Barbante, C.; Bellomi, T.; Mezzadri, G.; Cescon, P.; Scarponi, G.; Morel, C.; Jay, S.; Van de Velde, K.; Ferrari, C. e Boutron, C. F. 1997. Direct determination of heavy metals at picogram per gram levels in Greenland and Antarctic snow by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, p. 925–931.
- Barbante, C.; Cozzi, G.; Capodaglio, G.; Van De Velde, K.; Ferrari, C.; Boutron, C. e Cescon, P. 1999. Trace element determination in alpine snow and ice by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, p. 1433–1438.
- Barbante, C.; Schwikowski, M.; Doring, T.; Gaggeler, H. W.; Schotterer, U.; Tobler, L.; Van De Velde, K.; Ferrari, C.; Cozzi, G.; Turetta, A.; Rosman, K.; Bolshov, M.; Capodaglio, G.; Cescon, P. e Boutron, C. F. 2004. Historical record of European emissions of heavy metals to the atmosphere since the 1650s from alpine snow/ice cores drilled near Monte Rosa. **Environmental Science & Technology**, v. 38(15), p. 4085–4090.

- Barbante, C.; Gabrieli, J.; Gabrielli, P.; Vallelonga, P.; Cozzi, G.; Turetta, C.; Hong, S.; Rosman, K.; Boutron, C. F. e Cescon, P. 2011. Chapter 6: A Historical Record of Heavy Metal Pollution in Alpine Snow and Ice. In: Quante, M.; Ebinghaus, R. e Floser, G. (eds). **Persistent Pollution – Past, Present and Future**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 71–94.
- Basile, I.; Grousset, F. E.; Revel, M.; Petit, J. R.; Biscaye, P. E. e Barkov, N. I. 1997. Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 146, p. 573–589.
- Becagli, S.; Proposito, M.; Benassai, S.; Flora, O.; Genoni, L.; Gragnani, R.; Largiuni, O.; Pili, S. L.; Severi, M.; Stenni, B.; Traversi, R.; Udisti, R. e Frezzotti, M. 2004. Chemical and isotopic snow variability in East Antarctica along the 2001/02 ITASE traverse. **Annals of Glaciology**, v. 39, p. 473–482.
- Benassai, S.; Becagli, S.; Gragnani, R.; Magand, O.; Proposito, M.; Fattori, I.; Traversi, R. e Udisti, R. 2005. Sea-spray deposition in Antarctic coastal and plateau areas from ITASE traverses. **Annals of Glaciology**, v. 41, p. 32–40.
- Bender, M. L. 2002. Orbital tuning chronology for the Vostok climate record supported by trapped gas composition. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 204, p. 275–289.
- Benn, D. I. e Evans, D. J. A. 2010. **Glaciers and Glaciation**, 2^o edition. Hodder Education, 816 pp.
- Berger, A. L. 1978. Long-term variations of daily insolation and Quaternary Climatic Changes. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 35, p. 2362–2367.
- Bindschadler, R. 2006. The environment and evolution of the West Antarctic ice sheet: setting the stage. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 364, p. 1583–1605.
- Bisiaux, M. M.; Edwards, R.; McConnell, J. R.; Curran, M. A. J.; Van Ommen, T. D.; Smith, A. M.; Neumann, T. A.; Pasteris, D. R.; Penner, J. E. e Taylor, K. 2011. Large scale changes in 20th century Black carbon deposition to Antarctica. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 11, p. 27815–27831.
- Bisiaux, M. M.; Edwards, R.; McConnell, J. R.; Albert, M. R.; Anshütz, H.; Neumann, T. A.; Isaksson, E. e Penner, J. E. 2012. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, p. 3799–3808.
- Blunier, T. e Brook, E. J. 2001. Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the Last Glacial Period. **Science**, v. 291, p. 109–112.
- Bo Li; Nychka, D. W. e Ammann, C. M. 2010. The value of multiproxy reconstruction of past climate. **Journal of the American Statistical Association**, v. 105(491), p. 883–895.
- Bolshov, M. A.; Vsevolod, G. K.; Rudnev, S. N.; Boutron, C. F.; Gorchach, U. e Patterson, C. C. 1992. Detection of trace amounts of toxic metals in environmental samples by laser-excited atomic fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.7, p. 99–104.
- Bond, T. C.; Streets, D. G.; Yarber, K. F.; Nelson, S. M.; Woo, J. H. e Klimont, Z. 2004. A technology-based global inventory of Black and organic carbon emissions from combustion. **Journal of Geophysical Research**, v. 109, doi: 10.1029/2003JD003697.

- Bond, T. C.; Bhardwaj, E.; Dong, R.; Jogani, R.; Jung, S.; Roden, C.; Streets, D. G. e Trautmann, N. M. 2007. Historical emissions of Black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850–2000. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 21, doi: 10.1029/2006GB002840.
- Boutron, C. F. 1990. A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 337(5), p. 482–491.
- Boutron, C. F.; Gorlach, U.; Candelone, J-P.; Bolshov, M. A. e Delmas, R. J. 1991. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s. **Nature**, v. 353, p. 153–156.
- Bromwich, D. H.; Rogers, A. N.; Kållberg, P.; Cullather, R. I.; White, J. W.C. e Kreutz, K. J. 2000. ECMWF analyses and reanalyses depiction of ENSO signal in Antarctic precipitation. **Journal of Climate**, v. 13, p. 1406–1420.
- Bromwich, D. H. e Fogt, R. L. 2004. Strong trends in the skill of the ERA-40 and NCEP/NCAR reanalyses in the high and middle latitudes of the Southern Hemisphere, 1958–2001. **Journal of Climate**, v. 17, p. 4603–4619.
- Bromwich, D. H.; Fogt, R. L.; Hodges, K. I. e Walsh, J. E. 2007. A tropospheric assessment of the ERA-40, NCEP, and JRA-25 global reanalysis in the Polar Regions. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 112, D10111, doi: 10.1029/2006JD007859.
- Bromwich, D. H.; Nicolas, J. P. e Monaghan, A. J. 2011. An assessment of precipitation changes over Antarctica and the Southern Ocean since 1989 in contemporary global reanalysis. **Journal of Climate**, v. 24, p. 4189–4209.
- Bromwich, D. H.; Nicolas, J. P.; Monaghan, A. J.; Lazzara, M. A.; Keller, L. M.; Weidner, G. A. e Wilson, A. B. 2013. Central West Antarctica among the most rapidly warming regions on Earth. **Nature Geoscience**, v. 6, p. 139–145.
- Brook, E. 2008. Windows on the greenhouse. **Nature**, v. 453, p. 291–292.
- Bruland, K. W. e Lohan, M. C. 2006. Controls of trace metals in seawater. **The oceans and marine geochemistry**. Elsevier, p. 23–47.
- Buiron, D. 2010. **Dynamique climatique cotiere en region Antarctique au cours des 50.000 dernieres annees**. Tese de doutorado. Universidade Joseph Fourier (Grenoble1), França, 468 pp.
- Candelone, J-P; Hong, S. e Boutron, C. F. 1994. An improved method for decontaminating polar snow or ice cores for heavy metal analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 299, p. 9–16.
- Candelone, J-P.; Hong, S.; Pellone, C. e Boutron, C. F. 1995. Post-Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. **Journal of Geophysical Research**, v. 100(D8), p. 16.605–16.616.
- Cataldo, M.; Evangelista, H.; Simões, J. C.; Godoi, R. H. M.; Simmond, I.; Hollanda, M. H.; Wainer, I.; Aquino, F. e Van Grieken, R. 2013. Mineral dust variability in central West Antarctica associated with ozone depletion. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, p. 2165–2175.
- Charlson, R. J.; Lovelock, J. E.; Andreae, M. O. e Warren, S. G. 1987. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. **Nature**, v. 326, p. 655–661.

- Chisholm, W.; Rosman, K. J. R.; Boutron, C. F.; Candelone, J. P. e Hong, S. 1995. Determination of lead isotopic ratios in Greenland and Antarctic snow and ice at picogram per gram concentrations. **Analytica Chimica Acta**, v. 311, p. 141–151.
- Christy, J. R.; Spencer, R. W. e Lobl, E. S. 1998. Analysis of the merging procedure for the MSU daily temperature time series. **Journal of Climate**, v.11, p. 2016–2041.
- Chylek, P.; Ramaswamy, V. e Srivastava, V. 1984. Graphitic carbon content of aerosols, clouds and snow, and its climatic implications. **The Science of the Total Environment**, v. 36, p. 117–120.
- Chylek, P. e Wong, J. 1995. Effect of absorbing aerosols on global radiation budget. **Geophysical Research Letters**, v. 22 (8), p. 929-931.
- Cole-Dai, J. 2010. Volcanoes and climate. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change**, v. 1, p. 824–839, doi:10.1002/wcc.76.
- Convey, P.; Bindschadler, R.; Di Prisco, G.; Fahrbach, E.; Gutt, J.; Hodgson, D. A.; Mayewski, P. A.; Summerhayes, C. P.; Turner, J. e Acce Consortium. 2009. Antarctic climate change and the environment. **Antarctic Science**, v. 21(6), p. 541–563.
- Craig, H. 1961. Isotopic variations in meteoric waters. **Science**, v. 133(3465), p. 1702–1703.
- Criscitello, A. S.; Das, S. B.; Karnauskas, K. B.; Evans, M. J.; Frey, K. E.; Joughin, I.; Steig, E. J.; McConnell, J. R. e Medley, B. 2014. Tropical Pacific influence on the source and transport of marine aerosols to West Antarctica. **Journal of Climate**, v. 27, p. 1343–1363.
- Cuffey, K. M. e Paterson, W. S. B. 2010. **The Physics of Glaciers**. 4 ed. Oxford, Pergamon/ Elsevier Science. 704 pp.
- Cullather, R. I.; D. H. Bromwich e M. L. Van Woert. 1996. Interannual variations in Antarctic precipitation related to El Niño-Southern Oscillation. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, v. 101(D14), p. 19109–19118, doi: 10.1029/96JD01769.
- Dansgaard, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. **Tellus**, v. 16, p. 436–468.
- Dansgaard, W. e Johnsen, S. J. 1969. A flow model and a time scale for the ice core from Camp Century, Greenland. **Journal of Glaciology**, v. 8(53), p. 215–223.
- Dansgaard, W.; Johnsen, S. J.; Clausen, H. B.; Dahl-Jensen, D.; Gundestrup, N. S.; Hammer, C. U.; Hvidberg, C. S.; Steffensen, J. P.; Sveinbjornsdottir, A. E.; Jouzel, J. e Bond, G. 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. **Nature**, v. 364, p. 218–220.
- Dee, D. P.; Uppala, S. M.; Simmons, A. J.; Berrisford, P.; Poli, P.; Kobayashi, S.; Andrae, U.; Balmaseda, M. A.; Balsamo, G.; Bauer, P.; Bechtold, P.; Beljaars, A. C. M.; Van de Berg, L.; Bidlot, J.; Bormann, N.; Delsol, C.; Dragani, R.; Fuentes, M.; Geer, A. J.; Haimberger, L.; Healy, S. B.; Hersbach, H.; Hólm, E. V.; Isaksen, L.; Kállberg, P.; Köhler, M.; Matricardi, M.; McNally, A. P.; Monge-Sanz, B. M.; Morcrette, J.-J.; Park, B.-K.; Peubey, C.; Rosnay, P. de; Tavolato, C.; Thépaut, J.-N. e Vitart, F. 2011. The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 137, p. 553–597.
- Delmonte, B. 2003. **Quaternary variations and origin of continental dust in East Antarctica**. Tese de doutorado. Università degli Studi di Siena, Itália, 288 pp.

- Delmonte, B.; Petit, J. R.; Andersen, K. K.; Basile-Doelsch, I.; Maggi, V. e Lipenkov, V. Y. 2004. Dust size evidence for opposite regional atmospheric circulation changes over east Antarctica during the last climatic transition. **Climate Dynamics**, v. 23, p. 427–438.
- Delmonte, B.; Baroni, C.; Andersson, P. S.; Schoberg, H.; Hansson, M.; Aciego, S.; Petit, J. R.; Albani, S.; Mazzola, C.; Maggi, V. e Frezzotti, M. 2010. Aeolian dust in the Talos Dome ice core (East Antarctica, Pacific/Ross Sea sector): Victoria Land versus remote sources over the last two climate cycles. **Journal of Quaternary Science**, v. 25(8), p. 1327–1337.
- Delmonte, B.; Baroni, C.; Andersson, P. S.; Narcisi, B.; Salvatore, M. C.; Petit, J. R.; Scarchilli, C.; Frezzotti, M.; Albani, S. e Maggi, V. 2013. Modern and Holocene Aeolian dust variability from Talos Dome (Northern Victoria Land) to the interior of the Antarctic ice sheet. **Quaternary Science Reviews**, v. 64, p. 76–89.
- Dick, D.; Wegner, A.; Gabrielli, P.; Ruth, U.; Barbante, C. e Kriews, M. 2008. Rare earth elements determined in Antarctic ice by inductively coupled plasma-time of flight, quadrupole and sector field-mass spectrometry: An inter-comparison study. **Analytica Chimica Acta**, v. 621, p. 140–147.
- Ding, Q.; Steig, E. J.; Battisti, D. S. e Küttel, M. 2011. Winter warming in West Antarctica caused by central tropical Pacific warming. **Nature Geoscience**, v.4, p. 398–403, doi: 10.1038/ngeo1129.
- Dixon, D. A. 2011. **High-resolution Antarctic glaciochemical climate proxy records and their global implications**. Tese de doutorado. University of Maine, Estados Unidos, 193 pp.
- Dixon, D. A.; Mayewski, P. A.; Korotkikh, E.; Sneed, S. B.; Handley, M. J.; Introne, D. S. e Scambos, T. A. 2013. Variations in snow and firn chemistry along US ITASE traverses and the effect of surface glazing. **The Cryosphere**, v. 7, p. 515–535.
- Do Hur, S.; Cunde, X.; Hong, S.; Barbante, C.; Gabrielli, P.; Lee, K.; Boutron, C. F. e Ming, Y. 2007. Seasonal patterns of heavy metal deposition to the snow on Lambert Glacier basin, East Antarctica. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8567–8578.
- Draxler, R. R. e Hess, G. D. 1998. Na overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion, and deposition. **Australian Meteorological Magazine**, v. 47, p. 295–308.
- Draxler, R. R., Ginoux, P., Stein, A. F. 2010. An empirically derived emission algorithm for wind-blown dust. **Journal of Geophysical Research - Atmospheres** 115, D16212, doi: 10.1029/2009JD013167.
- Dunbar, N. W.; Zielinski, G. A. e Voisins, D. T. 2003. Tephra layers in the Siple Dome and Taylor Dome ice cores, Antarctica: Sources and correlations. **Journal of Geophysical Research**, v. 108(B8), doi: 10.1029/2002JB002056.
- Dunbar, N. W. e Kurbatov, A. V. 2011. Tephrochronology of the Siple Dome ice core, West Antarctica: correlations and sources. **Quaternary Science Reviews**, doi: 10.1016/j.quascirev.2011.03.015.
- EPICA Membros. 2006. One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. **Nature**, v. 444, p. 195–198.
- Fischer, H.; Fundel, F.; Ruth, U.; Twarloh, B.; Wegner, A.; Udisti, R.; Becagli, S.; Castellano, E.; Morganti, A.; Severi, M.; Wolff, E.; Littot, G.; Rothlisberger, R.; Mulvaney, R.; Hutterli, M. A.; Kaufmann, P.; Federer, U.; Lambert, F.; Bigler, M.; Hansson, M.; Jonsell, U.; De Angelis, M.; Boutron, C.; Siggaard-Andersen, M-L.; Steffensen, J. P.; Barbante, C.; Gaspari, V.; Gabrielli, P. e Wagenbach, D. 2007a. Reconstruction of

- millennial changes in dust emission, transport and regional sea ice coverage using the deep EPICA ice cores from the Atlantic and Indian Ocean sector of Antarctica. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 260, p. 340–354.
- Flanner, M. G.; Zender, C. S.; Randerson, J. T. e Rasch, P. J. 2007. Present-day forcing and response from black carbon in snow. **Journal of Geophysical Research**, v. 112, doi: 10.1029/2006JD008003.
- Flanner, M. G.; Zender, C. S.; Hess, P. G.; Mahowald, N. M.; Painter, T. H.; Ramanathan, V. e Rasch, P. J. 2009. Springtime warming and reduced snow cover from carbonaceous particles. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, p. 2481–2497.
- Fluckiger, J.; Blunier, T.; Stauffer, B.; Chappellaz, J.; Spahni, R.; Kawamura, K.; Schwander, J.; Stocker, T. F. e Dahl-Jensen, D. 2004. N₂O and CH₄ variations during the last glacial epoch: Insight into global processes. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 18, p. 1–14.
- Fogt, R. L. e Bromwich, D. H. 2006. Decadal variability of the ENSO teleconnection to the high-latitude South Pacific governed by coupling with the Southern Annular Mode. **Journal of Climate**, v. 19, p. 979–997.
- Fogt, R. L.; Bromwich, D. H. e Hines, K. M. 2010. Understanding the SAM influence on the South Pacific ENSO teleconnection. **Climate Dynamics**, v. 36(7), p. 1555–1576.
- Fox, A. J. e Cooper, A. P. R. 1994. Measured properties of the Antarctic ice sheet derived from the SCAR Antarctic digital database. **Polar Record**, v. 30(174), p. 201–206.
- Fretwell, P.; Pritchard, H. D.; Vaughan, D. G.; Bamber, J. L.; Barrand, N. E.; Bell, R.; Bianchi, C.; Bingham, R. G.; Blankenship, D. D.; Casassa, G.; Catania, G.; Callens, D.; Conway, H.; Cook, A. J.; Corr, H. F. J.; Damaske, D.; Damm, V.; Ferraccioli, F.; Forsberg, R.; Fujita, S.; Gim, Y.; Gogineni, P.; Griggs, J. A.; Hindmarsh, R. C. A.; Holmlund, P.; Holt, J. W.; Jacobel, R. W.; Jenkins, A.; Jokat, W.; Jordan, T.; King, E. C.; Kohler, J.; Krabill, W.; Riger-Kusk, M.; Langley, K. A.; Leitchenkov, G.; Leuschen, C.; Luyendyk, B. P.; Matsuoka, K.; Mouginot, J.; Nitsche, F. O.; Nogi, Y.; Nost, O. A.; Popov, S. V.; Rignot, E.; Ripplin, D. M.; Rivera, A.; Roberts, J.; Ross, N.; Siegert, M. J.; Smith, A. M.; Steinhage, D.; Studinger, M.; Sun, B.; Tinto, B. K.; Welch, B. C.; Wilson, D.; Young, D. A.; Xiangbin, C. e Zirizzotti, A. 2013. Bedmap2: improved ice bed, surface and thickness datasets for Antarctica. **The Cryosphere**, v. 7, p. 375–393.
- Gabrieli, J. 2008. **Trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in snow and ice sampled at Colle Gnifetti, Monte Rosa (4450 m), during the last 10.000 years: environmental and climatic implications**. Tese de doutorado. Universidade Joseph Fourier (Grenoble1), França, 178 pp.
- Gabrielli, P.; Varga, A.; Barbante, C.; Boutron, C. F.; Cozzi, G.; Gaspari, V.; Planchon, F. A. M.; Cairns, W.; Hong, S.; Ferrari, C. e Capodaglio, G. 2004. Determination of Ir and Pt down to the sub-femtogram per gram level in polar ice by ICP-SFMS using preconcentration and a desolvation system. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, p. 831–837.
- Gabrielli, P.; Barbante, C.; Boutron, C.; Cozzi, G.; Gaspari, V.; Planchon, F.; Ferrari, C.; Turetta, C.; Hong, S. e Cescon, P. 2005a. Variations in atmospheric trace elements in Dome C (East Antarctica) ice over the last two climatic cycles. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6420–6429.
- Gabrielli, P.; Planchon, F. A. M.; Hong, S.; Lee, K. H.; Do Hur, S.; Barbante, C.; Ferrari, C. P.; Petit, J. R.; Lipenkov, V. Y.; Cescon, P. e Boutron, C. F. 2005b. Trace elements in Vostok Antarctic ice during the last four climatic cycles. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 234, p. 249–259.

- Gaudichel, A.; Angelis, M.; Joussaume, S.; Petit, J. R.; Korotkevitch, Y. S. e Petrov, V. N. 2002. Comments on the origin of dust in East Antarctica for present and ice age conditions. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.14 (1-4), p. 129–142.
- Ginot, P.; Stampfli, F.; Stampfli, D.; Schwikowski, M. e Gaggeler, H. W. 2002. FELICS, a new ice core drilling system for high-altitude glaciers. **Memoirs of National Institute of Polar Research, Special Issue**, v. 56, p. 38–48.
- Gregory, S. e Noone D. 2008. Variability in the teleconnection between the El Niño-Southern Oscillation and West Antarctic climate deduced from West Antarctic ice core isotope records. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, doi: 10.1029/2007JD009107.
- Gross, B. H.; Kreutz, K. J.; Osterberg, E. C.; McConnell, J. R.; Handley, M.; Wake, C. P. e Yalcin, K. 2012. Constraining recent lead pollution sources in the North Pacific using ice core stable lead isotopes. **Journal of Geophysical Research**, v. 117, doi: 10.1029/2011JD017270.
- Hansen, J. e Nazarenko, L. 2004. Soot climate forcing via snow and ice albedos. **PNAS**, v. 101(2), p. 423–428.
- Hong, S.; Candelone, J-P.; Patterson, C. C. e Boutron, C. F. 1994. Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations. **Science**, v. 265(5180), p. 1841–1843.
- Hong, S.; Lluberas, A. e Rodriguez, F. 2000. A clean protocol for determining ultralow heavy metal concentrations: its application to the analysis of Pb, Cd, Cu, Zn and Mn in Antarctic snow. **Korean Journal Polar Research**, v. 11(1), p. 35–47.
- Hong, S., Soyol-Erdene, T-O., Hwang, H. J., Hong, S. B., Hur, S. e Motoyama, H. 2012. Evidence of global-scale As, Mo, Sb, and Tl atmospheric pollution in the Antarctic snow. **Environmental Science & Technology** 46(21), 11550–11557.
- IPCC, 2001. **Climate Change 2001: Synthesis Report. A Contribution of Working Groups I, II, and III to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Watson, R.T. and the Core Writing Team (Eds.). Cambridge University Press, 398 pp.
- Jansen, E.; Overpeck, J.; Briffa, K. R.; Duplessy, J-C.; Joos, F.; Masson-Delmotte, V.; Olago, D.; Otto-Bliesner, B.; Peltier, W. R.; Rahmstorf, S.; Ramesh, R.; Raynaud, D.; Rind, D.; Solomina, O.; Villalba, R. e Zhang, D. 2007. Palaeoclimate. In: Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.). **Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Johnsen, S. J.; Dahl-Jensen, D.; Gundestrup, N.; Steffensen, J. P.; Clausen, H. B.; Miller, H.; Masson-Delmotte, V.; Sveinbjörnsdóttir, A. E. e White, J. 2001. Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP. **Journal of Quaternary Science**, v. 16(4), p. 299–307.
- Jouzel, J.; Lorius, C.; Petit, J. R.; Genthon, C.; Barkov, N. I.; Kotlyakov, V. M. e Petrov, V. M. 1987. Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). **Nature**, v. 329, p. 403–408.
- Jouzel, J.; Waelbroeck, C.; Malaizé, B.; Bender, M.; Petit, J. R.; Stievenard, M.; Barkov, N. I.; Barnola, J. M.; King, T.; Kotlyakov, V. M.; Lipenkov, V.; Lorius, C.; Raynaud, D.; Ritz, C. e Sowers, T. 1996. Climatic interpretation of the recently extended Vostok ice records. **Climate Dynamics**, v. 12, p. 513–521.

- Jouzel, J. 2003. Climat du passé (400.000 ans): des temps géologiques à la dérive actuelle. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 335, p. 509-524.
- Jouzel, J.; Masson-Delmotte, V.; Cattani, O.; Dreyfus, G.; Falourd, S.; Hoffmann, G.; Minster, B.; Nouet, J.; Barnola, J. M.; Chappellaz, J.; Fischer, H.; Gallet, J. C.; Johnsen, S.; Leuenberger, M.; Loulergue, L.; Luethi, D.; Oerter, H.; Parrenin, F.; Raisbeck, G.; Raynaud, D.; Schilt, A.; Schwander, J.; Selmo, E.; Souchez, R.; Spahni, R.; Stauffer, B.; Steffensen, J. P.; Stenni, B.; Stocker, T. F.; Tison, J. L.; Werner, M. e Wolff, E. W. 2007. Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years. **Science**, v. 317, p. 793-796.
- Kalnay, E.; Kanamitsu, M.; Kistler, R.; Collins, W.; Deaven, D.; Gandin, L.; Iredell, M.; Saha, S.; White, G.; Woollen, J.; Zhu, Y.; Chelliah, M.; Ebisuzaki, W.; Higgins, W.; Janowiak, J.; Mo, K. C.; Ropelewski, C.; Wang, J.; Leetmaa, A.; Reynolds, R.; Jenne, R. e Joseph, D. 1996. The NCEP/NCAR 40-year reanalysis Project. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 77(3), p. 437-471.
- Kanamitsu, M.; Ebisuzaki, W.; Woollen, J.; Yang, S-K.; Hnilo, J. J.; Fiorino, M. e Potter, G. L. 2002. NCEP-DOE AMIP-II reanalysis (R-2). **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 83(11), p. 1631-1643.
- Kaspari, S. D.; Schwikowski, M.; Gysel, M.; Flanner, M. G.; Kang, S.; Hou, S. e Mayewski, P. A. 2011. Recent increase in black carbon concentrations from a Mt. Everest ice core spanning 1860-2000 AD. **Geophysical Research Letters**, v. 38, doi: 10.1029/2010GL046096.
- Kawamura, K.; Parrenin, F.; Lisiecki, L.; Uemura, R.; Vimeux, F.; Sveringhaus, J. P.; Hutterli, M. A.; Nakazawa, T.; Aoki, S.; Jouzel, J.; Raymo, M. E.; Matsumoto, K.; Nakata, H.; Motoyama, H.; Fujita, S.; Goto-Azuma, K.; Fujii, Y. e Watanabe, O. 2007. Northern Hemisphere forcing of climatic cycles in Antarctica over the past 360.000 years. **Nature**, v. 448, p. 912-916.
- Kiehl, J. T. e Trenberth, K. E. 1997. Earth's annual global mean energy budget. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 78, p. 197-208.
- King, J. C. e Turner, J. 1997. **Antarctic Meteorology and Climatology**. Cambridge University Press: Cambridge, 425 pp.
- Korotkikh, E. V.; Mayewski, P. A.; Handley, M. J.; Sneed, S. B.; Introne, D. S.; Kurbatov, A. V.; Dunbar, N. W. e McIntosh, W. C. 2011. The last interglacial as represented in the glaciochemical record from Mount Moulton Blue ice area, West Antarctica. **Quaternary Science Reviews**, v. 30, p. 1940-1947.
- Krachler, M.; Zheng, J.; Fisher, D. e Shotyk, W. 2005. Analytical procedures for improved trace element detection limits in polar ice from Arctic Canada using ICP-SMS. **Analytica Chimica Acta**, v. 530, p. 291-298.
- Krinner, G.; Magand, O.; Simmonds, I.; Genthon, C. e Dufresne, J-L. 2007. Simulated Antarctic precipitation and surface mass balance at the end of the twentieth and twenty-first centuries. **Climate Dynamics**, v. 28(2), p. 215-230.
- Kwok, R. e Comiso, J. C. 2002. Southern ocean climate and sea ice anomalies associated with the southern oscillation. **Journal of Climate**, v. 15 (5), p. 487-501.
- Lambert, F.; Delmonte, B.; Petit, J-R.; Bigler, M.; Kaufmann, P. R.; Hutterli, M. A.; Stocker, T. F.; Ruth, U.; Steffensen, J. P. e Maggi, V. 2008. Dust-climate couplings over the past 800.000 years from the EPICA Dome C ice core. **Nature**, v. 452, p. 616-619.

- Landais, A.; Chappellaz, J.; Delmotte, M.; Jouzel, J.; Blunier, T.; Bourg, C.; Caillon, N.; Cherrier, S.; Malaizé, B.; Masson-Delmotte, V.; Raynaud, D.; Schwander, J. e Steffensen, J. P. 2003. A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core. **Journal of Geophysical Research**, v. 108(D18), doi: 10.1029/2002JD003147.
- Lavanchy, V. M. H.; Gäggeler, H. W.; Schotterer, U.; Schwikowski, M. e Baltensperger, U. 1999. Historical record of carbonaceous particle concentrations from a European high-alpine glacier (Colle Gnifetti, Switzerland). **Journal of Geophysical Research**, v. 104(D17), p. 21227–21236, doi: 10.1029/1999JD900408.
- Legrand, M. 1993. Ice core analysis in Arctic and Antarctic regions. In: Niki, H. e Becker, K.H. (eds). **The tropospheric chemistry of ozone in the Polar Regions**. NATO ASI series, Vol. 17, Springer-Verlag, Heidelberg, p. 205–217.
- Legrand, M. e Mayewski, P. 1997. Glaciochemistry of polar cores: A review. **Reviews of Geophysics**, v. 35, p. 219–243.
- Lemieux-Dudon, B.; Parrenin, F. e Blayo, E. 2009. A probabilistic method to construct an optimal ice chronology for ice cores. In: Hondoh, T. (Ed.), **Proceedings of the 2nd International Workshop on Physics of Ice Core Records (PICR-2)**. Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan.
- Lemieux-Dudon, B.; Blayo, E.; Petit, J. R.; Waelbroeck, C.; Svensson, A.; Ritz, C.; Barnola, J. M.; Narcisi, B. M. e Parrenin, F. 2010. Consistent dating for Antarctic and Greenland ice cores. **Quaternary Science Reviews**, v. 29, p. 8–20.
- Loulergue, L.; Parrenin, F.; Blunier, T.; Barnola, J-M.; Spahni, R.; Schilt, A.; Raisbeck, G. e Chappellaz, J. 2007. New constraints on the gas age-ice age difference along the EPICA ice cores, 0-50 kyr. **Climate of the Past Discussions**, v. 3, p. 435–467.
- Loulergue, L.; Schilt, A.; Spahni, R.; Masson-Delmotte, V.; Blunier, T.; Lemieux, B.; Barnola, J-M.; Raynaud, D.; Stocker, T. F. e Chappellaz, J. 2008. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH₄ over the past 800,000 years. **Nature**, v. 453, p. 383–386.
- Luthi, D.; Le Floch, M.; Bereiter, B.; Blunier, T.; Barnola, J. M.; Siegenthaler, U.; Raynaud, D.; Jouzel, J.; Fischer, H.; Kawamura, K. e Stocker, T. F. 2008. High-resolution carbon dioxide concentration Record 650.000-800.000 years before present. **Nature**, v. 453, p. 379–382.
- Maasch, K. A.; Mayewski, P. A.; Rohling, E. J.; Stager, J. C.; Karlen, W.; Meeker, L. D. e Meyerson, E. A. 2005. A 2000-year context for modern climate change. **Geografiska Annaler Series a-Physical Geography**, v. 87A (1), p. 7–15.
- Marshall, G. J. 2007. Half-century seasonal relationships between the Southern Annular mode and Antarctic temperatures. **International Journal of Climatology**, v. 27(3), p. 373–383.
- Marshall, G. J. 2009. On the annual and semi-annual cycles of precipitation across Antarctica. **International Journal of Climatology**, v.29 (15), p. 2298–2308.
- Marteel, A. 2007. **Past natural changes in trace elements, rare earth elements (REE), mercury and Pb isotopes in the EPICA/dome C ice core (East Antarctica) from 263,000 to 671,000 yrs BP**. Tese de doutorado. Universidade Joseph Fourier (Grenoble1), França, 279 pp.

- Marteel, A.; Boutron, C. F.; Barbante, C.; Gabrielli, P.; Cozzi, G.; Gaspari, V.; Cescon, P.; Ferrari, C. P.; Dommergue, A.; Rosman, K.; Hong, S. e Do Hur, S. 2008. Changes in atmospheric heavy metals and metalloids in Dome C (East Antarctica) ice back to 672.0 kyr BP (Marine Isotopic Stages 16.2). **Earth and Planetary Science Letters**, v. 272, p. 579–590.
- Marteel, A.; Gaspari, V.; Boutron, C. F.; Barbante, C.; Gabrielli, P.; Cescon, P.; Cozzi, G.; Ferrari, C. P.; Dommergue, A.; Rosman, K.; Hong, S. e Do Hur, S. 2009. Climate-related variations in crustal trace elements in Dome C (East Antarctica) ice during the past 672 kyr. **Climatic Change**, v. 92, p. 191–211.
- Masson-Delmonte, V.; Hou, S.; Ekaykin, A.; Jouzel, J.; Aristarain, A.; Bernardo, R. T.; Bromwich, D.; Cattani, O.; Delmotte, M.; Falourd, S.; Frezzotti, M.; Gallée, H.; Genoni, L.; Isaksson, E.; Landais, A.; Helsen, M. M.; Hoffmann, G.; Lopez, J.; Morgan, V.; Motoyama, H.; Noone, D.; Oerter, H.; Petit, J. R.; Royer, A.; Uemura, R.; Schmidt, G. A.; Schlosser, E.; Simões, J. C.; Steig, E. J.; Stenni, B.; Stievenard, M.; Van Den Broeke, M. R.; Van de Wal, R. S. W.; Van de Berg, W. J.; Vimeux, F. e White, J. W. C. 2008. A review of Antarctic surface snow isotopic composition: Observations, atmospheric circulation, and isotopic modeling. **Journal of Climate**, v. 21, p. 3359–3387.
- Mayewski, P. A. e Goodwin, D. 1997. International Trans-Antarctic Scientific Expedition (ITASE) – “200 years of past Antarctic and Environmental Change”. Science and Implementation Plan. **Workshop Report, Series 97–1**, report from the ITASE workshop Cambridge, 2–3 agosto 1996, United Kingdom, 48 p.
- Mayewski, P. A.; Rohling, E. E.; Stager, J. C.; Karlén, W.; Maasch, K. A.; Meeker, L. D.; Meyerson, E. A.; Gasse, F.; Kreveld, S. V.; Holmgren, K.; Lee-Thorp, J.; Rosqvist, G.; Rack, F.; Staubwasser, M.; Schneider, R. R. e Steig, E. J. 2004. Holocene climate variability. **Quaternary Research**, v. 62(3), p. 243–255.
- Mayewski, P. A.; Frezzotti, M.; Bertler, N.; Van Ommen, T.; Hamilton, G.; Jacka, T. H.; Welch, B.; Frey, M.; Dahe, Q.; Jiawen, R.; Simões, J.; Fily, M.; Oerter, H.; Nishio, F.; Isaksson, E.; Mulvaney, R.; Holmund, P.; Lipenkov, V. e Goodwin, I. 2005. The International Trans-Antarctic Scientific Expedition (ITASE): an overview. **Annals of Glaciology**, v. 41, p. 180–185.
- McConnell, J. R.; Edwards, R.; Kok, G. L.; Flanner, M. G.; Zender, C. S.; Saltzman, E. S.; Banta, J. R.; Pasteris, D. R.; Carter, M. M. e Kahl, J. D. W. 2007. 20th – century industrial black carbon emissions altered arctic climate forcing. **Science**, v. 317, p. 1381–1384.
- McLennan, S. M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 2, doi: 10.1029/2000GC000109.
- Meese, D. A.; Gow, A. J.; Alley, R. B.; Zielinski, G. A.; Grootes, P. M.; Ram, M.; Taylor, K. C.; Mayewski, P. A. e Bolzan, J. F. 1997. The Greenland Ice Sheet Project 2 depth-age scale: Methods and results. **Journal of Geophysical Research**, v. 102(C12), p. 26.411–26.423.
- Mogensen, I. A. 2009. Dansgaard-Oeschger Cycles, in: **Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments**, V. Gornitz, Ed. Springer, 1049 pp.
- Monaghan, A. J.; Bromwich, D. H. e Wang, S-H. 2006. Recent trends in Antarctic snow accumulation from Polar MM5 simulations. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 364, p. 1683–1708.
- Montzka, S. A.; Dlugokencky, E. J. e Butler, J. H. 2011. Non-CO₂ greenhouse gases and climate change. **Nature**, v. 476, p. 43–50.

- Morganti, A.; Becagli, S.; Castellano, E.; Severi, M.; Traversi, R. e Udisti, R. 2007. An improved flow analysis–ion chromatography method for determination of cationic and anionic species at trace levels in Antarctic ice cores. **Analytica chimica acta**, v. 603, p. 190–198.
- Murozumi, M.; Tsaihua, J. C. e Patterson. 1969. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 33(10), p. 1247–1294.
- Naik, S. S.; Thamban, M.; Rajakumar, A.; D’Souza, W.; Laluraj, C. M. e Chaturvedi, A. 2010. Influence of climatic teleconnections on the temporal isotopic variability as recorded in a firn core from the coastal Dronning Maud Land, East Antarctica. **Journal of Earth System Science**, v. 119(1), p. 41–49.
- Narcisi, B.; Petit, J-R. e Tiepolo, M. 2006. A volcanic marker (92 ka) for dating deep east Antarctic ice cores. **Quaternary Science Reviews**, v. 25, p. 2682–2687.
- Ng, A. e Patterson, C. 1981. Natural concentrations of lead in ancient Arctic and Antarctic ice. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45(11), p. 2109–2121.
- Nicolas, J. P. e Bromwich, D. H. 2011. Climate of West Antarctica and influence of marine air intrusions. **Journal of Climate**, v. 24, p. 49–67.
- Nriagu, J. O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. **Nature**, v. 338, p. 47–49.
- Nriagu, J. O. 1990. The rise and fall of leaded gasoline. **The Science of the Total Environment**, v. 92, p. 13–28.
- Nriagu, J. O. 1996. A History of Global Metal Pollution. **Science**, v. 272, p. 223–224.
- Novakov, T.; Ramanathan, V.; Hansen, J. E.; Kirchstetter, T. W.; Sato, M.; Sinton, J. E. e Sathaye, J. A. 2003. Large historical changes of fossil-fuel Black carbon aerosols. **Geophysical Research Letters**, v. 30(6), doi: 10.1029/2002GL016345.
- Osterberg, E. C.; Handley, M. J.; Sneed, S. B.; Mayewski, P. A. e Kreutz, K. J. 2006. Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analysis. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 3355–3361.
- Pacyna, J. M. e Pacyna, E. G. 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. **Environmental Reviews**, v. 9, p. 269–298.
- Pacyna, E. G.; Pacyna, J. M.; Fudala, J.; Strzelecka-Jastrzab, E.; Hlawiczka, S.; Panasiuk, D.; Nitter, S.; Pregger, T.; Pfeiffer, H. e Friedrich, R. 2007. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8557–8566.
- Parrenin, F.; Rémy, F.; Ritz, C.; Siebert, M. J. e Jouzel, J. 2004. New modeling of the Vostok ice flow line and implication for the glaciological chronology of the Vostok ice core. **Journal of Geophysical Research**, v. 109, doi: 10.1029/2004JD004561.
- Parrenin, F.; Dreyfus, G.; Durand, G.; Fujita, S.; Gagliardini, O.; Gillet, F.; Jouzel, J.; Kawamura, K.; Lhomme, N.; Masson-Delmotte, V.; Ritz, C.; Schwander, J.; Shoji, H.; Uemura, R.; Watanabe, O. e Yoshida, N. 2007a. 1-D-ice flow modelling at EPICA Dome C and Dome Fuji, East Antarctica. **Climate of the Past**, v. 3, p. 243–259.

- Parrenin, F.; Barnola, J.-M.; Beer, J.; Blunier, T.; Castellano, E.; Chappellaz, J.; Dreyfus, G.; Fischer, H.; Fujita, S.; Jouzel, J.; Kawamura, K.; Lemieux-Dudon, B.; Loulergue, L.; Masson-Delmotte, V.; Narcisi, B.; Petit, J.-R.; Raisbeck, G.; Raynaud, D.; Ruth, U.; Schwander, J.; Severi, M.; Spahni, R.; Steffensen, J. P.; Svensson, A.; Udisti, R.; Waelbroeck, C. e Wolff, E. 2007b. The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core. **Climate of the Past**, v. 3, p. 485–497.
- Parrenin, F.; Petit, J. R.; Masson-Delmotte, V.; Wolff, E.; Basile-Doelsch, I.; Jouzel, J.; Lipenkov, V.; Rasmussen, S. O.; Schwander, J.; Severi, M.; Udisti, R.; Veres, D. e Vinther, B. M. 2012. Volcanic synchronisation between the EPICA Dome C and Vostok ice cores (Antarctica) 0-145 kyr BP. **Climate of the Past**, v. 8, p. 1031–1045.
- Petit, J. R.; Jouzel, J.; Raynaud, D.; Barkov, N. I.; Barnola, J.-M.; Basile, I.; Bender, M.; Chappellaz, J.; Davis, M.; Delaygue, G.; Delmotte, M.; Kotlyakov, V. M.; Legrand, M.; Lipenkov, V. Y.; Lorius, C.; Pépin, L.; Ritz, C.; Saltzman, E. e Stievenard, M. 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. **Nature**, v. 399, p. 429–435.
- Planchon, F. 2001. **Evolution temporelle de douze métaux (V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U) et des isotopes du plomb dans les neiges de la Terre de Coats (Antarctique) depuis les années 1830**. Tese de doutorado. Université Joseph-Fourier – Grenoble I, França, 271 pp.
- Planchon, F. A. M.; Boutron, C. F.; Barbante, C.; Cozzi, G.; Gaspari, V.; Wolff, E. W.; Ferrari, C. P. e Cescon, P. 2002. Changes in heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-19th to the late-20th century. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 200, p. 207–222.
- Preunkert, S. e Legrand, M. 2013. Towards a quasi-complete reconstruction of past atmospheric aerosol load and composition (organic and inorganic) over Europe since 1920 inferred from Alpine ice cores. **Climate of the Past**, v. 9, p. 1099–2013.
- Pritchard, H. D.; Arthern, R. J.; Vaughan, D. G. e Edwards, L. 2009. Extensive dynamic thinning on the margins of the Greenland and Antarctic ice sheets. **Nature**, v. 461, p. 971–975.
- Prospero, J. M.; Ginoux, P.; Torres, O.; Nicholson, S. E. e Gill, T. E. 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the nimbus 7 total ozone mapping spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. **Reviews of Geophysics**, v. 40, p. 1–31.
- Quinn, P. K.; Stohl, A.; Arneth, A.; Berntsen, T.; Burkhart, J. F.; Christensen, J.; Flanner, M.; Kupiainen, H.; Lihavainen, H.; Shepherd, M.; Shevchenko, V.; Skov, H. e Vestreng, V. 2011. The impact of black carbon on Arctic climate. **AMAP Technical Report**, nº 4, 70 pp.
- Rampino, M. R., e Self, S. 1992. Volcanic winter and accelerated glaciations following the Toba super-eruption. **Nature**, v. 359, p. 50–52.
- Raynaud, D.; Blunier, T.; Ono, Y. e Delmas, R. J. 2003. **Paleoclimate, Global Change and the Future**. Springer Verlag, Berlin, pp. 13–33.
- Raynaud, D.; Barnola, J.-M.; Souchez, R.; Lorrain, R.; Petit, J.-R.; Duval, P. e Lipenkov, V. Y. 2005. The record for marine isotopic stage 11. **Nature**, v. 436, p. 39–40.
- Rignot, E.; Bamber, J. L.; Van den Broeke, M. R.; Davis, C.; Li, Y.; Van de Berg, W. J. e Meijgaard, E. V. 2008. Recent Antarctic ice mass loss from radar interferometry and regional climate modeling. **Nature Geoscience**, v. 1, p. 106-110. Doi: 10.1038/ngeo102.

- Ritz, C. 1992. **Un modèle thermo-mécanique d'évolution pour le bassin glaciaire Antarctique Vostok-Glacier Byrd: Sensibilité aux valeurs des paramètres mal connus**. Tese de doutorado. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, França, 377 pp.
- Röthlisberger, R.; Bigler, M.; Hutterli, M.; Sommer, S.; Stauffer, B.; Junghans, H. e Wagenbach, D. 2000. Technique for continuous high-resolution analysis of trace substances in firn and ice cores. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 338–342.
- Röthlisberger, R.; Mulvaney, R.; Wolff, E. W.; Hutterli, M. A.; Bigler, M.; Sommer, S. e Jouzel, J. 2002. Dust and sea salt variability in central East Antarctica (Dome C) over the last 45 kyrs and its implications for southern high-latitude climate. **Geophysical Research Letters**, v. 29(20), p. 1–4.
- Rudnick, R. L. e Fountain, D. M. 1995. Nature and composition of the continental crust: A lower crustal perspective, *Reviews of Geophysics*, v. 33(3), p. 267–309, doi: 10.1029/95RG01302.
- Russell, A. e McGregor. 2010. Southern hemisphere atmospheric circulations: impacts on Antarctic climate and reconstructions from Antarctic ice core data. **Climatic Change**, v. 99, p. 155–192.
- Sallée, J. B.; Speer, K. G. e Rintoul, S. R. 2010. Zonally asymmetric response of the Southern Ocean mixed-layer depth to the Southern Annular Mode. **Nature Geoscience**, v. 3, p. 273–279.
- Sarnthein, M.; Kennett, J.P.; Allen, J.; Beer, J.; Grootes, P.; Laj, C.; McManus, J. e Ramesh, R. 2002. Decadal-to-millennial-scale climate variability - chronology and mechanisms: Summary and recommendations. **Quaternary Science Reviews**, v. 21, p. 1121–1128.
- Scarponi, G.; Barbante, C.; Turetta, C.; Gambaro, A. e Cescon, P. 1997. Chemical contamination of Antarctic snow: The case of lead. **Microchemical Journal**, v. 55, p. 24–32.
- Schilt, A.; Baumgartner, M.; Schwander, J.; Buiron, D.; Capron, E.; Chappellaz, J.; Loulergue, L.; Schüpbach, S.; Spahni, R.; Fischer, H. e Stocker, T. F. 2010a. Atmospheric nitrous oxide during the last 140.000 years. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 300, p. 33–43.
- Schilt, A.; Baumgartner, M.; Blunier, T.; Schwander, J.; Spahni, R.; Fischer, H. e Stocker, T. F. 2010b. Glacial-interglacial and millennial-scale variations in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 800.000 years. **Quaternary Science Reviews**, v. 29, p. 182–192.
- Schneider, D. P.; Steig, E. J. e Comiso, J. C. 2004. Recent climate variability in Antarctica from satellite-derived temperature data. **Journal of Climate**, v. 17, p. 1569–1583.
- Schneider, D. P.; Deser, C. e Fan, T. 2015. Comparing the impacts of tropical SST variability and polar stratospheric ozone loss on the Southern Ocean westerly winds. **Journal of Climate**, v. 28, p. 9350–9372.
- Schwanck, F.; Simões, J. C.; Handley, M. e Casassa, G. 2014. Determinação de elementos-traço em testemunhos de firn antártico usando ICP-MS. **Geochimica Brasiliensis**, v. 28(1), p. 97–107.
- Schwikowski, M.; Barbante, C.; Doering, T.; Gaeggeler, H. W.; Boutron, C.; Schotterer, U.; Tobler, L.; Van de Velde, K.; Ferrari, C.; Cozzi, G.; Rosman, K. e Cescon, P. 2004b. Post-17th-century changes of European lead emissions recorded in high-altitude alpine snow and ice. **Environmental Science & Technology**, v. 38(4), p. 957–964.

- Schulz, M.; Balkanski, Y. J.; Guelle, W. e Dulac, F. 1998. Role of aerosol size distribution and source location in a three-dimensional simulation of a Saharan dust episode tested against satellite-derived optical thickness. **Journal of Geophysical Research**, v. 103(D9), p. 10.579–10.592.
- Shackleton, N. J. 2000. The 100.000-year ice-age cycle identified and found to lag temperature, carbon dioxide, and orbital eccentricity. **Science**, v. 289, p. 1897–1902.
- Shepherd, A.; Ivins, E. R.; Geruo, A.; Barletta, V. R.; Bentley, M. J.; Bettadpur, S.; Briggs, K. H.; Bromwich, D. H.; Forsberg, R.; Galin, N.; Horwath, M.; Jacobs, S.; Joughin, I.; King, M. A.; Lenaerts, J. T. M.; Li, J.; Ligtenberg, S. R. M.; Luckman, A.; Luthcke, S. B.; McMillan, M.; Meister, R.; Milne, G.; Mouginot, J.; Muir, A.; Nicolas, J. P.; Paden, J.; Payne, A. J.; Pritchard, H.; Rignot, E.; Rott, H.; Sørensen, L. S.; Scambos, T. A.; Scheuchl, B.; Schrama, E. J. O.; Smith, B.; Sundal, A. V.; van Angelen, J. H.; van de Berg, W. J.; van den Broeke, M. R.; Vaughan, D. G.; Velicogna, I.; Wahr, J.; Whitehouse, P. L.; Wingham, D. J.; Yi, D.; Young, D. e Zwally, J. 2012. A reconciled estimate of ice-sheet mass balance. **Science**, v. 338, p. 1183–1189.
- Siegert, M. J.; Ross, N. e Le Brocq, A. M. 2016. Recent advances in understanding Antarctic subglacial lakes and hydrology. **Philosophical Transactions A**, v. 374.
- Simmons, A. J.; Willett, K. M.; Jones, P. D.; Thorne, P. W. e Dee, D. P. 2010. Low-frequency variations in surface atmospheric humidity, temperature, and precipitation: Inferences from reanalyses and monthly gridded observational data sets. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 115(D1), doi: 10.1029/2009JD012442.
- Simões, J.C. 2004. Glossário da língua portuguesa da neve, gelo e termos correlatos. **Pesquisa Antártica Brasileira**, v. 4, p. 119–154.
- Simões, J. C. 2011. O ambiente antártico: domínio de extremos. In: Simões, J. C.; Garcia, C. A. E.; Evangelista, H.; Campos, L. S.; Mata, M. M. e Bremer, U. F. (eds). **Antártica e as Mudanças Globais: um desafio para a humanidade**. São Paulo, Edgard Blucher Ltda, p. 15–27.
- Simmonds, I. e Keay, K. 2000. Mean southern hemisphere extratropical cyclone behavior in the 40-year NCEP–NCAR reanalysis. **Journal of Climate**, v. 13, p. 873–885.
- Sowers, T. e Bender, M. 1995. Climate records covering the Last Deglaciation. **Science**, v. 269, p. 210–214.
- Spahni, R.; Chappellaz, J.; Stocker, T. F.; Louergue, L.; Hausammann, G.; Kawamura, K.; Flückiger, J.; Schwander, J.; Raynaud, D.; Masson-Delmotte, V. e Jouzel, J. 2005. Atmospheric methane and nitrous oxide of the Late Pleistocene from Antarctic ice cores. **Science**, v. 310, p. 1317–1321.
- Steig, E. J.; Brook, E. J.; White, J. W. C.; Sucher, C. M.; Bender, M. L.; Lehman, S. J.; Morse, D. L.; Waddington, E. D. e Clow, G. D. 1998. Synchronous climate changes in Antarctica and the North Atlantic. **Science**, v. 282, p. 92–95.
- Steig, E. J.; Schneider, D. P.; Rutherford, S. D.; Mann, M. E.; Comiso, J. C. e Shindell, D. T. 2009. Warming of the Antarctic ice-sheet surface since the 1957 International Geophysical Year. **Nature**, v. 457, p. 459–462, doi: 10.1038/nature07669.
- Stocker, T. F. e Johnsen, S. J. 2003. A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw. **Paleoceanography**, v. 18(4), doi: 10.1029/2003PA000920.
- Summerhayes, C.; Ainley, D.; Barrett, P.; Bindshadler, R.; Clarke, A.; Convey, P.; Fahrbach, E.; Gutt, J.; Hodgson, D.; Meredith, M.; Murray, A.; Pörtner, H. O.; Di Prisco, G.; Schiel, S.; Speer, K.; Turner, J.;

- Verde, C. e Willems, A. 2009. Chapter 1: The Antarctic Environment in the Global System. In: Turner, J.; Bindschadler, R.; Convey, P.; Di Prisco, G.; Fahrbach, E.; Gutt, J.; Hodgson, D.; Mayewski, P. e Summerhayes, C. (eds.). **Antarctic Climate Change and the Environment**. Cambridge, Scientific Committee on Antarctic Research, p. 1–32.
- Suttie, E. D. e Wolff, E. W. 1992. Seasonal input heavy metals to Antarctic snow. **Tellus**, v. 44B, p. 351-357.
- Suwa, M.; Fischer, J. C.; Bender, M. L.; Landais, A. e Brook, E. J. 2006. Chronology reconstruction for the disturbed bottom section of the GISP2 and the GRIP ice cores: Implications for termination II in Greenland. **Journal of Geophysical Research**, v. 111, Doi: 10.1029/2005jd006032.
- Suwa, M. 2007. **Chronologies for ice cores constrained by their gas record and their implications for climate history for the past 400.000 years**. Tese de doutorado. Princeton University, Estados Unidos, 189 pp.
- Suwa, M. e Bender, M. L. 2008. O₂/N₂ ratios of occluded air in the GISP2 ice core. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, doi: 10.1029/2007JD009589.
- Svensson, A.; Andersen, K. K.; Bigler, M.; Clausen, H. B.; Dahl-Jensen, D.; Davies, S. M.; Johnsen, S. J.; Muscheler, R.; Parrenin, F.; Rasmussen, S. O.; Röthlisberger, R.; Seierstad, I.; Steffensen, J. P. e Vinther, B. M. 2008. A 60.000 year Greenland stratigraphic ice core chronology. **Climate of Past**, v. 4, p. 47–57.
- Stein, A. F.; Draxler, R. R.; Rolph, G. D.; Stunder, B. J. B.; Cohen, M. D. e Ngan, F. 2015. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. **Bulletin of the American Meteorological Society**, e-View.
- Tao, G.; Yamada, R.; Fujikawa, Y.; Kudo, A.; Zheng, F.; Fisher, D. A. e Koerner, R. A. 2001. Determination of trace amounts of heavy metals in Arctic ice core samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. **Talanta**, v. 55, p. 765–772.
- Thamban, M. e Thakur, R. C. 2013. Trace metal concentrations of surface snow from Ingrid Christensen Coast, East Antarctica – spatial variability and possible anthropogenic contributions. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185(4), p. 2961–2975.
- Thompson, D. W. J. e Wallace, J. M. 2000. Annular modes in the extratropical circulation. Part I: Month-to-month variability. **Journal of Climate**, v. 13, p. 1000–1016.
- Traversi, R.; Becagli, S.; Castellano, E.; Largiuni, O.; Migliori, A.; Severi, M.; Frezzotti, M. e 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**, v. 84(6-7), p. 457–470.
- Trenberth, K. E. e Solomon, A. 1994. The global heat balance: heat transports in the atmosphere and ocean. **Climate Dynamics**, v. 10, p.107–134.
- Trenberth, K. E. 1997. The definition of El Niño. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 78(12), p. 2771–2777,
- Turner, J. 2004. Review: The El Niño-Southern oscillation and Antarctica. **International Journal of Climatology**, v. 24, p. 1–31.

- Turner, J.; Colwell, S. R.; Marshall, G. J.; Lachlan-Cope, T. A.; Carleton, A. M.; Jones, P. D.; Lagun, V.; Reid, P. A. e Iagovkina, S. 2005. Antarctic climate change during the last 50 years. **International Journal of Climatology**, v. 25, p. 279–294.
- Turner, J.; Anderson, P.; Lachlan-Cope, T.; Colwell, S.; Phillips, T.; Kirchgassner, A.; Marshall, G. J.; King, J. C.; Bracegirdle, T.; Vaughan, D. G.; Lagun, V. e Orr, A. 2009. Record low surface air temperature at Vostok station, Antarctica. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, v. 114(D24), p. 01–14.
- Tzedakis, P. C.; Andrieu, V.; Beaulieu, J.; Crowhurst, S.; Follieri, M.; Hooghiemstra, H.; Magri, D.; Reille, M.; Sadori, L.; Shackleton, N. J. e Wijnstra, T. A. 1997. Comparison of terrestrial and marine records of changing climate of the last 500,000 years. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 150, p.171–176.
- Udisti, R.; Becagli, S.; Castellano, E.; Traversi, R.; Vermigli, S. e Piccardi, G.1999. Sea-spray and marine biogenic seasonal contribution to snow composition at Terra Nova Bay, Antarctica. **Annals of Glaciology**, v.29, p.77–83.
- Vandal, G. M.; Fitzgerald, W. F.; Boutron C. F. e Candelone J-P. 1993. Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34000 years. **Nature**, v. 362, p. 621–623.
- Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59(7), p. 1217–1232.
- Wilson, R.C.L; Drury, S. A. e Chapman, J. L. 2000. **The Great Ice Age: climate change and life**. Taylor and Francis Group, London, 346 pp.
- Wolff, E. W. e Peel, D. A. 1985. The record of global pollution in polar snow and ice. **Nature**, v. 313, p. 535–540.
- Wolff, E. W. e Peel, D. A. 1988. Concentration of cadmium, copper, lead and zinc in snow from near Dye 3 in South Greenland. **Annals of Glaciology**, v. 10, p. 193–197.
- Wolff, E. W. e Suttie, E. D. 1994. Antarctic snow record of southern hemisphere lead pollution. **Geophysical Research Letters**, v. 21(9), p.781–784.
- Wolff, E. W.; Suttie, E. D. e Peel, D. A. 1999. Antarctic snow record of cadmium, copper, and zinc content during the twentieth century. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 1535–1541.
- Wolff, E. W.; Fischer, H.; Fundel, F.; Ruth, U.; Twarloh, B.; Littot, G. C.; Mulvaney, R.; Rothlisberger, R.; De Angelis, M.; Boutron, C. F.; Hansson, M.; Jonsell, U.; Hutterli, M. A.; Lambert, F.; Kaufmann, P.; Stauffer, B.; Stocker, T. F.; Steffensen, J. P.; Bigler, M.; Siggaard-Andersen, M. L.; Udisti, R.; Becagli, S.; Castellano, E.; Severi, M.; Wagenbach, D.; Barbante, C.; Gabrielli, P. e Gaspari, V. 2006. Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. **Nature**, v. 440, p. 491–496.
- Wolff, E. W. e Spahni, R. 2007. Methane and nitrous oxide in the ice core Record. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 365, p. 1775–1792.
- Wolff, E. W.; Chappellaz, J.; Blunier, T.; Rasmussen, S. O. e Svensson, A. 2010. Millennial-scale variability during the last glacial: The ice core record. **Quaternary Science Reviews**, v. 29(21), p. 2828–2838.
- Wolff, E. W. 2011. Greenhouse gases in the Earth system: a palaeoclimate perspective. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 369, p. 2133–2147.

- World Meteorological Organization. 2015. Greenhouse Gas Bulletin: The State of greenhouse gases in the atmosphere based on global observations through 2014. **Global Atmosphere Watch**, nº 11, p.1–4.
- Yuan, X. 2004. ENSO-related impacts on Antarctic sea ice: a synthesis of phenomenon and mechanisms. **Antarctic Science**, v. 16(4), p. 415–425.
- Zreda-Gostynska, G.; Kyle, P. R.; Finnegan, D. e Prestbo, K. M. 1997. Volcanic gas emissions from Mount Erebus and their impact on the Antarctic environment. **Journal of Geophysical Research**, v. 102, p. 15039–15055.

ANEXOS

ANEXO 1 – Material suplementar referente ao segundo artigo apresentado.

Supporting Information

Anomalously high Arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile

SCHWANCK, Franciele^{1,*}; SIMÕES, Jefferson C.¹; HANDLEY, Michael²; MAYEWSKI, Paul A.² BERNARDO, Ronaldo T.¹ and AQUINO, Francisco E.¹

¹*Centro Polar e Climático (CPC), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS 91540-000, Brazil. Telephone/Fax: (+55 51) 3308-7324. E-mail:*

franschwanck@gmail.com.

²*Climate Change Institute (CCI), University of Maine, Orono, ME 04469-5764, USA.*

Summary

There are 2 pages in this Supporting Information, including 1 table and 1 figure.

Table S1 – Instrumental conditions and measurement parameters for the CCI Thermo Electron Element2 ICP-SFMS instrument.

Forward power	1280 W
Coolant gas	~16 l min ⁻¹
Auxiliary gas	~0.85 l min ⁻¹
Sample gas	~0.8 l min ⁻¹
Sample cone	Ni; 1.1 mm
Skimmer cone	Ni; 0.8 mm
Sample inlet	ESI ApexQ
Nebulizer	ESI PFA-ST
Resolution (m/Δm)	Low: 400; medium: 4.000 and high: 10.000
Sample uptake rate	100 μL min ⁻¹
Sensitivity	800,000 cps (counts per second) for 100 ng l ⁻¹ ¹¹⁵ In
Total measurement time per sample	2min20s



Figure S1 - Map showing the location of the copper mines at Chile (Source: COCHILCO. 2015).

ANEXO 2 – Email de aceite do artigo “Drilling, processing, and first results for Mount Johns ice core in West Antarctica Ice Sheet” pelo revista Brazilian Journal of Geology.

ucordani@usp.br <ucordani@usp.br>

13 de janeiro de 2016 15:40

Para: franschwanck@gmail.com

13-Jan-2016

Dear Ms. Schwanck:

It is a pleasure to accept your manuscript entitled "Drilling, processing, and first results for Mount Johns ice core in West Antarctica Ice Sheet" in its current form for publication in the Brazilian Journal of Geology. The comments of the reviewer(s) who reviewed your manuscript are included at the foot of this letter.

Thank you for your fine contribution. On behalf of the Editors of the Brazilian Journal of Geology, we look forward to your continued contributions to the Journal.

Sincerely,
Dr. Umberto Cordani
Editor-in-Chief, Brazilian Journal of Geology
ucordani@usp.br

Associate Editor

Comments to the Author:

Prezados autores

A versão revisada do artigo foi traduzida para o inglês e foram incorporadas as sugestões dos revisores. É um artigo de grande alcance internacional em tema de interesse do BJB. Recomendo aceitar.

Claudio Riccomini

Editor adjunto, BJB

ANEXO 3 – Email de submissão do artigo “A 125-year record of climate and chemistry variability at the Pine Glacier ice divide, Antarctica” para a revista Science of the Total Environment.

Science of the Total Environment <j.scitotenv@elsevier.com>

13 de janeiro de 2016 14:07

Para: franschwanck@gmail.com

Cc: jefferson.simoies@ufrgs.br, handley@maine.edu, paul.mayewski@maine.edu, jauger83@gmail.com, ronaldo.bernardo@ufrgs.br, francisco.aquino@ufrgs.br

Ms. Ref. No.: STOTEN-D-16-00205

Title: A 125-year record of climate and chemistry variability at the Pine Glacier ice divide, Antarctica
Science of the Total Environment

Dear Dr. Franciele Schwanck,

Your submission entitled "A 125-year record of climate and chemistry variability at the Pine Glacier ice divide, Antarctica" has been assigned the following manuscript number: STOTEN-D-16-00205. The manuscript will either be assigned in due time to an editor/associate editor for further processing.

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/stoten/>.

Your username is: franschwanck@gmail.com

If you need to retrieve password details, please go to:

http://ees.elsevier.com/stoten/automail_query.asp

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

DAMIA BARCELO

Co Editor-in-Chief

Science of the Total Environment