

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

**CONTEÚDO IÔNICO EM TESTEMUNHO DE *FIRN*/GELO DO MONTE JOHNS
ANTÁRTICA OCIDENTAL: 1882–2008 A.D.**

ISAIAS ULLMANN THOEN

ORIENTADOR – Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

Porto Alegre - 2017

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

**CONTEÚDO IÔNICO EM TESTEMUNHO DE *FIRN*/GELO DO MONTE JOHNS
ANTÁRTICA OCIDENTAL: 1882–2008 A.D.**

ISAIAS ULLMANN THOEN

ORIENTADOR – Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki - Instituto de Geociências, UFRGS.

Prof. Dr. Norberto Dani – Instituto de Geociências, UFRGS.

Prof. Dr. Alexandre Lima Correia – Instituto de Física, USP.

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

Porto Alegre – 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Jane Fraga Tutikian

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

CIP - Catalogação na Publicação

Thoen, Isaias U.
Conteúdo iônico em testemunho de firn/gelo do
monte Johns. Antártica Ocidental: 1882-2008 A.D. /
Isaias U. Thoen. -- 2017.
132 f.

Orientador: Jefferson C. Simões.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências,
Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto
Alegre, BR-RS, 2017.

1. aerossóis. 2. testemunho de gelo. 3. Manto de
Gelo da Antártica Ocidental. 4. análise de traços. 5.
cromatografia iônica. I. Simões, Jefferson C.,
orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente a todos que se empenharam na expedição de coleta de amostras no continente gelado junto ao monte Johns, aos colegas do Climate Change Institute (University of Maine/USA) pela cooperação no processamento de amostras, e ao Centro Polar e Climático (UFRGS) pela disponibilidade de laboratórios e instrumental, bem como ao PPGGEO pela oportunidade, didática, suporte, paciência e auxílio em minhas muitas dificuldades.

Agradeço especialmente aos meus colegas de trabalho pelo coleguismo e ajuda profissional. E ao meu orientador pela oportunidade, paciência e suporte.

Agradeço de coração à minha família por serem a razão dessa minha existência terrena. Aos meus amores Márcia Gabriela e Enzo Gabriel pela renovação da minha motivação, e amor e carinho prestados.

E, acima de tudo, à Deus por trazer também a mim sua luz!

RESUMO

Esta dissertação investiga o registro de conteúdo iônico do testemunho de gelo monte Johns (79°55'28"S; 94°23'18"O) obtido na Antártica Ocidental, contribuindo para o adensamento espacial de informações glacioquímicas empregadas em estudos paleoclimáticos. As concentrações de Na^+ ($16,6 \pm 28,2 \mu\text{g L}^{-1}$), K^+ ($1,3 \pm 3,7 \mu\text{g L}^{-1}$), Mg^{2+} ($3,7 \pm 3,7 \mu\text{g L}^{-1}$), Ca^{2+} ($5,4 \pm 3,4 \mu\text{g L}^{-1}$), Cl^- ($33,3 \pm 43,7 \mu\text{g L}^{-1}$), SO_4^{2-} ($25,9 \pm 17,7 \mu\text{g L}^{-1}$), NO_3^- ($50,8 \pm 18,5 \mu\text{g L}^{-1}$) e H_3CSO_3^- ($7,1 \pm 5,4 \mu\text{g L}^{-1}$) foram determinadas por cromatografia iônica em 2.164 amostras para o período 1882–2008. A variabilidade sazonal de NO_3^- e, especialmente do NO_3^- , em antifase com Na^+ , possibilitou a datação pela contagem de ciclos anuais ao longo do período estudado. A identificação dos sinais vulcânicos do Krakatoa (1883), Agung (1963) e Pinatubo/Hudson (1991) foi usada para determinar horizontes de referência (datação absoluta). Eventos de aporte significativo de aerossóis foram identificados e agrupados considerando o conteúdo iônico, proveniência e estação do ano. A avaliação da proveniência dos íons e do balanço iônico mostra a origem da carga iônica: 36% é oriunda de aerossóis de sal marinho, 13% de poeira mineral, 17% de atividade biogênica marinha e 34% de produtos da reatividade química na atmosfera. É observada uma leve redução nas concentrações de Mg^{2+} ($-0,04 \mu\text{g L}^{-1} \text{ano}^{-1}$) e K^+ ($-0,01 \mu\text{g L}^{-1} \text{ano}^{-1}$), e mais forte para NO_3^- ($-0,17 \mu\text{g L}^{-1} \text{ano}^{-1}$), no período 1909–2008. A média anual da acumulação líquida de neve foi $0,21 \pm 0,04 \text{ m eq. H}_2\text{O}$ no período 1882–2008 sem apresentar tendência significativa. A acumulação mostra alta correspondência com dados anuais de reanálise climática, com coeficiente de correlação cruzada de $+0,42$ ($\alpha < 0,05$) para o período 1979–2008.

PALAVRAS-CHAVE: aerossóis; testemunho de gelo; manto de gelo da Antártica Ocidental; análise de traços; cromatografia iônica.

ABSTRACT

This dissertation investigates the ionic content record of the mount Johns ice core (79°55'28"S; 94°23'18"W) recovered from the West Antarctica, contributing to the spatial densification of glaciochemical information used in paleoclimatic studies. The concentrations of Na⁺ (16.6 ± 28.2 µg L⁻¹), K⁺ (1.3 ± 3.7 µg L⁻¹), Mg²⁺ (3.7 ± 3.7 µg L⁻¹), Ca²⁺ (5.4 ± 3.4 µg L⁻¹), Cl⁻ (33.3 ± 43.7 µg L⁻¹), SO₄²⁻ (25.9 ± 17.7 µg L⁻¹), NO₃⁻ (50.8 ± 18.5 µg L⁻¹) e H₃CSO₃⁻ (7.1 ± 5.4 µg L⁻¹) were determined by ion chromatography on 2,164 samples for the period 1882–2008. The NO₃⁻ seasonal variability and, especially, of the nssSO₄²⁻ in antiphase with the Na⁺, allowed the counting of annual cycles over the studied period. The identification of Krakatau (1883), Agung (1963) and Pinatubo / Hudson (1991) volcanic signals was used to determine reference horizons (absolute dating). Significant aerosols events were identified and grouped considering the ionic content, provenance and season of the year. The evaluation of the ions provenance and of the ionic balance points to ionic content origin: 36% come from sea salt aerosols, 13% from mineral dust, 17% originate from marine biogenic activity and 34% are chemical reactivity products in the atmosphere. It is observed a slight reduction in the Mg²⁺ (-0.04 µg L⁻¹ y⁻¹) and K⁺ (-0.01 µg L⁻¹ y⁻¹) concentrations, and stronger in the NO₃⁻ (-0.17 µg L⁻¹ y⁻¹), during the 1909–2008 period. The annual mean net accumulation rate averaged 0.21 ± 0.04 m w.e. y⁻¹ in the period 1882–2008 did not show any significant trend and shows high correspondence with climatic reanalysis data in years with data overlap, with a cross-correlation coefficient of +0.42 (α < 0.05) for the period 1979–2008.

Keywords: aerosols; ice core; West Antarctic Ice Sheet; trace analysis; ion chromatography.

SOBRE A ESTRUTURA DESSA DISSERTAÇÃO

Essa dissertação de mestrado está estruturada em torno de um artigo submetido para periódico e sua organização compreende quatro capítulos:

- a) Introdução sobre o tema e objeto de pesquisa onde estão sumarizados o estado da arte em paleoclimatologia, a contextualização geográfica do sítio em estudo, e os objetivos deste trabalho.
- b) A metodologia desenvolvida;
- c) Resultados e discussão;
- d) Artigo submetido a periódico com corpo editorial permanente e revisores independentes, escrito pelo autor durante o desenvolvimento de seu mestrado;
- e) Considerações finais;
- f) Anexos.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
SOBRE A ESTRUTURA DESSA DISSERTAÇÃO	VI
SUMÁRIO	VII
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	IX
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XI
1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivos	13
1.2 Área geográfica de investigação	13
1.3 Testemunhos de gelo e paleoclimatologia	16
1.4 Conteúdo iônico de aerossóis e cromatografia iônica	18
2. METODOLOGIA	20
2.1 Coleta do testemunho de gelo	20
2.2 Processamento do testemunho	23
2.3 A etapa analítica	28
2.3.1 Cromatografia iônica.....	29
2.3.2 Configuração do IEC utilizado	32
2.3.3 Controle de qualidade analítica	36
2.4 Tratamento dos dados	41
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1 Datação	42
3.2 Dados medidos	45
3.3 Registros de Eventos Significativos (ES)	51
3.4 Conteúdo iônico e proveniência	53
3.5 Avaliação de tendências	61
3.6 Taxas de Acumulação	64
4. IONIC CONTENT IN AN ICE CORE FROM THE WEST ANTARCTIC ICE SHEET: 1882–2008 A.D.	66
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
ANEXOS	103
Anexo 1a - Metodologia de organização de dados de reconstrução estratigráfica:	104

Anexo 1b – Caderno de campo 1 (perfuração e coleta)	106
Anexo 1c - Caderno de campo 2 (preparação para derretimento)	112
Anexo 1d – Caderno de campo 3 (sistema de derretimento)	120
Anexo 1e – Registro de controle estratigráfico do derretimento	123
Anexo 1f – Desenho em escala das seções, pedaços e numeração dos frascos.....	125

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Mapa de Localização da área de estudo	14
Figura 2: Mapa da bacia de drenagem Pine Island	15
Figura 3: Acampamento no local de perfuração do testemunho BR MJ	21
Figura 4: Coleta e transporte do testemunho BR MJ	22
Figura 5: Atividades de descontaminação de material analítico	24
Figura 6: Atividades de preparação para derretimento do testemunho	25
Figura 7: Atividade de descontaminação final do testemunho	25
Figura 8: Fluxograma do sistema CDMA	27
Figura 9: Atividades de derretimento contínuo pelo sistema CDMA.	28
Figura 10: Mecanismos de troca iônica.....	30
Figura 11: Componentes básicos em um sistema IEC.....	31
Figura 12: Configuração utilizada para geração de eluente em IEC.	32
Figura 13: Funcionamento dos geradores de eluentes utilizados.	33
Figura 14: Funcionamento das colunas de aprisionamento iônico.	34
Figura 15: Funcionamento dos módulos de supressão eletroquímica.	34
Figura 17: Datação realizada por contagem de camadas anuais.....	43
Figura 18: Registro de $nssSO_4^{2-}$ para os testemunhos BR MJ e US ITASE01 3.....	45
Figura 19: Perfis de variabilidade temporal de Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} e K^+	46
Figura 20: Perfis de variabilidade temporal de $nssSO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ e $H_3CSO_3^-$	48
Figura 21: Perfis de variabilidade temporal de H_3CCOO^- , $HCOO^-$ e $C_2O_4^{2-}$	49
Figura 22: Perfil de variabilidade do conteúdo iônico total	50
Figura 23: Perfil de variabilidade temporal da acidez e da razão Cl^-/Na^+	53
Figura 24: Caracterização do conteúdo iônico encontrado	54
Figura 25: Conteúdo iônico e proveniências.....	56
Figura 26: Variabilidade interanual, suavizada e tendência de Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+	62
Figura 27: Variabilidade interanual, suavizada e tendência de NO_3^- , $nssSO_4^{2-}$, $H_3CSO_3^-$, H^+ e conteúdo iônico total	63
Figura 28: Perfil de variabilidade da taxa de acumulação anual.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características básicas do sítio monte Johns e testemunho BR MJ.	21
Tabela 2: Configuração básica dos sistemas IEC utilizados na análise desse trabalho.	35
Tabela 3: Exemplo de sequência analítica utilizada na determinação de concentrações iônicas em quantidades traço.	38
Tabela 4: Principais parâmetros de performance analítica obtidos.	40
Tabela 5: Principais parâmetros de performance de separação cromatográfica obtidos.	41
Tabela 6: Principais sinais de contribuição vulcânica identificados.	44
Tabela 7: Estatística básica das espécies iônicas determinadas por IEC ou variáveis calculadas.	51
Tabela 8: Caracterização dos principais eventos identificados no registro, agrupados em tipos característicos.	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ALE** – Antarctic Logistics Expedition
- ASRS™** – Supressora auto regenerativa aniônica
- ASTM** – American Society for Testing and Materials
- BR MJ** – Código do testemunho de gelo em referência à "Brasil" e "monte Johns"
- CMDS** – Sistema de derretimento contínuo com amostragem discreta
- CR-ATC™** – Coluna aprisionadora de ânions continuamente regenerada
- CR-CTC™** – Coluna aprisionadora de cátions continuamente regenerada
- CRDS** – Espectroscopia por tempo de decaimento em cavidade
- SRM** – Material de referência padrão
- CSRS™** – Supressora auto regenerativa catiônica
- DMS** – Sulfeto de dimetila ($S(CH_3)_2$)
- DMSP** - Dimetil sulfoniopropionato ($((CH_3)_2SC_3H_5O^-)$)
- DP** - Desvio Padrão
- EVb** – Etil vinil benzeno
- FFT** – Transformada rápida de Fourier
- HEPA** – Aprisionamento de partículas de alta eficiência
- HPICE** – Cromatografia de exclusão iônica de alta performance
- HPIEC** – Cromatografia de troca iônica de alta performance
- HPLC** – Cromatografia líquida de alta performance
- IC**– Cromatografia iônica
- ICP-MS** – Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente
- IEC** – Cromatografia de troca iônica
- IGPB-PAGES** – International Geosphere-Biosphere – Program Past Global Changes
- ISO** - International Organization for Standardization
- ITASE** - International Trans-Antarctic Scientific Expedition
- LC** – Cromatografia líquida
- MA** – Metacrilato
- Md** - Mediana
- MPIC** – Cromatografia de par iônico
- MSA** – Ácido metano sulfônico (H_3CSO_3H)
- PA** - Para análise
- PE** – Polietileno
- PEEK** – Poliéter éter cetona

PMMA – Poli metil metacrilato

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PTFE – Poli tetra flúor etileno (*teflon*TM)

PVC – Policloreto de vinila

RFIC-EGTM – Cromatografia iônica livre de preparação de reagentes

RPLC – Cromatografia líquida de fase reversa

SCAR - Scientific Committee on Antarctic Research

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

VEI– Índice de explosividade vulcânica

WAIS – Manto de gelo da Antártica Ocidental

δD – Razão isotópica de ²H/¹H entre amostra e padrão de referência

δ¹⁸O – Razão isotópica de ¹⁸O/¹⁶O entre amostra e padrão de referência

1. INTRODUÇÃO

1.1 Objetivos

O objetivo principal desta dissertação é determinar a concentração das principais espécies iônicas depositadas em um testemunho de gelo raso obtido em um sítio no manto de gelo da Antártica Ocidental. Assim como em Steig *et al.* (2005) e Mayewski *et al.* (2005), o registro obtido no sítio monte Johns representa parte de um esforço maior de densificação de informação espacial na Antártica Ocidental. Subsidiará o desenvolvimento de estudos climáticos mais refinados, já que disponibiliza um registro de alta qualidade e resolução estratigráfica para a comunidade científica.

São também objetivos:

- a) Reportar e interpretar ambientalmente a variabilidade estratigráfica dessas concentrações iônicas, identificando características sazonais, associações entre íons, e os principais eventos de transporte, formação e deposição de aerossóis no período coberto pelo testemunho (1882–2008);
- b) Estimar e caracterizar a composição geral do conteúdo iônico do período, considerando as principais proveniências e processos de formação mais prováveis associados, já reportados em estudos similares para outras regiões.
- c) Destacar a metodologia empregada no estudo deste testemunho de gelo, com a descrição detalhada das etapas analíticas desenvolvidas no Centro Polar e Climático (UFRGS) para a determinação e quantificação dos íons mais representativos em amostras de testemunhos de *firn* e gelo, consideradas matrizes de baixa complexidade e concentração (partes por bilhão), pela técnica de cromatografia de troca iônica, simplificada chamada de cromatografia iônica.

1.2 Área geográfica de investigação

A Antártica Ocidental é a porção do continente localizada junto ao hemisfério ocidental e defronte ao oceano Pacífico. Está separada da Antártica Oriental pelas montanhas Trans-Antárticas e recoberta pelo manto de gelo da Antártica Ocidental (West Antarctic Ice Sheet - WAIS). Compreende ilhas costeiras da porção ocidental, as Terras de Graham e Palmer (Península Antártica), Marie Byrd e King Edward VII, além das Terras Ellsworth que compreende as montanhas

Ellsworth e adjacências a sul e sudoeste, onde se situa a região objeto deste estudo aqui denominada de monte Johns, devido a um nunatak¹ isolado existente na região, com elevação aproximada de 90 m acima da superfície média de gelo adjacente (USGS, 2015). A área circundada por essa feição geomorfológica foi definida para este estudo como sendo a região climática de monte Johns, o testemunho de gelo extraído nessa área do manto de gelo da Antártica Ocidental é denominado de 'BR MJ'. A região se assenta sobre uma porção interior e pouco amostrada do manto de gelo da Antártica Ocidental e apresenta interesse científico atual. A figura 1 mostra a localização junto ao continente Antártico e sobre a área de estudo.

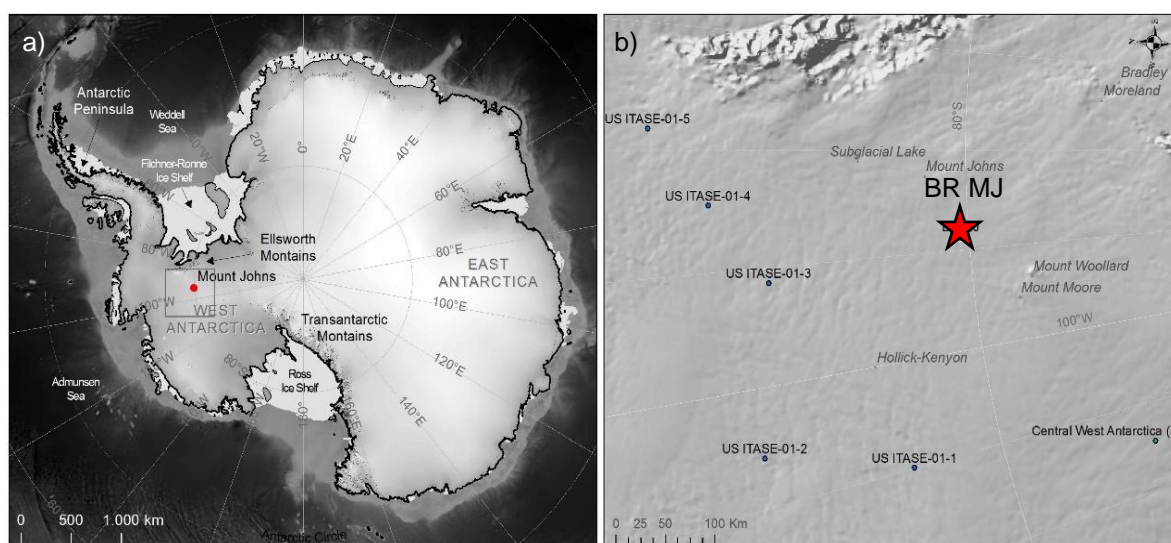


Figura 1: Em 1a, mapa de localização da área de interesse no continente antártico. Em 1b, detalhe da parte da Antártica Ocidental exibindo alguns pontos de amostragem vinculados ao programa internacional de expedição científica trans-antártica (ITASE) próximos à região climática de estudo. Destaque para o ponto de coleta do testemunho BR MJ (estrela) utilizado neste trabalho. Fonte: Mapas elaborados pelo autor com base em banco de dados cartográficos (STEIG *et al.*, 2005; BAMBER *et al.*, 2009; ANTARCTIC DIGITAL DATABASE, 2012).

O WAIS é classificado como um manto de gelo de base marinha, pois sua interface gelo-rocha se encontra abaixo do nível do mar e suas bordas fluem para plataformas de gelo flutuantes junto à costa continental. É circundado pelas plataformas de gelo de Ross e Ronne, além de geleiras drenadas para o mar de Admussen (Antarctic Digital Database, 2012). O WAIS representa para a glaciologia um perfil estratigráfico capaz de refletir oscilações ambientais de escala hemisférica e global, e é considerado de alta representatividade sobre padrões climáticos regionais. Estudos como o de Steig *et al.* (2005) mostraram que os testemunhos coletados sobre esse manto de gelo são considerados excelentes registros para o estudo climático do Holoceno. A figura 2 exhibe a

¹ O Nunatak foi descoberto em 1958 em uma travessia à Terra de Mary Byrd e recebeu esse nome em homenagem ao meteorologista Robert H. Johns (1932 - 1958) falecido em missão à Estação Byrd no mesmo ano. Localizado à aproximadamente 90 km a oeste (79°37'S; 91°16'O) do principal conjunto da metade sul das montanhas Ellsworth, Heritage Range, Antártica (USGS, 2015).

variação na espessura do manto de gelo diretamente influenciado pela geomorfologia do assoalho rochoso e do padrão de precipitação na região polar Antártica. Na figura 2b aparecem os divisores de bacia permitindo a dedução das direções de fluxo de drenagem e a escala de cor indica as variações nas velocidades de fluxo para a região, conforme Rignot *et al.* (2011). O ponto de coleta do testemunho BR MJ está situado junto ao limite oriental (divisa de gelo) da bacia Pine Island, onde a velocidade de fluxo estimada por Rignot *et al.* (2011) é de 14 m por ano.

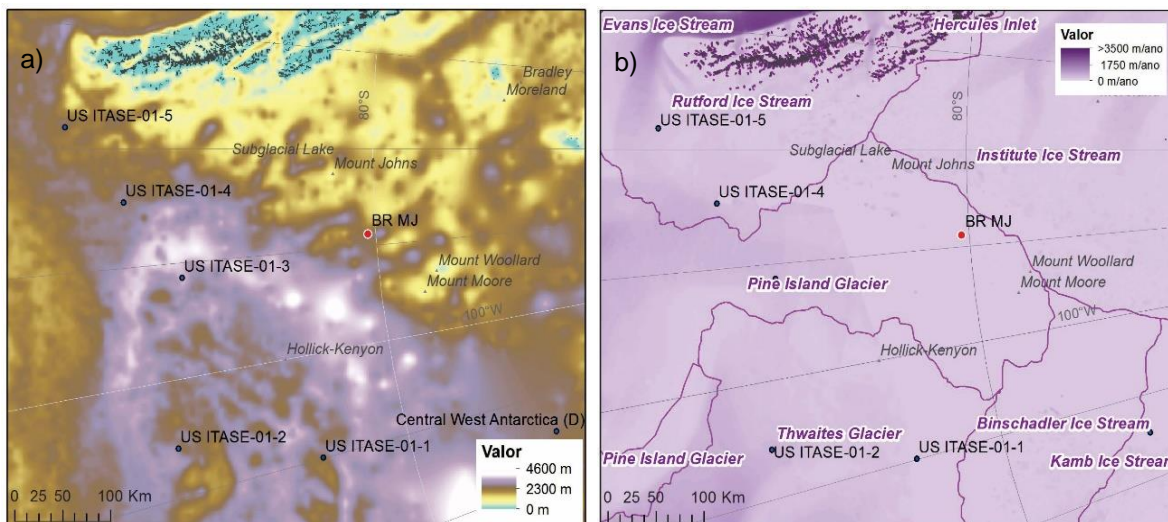


Figura 2: A figura 2a exibe a variação da espessura do manto de gelo da Antártica Ocidental (WAIS) junto à região de estudo segundo dados de Fretwell *et al.* (2013). O local de perfuração do testemunho BR MJ possui uma espessura de gelo estimada em 2 km, sendo a altitude do assoalho rochoso estimada entre 300 e 200 m abaixo do nível do mar. A altitude estimada (em campo) para a superfície foi de 2115 m (a.n.m.). A figura 2b exibe os limites das bacias de drenagem da região de estudo de acordo com Antarctic Digital Database (2012), bem como variações de velocidade de gelo drenado conforme Rignot *et al.* (2011). Fonte: Mapas elaborados pelo autor com base em banco de dados cartográficos (STEIG *et al.*, 2005; RIGNOT E. *et al.*, 2011; ANTARCTIC DIGITAL DATABASE, 2012; FRETWELL *et al.*, 2013).

Quanto aos aspectos climáticos, essa região da Antártica Ocidental caracteriza-se pela convergência das massas de ar mais quentes e úmidas oriundas do mar de Weddell, Amundsen e Bellingshausen, fortemente correlacionadas com centros de baixa pressão circumpolares (de escala sinóptica e meso-escala) acompanhados de vorticidades ciclônicas em superfície, geralmente posicionados à aproximadamente 70°S, junto aos mares de Bellingshausen (aprox. 100°O) e Weddell (aprox. 20°O), mas que também se movimentam associados com a intensidade dos ventos de oeste predominantes ao norte de 60°S, com a orografia Antártica (como barreiras geográficas) e com a temperatura na superfície dos mares (TURNER e PENDLEBURY, 2004). As massas de ar podem adentrar o interior do continente antártico, trazendo calor e umidade especialmente para a Península Antártica, à costa dos mares de Amundsen e Bellingshausen até as montanhas

Ellsworth, num gradiente de maior intensidade de leste para oeste e de norte para sul, em direção ao interior da Antártica Ocidental (THOMAS *et al.*, 2015). A região também sofre influência constante de ventos catabáticos meridionais, frios e secos, próximos a superfície e mais intensos no inverno, oriundos da permanente célula de alta pressão polar (TURNER e PENDLEBURY, 2004). Segundo dados derivados de reanálise climática NCEP/NCAR, para o período 1948–2015 a temperatura na região variou entre -10°C e -45°C , e apresentou valores médios em torno de $-13,6 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$ (1σ) para o auge do verão austral (dezembro e janeiro), enquanto que para o auge do inverno os valores ficaram em torno de $-39,4 \pm 2,4^{\circ}\text{C}$. (KALNAY *et al.*, 1996; NCEP Reanalysis Derived Data, 2016).

A perfuração e coleta do testemunho de gelo no monte Johns foi realizada em dezembro de 2008 em uma expedição científica ao manto de gelo da Antártica Ocidental (WAIS). É um projeto integrante de um esforço internacional para o adensamento de informações glaciológicas sobre o WAIS, o programa ITASE (International Trans-Antarctic Scientific Expedition). Foi iniciado em 1990 por pesquisadores de doze países envolvidos em estudos glaciológicos. Atualmente é uma iniciativa científica do SCAR (Scientific Committee on Antarctic Research) e do IGPB-PAGES (International Geosphere-Biosphere - Program Past Global Changes), envolvendo 22 países, incluindo o Brasil. O ITASE tem como objetivo entender como o ambiente atmosférico moderno está representado nas camadas superficiais do manto de gelo antártico. O foco do programa está, portanto, nos últimos 200 anos de registros climáticos em testemunhos de gelo, principalmente por compreender o período pré-industrial e o início da influência antrópica sobre a composição da atmosfera. Várias travessias já foram executadas em programas conjuntos pelos países participantes, resultando na perfuração de mais de 240 testemunhos de gelo. Essas travessias do manto de gelo têm ainda possibilitado a instalação de estações meteorológicas no interior do continente antártico, onde ainda há escassez de dados tanto meteorológicos como glaciológicos (MAYEWSKI *et al.*, 2005).

1.3 Testemunhos de gelo e paleoclimatologia

As regiões polares possuem as atmosferas mais limpas e estáveis do planeta Terra devido à grande distância entre elas e outras massas continentais que sofrem a influência de fontes atmosféricas de poeira, emissões biogênicas de solos ou vegetação, e de emissões antrópicas. A alta estabilidade se relaciona às condições meteorológicas com temperaturas muito baixas, ciclo sazonal muito bem marcado com longa noite polar e consequente baixa umidade do ar, especialmente sobre os continentes. Logo, a reatividade e a cinética química da atmosfera é reduzida, com a quase ausência de atividade fotoquímica no inverno (LEGRAND e MAYEWSKI,

1997). Para Mayewski *et al.* (1993), além da limpeza e estabilidade da atmosfera, uma terceira e única característica é de importância fundamental para a paleoclimatologia²: a precipitação de neve sobre o manto de gelo, sua contínua acumulação em camadas e a formação de um perfil estratigráfico representativo da constituição química da atmosfera na região de acumulação (deposição). Legrand (1997), Kreutz (1999) e Mayewski (1993, 1997 e 1999) argumentam que processos de acumulação de neve e carreamento de partículas, aerossóis e gases terminam por aprisionar, de forma ordenada, todo esse conteúdo em camadas cumulativas sobre a superfície em locais onde há acumulação regular e sem perturbação significativa por processos pós-deposicionais. A preservação física e química da neve depositada, permite o desenvolvimento da glacioquímica³ como um ramo aplicado da glaciologia que se dedica à quantificação analítica de todo o conteúdo orgânico e mineral depositado e preservado na superfície pela neve em ambientes glaciais (LEGRAND e MAYEWSKI, 1997; JOUZEL, 2013).

O estudo glacioquímico de testemunhos de gelo polar representa um elevado esforço científico, visto que demanda um aparato logístico, técnico e organizacional complexo e de alto custo financeiro. No entanto, é uma excelente ferramenta analítica em paleoclimatologia devido especialmente a sua larga representatividade ambiental quando comparadas com as demais técnicas de análise paleoclimática existentes. É um registro especialmente único e fidedigno das condições atmosféricas pretéritas de uma região. São obtidos pela perfuração vertical de camadas de neve, *firn*⁴ e gelo, geralmente próximos de divisores de bacias de drenagem, onde as taxas de escoamento de massa são mais baixas.

Os testemunhos de gelo coletados em calotas ou mantos de gelo constituem, na prática, registros estratigráficos contínuos de variações nas espécies químicas presentes na atmosfera. Desse modo, variações encontradas ao longo de um testemunho são interpretadas como variações temporais de concentração de espécies químicas na atmosfera passada devido às variações de

² A Paleoclimatologia é, no amplo sentido, o estudo das variações do clima ao longo da história evolutiva da Terra a partir da interpretação de vestígios decorrentes de modificações sofridas pelo planeta ao longo de sua evolução. É também uma ciência aplicada ao estudo do clima presente e à elaboração de previsões climáticas futuras por modelagem. Como ciência aplicada baseia-se na medição e observação de variáveis climáticas e no reconhecimento de padrões (variabilidade) em diferentes escalas de tempo do passado. Tais variáveis climáticas podem estar associadas a causas conhecidas (naturais ou antropogênicas) e serem ainda avaliadas quanto ao risco ambiental que suas causas representam (GORNITZ, 2009).

³ Embora o termo 'glacioquímica' tenha um sentido mais amplo e signifique medição química em quaisquer amostras de gelo de significância ambiental, é na análise e estudo de testemunhos de gelo que ganhou maior aplicabilidade, importância e conseqüente reconhecimento científico (KREUTZ e KOFFMAN, 2013).

⁴ *Firn*: Depósito em estágio intermediário entre a neve e o gelo, de limites não bem definidos e com densidade variável entre 0,4 e 0,8 g cm⁻³, geralmente identificado por características tais como cristais soldados uns aos outros, porém ainda com espaços intergranulares e permeável.

emissão pelos locais fonte, devido às mudanças em padrões atmosféricos ou de mudanças na própria reatividade da atmosfera. Logo, testemunhos de gelo oriundos de ambientes polares representam importante fonte de informação climática e ambiental passada e podem ajudar o entendimento de complexas relações entre clima atual e processos de resposta ambientais em níveis local, regional, hemisférico e mesmo global (GORNITZ, 2009). Na Antártica, a precipitação da neve sobre áreas de acumulação de gelo representa o destino de componentes químicos transportados na atmosfera oriundos de uma área oceânica remota com contribuições significativas de áreas fonte continentais transportados a longas distâncias (MORGANTI *et al.*, 2007). Por isso, segundo Kreutz e Mayewski (1999), variações temporais de composição de aerossóis⁵ podem também trazer informação sobre processos controlados por condições climáticas como, por exemplo, a formação de *spray* marinho, produção de fitoplâncton no oceano Austral, ciclo hidrológico de áreas fonte de poeira, capacidade de transporte de aerossóis e extensão de gelo marinho.

1.4 Conteúdo iônico de aerossóis e cromatografia iônica

Para Alves (2005), os aerossóis caracterizam-se por ter influência gravitacional desprezível, podendo ser orgânicos ou inorgânicos, ter tamanhos variados e menores que 100 μm , serem partículas sólidas ou gotículas com conteúdo insolúvel e/ou solúvel, podendo estar ionizados ou não. A fração solúvel e ionizada é constituída por espécies químicas iônicas que estão presentes em concentrações traço (geralmente $< 1 \mu\text{eq L}^{-1}$) na neve, *firn* ou gelo superficial que outrora foram transportados na atmosfera e depositados através de dois mecanismos básicos, via úmida em eventos de deposição nival ou via seca pela deposição direta de aerossóis (LEGRAND e MAYEWSKI, 1997).

Os íons mais presentes em matrizes de gelo, denominados de íons majoritários, são constituídos basicamente pelos íons inorgânicos: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , e SO_4^{2-} (KREUTZ e KOFFMAN, 2013). Encontram-se em menor proporção íons orgânicos como, por exemplo, o H_3CSO_3^- , HCOO^- , H_3CCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e outros não aqui determinados, também com significância

⁵ Criado por Schumauss em 1920, o termo aerossol designa as suspensões relativamente estáveis de partículas sólidas ou gotículas dispersas no ar com dimensões superiores aos das moléculas individualizadas e inferiores a 100 μm , caracterizadas pela deposição gravitacional negligenciável; efeitos inerciais desprezíveis; movimentos Brownianos significativos; e elevada área superficial específica. Os aerossóis de fontes primárias são emitidos por múltiplas fontes naturais e antrópicas, abrangendo os processos de combustão, as erupções vulcânicas, as queimadas, emanações industriais e viárias, o *spray* marinho e matéria biológica. Os de fontes secundárias são resultado de mecanismos de nucleação e condensação de compostos gasosos em condições reativas já presentes na atmosfera (ALVES, 2005).

ambiental (LEGRAND e SAIGNE, 1988). Todos os principais íons encontrados podem ser separados, identificados e quantificados por técnicas de cromatografia de troca iônica (Ion Exchange Chromatography, IEC). A cromatografia de troca iônica vem sendo empregada no estudo de testemunhos de gelo desde os anos 1970, especialmente após o início da utilização de colunas de separação iônica de alta eficiência e sistemas de supressão iônica que permitiram, respectivamente, a redução dos tempos de retenção dos analitos e aumento na sensibilidade, viabilizando assim uma metodologia para análise em quantidades traço com alta produtividade analítica. Na década de 1980 foram publicados por Herron (1982), Legrand (1984, 1987 e 1988), Ivey e Saigne (1987 e 1988) os primeiros artigos sobre o uso da Cromatografia de troca iônica (IEC) para os principais íons encontrados em amostras de gelo da Antártica e Groelândia. Desde então, os sistemas vêm sendo aperfeiçoados juntamente com um gradativo avanço tecnológico como, por exemplo, a redução no volume de amostra requerida, o aumento da padronização analítica por automatização e conseqüente aumento de performance analítica, sendo atualmente a técnica mais empregada para a obtenção de registros de espécies iônicas em testemunhos de gelo.

2. METODOLOGIA

A amostragem de um testemunho de gelo depende diretamente do tipo de estudo que se pretende realizar, da resolução estratigráfica que se objetiva e do grau de contaminação aceitável. Em glacioquímica a análise de íons majoritários, de elementos traço e de razão entre isótopos estáveis de hidrogênio (δD) e oxigênio ($\delta^{18}O$) é usual. Porém requer uma metodologia de amostragem especialmente otimizada para uma resolução estratigráfica compatível com os objetivos e menor risco de contaminação. Os métodos analíticos normalmente empregados requerem alíquotas de amostra definidas e a sua extração do testemunho normalmente requer a discretização do mesmo. As sub-amostragens totalmente manuais (à frio) podem facilmente inviabilizar um estudo devido ao elevado número de amostras produzidas para análise. Para isso, metodologias de amostragem baseadas em derretimento contínuo de testemunhos de gelo representam importante avanço na busca por melhores resoluções estratigráficas, diminuição dos riscos de contaminação por manuseio e aumento de produtividade. Esse capítulo apresenta a metodologia de amostragem utilizada para a obtenção do registro estratigráfico do testemunho de gelo BR MJ, baseada no método de derretimento contínuo de Osterberg *et al.* (2006). Descreve os procedimentos metodológicos utilizados nas etapas de perfuração, coleta, armazenamento, transporte, processamento e análise química por cromatografia iônica desse testemunho, extraído do manto de gelo da Antártica Ocidental.

2.1 Coleta do testemunho de gelo

O testemunho de gelo foi obtido durante expedição integralmente planejada, preparada e executada pela equipe do Centro Polar e Climático (UFRGS). A amostragem considerou aspectos logísticos e técnicos de obtenção de testemunhos de gelo em ambiente polar, como a preparação da carga e da equipe no Brasil, planificação da expedição (cronograma de voos, hospedagem, alimentação, pontos e bases de apoio, definição de rotas, definição de objetivos, etc.). Foi montado o acampamento da expedição intitulada 'Deserto de Cristal' em dezembro de 2008 nas coordenadas $79^{\circ}55'28.0''S$ e $94^{\circ}23'18.1''O$ (determinada por GPS) e altitude aproximada de 2115m. Após 8 dias de perfuração no manto de gelo da Antártica Ocidental obteve-se um testemunho de *firn*/gelo de 92,3 m de profundidade, totalizando 94 seções de aproximadamente 1 m de comprimento e diâmetro interno de 8,2 cm, denominado pela equipe de coleta como testemunho BR MJ. O sítio de extração do testemunho pode ser visualizado na figura 3 e a sua localização na

figura 1. A tabela 1 apresenta as características básicas do sítio Monte Johns e do testemunho BR MJ.



Figura 3: Acampamento e local de perfuração do testemunho BR MJ da expedição 'Deserto de Cristal'.

Tabela 1: Características básicas do sítio monte Johns e testemunho BR MJ.

Latitude e Longitude	79°55'28"S e 94°23'18"O
Altitude	2.115 m (a.n.m.)
Espessura aproximada do manto de gelo *	2 km
Velocidade estimada do gelo **	14 m ano ⁻¹
Temperatura a 12 m prof.	-33 °C
Profundidade amostrada	92,3 m (62,9 m H ₂ O eq.)
Densidade média	0,7 g mL ⁻¹

* Estimada a partir de dados de Fretwell *et al.* (2013). ** Conforme Rignot *et al.* (2011).

As seções foram extraídas do poço e imediatamente descritas em caderno de campo quanto à estratigrafia visível, medidas de comprimento, número de fraturas e pesagem em balança de precisão (0,1 g) para posterior cálculo de densidade, além de qualquer outra informação relevante. A temperatura no poço perfurado à 12 m de profundidade (média de 24 h)⁶ foi de -33°C. A descrição estratigráfica detalhada desse testemunho pode ser visualizada na seção ANEXO deste

⁶ Em geleiras não sujeitas a derretimento sazonal de neve, a temperatura dos primeiros 15 metros do pacote de neve é exclusivamente controlada por variações no ar em superfície e em profundidades acima de 10 m há considerável isolamento térmico para que a temperatura do ar do poço perfurado entre em equilíbrio e seja representativa da temperatura média anual do ar no sítio de amostragem.

trabalho, onde há a transcrição dos cadernos de campo e demais controles utilizados. À medida que a análise estratigráfica foi concluída, cada seção foi imediatamente embalada em caixas térmicas especialmente fabricada para essa finalidade e identificada quanto ao seu sentido estratigráfico (topo e base), com a finalidade de minimizar riscos de contaminação química sobre a superfície das seções a partir do uso de materiais inertes como polietileno e acondicionar de forma prática e segura nas caixas térmicas de transporte e armazenamento. Finalmente, as caixas contendo as seções foram transportadas do local de perfuração para o acampamento base em Patriot Hills (fig. 4), daí para Punta Arenas (Chile) e Bangor (ME, EUA).

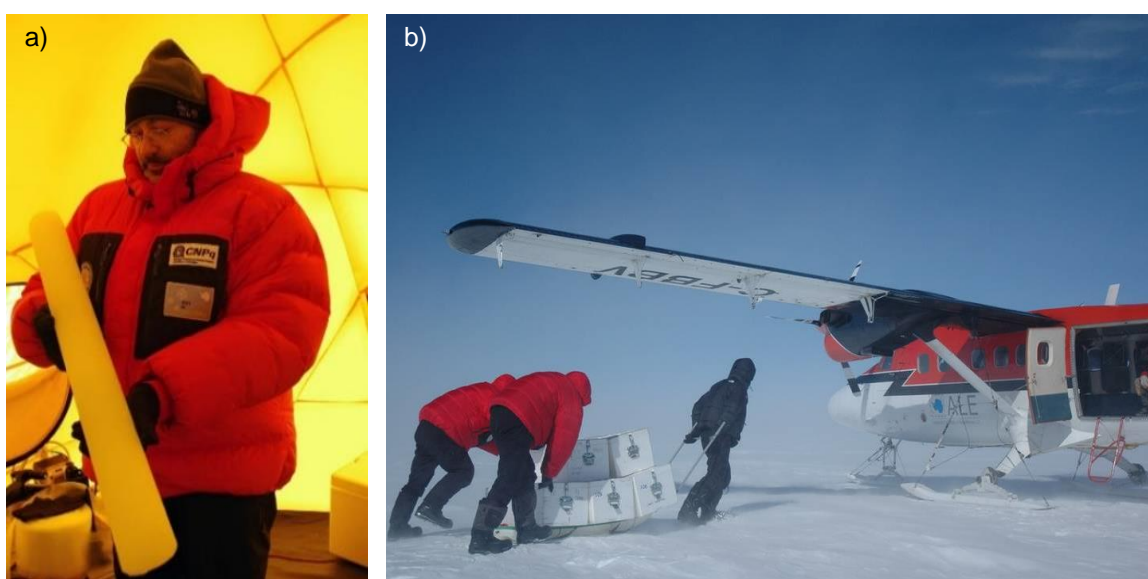


Figura 4: Em 4a, prof. Dr. Jefferson Cardia Simões (Brasil) mostrando uma seção do testemunho BR MJ. A equipe de perfuração foi também composta por: Prof. Dr. Francisco Elizeu Aquino (Brasil), Geog. Luiz Fernando Magalhães Reis (Brasil), e Montanhista Marcelo Arevalo (Chile). Em 4b pode-se visualizar o carregamento de amostras em seu sítio de coleta para um avião DHC-6-300 (Twin Otter) equipado com esquis. Fonte: Elaborado pelo autor, fotografias cedidas pelo Centro Polar e Climático (UFRGS).

As distâncias geográficas e as dificuldades de coleta, as limitações logísticas, o volume necessário de amostras e a fragilidade desse material são fatores determinantes aos elevados custos envolvidos em cada fase de projeto. As amostras são coletadas à temperatura inferior a -15°C em seu ambiente natural e precisam ser mantidas à temperatura semelhante para preservação de sua estabilidade física e química. O acondicionamento seguro em câmaras frias controladas faz-se necessário no transporte, armazenamento e processamento de amostras até a fase de análise. A figura 4 visualiza a extração e o embarque aéreo de amostras no campo.

2.2 Processamento do testemunho

A fase de processamento também requereu altos investimentos, especialmente a alta carga horária para execução das atividades laboratoriais, de transporte de amostras e de recursos humanos. Devido à natureza físico-química instável de testemunhos de gelo em condições normais de temperatura e pressão, sua manipulação deve obedecer a rigoroso controle quanto aos riscos de contaminação e necessita de ambientes frigorificados a temperaturas abaixo de -15°C .

Através de uma colaboração científica entre pesquisadores do Climate Change Institute (UMaine, EUA) e Centro Polar e Climático (UFRGS/Brasil) foi possível planejar e executar com êxito uma missão de processamento de testemunhos de gelo brasileiros, incluindo o BR MJ. O Climate Change Institute é a instituição de pesquisa que desenvolveu o sistema de derretimento contínuo com amostragem discreta (CMDS) para sub-amostragem de testemunhos de gelo, detendo tecnologia e conhecimento técnico utilizado no processamento do testemunho de gelo BR MJ. A metodologia de Osterberg *et al.* (2006) é baseada no princípio de derretimento contínuo, limpo e controlado, seguido de discretização em fase líquida, permitindo assim a análise de amostras em fase líquida *a posteriori*. Uma vantagem desse sistema sobre a discretização manual em fase sólida é a alta produtividade, especialmente quando se almeja alta resolução estratigráfica. A discretização manual em fase sólida de milhares de amostras poderia facilmente inviabilizar o projeto em tempo e recursos.

A missão de processamento foi planejada e executada em setembro e outubro de 2010 pela equipe técnica do Centro Polar e Climático sob supervisão da equipe técnica anfitriã. Foram preparadas 4861 amostras para análise a partir do processamento do testemunho BR MJ em mais de 300 horas de atividades laboratoriais que envolveram corte, raspagem, derretimento e limpeza. A etapa de treinamento da equipe foi de aproximadamente 15 dias e objetivou capacitar todos os integrantes à execução de todos os procedimentos de preparação, derretimento e sub-amostragem. A aquisição e preparação (descontaminação) de materiais consumíveis e ferramental exigiu um labor prévio e adicional de mais de 150 horas produtivas em laboratório (fig. 5). O treinamento foi coordenado e executado por técnicos e pesquisadores de ambas instituições de pesquisa. No sistema CMDS (*continuous melting with discrete sampling system*) o processamento do testemunho obedece basicamente duas etapas: preparação das seções (limpeza) e sub-amostragem (derretimento e discretização).

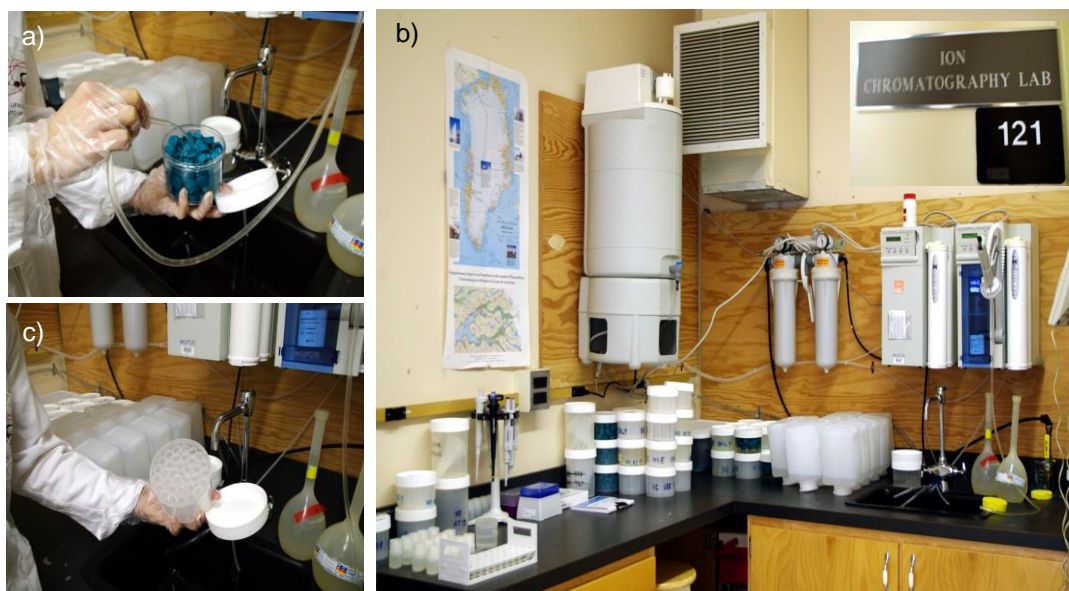


Figura 5: Atividades de descontaminação para análise de íons majoritários por cromatografia iônica. Em 5a execução de procedimento de descontaminação de tampas de polipropileno; em 5c limpeza de frascos de polietileno utilizados para análise e transporte de amostras. Em 5b a área de limpeza e o sistema de purificação de água para descontaminação. Fonte: Fotografias do autor.

A etapa de preparação dos testemunhos de gelo ocorreu integralmente em ambiente gelado, com temperaturas entre -20°C e -30°C . Cuidados especiais foram tomados para a correta identificação e ordenação estratigráfica das secções, como convenção de movimentos, posições e símbolos de modo que o posterior processo de derretimento pudesse ocorrer de forma contínua e ordenada, no sentido da menor para maior profundidade, de secção em secção, sob critérios adequados de limpeza. Para máximo rendimento e boa segurança, as atividades foram executadas em equipes de três pessoas com revezamento. O primeiro efetuando registros e etiquetagem, o segundo no corte do testemunho, e o terceiro na limpeza das superfícies e atividades de apoio. As atividades de corte, coleta e limpeza foram realizadas sob critérios de segurança e de descontaminação como utilização de equipamentos de proteção individual (EPI's), materiais e superfícies adequadamente projetados e previamente descontaminados. A descontaminação das superfícies do ambiente frigorificado foi manual e efetuada com toalhas descartáveis, especialmente projetadas para ambientes limpos e embebidas em metanol de alta pureza. Depois de identificadas as secções, foram efetuados cortes longitudinais com uma máquina de serra fita vertical sobre uma mesa de corte de PTFE (teflon™), de modo a eliminar as porções mais externas (potencialmente contaminadas) e remodelar o cilindro de 8,2 cm de diâmetro em um prisma reto quadrangular de lado 4,4 cm. As secções recém cortadas foram novamente ensacadas, etiquetadas e acondicionadas, devidamente identificadas, à espera das atividades na câmara de fluxo laminar (fig. 6).



Figura 6: Atividades sobre a mesa de corte à -20°C em 6a e 6b. Identificação, ordenamento estratigráfico e preparação para a descontaminação final das secções do testemunho de gelo BR MJ em 6c, 6d e 6e. Fonte: Fotografias do autor.

A última etapa de descontaminação do testemunho ocorreu integralmente em câmara de fluxo laminar (ISO classe 5) a temperaturas abaixo de -20°C . Antes de iniciar a descontaminação manual de cada secção foi efetuada a descontaminação da câmara, material e ferramental utilizado (fig. 7). Com a secção sobre a mesa e de posse do registro estratigráfico de campo, fez-se um novo registro visual das secções em caderneta para controle estratigráfico (feições estratigráficas, anomalias, comprimento dos pedaços e identificação de possíveis perdas). Adotando cuidados de manutenção da ordem estratigráfica, inicia-se em ambiente limpo a atividade de raspagem (com lâminas cerâmicas) das superfícies expostas do testemunho, de modo a preservar a integridade do mesmo e remover as impurezas oriundas especialmente da atividade de corte.

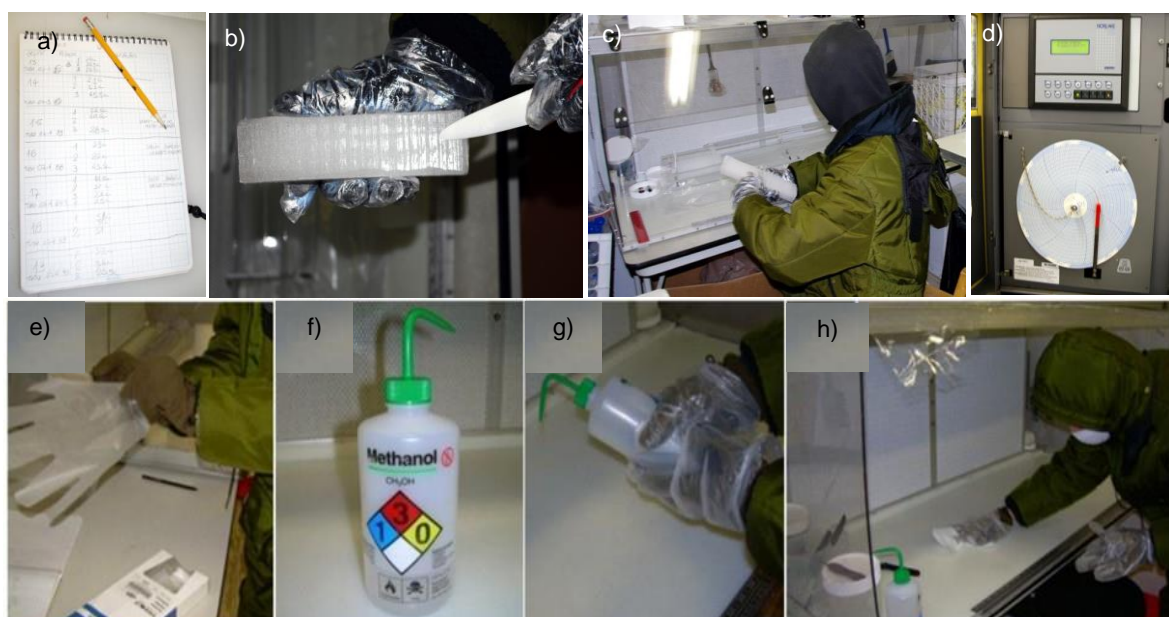


Figura 7: Caderno de campo em 7a; descontaminação da capela de fluxo horizontal ISO classe 5 à -20°C em 7f, 7g e 7h; descontaminação final por raspagem das secções em 7c; análise visual à procura de horizontes de referência e registro estratigráfico manual de cada secção do testemunho em 7b; Monitoramento e registro de temperatura na câmara fria em 7d. Fonte: Fotografias do autor.

Ao final desta etapa, é realizado o acoplamento do testemunho ao suporte especialmente projetado para a atividade de derretimento. Essas atividades podem ser visualizadas na figura 7. Para máximo rendimento e segurança, as atividades na câmara de fluxo são executadas em equipes de duas pessoas com revezamento. Um laboratorista executando os registros estratigráficos, e o outro manipulando as seções. O transporte do testemunho com o suporte de acrílico e a proteção do tubo de PVC até o ambiente de derretimento finaliza a etapa de preparação para o derretimento.

A etapa de derretimento e sub-amostragem das secções ocorreu integralmente em sala limpa com pressão positiva de ar classe 7 (ISO 14644-1:1999) equipada com capelas de fluxo de ar laminar classe 5 (ISO 14644-1:1999) junto aos equipamentos de amostragem para análise por cromatografia iônica (IEC) e espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Para o início do processo de derretimento e discretização, foi previamente realizada a configuração do sistema de derretimento (fig. 8) composto por: uma câmara de acondicionamento e fixação do testemunho na posição vertical; um disco aquecido de Ni²⁷⁰ projetado para derreter e canalizar a porção liquefeita em dois canais (interno e externo); e um sistema de drenagem (tubulações, bombas peristálticas e amostradores automatizados). A checagem do sistema foi realizada com o derretimento de uma seção de testemunho de mesma geometria, porém preparada a partir de água de laboratório tipo 1 (resistividade >18.2 MΩ a 25°C, ASTM D119). Para cada ciclo diário de derretimento (de 7 a 9 seções) foi realizada a limpeza de todas as superfícies e materiais manipulados com água de laboratório tipo 1, e uma checagem visual de todos os componentes. Após cada montagem do sistema de drenagem com a inserção do disco de Ni²⁷⁰, e em configuração semelhante a de derretimento, procedeu-se a lavagem interna de todo o sistema com o acoplamento de uma fonte de água purificada por 30 min. Em seguida, coletava-se três amostras de água de lavagem para análise de amostras em branco a fim de determinar o nível de contaminação de fundo e a qualidade da limpeza no sistema. O procedimento de limpeza e lavagem do sistema de drenagem, bem como a coleta de outras três amostras em branco era repetido ao final de cada ciclo de derretimento. Para detectar qualquer eventual contaminação no sistema, foi realizada análise de checagem prévia, a partir de uma análise em triplicata dos primeiros brancos obtidos em que a matriz é a água de laboratório em condições padrão de trabalho (de conteúdo iônico conhecido) após percorrer o sistema de derretimento. Não foi verificada variação positiva de Ca²⁺ e Cl⁻, principais parâmetros de contaminação utilizados para checagem. Após o transporte até a câmara de derretimento (fig. 9a), cada seção foi derretida obedecendo-se a ordem estratigráfica para manter a mesma ordem sobre a numeração (codificação) das amostras em seus respectivos frascos analíticos (*vials*), compatíveis com os sistemas analíticos ICP-MS, IEC e CRDS (*Cavity Ring Down Spectroscopy*).

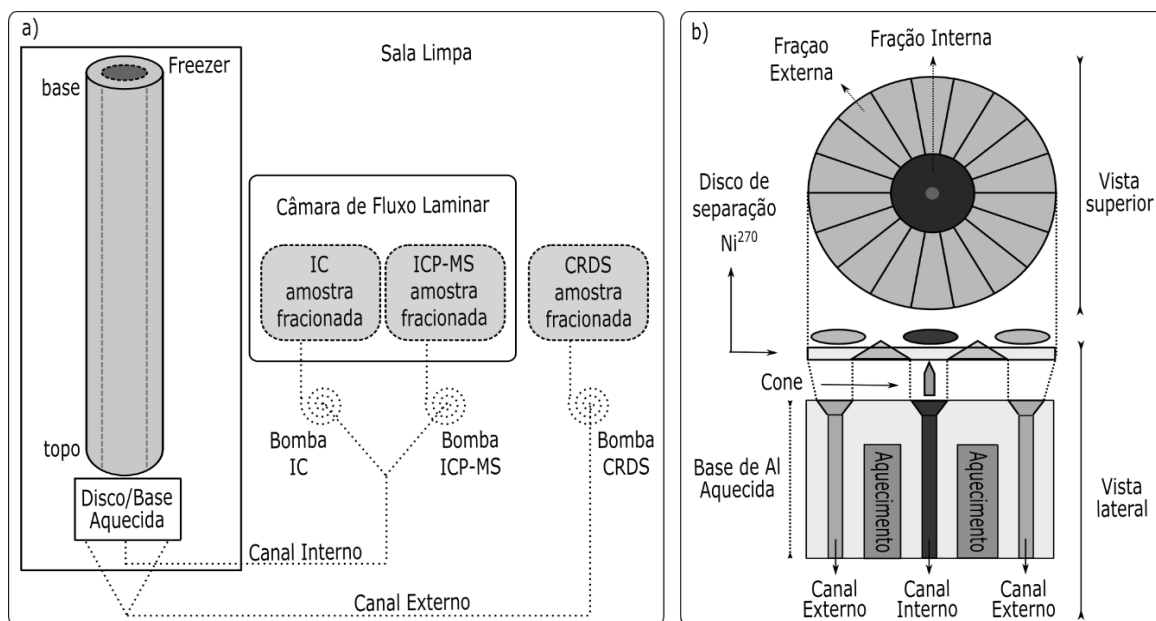


Figura 8: Fluxograma do sistema de derretimento do testemunho onde ocorre o fracionamento de alíquotas, e detalhe do disco de derretimento e separação (de Ni^{270}) com geometria interna do mesmo em 8b. Fonte: adaptado de Osterberg *et al.* (2006).

Em ambiente refrigerado, a base do testemunho fica sobreposta por gravidade sobre o disco previamente limpo de Ni^{270} pelo suporte de PMMA (acrílico) previamente descontaminado (fig. 9b). No disco (fig. 8) ocorre o fracionamento do gelo ou *firn* recém derretido para dois canais coletores (interno e externo). A transferência de calor, por condução térmica, permite a fusão transversal e sequencial da seção. A velocidade de derretimento deve ser constante e precisa ser monitorada e controlada entre 15° e 25°C por um sistema termistor/termostato junto a uma chapa de aquecimento elétrico acoplada ao disco de Ni^{270} , responsável pela transferência de calor (OSTERBERG *et al.*, 2006). O sistema de drenagem foi acoplado a três amostradores automáticos devidamente configurados e sincronizados através de tubulações de PTFE de modo a permitir a coleta das alíquotas igualmente representativas (sincronizadas) e de volumes pré-definidos: para ICP-MS são 3 mL, para IEC 4 mL (fig. 9c) e CRDS aproximadamente 20 mL (fig. 9d), sendo para ICP-MS e IEC a fração coletada pelo canal interno do disco (fração mais preservada) e para CRDS a fração coletada pelo canal externo e mais exposta do testemunho. O testemunho BR MJ foi integralmente derretido e amostrado com uma resolução estratigráfica média de 2,1 cm. Na fig. 8a pode-se visualizar um fluxograma do sistema de derretimento.

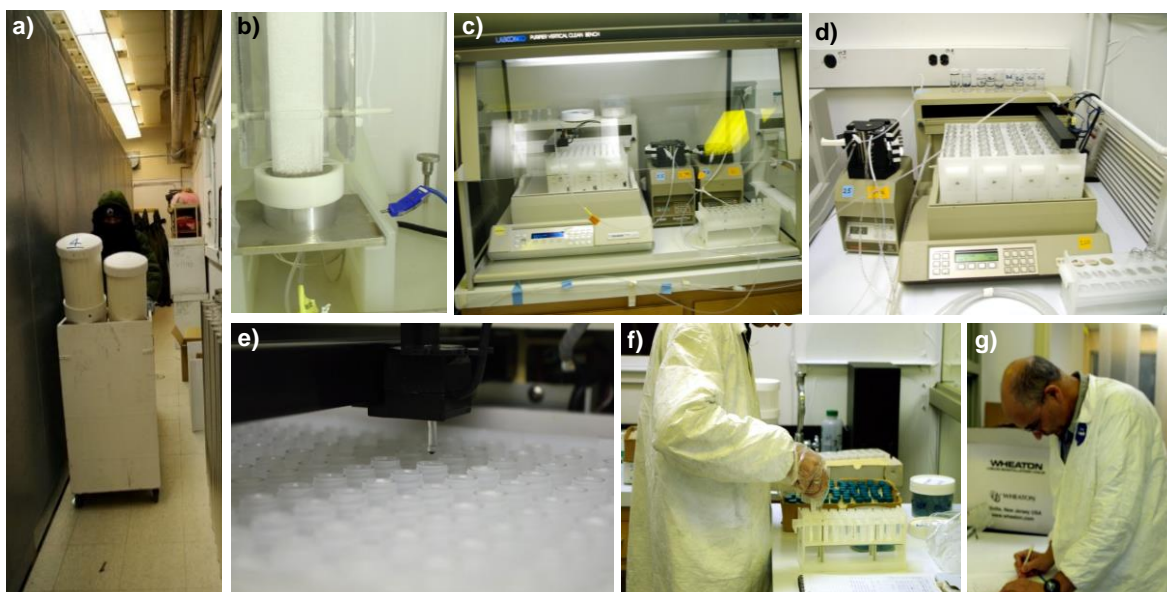


Figura 9: Principais tarefas envolvidas na atividade de derretimento contínuo (CDMA). Em 9a o transporte de seções descontaminadas e sustentadas em suporte de PMMA especificamente projetados; em 9b uma seção em processo de derretimento; em 9c e 9e a coleta automatizada de alíquotas destinadas à análise química (íons e elementos traço); em 9d a coleta da fração mais externa do testemunho destinada a análise de razão isotópica (δD e $\delta^{18}O$); em 9f a preparação, fechamento e identificação de frascos e; em 9g o registro de controles analíticos. Fonte: Fotografias do autor.

As informações de controle foram manualmente registradas em caderno de campo (fig. 9g). Para máximo rendimento e boa segurança, as atividades foram executadas em equipes de duas a três pessoas por turno de trabalho, dois turnos ininterruptos diários, derretimento médio de 7 m e não superior a 10 m por ciclo de limpeza do sistema de derretimento. Na figura 9 pode-se visualizar a dinâmica de tarefas que envolvem o derretimento contínuo e ininterrupto. O testemunho ficou integralmente discretizado em frascos analíticos. As amostras e brancos foram novamente acondicionados em ambiente refrigerado para manterem-se preservados até a análise. Para a análise por cromatografia iônica foram posteriormente transportados até o laboratório de glacioquímica do Centro Polar e Climático (UFRGS) em Porto Alegre, RS. Para o traslado, foram ensacadas e acondicionadas em caixas térmicas para transporte refrigerado abaixo de $-15^{\circ}C$.

2.3 A etapa analítica

A metodologia descrita a seguir refere-se apenas à análise de conteúdo iônico do testemunho processado por IEC, sendo as análises de δD , $\delta^{18}O$ e de elementos traço objeto de estudos complementares como, por exemplo, o de Schwanck *et al.* (2016). Com o objetivo de dar

atenção especial a essa etapa cuja metodologia aqui empregada ainda não foi publicada, e também devido à ausência de um capítulo específico de referencial teórico sobre IC nesta dissertação, a etapa analítica se apresenta de forma integrada a um sucinto referencial teórico abordando aspectos de cunho tecnológico que afetam a análise de matrizes de gelo glacial por cromatografia iônica. Das 4861 amostras do testemunho BR MJ processadas, 2164 delas já foram analisadas por IEC. Do montante analisado, as 300 primeiras amostras foram analisadas nos laboratórios do Climate Change Institute e o restante (1864 amostras) foi analisado no Centro Polar e Climático, contabilizando mais de 1000 horas em tempo de análise e atividades laboratoriais.

2.3.1 Cromatografia Iônica

A partir de Small (1975) a cromatografia iônica desenvolveu-se como uma técnica variante da cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e, segundo Weiss (2004a), em pouco tempo evoluiu de um novo projeto de detecção de alguns íons inorgânicos para uma técnica analítica versátil para espécies iônicas em geral. No final dos anos 1970 foi utilizada pela primeira vez para detecção de íons orgânicos. Nos anos 1980 ocorreu o desenvolvimento das colunas de separação com diâmetros de partículas entre 5 e 8 μm , resultando na redução do tempo de análise. A partir da década de 1990 começaram a aparecer colunas mais seletivas e otimizadas para aplicações mais específicas. E o escopo foi consideravelmente aumentado com a possibilidade de utilização de detectores eletroquímicos e espectrofotométricos, como por exemplo o detector amperométrico pulsado utilizado na determinação de carboidratos, aminoácidos e compostos de enxofre bivalentes. Pelo uso de técnicas de derivatização pós coluna em combinação com a detecção fotométrica novas aplicações surgiram, como a determinação de poli fosfatos e metais de transição, fornecendo uma poderosa extensão para a titulometria convencional e técnicas de espectrometria atômica (WEISS, 2004a).

O princípio de funcionamento da cromatografia em geral consiste em submeter uma determinada alíquota de amostra em um fluxo de passagem (fase móvel) até um detector, passando por processo intermediário de separação de compostos de interesse. Quando tal fluxo está em fase líquida, chamamos de cromatografia líquida (*Liquid Chromatography*, LC) e a tecnologia atualmente empregada é conhecida como cromatografia líquida de alta performance (*High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) utilizada para separar uma vasta variedade de compostos químicos, e baseada em diferentes princípios de separação onde ocorrem interações de atração entre a fase móvel (eluente) contendo os compostos de interesse (analitos da amostra) e o substrato de separação, também conhecido como fase estacionária. A cromatografia iônica

moderna (IC) é uma especificidade da cromatografia líquida que possui essencialmente três diferentes variantes baseadas em mecanismos de separação próprios, a citar: a) *High Performance Ion Exchange Chromatography* (HPIEC ou IEC), baseada no mecanismo de troca iônica; *High Performance Ion Chromatography Exclusion* (HPICE), baseada no mecanismo de exclusão iônica; e *Mobil Phase Ion Chromatography* (MPIC), baseada no mecanismo de separação por par iônico. Alternativamente aos três métodos de separação clássicos mencionados acima, há ainda a cromatografia líquida de fase reversa (*Reversed-phase liquid chromatography*, RPLC) que também é utilizada para a separação de espécies iônicas e altamente polares. (WEISS, 2004a).

A variante comumente empregada no estudo de testemunhos de gelo aplicada à determinação de quantidades traço, e usada neste trabalho, é baseada em processos de separação por mecanismos de troca iônica (IEC) entre a fase móvel e a fase estacionária (fig. 10). A fase estacionária é o recheio sólido da coluna de separação e é constituída por grupos de troca iônica ligados a um material de suporte polimérico inerte. É composta basicamente por resinas de PE, EVB ou PMMA co-polimerizadas com divinilbenzeno e modificadas com grupos de troca iônica que variam em função da carga (catiônica ou aniônica). Em meio a íons altamente polarizáveis, processos de adsorção não iônicos adicionais contribuem no mecanismo de separação. A separação por troca iônica é empregada tanto para a separação de cátions como de ânions, sendo a fase estacionária desta última complementada com grupos quaternários de amônio ligados a resina polimérica. Enquanto na separação de cátions os sítios de troca podem ser sulfonatos, carboxilas ou grupos fosfonatos (fig. 10).

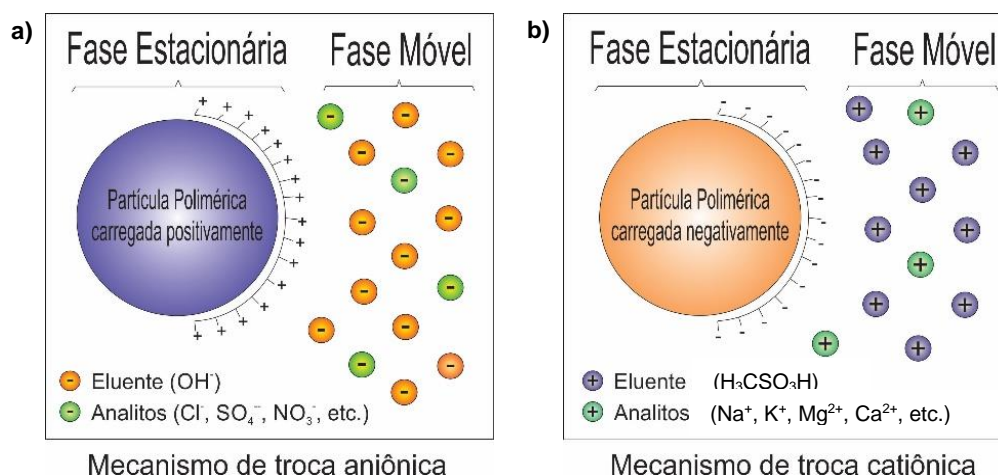


Figura 10: Desenho esquemático para os mecanismos de separação em colunas de troca iônica utilizada em sistemas IEC. Em 10a há um exemplo de separação aniônica e em 10b catiônica. Fonte: Elaborado pelo autor.

Diferentemente dos mecanismos de separação por par iônico, na separação por troca iônica não é possível a separação e identificação de cátions e ânions em um mesmo substrato de separação. Contudo, para a análise de espécies iônicas de ambas as cargas pode-se acoplar dois sistemas distintos configurados para analisar de modo simultâneo, um configurado para determinação de cátions e outro para ânions. Nesta configuração é possível que sejam analisados tanto cátions quanto ânions em uma única injeção de amostra. A mesma é fracionada alimentando o reservatório (*loop*) de injeção dos dois sistemas.

Na separação de analitos iônicos, as forças de atração envolvidas são basicamente a carga iônica, hidrofobicidade e raio iônico. O produto dessa interação de forças é o equilíbrio que estabelece as diferentes velocidades de transporte dos analitos até o destino (detector), que, por sua vez, marca a chegada dos analitos em tempos diferentes com o registro da intensidade dos sinais detectados. Assim é obtida a corrida cromatográfica dos analitos e este registro é chamado de cromatograma. Na figura 11 pode-se visualizar um sistema IEC convencional, composto basicamente por um eluente líquido, uma bomba de alta pressão, pela válvula de injeção de amostra, colunas de separação, um supressor eletroquímico de condutividade de fundo e uma célula de condutividade elétrica, além de um sistema de coleta e gerenciamento de dados. Se diferencia de um HPLC convencional basicamente pelo princípio de separação, tipo de detecção e materiais empregados (WEISS, 2004a).

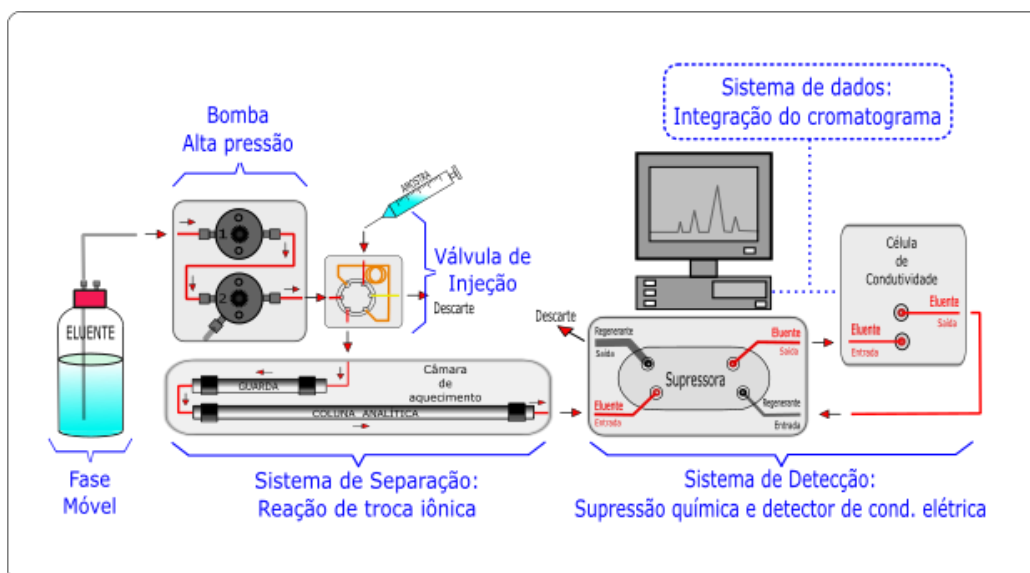


Figura 11: Desenho esquemático dos componentes básicos de um sistema IEC. Fonte: Adaptado de Thermo Scientific (2012a).

2.3.2 Configuração do IEC utilizado

O sistema IEC empregado na determinação de espécies iônicas majoritárias contidas no testemunho BR MJ foi previamente configurado pela equipe técnica do Centro Polar e Climático (UFRGS) com o auxílio do corpo técnico da empresa Dionex™ (atualmente integrante da Thermo Scientific™). Os modelos comerciais de cromatógrafos utilizados (ICS2000 e ICS2100) apresentaram vantagens tecnológicas sobre os componentes básicos de um IEC comercial convencional, aumentando performance e robustez analítica basicamente pelo aumento do grau de automatização e redução de erros humanos associados. A injeção é automatizada por um amostrador (modelo AS-DV, marca Dionex™) configurado para injetar a totalidade de cada alíquota de amostra obtida no processamento do testemunho de gelo. Os *loops* de injeção de ambos sistemas comportam um volume útil de amostra de 250 μL , definido a partir de avaliação prévia dos limites de detecção almejados e da carga iônica suportada pelas colunas de separação. A alíquota de amostra previamente injetada no *loop* de injeção pelo amostrador automático é direcionada para as colunas de separação pela válvula de injeção e empurrada juntamente com o fluxo contínuo de eluente previamente gerado. Diferentemente dos sistemas convencionais, todo o eluente utilizado é produzido em linha em etapa prévia, pela geração de eluente automatizada e baseada em processos eletrolíticos (sistema RFI-EG™), eliminando a necessidade de preparo de soluções por diluição, aumentando a padronização e qualidade do eluente. Esta tecnologia permite também a otimização do método de separação dos analitos (fig. 12), devido a possibilidade de se variar a concentração de eluente durante as corridas cromatográficas, com produção de eluente em modo de ‘concentração gradiente’, e não apenas ‘isocrático’ (constante).

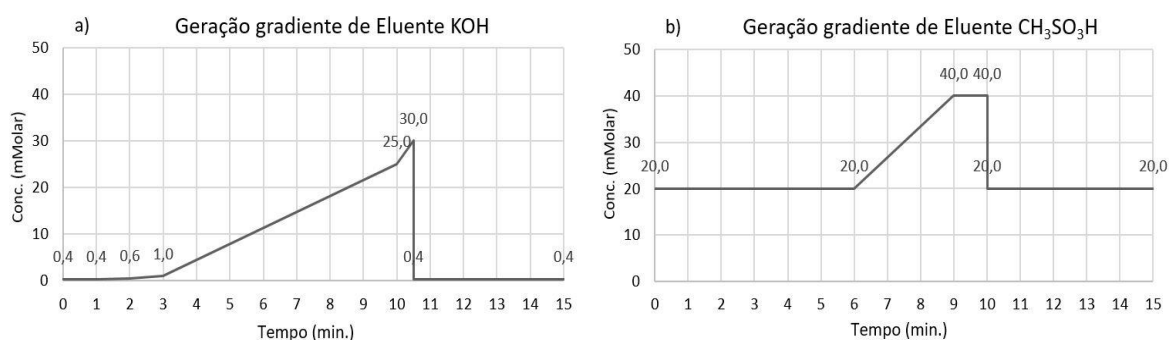


Figura 12: Configuração utilizada para geração de eluente em modo gradiente para melhoria da resolução cromatográfica (diferenciação entre picos). Em 12a encontra-se o método para a determinação de ânions, e em 12b para determinação de cátions. Fonte: Elaborado pelo autor.

No gerador de eluente KOH, uma conexão permite a migração de cátion K^+ do reservatório para uma câmara de geração de eluente (em alta pressão), enquanto previne a passagem de contra íons de K^+ , e de modo semelhante uma conexão permite a migração de $CH_3SO_3^-$ no cartucho de geração de ácido metanosulfônico (H_3CSO_3H ou MSA). Nesses sistemas geradores de eluente, a água purificada é bombeada através da câmara de geração e uma corrente contínua é aplicada entre o anodo e catodo, onde ocorre a hidrólise da água (fig. 13).

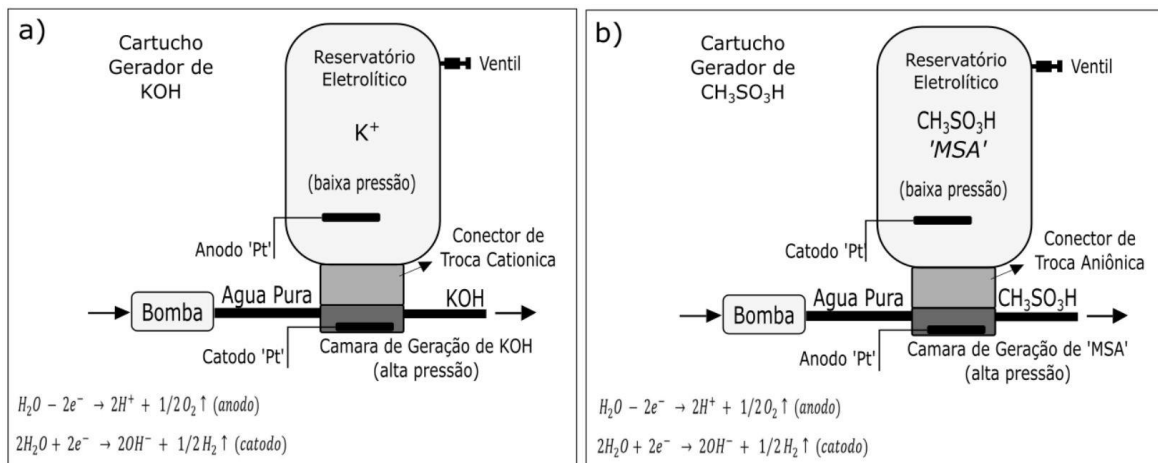


Figura 13: Cada cartucho (EluGen EG50™) consiste em uma câmara de geração de eluente em alta pressão conectada a um reservatório de baixa pressão do eletrólito requerido. 13a) A câmara de geração de KOH contém um catodo de platina (Pt) onde ocorre a redução para a formação de ânion hidroxila (OH^-) e o reservatório eletrolítico de baixa pressão contém uma solução de íons K^+ juntamente com um anodo de Pt onde ocorre a oxidação. A medida que os cátions H^+ são gerados no anodo, os íons K^+ são deslocados e migram para a câmara de geração de KOH, onde a água está sendo reduzida a hidroxila e gás H_2 . 13b) A câmara de geração de H_3CSO_3H contém um anodo de platina (Pt) onde ocorre a redução para a formação de cátion hidrogênio (H^+) e o reservatório eletrolítico de baixa pressão contém uma solução de íons $H_3CSO_3^-$ juntamente com um catodo de Pt onde ocorre a oxidação. A medida que os ânions OH^- são gerados no catodo, os ânions $H_3CSO_3^-$ são deslocados e migram para a câmara de geração de H_3CSO_3H , onde a água está sendo oxidada a H^+ e gás O_2 . Fonte: Adaptado de Dionex Corp. (2004a).

A concentração de eluente gerado é função da corrente aplicada e do valor do fluxo de bombeamento. Este sistema é capaz de controlar precisa e reprodutivamente a concentração da solução eluente gerada. Para a diminuição do tempo de corrida analítica sem prejuízo das resoluções de separação (qualidade) foi pré-definida a configuração de geração de eluente em modo gradiente mostrada na figura 12. Foi acoplada à linha de fluxo sobre o eluente recém gerado uma coluna de aprisionamento de impurezas (*Continuously Regenerated Trap Column, CR-TC®*) para reduzir impurezas. Baseada também em princípios eletrolíticos, remove íons que atuam sobre as forças de atração nos sítios de troca durante a posterior separação, principalmente Na^+ e CO_3^{2-} devido ao CO_2 atmosférico (fig. 14).

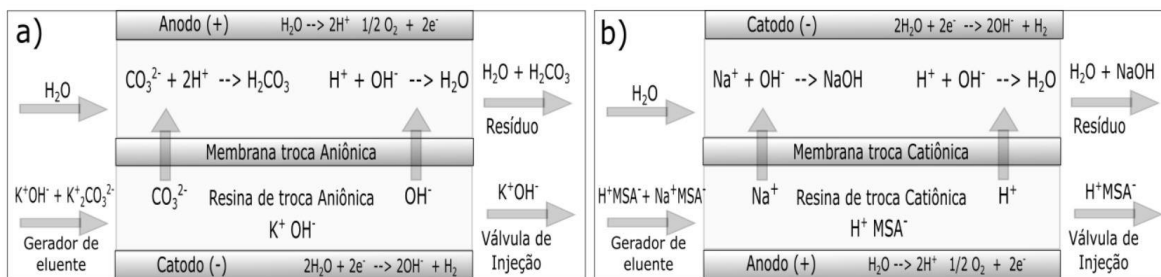


Figura 14: Em 14a, princípio de funcionamento da coluna de aprisionamento aniônico (CR-ATC®) instalada após o cartucho gerador de solução eluente KOH; e em 14b, princípio de funcionamento da coluna de aprisionamento catiônico (CR-CTC®) instalada após o cartucho gerador de solução eluente de ácido metanosulfônico. Fonte: Adaptado de Dionex Corp. (2006).

Na determinação analítica de cátions um fluxo constante ($0,25 \text{ mL min}^{-1}$) de solução eluente de H_3CSO_3H é aplicado por uma bomba de alta performance, primeiramente até as colunas de separação de 'guarda' e 'analítica' de 2 mm de diâmetro (modelo IonPac® C12A), onde ocorre a separação dos analitos tipicamente contidos na amostra e na seguinte ordem cromatográfica: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . A injeção de amostra ocorre de modo semelhante na determinação de ânions. Uma solução eluente de hidróxido de potássio (KOH) percorre as colunas hidróxido seletivas (modelo IonPac® AS17C, 2 mm) em fluxo constante ($0,25 \text{ mL min}^{-1}$) onde ocorre a separação de ânions presentes na amostra, especialmente Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $H_3CSO_3^-$, $HCOO^-$ e CH_3OO^- . Na separação, a temperatura exerce influência sobre os tempos de retenção dos analitos. Por isso as colunas de separação ficam acondicionadas dentro de um compartimento provido de aquecimento termostaticado, e foram configuradas para permanecerem estáveis à $30 \pm 0,1^\circ C$. Na saída das colunas, cada solução eluente transporta seus analitos até o respectivo módulo de supressão eletroquímica onde parte da condutividade elétrica é suprimida por mecanismos de troca iônica seletivos e eletrólise de moléculas de água. Na supressão ocorre a diminuição do sinal de fundo pela remoção parcial de íons do eluente e contra íons da amostra, convertendo o fluxo eluente à uma forma fracamente dissociada antes da detecção (fig. 15).

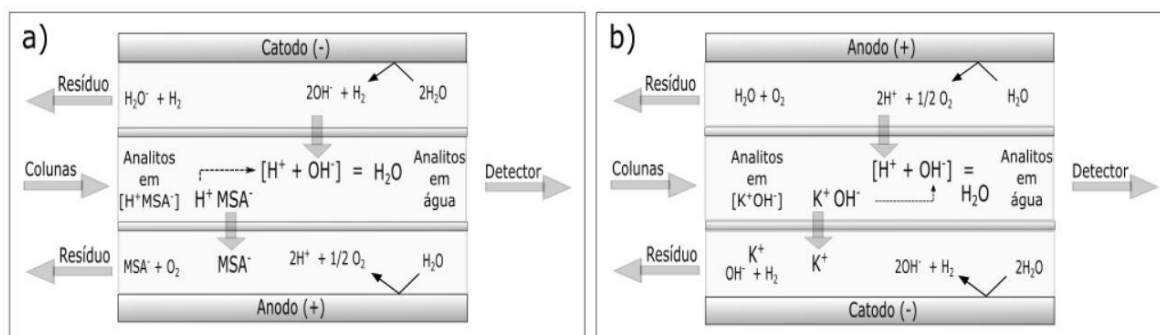


Figura 15: princípio de funcionamento do módulo de supressão eletroquímica (CSRS®) na determinação de cátions com eluente ácido em 15a; e determinação de ânions (ASRS®) com eluente básico em 15b. Fonte: Adaptado de Dionex Corp. (2009).

A supressão não apenas reduz o sinal de fundo, mas também o ruído (oscilação) associado ao sinal. Além disso, os analitos são convertidos para suas formas ácidas ou básicas mais condutivas, o que aumenta a intensidade do sinal medido, especialmente para espécies totalmente dissociáveis. Dessa forma é observada uma melhora geral da razão sinal-ruído e, por conseguinte, nos limites de detecção, o que é extremamente relevante na análise de quantidades traço. A velocidade de supressão foi previamente calculada e testada. É regulada pela corrente aplicada sobre os eletrodos e deve ser definida em função da carga iônica junto ao fluxo, definida pela vazão e concentração do eluente. Na instalação foram escolhidos modelos compatíveis com o dimensionamento das colunas de separação onde o diâmetro nominal é 2 mm. Após a supressão, o fluxo que transporta os analitos percorre a célula de detecção de condutividade configurada para realizar medidas instantâneas da condutância elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) à frequência de 5Hz. A célula utilizada (modelo DS6) nos cromatógrafos é equipada com sistema de aquecimento termostaticado e foi configurada para operar em $35 \pm 0,1^\circ\text{C}$, pois a temperatura afeta a condutância de uma solução iônica e a variação da mesma precisa ser evitada sob pena de comprometer a reprodutibilidade analítica. Em IEC o detector mais utilizado é de condutividade elétrica, por ser de grandeza física universal e sensível em compostos iônicos ou ionizados. A intensidade do sinal registrado de cada analito pode ser determinada pela integração da área de cada pico sobre uma linha de base (medida de fundo) no cromatograma, tendo como ordenada a condutividade (em $\mu\text{S cm}^{-1}$) e abcissa o tempo (em minutos). O sinal medido é uma grandeza física e uma função de calibração é necessária para a obtenção de concentrações químicas. O programa utilizado para o gerenciamento instrumental, aquisição e tratamento de dados foi a plataforma de Chromeleon™, (versão 6.80), em sistema operacional Windows 7 Pro™. A tabela 2 resume a configuração adotada.

Tabela 2: Configuração básica dos sistemas IEC utilizados na análise deste trabalho.

<i>Sistema:</i>	<i>CÁTIONS</i>	<i>ANIONS</i>
Cromatógrafo:	ICS 2100 (Dionex)	ICS 2000 (Dionex)
Coluna:	IonPac CS12A	IonPac AS17C
Eluente:	Elugen EGC II - MSA	Elugen EGC II - KOH
Supressora:	CRSR 2mm	ARSR 2mm
Corrente (Supressora):	30 mA	23 mA
Temperatura (Coluna):	$30 \pm 0,1^\circ\text{C}$	$30 \pm 0,1^\circ\text{C}$
Temperatura (Detector):	$35 \pm 0,1^\circ\text{C}$	$35 \pm 0,1^\circ\text{C}$
Fluxo de eluente:	$0,25 \text{ mL min}^{-1}$	$0,30 \text{ mL min}^{-1}$
Pressão de Trabalho:	$\pm 2.000 \text{ PSI}$	$\pm 2.000 \text{ PSI}$
Fator de Lavagem:	8x	8x
Volume de Injeção:	250 μL	250 μL
Tempo de Corrida:	15 min.	15 min.

2.3.3 Controle de qualidade analítica

A análise de espécies iônicas em quantidades traço requer cuidados especiais de controle e monitoramento de contaminação de amostras ou interferentes analíticos. Por isso adotou-se práticas e critérios normativos que visaram a garantia de um padrão elevado de qualidade analítica. Toda a água purificada utilizada em laboratório obedeceu a critérios normativos e pôde ser classificada como tipo 1, com resistividade final acima de 18,2 M Ω .cm a 25°C (ASTM D1193:1999). A solução tecnológica encontrada para a produção de água purificada foi o acoplamento em série dos sistemas de purificação comerciais Elix[®] (tipo 2) e MilliQ[®] (tipo 1), da marca Millipore[®], além de tratamento prévio da água de alimentação. O contínuo monitoramento analítico da qualidade da água por IEC permitiu avaliar a qualidade e o grau de saturação das colunas de purificação e garantir baixos teores de íons presentes na água final produzida. A qualidade da água de laboratório foi quesito primordial para a confiabilidade dos resultados já que é condição básica para uma quantificação confiável. É expressa pelo baixo teor de contaminantes e sua constância quando esses não podem ser evitados. Na calibração representa a matriz de diluição das soluções de referência (SRM's) e, para concentrações muito baixas, a presença do analito de interesse na água purificada pode ser significativa frente a concentração de referência (do padrão), implicando em perda de linearidade e qualidade das curvas de calibração. Também afeta diretamente a qualidade e constância do eluente gerado (água purificada na fase móvel) que afeta o valor e constância da linha de base e, por conseguinte, a sensibilidade do método.

Para o uso de sistemas IEC em determinação de quantidades traço a flutuação da linha de base (em $\mu\text{S cm}^{-1}$) precisa ser baixa e controlada. Além disso, a condutividade total (absoluta) deve permanecer baixa para garantir a sensibilidade necessária. Para isso, junto ao protocolo de operação dos cromatógrafos, foi definido um período de 50 horas de estabilização prévia, para que a condutividade total fique abaixo de 5 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e ruído abaixo de 5 nS cm^{-1} . No sistema com eluente alcalino a linha de base típica ficou abaixo de 0,6 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e no de eluente ácido abaixo de 0,3 $\mu\text{S cm}^{-1}$; enquanto o ruído (flutuação) sobre o sinal foi tipicamente de 0,5 nS cm^{-1} e 0,2 nS cm^{-1} , respectivamente. A estabilidade alcançada é, em parte, devida ao material empregado nas conexões, tubulações e componentes como por exemplo válvulas, colunas, detectores, selos e pistões de bomba. As superfícies de poliéter éter cetona (PEEK) que compõem ou revestem esses materiais são altamente inertes, pois são quimicamente resistentes mesmo em pH ácido ou básico. A qualidade dos sensores e sistemas eletrolíticos também são fundamentais para o alcance de uma melhor estabilidade e, por conseguinte, são fator importante nos ganhos sobre os parâmetros de performance junto ao método.

Os materiais definidos para acondicionamento e manipulação confiável de amostras e padrões foram basicamente polipropileno (PP), poliestireno (PS) e polietileno (PE) seguindo orientação de normativa (ASTM D4453: 2002), tabelas de estabilidade química, orientações de fabricante e ensaio de reprodutibilidade interno em condições típicas de trabalho. Todo material e ferramental de apoio (*i.e.*, embalagens, pinças, luvas, frascos, ponteiras, vidrarias, etc.) foi previamente descontaminado seguindo um protocolo de limpeza baseado em ciclos sucessivos de enxagues vigorosos em água purificada intercalados com períodos de repouso de 1 a 2 dias em imersão, de acordo com protocolo interno estabelecido em laboratório a partir de testes analíticos prévios. A manipulação de amostras e materiais de contato direto com as mesmas foi realizada em ambiente limpo controlado em capela de fluxo laminar classe 5 (ISO 14644-1:1999). O sistema analítico foi operado em ambiente laboratorial limpo classe 7 (ISO 14644-1:1999), bem como a manipulação de materiais de contato indireto com as amostras. Atividades de limpeza do ambiente, especialmente bancadas, capelas e piso foram constantes e o uso de vestimenta limpa foi adotado (luvas, máscara, touca e avental específico). Essas medidas visaram diminuir a um nível mínimo os riscos de contaminação aleatória. Para minimizar riscos de contaminação cruzada (entre amostras diferentes) nos sistemas IEC, o amostrador automático foi programado para injetar toda a alíquota de amostra existente (aprox. 4 mL) no intuito de lavar e ambientar o caminho de fluxo até a válvula de injeção (*loop*) com a própria amostra e diminuir o ‘efeito memória’ analítico. O fator de lavagem alcançado foi de 8 vezes. Além disso, para a análise, cada conjunto de amostras foi ordenado de acordo com a própria sequência estratigráfica do testemunho de gelo, já que existe uma relação de vizinhança direta entre cada amostra do testemunho. Esse aspecto diminui o impacto prejudicial de eventual ‘efeito memória’ (contaminação cruzada), caso este pudesse se apresentar significativamente nos sistemas. Por isso, dá-se atenção especial ao ordenamento de cada conjunto (sequência) de amostras analisadas. A tabela 3 é um exemplo de uma sequência analítica tipicamente utilizada. Com aproximadamente 65 corridas cromatográficas, a sequência implica em aproximadamente 20 horas ininterruptas de análise. Seu ordenamento é racionalizado e compatível com a robustez do sistema para uma sequência amostral analisada sem intervenção manual.

O controle analítico é a garantia de confiabilidade nas quantificações. É feito com a inserção de amostras conhecidas e confiáveis na mesma sequência de amostras desconhecidas e ordenadas de modo racionalizado. A adição e posicionamento de amostras com valores conhecidos e certificados dentro da sequência (SRM’s) foi devidamente escolhida de modo a propiciar o melhor controle analítico possível dos dados com ensaios de recuperação analítica. Outra ação importante foi a inclusão de amostras de brancos com a função de limpeza do sistema sempre que analisadas

concentrações significativamente maiores que as encontradas na matriz de testemunho de *firn/gelo*, já que nestes casos a probabilidade de se observar ‘efeito memória’ é maior.

Tabela 3: Exemplo de sequência analítica utilizada na determinação de concentrações iônicas em quantidades traço.

<i>Código</i>	<i>Conteúdo:</i>	<i>Função:</i>
w	Água purificada	Checagem do sistema (condicionamento).
w	Água purificada	Branco (1x).
w	Água purificada	Branco (2x).
C3	SRM de cátions	Checagem da Recuperação (controle).
A3	SRM de ânions	Checagem da Recuperação (controle).
BM1	SRM de origem independente	Checagem da Recuperação (monitoramento).
w	Água purificada	Branco.
BR-MJ-0001	Amostra (matriz de <i>firn/gelo</i>)	Amostra de quantificação desconhecida.
BR-MJ-0002	Amostra (matriz de <i>firn/gelo</i>)	Amostra de quantificação desconhecida.
...	Amostra (matriz de <i>firn/gelo</i>)	Amostra de quantificação desconhecida.
BR-MJ-0025	Amostra (matriz de <i>firn/gelo</i>)	Amostra de quantificação desconhecida.
w	Água purificada	Branco.
C3	SRM de cátions	Checagem da Recuperação (controle).
A3	SRM de ânions	Checagem da Recuperação (controle).
BM1	SRM de origem independente	Checagem da Recuperação (monitoramento).
BR-MJ-0026	Amostra (matriz de <i>firn/gelo</i>)	Amostra de quantificação desconhecida.
...	Amostra (matriz de <i>firn/gelo</i>)	Amostra de quantificação desconhecida.
BR-MJ-0050	Amostra (matriz de <i>firn/gelo</i>)	Amostra de quantificação desconhecida.
w	Água purificada	Branco.
C3	SRM de cátions	Checagem da Recuperação (controle).
A3	SRM de ânions	Checagem da Recuperação (controle).
BM1	SRM de origem independente	Checagem da Recuperação (monitoramento).
w	Água purificada	Limpeza e desligamento.

A verificação da recuperação de amostras conhecidas (SRM's) permitiu a identificação precoce de qualquer eventual problema de qualidade com o cancelamento das corridas subsequentes quando necessário. O desvio padrão relativo (RSD) máximo de 10% para as amostras de checagem (SRM's) foi o critério de aceitação utilizado para as curvas de calibração em concentrações intermediárias dentro da faixa analítica definida de cada analito. As soluções de referência certificadas utilizadas para os ensaios de calibração, repetibilidade, precisão intermediária, exatidão e recuperação deste método continham os cátions Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (Dionex, SRM *Six Cation Standard II*, lot #: 091021); e os ânions F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} (Dionex, SRM *Seven Anion Standard II*, lot #: 41-70AS). O ânion H_3CSO_3^- foi preparado a partir de um SRM de ácido $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$ (Inorganic Ventures, SRM *ICMSA1*, lot #: D2-OI02076) e os demais

ânions orgânicos (HCOO^- , H_3CCOO^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) foram preparados a partir de reagentes PA anidros conforme normativa ASTM (D5542: 1999). SRM's de checagem independentes (Environment Canada, SRM *BIGMOOSE-02*, Lot # 1010 e Environment Canada, CRM *ION-915*, Lot # 1109) também foram monitorados.

Previamente à análise cromatográfica de uma sequência de amostras de interesse (*firn* e gelo), o sistema precisa ser calibrado. O método adotado foi o de 'calibração externa', onde as soluções padrão de trabalho constituem uma matriz independente da matriz das amostras de interesse, preparadas por diluição dos SRM's com água purificada, nesta etapa denominados de 'soluções padrão de estoque'. As 'soluções padrão de trabalho' constituem os pontos de calibração de concentração conhecida que foram efetivamente analisadas e que possuem resposta quanto à intensidade do sinal medido (área do pico no cromatograma). Para a construção da curva de calibração de cada analito foram utilizadas, em média, de cinco a sete pontos de calibração com concentrações diferentes de modo a atender intervalo de quantificação definido. O intervalo de quantificação correspondeu a faixa de concentração entre o limite inferior de quantificação instrumental e o limite superior definido pelo operador em função da linearidade e da concentração esperada nas amostras de interesse, obedecendo também o critério normativo (EPA 300.1) em que o limite superior não deve ultrapassar duas ordens de grandeza sobre o limite inferior. A linearidade pôde ser visualizada nas curvas de calibração e confirmada pelo coeficiente de determinação (r^2). O coeficiente de determinação mínimo tolerado foi de 0,998 e para os principais analitos acima de 0,999. Para o cálculo de concentração das amostras de interesse, o programa computacional utilizou a função de calibração linear (método dos mínimos quadrados), utilizando-se apenas os pontos de calibração igualmente ponderados e sem forçante da linha de tendência ao cruzamento da origem dos eixos (0,0). Embora as condições de linearidade tenham sido sempre alcançadas para os intervalos de quantificação, optou-se pelo uso de funções quadráticas em algumas calibrações realizadas para os analitos NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , pois representaram mais fielmente a resposta instrumental e, por conseguinte, forneceram menores incertezas analíticas associadas à calibração. Resultados de ensaio de repetibilidade, precisão intermediária e exatidão podem ser visualizados na tabela 4. A quantificação de Ca^{2+} apresentou um erro sistemático positivo de 7,4% associado a dificuldades analíticas de contaminação encontradas. Erros sistemáticos negativos foram encontrados para C_2O_4^- (-6,3%) e especialmente H_3COO^- (-11,2%), resultado associado ao efeito de decomposição química destes analitos quando em baixas concentrações na matriz (aprox. 20 ppb) e também associado a menor precisão analítica (erros aleatórios) devido aos intervalos de trabalho estarem muito próximos dos limites de detecção. A sensibilidade para cada analito é representada pela inclinação (coeficiente angular) da linha de regressão na curva de calibração. Quanto mais alta,

melhor é a relação entre a grandeza medida (área) e a inferida (concentração). Logo, influencia diretamente na capacidade de se obter uma incerteza associada baixa, e conciliada à reprodutibilidade, viabiliza limites de detecção baixos. Pois alta sensibilidade e reprodutibilidade são necessárias para obtenção de baixos limites de detecção e quantificação, estes especialmente relevantes na análise de concentrações muito baixas. Um bom indicador de incerteza do método (especialmente sobre a calibração) foi extraído diretamente da curva de calibração, pelo cálculo do desvio padrão residual (S_r) sobre os pontos de calibração, dado pela equação 1:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (1)$$

em que, (y_i) é o valor medido para a concentração x_i , (n) é o número de pontos de calibração, (i) é o índice de cada ponto de calibração e (\hat{y}) corresponde ao valor previsto junto a linha de tendência. O desvio padrão relativo da tabela 4 (RSD%) foi calculado pela equação 2:

$$RSD\% = \left(\frac{S_r}{\bar{y}}\right) \times 100 \quad (2)$$

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método foram obtidos pelo cálculo do desvio padrão de amostras de água purificada levemente fortificada com os analitos de interesse, analisadas em oito replicatas. O limite de quantificação corresponde ao valor inferior do intervalo de quantificação, conforme exposto na tabela 4.

Tabela 4: Resumo dos principais parâmetros de performance na calibração e estimativa de incertezas analíticas calculadas por ensaio de repetibilidade, precisão intermediária e exatidão, a partir de dois conjuntos de 10 amostras igualmente preparadas por diluição contendo SRM's utilizados para checagem de recuperação em controle analítico.

Analito:	Intervalo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Calibração RSD (%)	r^2 (%)	Sensibilidade	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Branco ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Repetibilidade CV (%)	Precisão Intermediária CV (%)	Exatidão Erro (%)
Na ⁺	0,5 - 160	2,38	99,96	0,0178	0,1	0,8	1,6	1,7	+0,2
NH ₄ ⁺	0,5 - 50	2,29	99,97	0,0083	0,1	2,1	1,9	2,0	+5,2
K ⁺	0,4 - 200	0,58	99,99	0,0057	0,1	1,7	0,5	1,3	+5,3
Mg ²⁺	0,6 - 50	1,48	99,98	0,0202	0,2	0,4	1,9	3,9	+5,7
Ca ²⁺	8 - 50	4,58	99,65	0,0214	2,3	7,9	1,7	5,9	+7,4
H ₃ CCOO ⁻	2 - 40	1,98	99,97	0,0041	0,6	2,6	9,8	17,0	+1,1
HCOO ⁻	1 - 40	5,05	99,84	0,0052	0,4	2,3	5,6	12,9	-11,2
H ₃ CSO ₃ ⁻	2 - 80	4,51	99,88	0,0022	0,6	1,7	4,4	7,6	-0,7
Cl ⁻	3 - 320	0,67	99,99	0,0091	1,0	2,6	2,7	1,8	+1,3
NO ₃ ⁻	3 - 320	2,85	99,96	0,0043	0,8	1,5	0,9	1,0	+2,9
SO ₄ ²⁻	2 - 320	1,53	99,99	0,0066	0,6	2,1	1,3	2,1	+0,2
C ₂ O ₄ ²⁻	1 - 160	2,44	99,97	0,0062	0,3	1,6	8,9	11,3	-6,3

Foi necessária uma otimização na programação dos cromatógrafos para garantir a separação cromatográfica. O programa computacional utilizado permitiu também o cálculo de parâmetros de qualidade de separação, a saber, a largura do pico (em min.), a resolução de separação (distância ente o pico de interesse e o próximo no cromatograma), a assimetria geométrica entre cauda e front de cada pico e o número de pratos teóricos (calculado em função da largura do pico e tempo de retenção), onde a eficiência na separação aumenta com o número de pratos. Estes parâmetros de separação estão discriminados na tabela 5.

Tabela 5: Principais parâmetros de performance de separação cromatográfica obtidos.

Pico	Tempo Retenção (min.)	Largura Pico (min.)	Resolução (EP)	Assimetria (EP)	Pratos Teóricos (EP)
Na ⁺	5,9	0,3	2,0	1,2	7.821
NH ₄ ⁺	6,5	0,3	3,7	1,2	9.581
K ⁺	7,5	0,3	2,2	1,2	8.581
Mg ²⁺	11,3	0,7	3,1	1,1	4.761
Ca ²⁺	13,1	0,5	n.a.	1,2	11.178
H ₃ CCOO ⁻	4,3	0,8	1,2	0,8	437
HCOO ⁻	5,0	0,3	1,8	0,7	5.433
H ₃ CSO ₃ ⁻	5,5	0,3	5,0	0,7	4.363
Cl ⁻	6,9	0,2	7,0	0,9	18.117
NO ₃ ⁻	8,1	0,1	13,1	1,1	52.351
SO ₄ ²⁻	10,0	0,1	2,0	1,1	76.428
C ₂ O ₄ ²⁻	10,3	0,1	n.a.	1,1	73.869

Representados por valores médios. n.a. refere-se à 'não aplicável'.

2.4 Tratamento dos dados

Amostras de brancos de controle sobre a amostragem do testemunho foram analisadas e suas médias puderam ser descontadas dos resultados analíticos (valores na tabela 4). Os resultados foram tabulados em planilha de dados obedecendo a ordem estratigráfica previamente definida. A variabilidade estratigráfica, com unidade em metros equivalentes de água (m eq. H₂O), pôde então ser inicialmente avaliada para as variáveis determinadas. A conversão da profundidade real para a equivalente de H₂O viabiliza a comparação entre diferentes registros. Os parâmetros estatísticos básicos foram calculados, valores discrepantes (*outliers*) foram identificados e removidos do conjunto de dados. O principal critério foi a aplicação de um filtro de corte para valores superiores à mediana acrescida de 10 desvios padrão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O registro aqui descrito contém informações glacioquímicas do testemunho 'BR MJ' coletado próximo ao monte Johns (Antártica). Possuía 92,3 metros de profundidade real no momento da coleta e foi discretizado em 4861 amostras passíveis de análise físico-química. As análises já realizadas são de quantificação de conteúdo iônico majoritário, razões isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ e δD) e de elementos traço. Os resultados aqui apresentados se referem aos dados de conteúdo iônico da fração superior do testemunho (46 m), totalizando um conjunto de 2164 amostras analisadas até o momento, representativa para o período 1882–2008, conforme datação realizada por identificação gráfica de ciclos anuais (sazonalidade inverno-verão) do indicador sulfato não proveniente de sal marinho (nssSO_4^{2-}) e Na^+ , consistente com a identificação de horizontes de referência (erupções vulcânicas) bem marcados e já conhecidos em outros testemunhos de gelo da Antártica Ocidental e Oriental.

3.1 Datação

A datação do testemunho de gelo permite que seu registro glacioquímico seja correlacionado a outras informações climáticas e ambientais. A exatidão alcançada depende de fatores associados a características geográficas que determinam a resolução estratigráfica como a acumulação de neve e sua distribuição ao longo do ano, além da capacidade das variáveis analisadas em registrar variabilidades interanuais, sazonais e mesmo grandes eventos históricos e naturais. Para Legrand e Mayewski (1997), as metodologias de datação por contagem das camadas anuais são aplicáveis para locais com taxas de acumulação de neve não muito baixas ($> 0,05 \text{ m eq. água ano}^{-1}$) e a qualidade estratigráfica melhora em locais menos suscetíveis à ação do vento. Além disso, locais de elevação mais baixa e mais quentes tendem a sofrer maior difusão e mobilização das espécies químicas, prejudicando também a marcação da sazonalidade. Steig *et al.* (2005) ainda concluíram que dentre os parâmetros para datação mais empregados, as espécies que apresentam maior mobilidade são o H_2O_2 , ^{18}O , ^2H e NO_3^- . Isto explica porque as espécies que apresentam a sazonalidade melhor marcadas nos perfis de variabilidade observados são o nssSO_4^{2-} e Na^+ , com baixa significância de efeitos pós-deposicionais quanto ao seu conteúdo e menor presença de ruído nos perfis de variabilidade temporal. Para a datação foram utilizados os dados de nssSO_4^{2-} obtidos pela diferença entre os dados de SO_4^{2-} (sulfato total) e ssSO_4^{2-} (sulfato proveniente de sal marinho) para cada amostra analisada, de acordo com a metodologia

amplamente adotada e descrita por Dixon *et al.* (2004) e Steig *et al.* (2005). O $nssSO_4^{2-}$ foi calculado em cada amostra, conforme a equação de proporcionalidade encontrada na água do mar (eq. 3):

$$nssSO_4^{2-} = SO_4^{2-} - (0,251 \times Na^+) \quad (3)$$

A figura 17 mostra o perfil de variabilidade do principal parâmetro ($nssSO_4^{2-}$) utilizado para contagem de camadas anuais neste trabalho. Os ciclos sazonais estão bem marcados em praticamente todo o registro e congruentes com algumas das principais contribuições vulcânicas de $nssSO_4^{2-}$ conhecidas e registradas na literatura por Zielinski *et al.* (1994), Kurbatov *et al.* (2006), e outros.

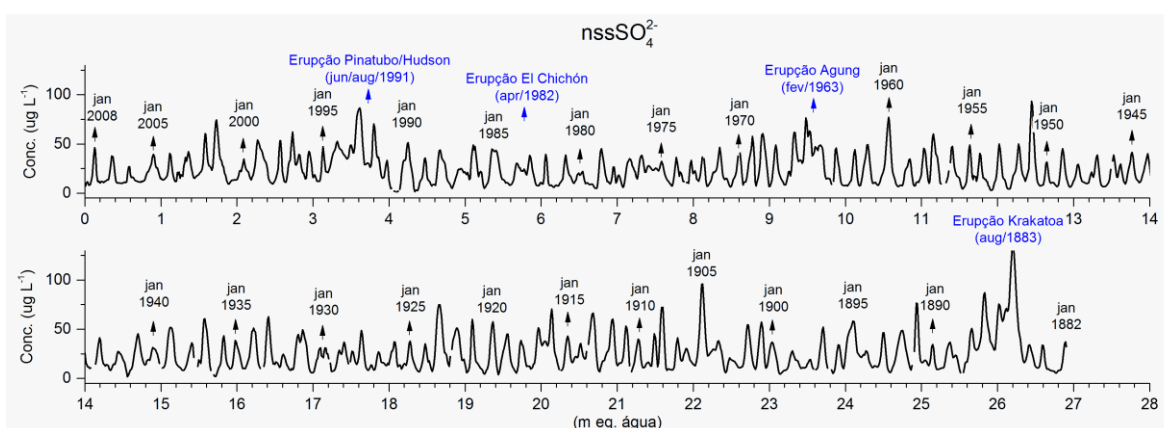


Figura 17: Os picos de $nssSO_4^{2-}$ mostram os máximos de verão usados para datação. Pode-se observar claramente no registro anomalias provenientes de aporte vulcânico de Krakatoa (ago/1883), Agung (fev/1963) e Pinatubo/Hudson (jul/ago/1991). Fonte: Gráficos elaborados pelo autor.

Dentre as erupções de magnitude significativa registradas no período 1882–2008 e potencialmente capazes de ter seus gases transportados até o interior do platô antártico, ficaram bem marcados no testemunho os sinais da contribuição vulcânica de $nssSO_4^{2-}$ de Krakatoa (agosto de 1883), Agung (março de 1963), e Pinatubo/Cerro Hudson (junho e agosto de 1991). Outros sinais menos prováveis de contribuição vulcânica foram identificados e interpretados, como o de El Chichón (abril de 1982) e, possivelmente, Santa Maria (outubro de 1902). A tabela 6 lista as características dos sinais identificados e estimados de contribuição vulcânica de $nssSO_4^{2-}$ utilizando-se a datação interpretada. Os picos vulcânicos identificados apresentam forte correspondência negativa com o sinal de $H_3CSO_3^-$, exceto aquele atribuído à erupção do Santa Maria (1905). Por isso, a hipótese de que o aumento no sinal de $nssSO_4^{2-}$ em 1905 seja devido à uma fonte biogênica excepcional corroborada pelo sinal de $H_3CSO_3^-$, e não à erupção do Santa Maria.

Tabela 6: Caracterização dos principais sinais de SO_4^{2-} de proveniência vulcânica identificados no registro de nssSO_4^{2-} do testemunho BR MJ para o período 1882–2008.

<i>Evento Eruptivo</i>	<i>Latitude</i>	<i>VEI⁷</i>	<i>Início do evento</i>	<i>Início no sinal</i>	<i>Atraso</i>	<i>Duração do sinal</i>	<i>Intensidade do sinal</i>
Krakatoa*	6°S	6	08/1883	1884,7	1,0	3,0	forte
Santa Maria**	15°N	6	10/1902	1903,9	1,1	2,1	moderada
Agung*	8°S	4	03/1963	1964,2	0,9	2,3	moderada
El Chichón**	17°N	5	04/1982	1983,3	1,0	1,0	fraca
Pinatubo*	15°N	6	06/1991	1992,1	0,6	2,9	moderada
Cerro Hudson*	46°S	5	08/1991		0,4		

* Provavelmente. ** Possivelmente.

As variáveis geoquímicas medidas que apresentam aumento significativo coincidente aos anos de aporte vulcânico são nssSO_4^{2-} , SO_4^{2-} e NO_3^- . O indicador de atividade biogênica marinha H_3CSO_3^- apresenta baixa correspondência com os eventos vulcânicos, indicando também proveniência de nssSO_4^{2-} não biogênico junto a esses eventos. Os ácidos orgânicos H_3CCOO^- , HCOO^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ apresentam correspondência moderada à baixa, exceto para Krakatoa quando todas as variáveis medidas sofreram significativo aumento no verão de 1884/85. A acidez (H^+) calculada, por diferença no balanço iônico, também apresenta acréscimo junto aos sinais vulcânicos observados (horizontes de referência), cujas mínimas de inverno também sofreram aumento claro e significativo em acréscimo a variação sazonal de acidez esperada, exceto para o possível sinal de El Chicón.

Em análise comparativa entre testemunhos de *firn/gelo* do programa ITASE situados relativamente próximos, os testemunhos comparados (US ITASE 01_1, 01_3, 01_4 e BR MJ), localizados na figura 1b (cap. 1), apresentam alta similaridade em todo o período estudado e todos os registros de nssSO_4^{2-} mostram congruência com os resultados de datação obtidos. A figura 18 é um exemplo dos últimos 50 anos de sobreposição entre os testemunhos BR MJ e US ITASE01_3 (distantes 200 km), com correlação de *Spearman* satisfatória ($r = 0,67$) ao nível de significância (α) de 0,05 para valores de nssSO_4^{2-} calculados a partir de dados reagrupados para resolução constante de 0,1 ano. A semelhança entre os registros de nssSO_4^{2-} de diferentes testemunhos de *firn/gelo* é consequência também da consistência das metodologias do programa ITASE (analítica, de coleta e de processamento em alta resolução amostral). Resultados de $\delta^{18}\text{O}$ cedidos pelo laboratório de análise isotópica do Centro Polar e Climático também foram comparados. Foram considerados na interpretação de picos duvidosos para aumentar a confiança e consistência da interpretação,

⁷ Índice de Explosividade Vulcânica (VEI), compara a magnitude de diferentes erupções vulcânicas. Considera fatores como a altura da pluma ou coluna da explosão, o volume de material emitido e a duração da erupção. Fonte: Newhall e Self (1982).

considerando que o fracionamento isotópico está relacionado com a variação anual de temperatura na região de coleta. Assim, as variáveis utilizadas na datação foram complementares e sua interpretação conjunta melhorou a precisão, enquanto que a congruência dos resultados atuou como indicador de confiança e validação das metodologias analíticas empregadas. A resolução temporal média obtida para o período 1882–2008 foi de $18 \pm 3,6$ (1σ) amostras ano⁻¹, com apenas 5 registros abaixo de 12 amostras por ano, em 1900 (10 amostras), 1903 (11), 1906 (10), 1908 (9) e 1968 (11). A resolução encontrada é semelhante ao encontrado por Steig *et al.* (2005), com precisão relativa aproximada de ± 1 mês para o período estudado e exatidão (datação absoluta) < 2 anos.

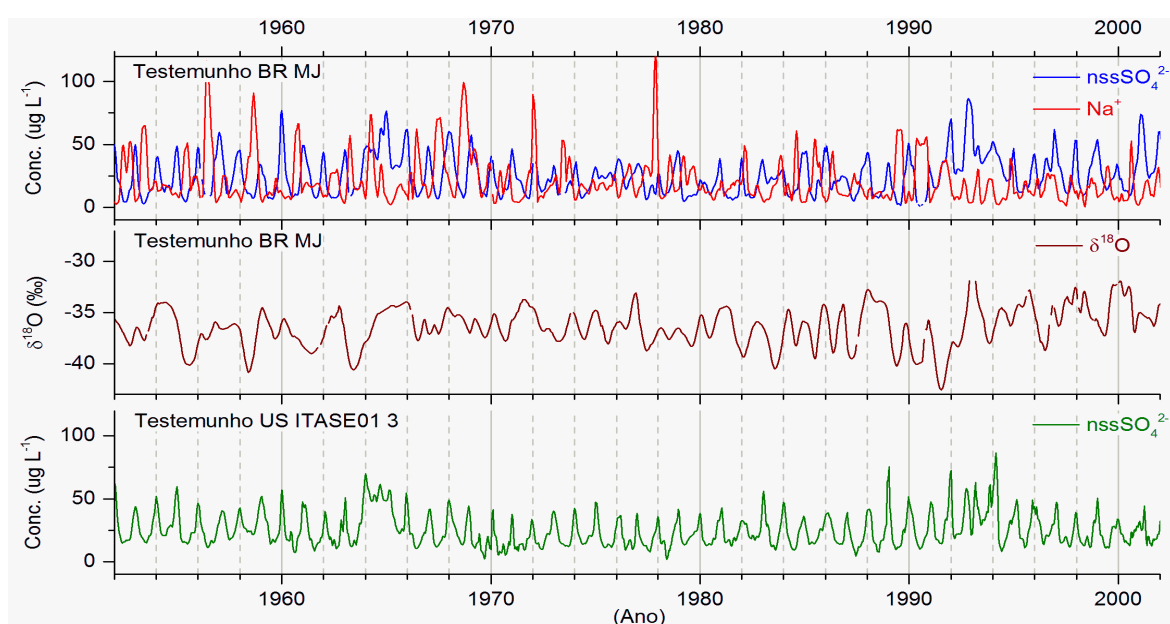


Figura 18: Ilustra um período de 50 anos (1952–2002) de registro de nssSO_4^{2-} nos testemunhos BR MJ e US ITASE01_3. A correlação dos picos indicadores de sazonalidade aparece claramente marcada. Contribuições vulcânicas podem ser identificadas com diferenças de intensidade entre os testemunhos (também na fig. 17). Os picos de Na^+ apresentam geralmente máximos de inverno, auxiliando na identificação das camadas anuais e especialmente útil em picos de baixa resolução, assim como o indicador $\delta^{18}\text{O}$, embora mais influenciado pelo efeito de difusão isotópica entre camadas anuais. Fonte: Gráficos elaborados pelo autor. Dados de BR MJ obtidos em laboratório e de US ITASE extraído de Dixon *et al.* (2004).

3.2 Dados medidos

Para esse estudo foi considerado um conjunto de aproximadamente 2164 amostras analisadas e interpretadas para as variáveis iônicas majoritárias no balanço iônico, a listar: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} . As variáveis H_3CCOO^- , HCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e H_3CSO_3^- também foram analisadas e interpretadas quanto as suas variabilidades estratigráficas. A partir da datação

realizada, foi possível a montagem do perfil de variabilidade temporal de cada variável, como pode ser visualizado nas figuras 19, 20 e 21. As séries temporais obtidas foram suavizadas com uma aplicação de filtro de média móvel de três medidas, exceto para os valores de Ca^{2+} com duas filtragens (fig. 19e), com o objetivo de diminuir inconsistências oriundas de incertezas analíticas (ruído).

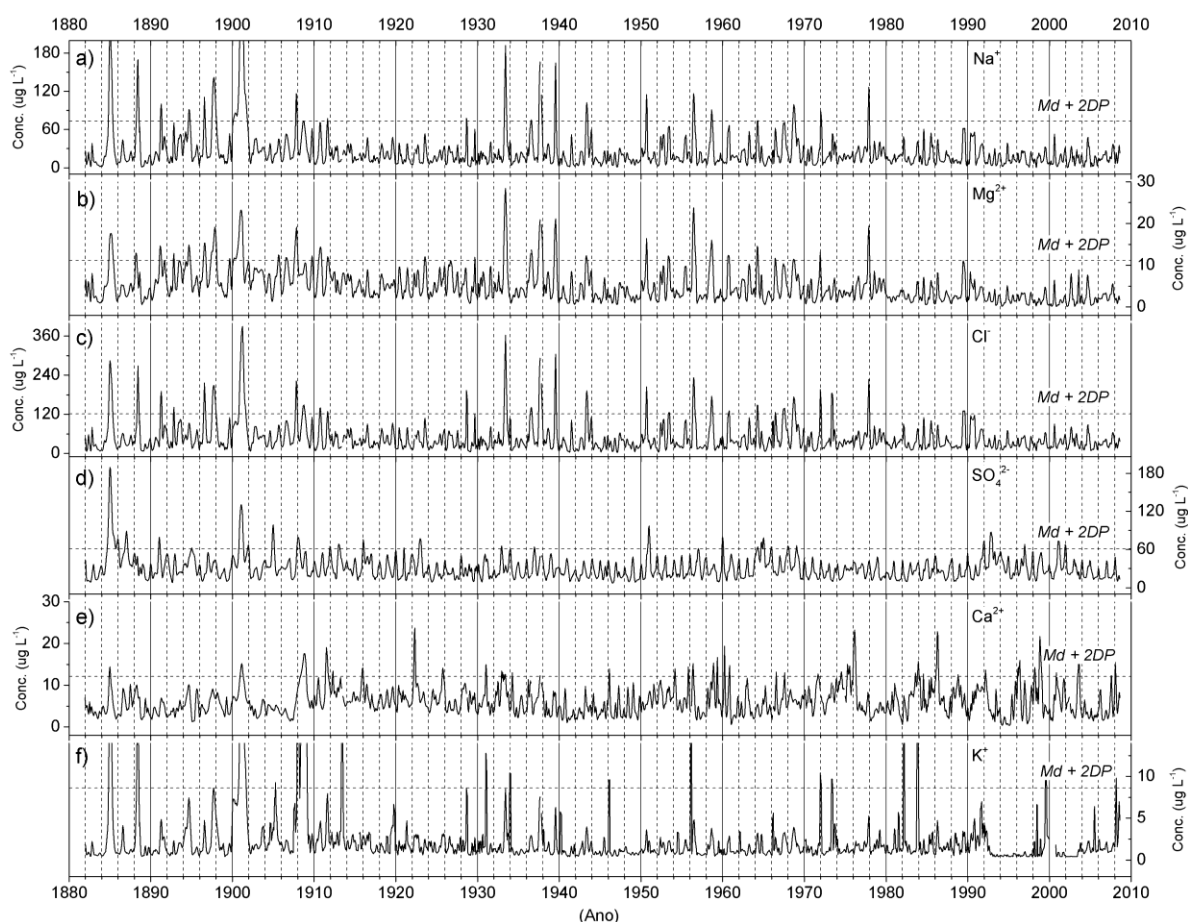


Figura 19: Perfis de variabilidade temporal das principais espécies iônicas presentes no testemunho BR MJ que compõem os aerossóis de sal marinho: Na^+ (19a), Mg^{2+} (19b), Cl^- (19c), SO_4^{2-} (19d), Ca^{2+} (19e) e K^+ (19f). As linhas pontilhadas horizontais indicam o valor da mediana somada a dois desvios padrão ($Md + 2DP$). Fonte: Gráficos elaborados pelo autor.

Nos perfis de variabilidade temporal, a correlação de *Spearman* entre Na^+ e Cl^- é de 0,96 e entre Mg^{2+} e Cl^- de 0,81 ao nível de significância de 0,05. A forte correlação entre os íons majoritários Na^+ , Mg^{2+} e Cl^- presentes no testemunho evidenciam uma proveniência muito significativa de aerossóis de sal marinho sobre o conteúdo iônico, facilmente percebido em eventos extremos como, por exemplo, os de 1901 e 1933 (fig. 19a, 19b e 19c). A sazonalidade com máximos de inverno para Na^+ , Mg^{2+} e Cl^- é consequência da maior frequência de massas de ar advectivas de origem marinha sobre o manto de gelo antártico nessa estação. Devido às suas propriedades geoquímicas conservativas, abundância junto à água do mar e baixa contribuição terrígena, o Na^+ é o principal indicador de sal marinho (LEGRAND e MAYEWSKI, 1997; UDISTI *et al.*, 2012).

A menor participação de Ca^{2+} e K^+ no conteúdo de aerossóis de sal marinho contribui para a menor correlação destes com Na^+ ($r = 0,23$ e $0,65$; $\alpha = 0,05$), Mg^{2+} ($r = 0,21$ e $0,60$; $\alpha = 0,05$) e Cl^- ($r = 0,23$ e $0,62$; $\alpha = 0,05$) quando comparados com as correlações entre os íons formadores de aerossóis de sal marinho mais abundantes (Na^+ , Mg^{2+} e Cl^-). Contudo, as correlações relativamente menores também sugerem outra fonte significativa de Ca^{2+} e K^+ . A correlação positiva entre Ca^{2+} e K^+ ($r = 0,36$; $\alpha = 0,05$) é relativamente maior que as demais correlações de Ca^{2+} e sugere uma fonte comum a ambos. Sinais com forte resposta a eventos de entrada significativa de poeira mineral sobre o manto da Antártica Ocidental pode ser observada, por exemplo, nos invernos de 1888, 1891, 1894 e 1897. O maior ruído observado no perfil de variabilidade temporal de Ca^{2+} , além do menor grau de correlação com os demais constituintes de aerossóis de sal marinho ($r < 0,3$; $\alpha < 0,05$) pode ser parcialmente explicada pela menor performance analítica obtida para Ca^{2+} em laboratório (ver tabela 3, cap. 2). Os principais cátions integrantes de aerossóis de sal marinho e de partículas de poeira mineral apresentam correlação negativa a α de 0,05 com o perfil de acidez calculada: $r = -0,33$ (Na^+), $r = -0,29$ (K^+), $r = -0,37$ (Mg^{2+}) e $r = -0,37$ (Ca^{2+}) indicando uma associação negativa entre acidez e eventos de maior transporte com entrada de carga salina e mineral sobre o manto de gelo da Antártica Ocidental.

Os perfis de variabilidade dos íons citados podem ser observados nas figuras 19 e 20. Considerando que, para o período estudado, os perfis de variabilidade apresentados neste trabalho apresentam-se como séries temporais de características estacionárias, foi adotado como critério estatístico de filtragem para identificação dos principais eventos, o valor da mediana (Md) acrescida de 2 ou 3 desvios padrão (DP). Para o teste de normalidade (*Kolmogorov-Smirnov*), a distribuição normal de todas as séries temporais foi rejeitada ao nível de significância de 0,05. Razão pela qual a média foi substituída pela mediana como medida de tendência central das séries de dados, reduzindo o efeito de valores extremos sobre a mesma.

A alta correlação entre SO_4^{2-} total e sua fração nssSO_4^{2-} ($r = 0,92$; $\alpha = 0,05$) deve-se a preponderância desta sobre o conteúdo total de SO_4^{2-} . Contudo, a fração de SO_4^{2-} proveniente de sal marinho (ssSO_4^{2-}) também se mostra claramente presente no perfil e é proporcionalmente maior em eventos extremos de entrada de aerossóis de sal marinho sobre o manto de gelo da Antártica Ocidental. O perfil de SO_4^{2-} ou da fração nssSO_4^{2-} apresenta clara sazonalidade com máximos de verão bem marcados. Sazonalidades com máximos de verão também são observadas nos perfis de NH_4^+ e H_3CSO_3^- . Essas sazonalidades são um indicativo de associação com fontes biogênicas marinhas. Os perfis de SO_4^{2-} e nssSO_4^{2-} apresentam correlação positiva com os perfis de H_3CSO_3^- ($r = 0,20$ e $0,22$; $\alpha = 0,05$) e NH_4^+ ($r = 0,32$ e $0,28$; $\alpha = 0,05$), indicando também a existência dessa associação. Considerando a produção de $\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$ (MSA) como exclusivamente biogênica marinha, a presença de picos intensos na concentração de H_3CSO_3^- de baixa correspondência

temporal com nssSO_4^{2-} sugere a existência ocasional de fontes geográficas diferentes de H_3CSO_3^- , provavelmente oriundas de latitudes menores com maior atividade fitoplanctônica.

A correlação dos perfis de SO_4^{2-} e nssSO_4^{2-} com perfis de NO_3^- ($r = 0,53$ e $0,54$; $\alpha = 0,05$) e H^+ ($r = 0,63$ e $0,74$; $\alpha = 0,05$) indica que há também uma associação positiva entre a capacidade oxidativa da atmosfera, de origem essencialmente fotoquímica, reconhecida por Wolff (2013), como sendo a principal fonte de NO_3^- na atmosfera antártica, e a produção de compostos sulfurados pela atividade biogênica marinha do oceano austral, liberada nas regiões fonte e transportada na atmosfera. Essa associação pode ser facilmente explicada pela variação comum no aporte de energia solar que afeta tanto a atividade biogênica marinha quanto a reatividade da própria atmosfera culminante no verão. Em relação aos perfis de NO_3^- e SO_4^{2-} (ou nssSO_4^{2-}) observa-se em alguns períodos um pequeno atraso temporal nos sinais de NO_3^- (aproximadamente 0,2 anos), possivelmente devido a um efeito pós deposicional associado a remobilização de NO_3^- junto ao pacote de neve, como também sugere Wolff (2013).

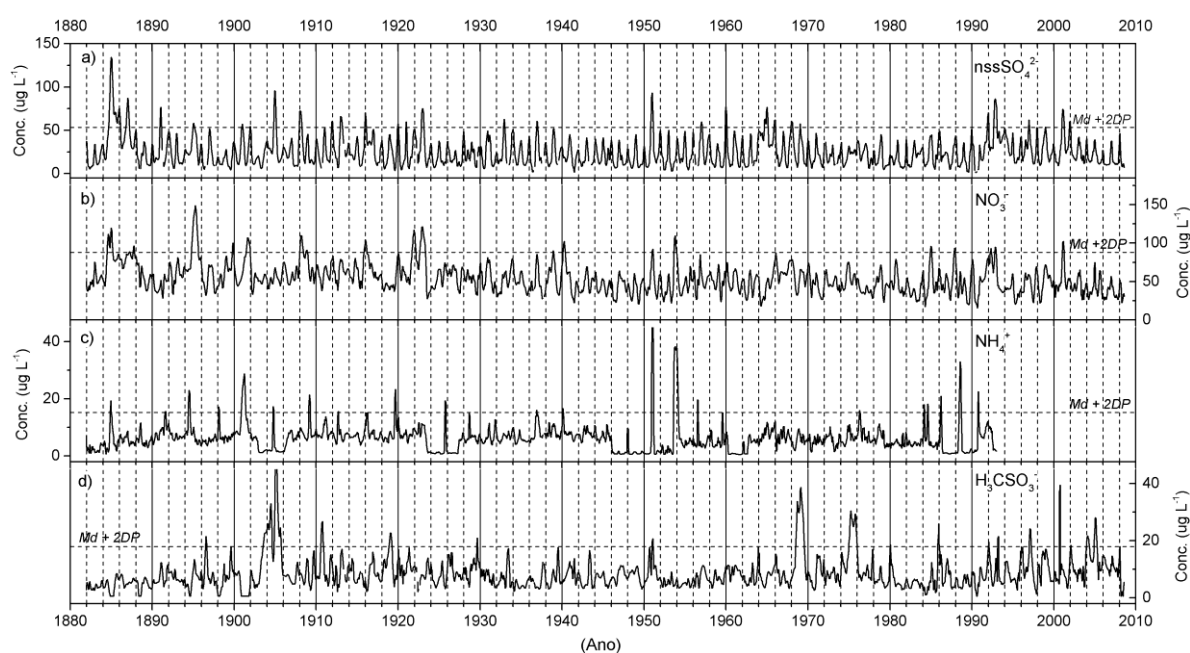


Figura 20: Perfis de variabilidade temporal das espécies iônicas nssSO_4^{2-} (a), NO_3^- (b), NH_4^+ (c) e H_3CSO_3^- (d) no testemunho BR MJ. As linhas pontilhadas horizontais indicam o valor da mediana somada a dois desvios padrão ($\text{Md} + 2\text{DP}$). Fonte: Gráficos elaborados pelo autor.

No testemunho BR MJ, outro subproduto da atividade biogênica marinha, o NH_4^+ (fig. 20c) apresenta perfil de variabilidade com correlação mais baixa dentre os indicadores biogênicos e variabilidade sazonal média baixa ($\sim 5 \mu\text{g L}^{-1}$) se comparada com sua variabilidade total de $52,74 \mu\text{g L}^{-1}$, o que evidencia a existência de duas fontes bem distintas de NH_4^+ . Apesar de baixa, a variabilidade sazonal é suficiente para mostrar valores máximos que indicam aumento da fonte biogênica marinha de NH_4^+ no verão, a exemplo de nssSO_4^{2-} . A concentração de fundo (mínima)

sofre reduções cíclicas em períodos como, por exemplo, em 1903–1906 e 1923–1927, a valores próximos do limite de detecção, fenômeno ou problema analítico ainda não compreendido e explicado. Valores extremos de NH_4^+ apresentam correlação particularmente boa com HCOO^- ($r = 0,44$; $\alpha = 0,05$) e picos com forte resposta a eventos característicos de aporte de poeira mineral terrígena associados à diminuição da acidez e aumento nos sinais de Ca^{2+} e K^+ , o que nos leva a sugerir que a fonte de amônio não biogênico está associada ao aporte de poeira mineral.

Os perfis de variabilidade dos ânions derivados dos principais ácidos orgânicos quantitativamente presentes no interior do testemunho BR MJ (fig. 21) não apresentam sazonalidade significativa mesmo sendo produtos de atividade fotoquímica.

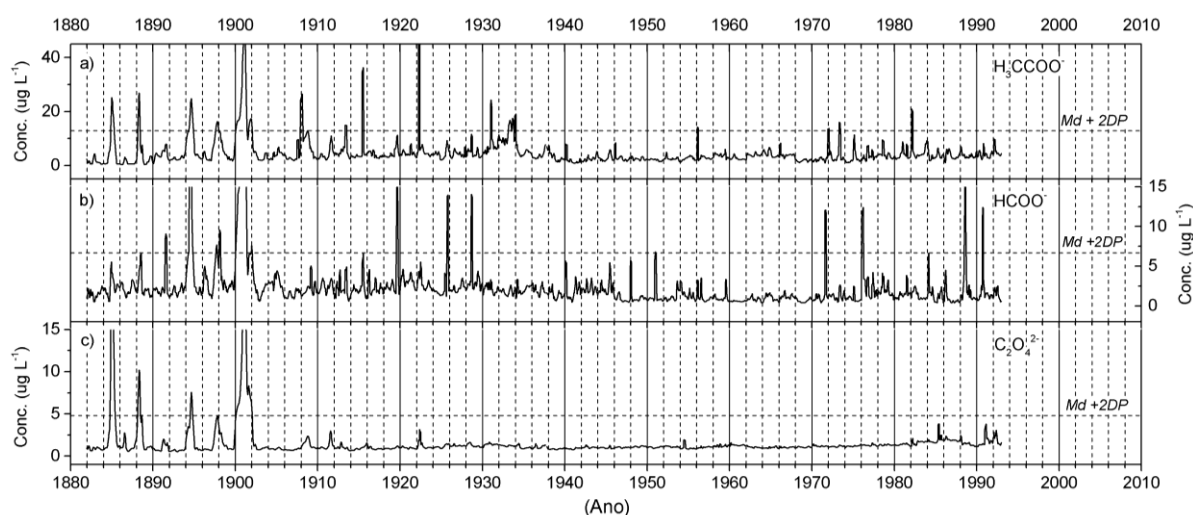


Figura 21: Perfis de variabilidade temporal das espécies iônicas H_3CCOO^- (a), HCOO^- (b) e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (c) no testemunho BR MJ. As linhas pontilhadas horizontais indicam o valor da mediana somada a dois desvios padrão ($\text{Md} + 2\text{DP}$). Fonte: Gráficos elaborados pelo autor.

A variabilidade aleatória sugere uma maior complexidade dos processos de formação de ácidos carboxílicos na atmosfera considerados também por Keene e Galloway (1988). Encontram-se na atmosfera em sua maioria na forma gasosa ou junto de aerossóis. São comumente encontrados na precipitação e nuvens e produtos da atividade fotoquímica na atmosfera. As fontes de ácidos orgânicos são basicamente hidrocarbonetos (especialmente o CH_4) em fase gasosa em concentrações traço (LEGRAND e SAIGNE, 1988). Têm papel importante na acidificação da precipitação porque, juntamente com os aldeídos (seus precursores), possuem uma influência catalítica sobre compostos ativos em quantidades traço como HO_x , NO_x e O_x (PAULOT *et al.*, 2011). A correspondência dos picos de maior intensidade é visível entre as três variáveis. Contudo, indicam sensibilidades diferentes frente às variações ambientais em ordem decrescente de aumento na cadeia molecular (HCOO^- , H_3CCOO^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Perfis com baixa variação sazonal podem ser

particularmente úteis no estudo de anomalias de composição química de moléculas precursoras ou distinção de eventos climáticos significativos.

O perfil de variabilidade temporal do conteúdo iônico total pôde ser calculado a partir do somatório das concentrações das espécies iônicas determinadas (em $\mu\text{eq L}^{-1}$), exceto a acidez calculada. Os valores para o período variam entre 1,78 e 36,39 $\mu\text{eq L}^{-1}$, com mediana 5,55 $\mu\text{eq L}^{-1}$ e desvio padrão de $\pm 3,16 \mu\text{eq L}^{-1}$. O perfil de variabilidade do conteúdo iônico total pode ser visto na figura 22. É um registro útil na interpretação conjunta da magnitude de eventos significativos, e potencialmente útil como ferramenta de interpretação paleoclimática se for associada às outras variáveis climáticas, como a taxa de acumulação, temperatura, indicadores de padrão de circulação atmosférica e proveniência de aerossóis (etapa posterior a este trabalho). Os principais eventos de aporte iônico foram identificados pela filtragem do valor da mediana acrescida de 3 desvios padrão. Os eventos de maior aporte iônico na região com sinais maiores que 15 $\mu\text{eq L}^{-1}$ foram nos anos de 1885, 1888, 1897, 1901, 1908, 1933, 1937, 1939 e 1978.

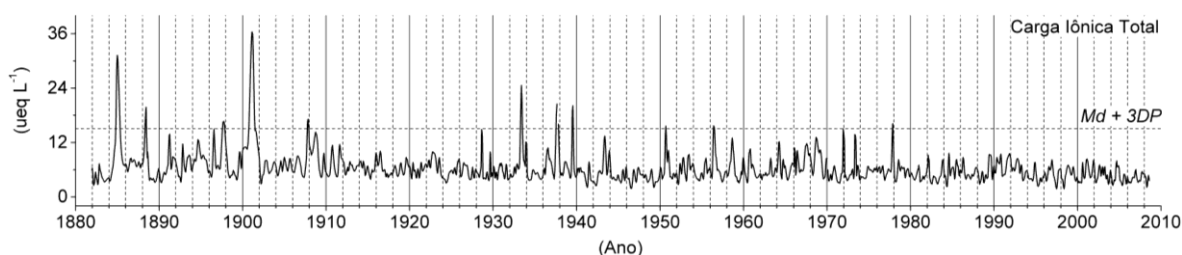


Figura 22: Perfil de variabilidade temporal do conteúdo iônico total no testemunho BR MJ. Calculado pelo somatório das espécies iônicas Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , H_3CSO_3^- , H_3CCOO^- , HCOO^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (em $\mu\text{eq L}^{-1}$). A linha pontilhada horizontal indica o valor da mediana somada a três desvios padrão ($\text{Md} + 3\text{DP}$). Fonte: Gráficos elaborados pelo autor.

Em monte Johns, a composição iônica geral dos íons determinados por IEC, calculada pelas medianas (Md) para o período 1882–2008, está de acordo com o esperado em comparação com os demais sítios da Antártica Ocidental publicados por Bertler *et al.* (2005) e Dixon *et al.* (2011). As concentrações mínimas, médias, medianas, máximas e desvios padrão dos conjuntos de amostras analisadas estão compiladas na tabela 7, bem como o valor da mediana acrescida de 2 desvios padrão ($\text{Md} + 2\text{DP}$) utilizada como critério de identificação dos principais eventos de aporte iônico considerados neste trabalho.

Tabela 7: Estatística básica das espécies iônicas determinadas por IEC ou variáveis calculadas.

Variável	Mínima	Máxima	Média	Mediana (Md)	(DP)	(Md + 2DP)	Amostras (N)
Na ⁺	0,2	330,9	24,2	16,6	28,2	72,9	2.157
Mg ²⁺	0,1	28,5	4,8	3,7	3,7	11,2	2.161
Cl ⁻	3,4	390,1	46,3	33,3	43,7	120,7	2.157
SO ₄ ²⁻	7,5	189,3	30,2	25,9	17,7	61,2	2.161
nssSO ₄ ²⁻	1,2	134,3	24,6	20,5	16,5*	53,4	2.123
Ca ²⁺	0,4	23,7	6,1	5,4	3,4	12,1	2.149
K ⁺	0,4	65,8	2,2	1,3	3,7	8,6	2.138
NO ₃ ⁻	15,4	148,7	53,1	50,8	18,5*	87,8	2.161
NH ₄ ⁺	0,5	53,2	6,1	5,8	4,7	15,2	1.861
H ₃ CSO ₃ ⁻	0,6	50,1	8,4	7,1	5,4	18,0	2.153
H ₃ CCOO ⁻	0,3	50,6	4,6	3,4	4,7	12,9	1.861
HCOO ⁻	0,4	28,7	2,2	1,7	2,5	6,7	1.860
C ₂ O ₄ ²⁻	0,5	24,3	1,4	1,1	1,8	4,8	1.861

*O desvio padrão foi considerado uma aproximação da contribuição de fontes biogênicas marinhas nos sinais de nssSO₄²⁻ e NH₄⁺ e fotoquímica para NO₃⁻, por representar uma estimativa quantitativa da variação sazonal média. Valores de concentração tabulados em µg L⁻¹.

3.3 Registros de Eventos Significativos (ES)

O estudo da variabilidade temporal de cada espécie iônica permite a identificação dos picos (sinais) de maior intensidade, bem como a delimitação de seus respectivos intervalos de duração. Esses picos são interpretados como eventos importantes de aporte de carga iônica associados a condições climáticas excepcionais. Foi utilizado como critério de seleção dos principais picos os valores superiores à mediana acrescida de 2 desvios padrão. Após a identificação desses picos para todos os perfis estudados, foi estabelecida a comparação entre perfis e realizado o levantamento do número de ocorrências de um mesmo pico selecionado nos diferentes perfis de variabilidade. Foram classificados como eventos ambientais significativos (extremos) apenas aqueles que apresentam intensidade de sinal superior à altura de corte Md + 2DP para 3 ou mais espécies iônicas distintas ou intensidade de sinal superior a Md + 3DP no perfil de conteúdo iônico total. Apesar de haver assimetria na curva de distribuição de probabilidades dos perfis aqui estudados (testes de normalidade rejeitados para $\alpha < 0,05$) e, por isso, não haver correspondência entre Md + 2 DP (ou 3 DP) e a probabilidade de ocorrência de Gauss de 95% (ou 99%), ainda assim, este critério se mostra simples, prático, não subjetivo e coerente com o objetivo proposto de identificação de excepcionalidades nos perfis de variabilidade temporal. A tabela 8 lista de forma agrupada os resultados obtidos.

Tabela 8: Caracterização dos principais eventos identificados no registro, agrupados em tipos característicos.

<i>Tipo:</i>	<i>Datas:</i>	<i>Principais Íons:</i>	<i>Características principais:</i>
ES1	1888,5; 1891,3; 1894,7; 1897,7; 1901,3; 1956,4	Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , HCOO ⁻ , H ₃ CCOO ⁻	Entrada de aerossóis de sal marinho e poeira mineral associada à baixa acidez e baixa atividade biogênica marinha, no inverno.
ES2	1896,5; 1933,4; 1943,4; 1950,8; 1968,8; 1971,8	MS ⁻ , Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , K ⁺ , HCOO ⁻ , H ₃ CCOO ⁻ , Ca ²⁺	Entrada de aerossóis de sal marinho associada à alta atividade biogênica marinha, no inverno, proveniente de latitudes menores. Baixa correlação entre MS ⁻ e nssSO ₄ ²⁻ , indicando proveniência de outro local fonte.
ES3	1908,0; 1978,0	MS ⁻ , Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , K ⁺ , HCOO ⁻ , H ₃ CCOO ⁻ , Ca ²⁺ , nssSO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ .	Entrada de aerossóis de sal marinho associada à alta atividade biogênica marinha, no verão.
ES4	1905,0; 1975,0; 1976,0	MS ⁻ , nssSO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺	Atividade biogênica marinha excepcionalmente alta e sem entrada de aerossóis de sal marinho, no verão.
ES5	1885,0; 1964,2; 1992,1	nssSO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , MS ⁻ (corr. Negativa)	Sinal vulcânico moderado a forte. Marcado pela duração de 1 à 3 anos com elevação das mínimas de inverno e queda gradual de intensidade.
ES6	1959,4; 1986,3; 1988,6; 2003,6	Ca ²⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	Aporte significativo de poeira mineral associada à baixa acidez e baixa atividade biogênica marinha, no inverno. Eventos de menor magnitude em relação aos do tipo ES1.

Os eventos climáticos que receberam maior aporte dos ácidos carboxílicos HCOO⁻ e H₃CCOO⁻ foram os do tipo ES1. Também há uma clara resposta nos sinais de H₃CCOO⁻ e HCOO⁻ para aqueles do tipo ES2. Os do tipo ES6, embora de menor magnitude, também ficam claramente marcados no registro de HCOO⁻ (fig. 21).

O aporte de poeira mineral junto aos eventos extremos do tipo ES1 fica bem evidenciado no perfil de variabilidade temporal da razão Cl⁻/Na⁺ (fig. 23a). Razões abaixo da proporção esperada para sal marinho indicam excesso de sódio não oriundo de sal marinho (nssNa⁺) para eventos desse tipo. Esses sinais coincidem com picos de Ca²⁺ (fig. 19e), K⁺ (fig. 19f), NH₄⁺ (fig. 20c) e valores negativos para a acidez calculada pelo cálculo do balanço iônico (fig. 23b), todos indicativos de contribuição de poeira mineral terrígena. Também coincidem com aumento da carga iônica total e com o próprio aumento do aporte de sal marinho, o que representa forte evidência de que a depleção da razão Cl⁻/Na⁺ nesses eventos deve-se ao aumento de nssNa⁺ e não à carência de Cl⁻. Eventos com aporte exclusivo de poeira mineral (tipo ES6) também apresentam sinais semelhantes para Ca²⁺, NH₄⁺, K⁺ e acidez, contudo com menores intensidades e razões Cl⁻/Na⁺ ainda bem próximas de 1,8, indicando pouco ou nenhum excesso de sódio (nssNa⁺). Os eventos do tipo ES6 não foram considerados como eventos significativos por serem de menor magnitude.

A mediana dos valores da razão Cl^-/Na^+ para o período foi de 2,0, valor levemente superior ao da proporção comumente encontrada em aerossóis de sal marinho ($k = 1,8$), refletindo uma variabilidade sazonal da razão Cl^-/Na^+ com mais excedente de Cl^- , especialmente nos verões (provavelmente como HCl) em concordância com o perfil sazonal de acidez calculada. Como pode ser visto na figura 23a, as razões Cl^-/Na^+ se assentam nos invernos sobre o valor esperado para a proporção em sal marinho, confirmando a predominância expressiva do mesmo como a principal fonte de aerossóis nessa estação do ano, à exceção dos eventos do tipo ES1 com evidências claras de contribuição terrígena, onde o sinal aparece com valores claramente inferiores a 1,8, o que indica nesse perfil maior presença de Na^+ .

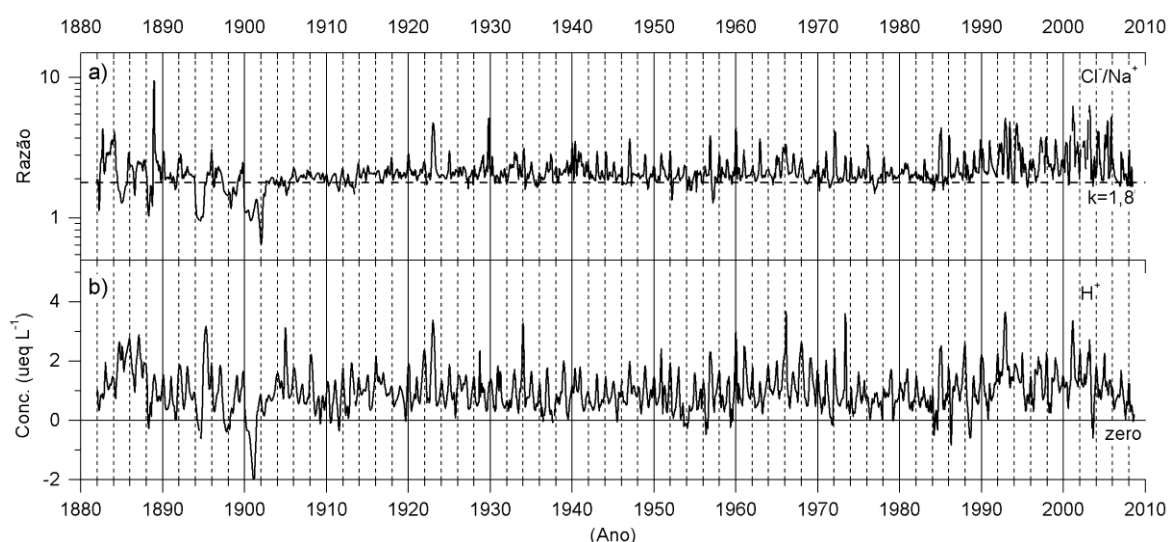


Figura 23: (a) Perfil temporal das razões de Cl^-/Na^+ para o período 1882–2008. A linha tracejada horizontal é o coeficiente k (1,8) que corresponde a proporção entre cloreto e sódio comumente encontrada no sal marinho. (b) Acidez calculada por diferença no balanço de cargas entre os totais de ânions e cátions. Fonte: Gráficos elaborados pelo autor.

3.4 Conteúdo iônico e proveniência

Na figura 24a, o balanço de cargas iônicas está representado pelo gráfico de colunas empilhadas. As contribuições medianas de cada espécie iônica medida em laboratório estão aqui representadas e seu somatório fornece uma estimativa da carga iônica total ($4,99 \mu\text{eq L}^{-1}$). As figuras 24b e 24c indicam a fração percentual de cada espécie iônica sobre as cargas catiônicas e aniônicas, respectivamente. Os grupos carboxílicos HCOO^- , H_3CCOO^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ respondem juntos por menos de 5% do conteúdo aniônico total estimado, enquanto que os ânions inorgânicos majoritários (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}), respondem por mais de 92%, respectivamente 38%, 33% e 22%.

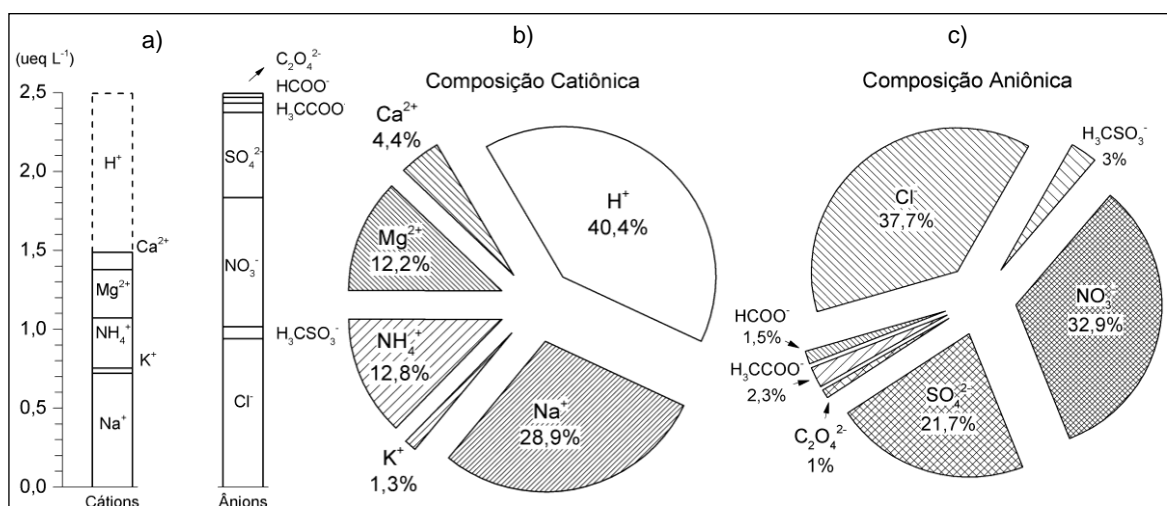


Figura 24: Caracterização do conteúdo iônico encontrado em monte Johns no período estudado: (a) Gráfico de colunas empilhadas representando o equilíbrio no balanço de cargas iônicas a partir das medianas calculadas para cada espécie iônica medida. A acidez livre mínima (coluna tracejada) foi calculada pela diferença no balanço de cargas. Gráficos de pizza representando as frações medianas sobre o total de conteúdo catiônico em (b) e aniônico em (c). Fonte: Gráficos elaborados pelo autor.

O conteúdo catiônico encontrado é de natureza principalmente ácida, com aproximadamente 40% de acidez mínima livre calculada, seguida da fração de Na⁺ (29%), NH₄⁺ (13%), Mg²⁺ (12%), Ca²⁺ (4%) e K⁺ (1%). O balanceamento de cargas iônicas foi útil no controle de qualidade dos resultados, pois permitiu a identificação de eventuais problemas com excesso de cátions no balanço devido a prováveis contaminações em algumas amostras (*outliers*). A incerteza analítica combinada⁸ do conjunto iônico total medido (4,99 µeq L⁻¹) foi estimada com base nos resultados do ensaio de performance analítica tabulados na tabela 4 (cap. 2), ponderadas pela contribuição de cada carga iônica medida. A incerteza combinada dos 12 analitos quantificados foi de ±1,6%. Esse valor sugere um alto grau de confiança nos resultados obtidos no balanço iônico. A mesma incerteza foi atribuída para os resultados de acidez calculada. Foi utilizada a mediana de ⁴⁰Ca (0,11 µeq L⁻¹) determinada com valores obtidos por ICP-MS (espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente) das mesmas amostras, extraída de Schwanck *et al.* (2016), para representar a carga iônica de Ca²⁺ no balanço e caracterização iônica, em substituição ao valor da mediana de Ca²⁺ obtido por IEC (0,23 µeq L⁻¹), pois a comparação dos valores obtidos entre as duas técnicas revelou uma diferença significativa no resultado (Δ = 0,12 µeq L⁻¹). Considerando a menor performance analítica alcançada por IEC, a maior congruência entre o resultado encontrado

⁸ A incerteza analítica combinada (CV%) foi calculada pela raiz quadrada do somatório ao quadrado das 12 incertezas padrão ponderadas, multiplicado por um fator k (k = 2, nível de confiança de 95%). A incerteza padrão de cada íon contribuinte para o balanço iônico foi calculada dividindo o desvio padrão pela média (em µeq L⁻¹). Após, as incertezas padrão foram ponderadas pela multiplicação das respectivas medianas, aqui utilizadas como constantes de proporcionalidade das incertezas sobre o balanço iônico médio.

por ICP-MS e o valor de testemunho próximo ao monte Johns (US ITASE01_3), com $0,12 \mu\text{eq L}^{-1}$, extraído de Mayewski e Dixon (2013), foi utilizado o valor de ^{40}Ca .

Para caracterizar o conteúdo iônico encontrado no testemunho BR MJ, em função das diferentes contribuições esperadas, foram consideradas informações obtidas no balanço iônico, nos perfis de variabilidade temporal e uma revisão bibliográfica sobre os principais processos envolvidos e origens associadas. A abordagem adotada é a de decomposição das cargas iônicas em frações características.

As contribuições de Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} foram, inicialmente, decompostas de acordo com uma origem comum conhecida: aerossóis de sal marinho. A proporção entre os principais constituintes de sal marinho segundo Dickson e Goyet (1994) foi utilizada para o cálculo das frações 'ss' (*sea salt*). O ssNa^+ foi escolhido como parâmetro para essa quantificação. Kreutz e Koffmann (2013) argumentam que quase a totalidade do sinal de Na^+ encontrado em testemunhos de gelo é oriunda de aerossóis de sal marinho, fato explicado pelas propriedades conservativas do Na^+ e sua baixa concentração junto a outras fontes minerais especialmente as crustais. Por isso, o Na^+ é atualmente o principal indicador para a quantificação de aerossóis de sal marinho contidos nos mantos de gelo, sendo muito utilizado como base de cálculo na decomposição das espécies químicas em função de suas fontes no estudo de proveniência de aerossóis. Embora a fração de sódio proveniente de sal marinho (ssNa^+) se aproxime de 100% e seja assim assumida para fins de cálculo por muitos autores, neste trabalho a fração de nssNa^+ foi realmente estimada com o objetivo de refinar os cálculos de quantificação das diferentes fontes de aerossóis encontradas. Para estimar a fração de ssNa^+ foi considerado o perfil de variabilidade temporal das razões Cl^-/Na^+ e identificados os valores que apresentaram razões inferiores a 1,8. Assumindo a partir de correlações com outras variáveis que essas amostras contêm quantidades significativas de sódio não oriundo de sal marinho (nssNa^+), as mesmas foram eliminadas do conjunto de dados do perfil de variabilidade de Na^+ , e a mediana foi recalculada. A diferença entre as medianas com e sem os valores de aporte significativo de nssNa^+ foi utilizada para estimar as frações de ssNa^+ e nssNa^+ . O resultado indicou uma diferença de $0,63 \mu\text{g L}^{-1}$ (3,8%) entre as duas medianas ($16,6$ e $15,9 \mu\text{g L}^{-1}$) atribuída ao nssNa^+ . Assim, a fração mediana de ssNa^+ foi estimada em $0,69 \mu\text{eq L}^{-1}$, correspondendo a 96,2% do total de Na^+ medido, e a mesma foi utilizada para estimar as frações 'ss' dos principais constituintes químicos dos aerossóis de sal marinho transportados, conforme a equação 3:

$$[\text{ssIon}] = [\text{ssNa}^+] \times k \quad (3)$$

Onde:

k = coeficiente de proporcionalidade (Ion/Na^+) médio na água do mar.

Os resultados encontrados indicam que aproximadamente 52% do conteúdo de Mg^{2+} ; 27% de Ca^{2+} ; 47% de K^+ ; 86% de Cl^- e 15% de SO_4^{2-} são oriundos de aerossóis de sal marinho, o que representa cerca de 36% do conteúdo iônico total encontrado. Na figura 25 podem ser visualizadas as frações características das principais espécies iônicas e a representatividade destes junto ao modelo de balanço iônico proposto (fig. 25a). A representatividade relativa de cada fração iônica caracterizada e associada às principais fontes de proveniência ou processos de formação na atmosfera podem ser vistos na figura 25b.

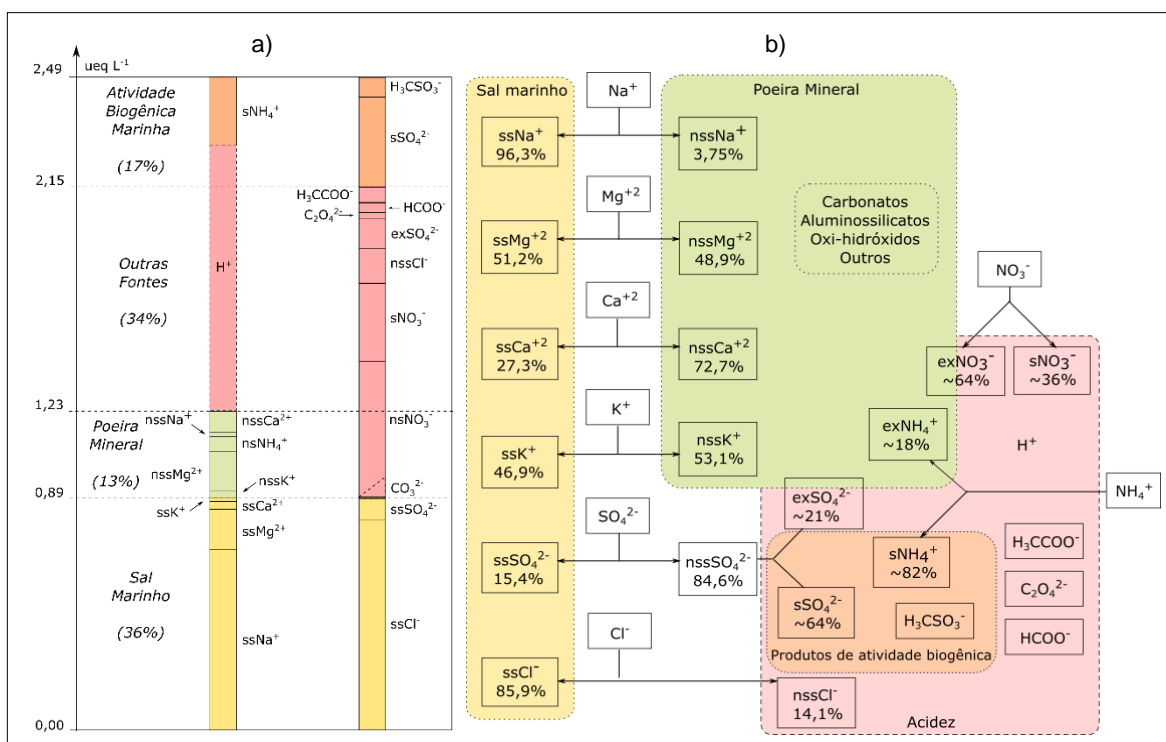


Figura 25: Caracterização dos principais íons encontrados em função dos processos de formação de aerossóis e fontes associadas: (a) gráfico de colunas empilhadas representando o equilíbrio no balanço iônico a partir do somatório dos componentes iônicos, associados em (b) às suas principais fontes e processos de formação, além da representatividade relativa de cada componente sobre o respectivo sinal medido (ion). Fonte: Gráficos elaborados pelo autor.

Aerossóis de sal marinho são formados na zona de contato entre atmosfera e a superfície marinha com a formação de spray marinho a partir de gotículas de água do mar (KREUTZ e KOFFMANN, 2013). O fluxo para a atmosfera varia em função da velocidade dos ventos e o seu tamanho influencia muito o transporte e a distância percorrida (JACOB *et al.*, 1995). Durante o inverno, devido ao aumento da extensão de gelo marinho, os aerossóis são formados

principalmente pela suspensão de partículas de salmoura e *Frost Flowers*⁹ recém cristalizados. O gelo marinho em formação expelle o sal de seus cristais formando uma fina camada de salmoura na sua superfície. Partículas são então mobilizadas para a atmosfera especialmente quando há intensificação das condições meteorológicas. (RANKIN *et al.*, 2000 e 2002; ALVAREZ-AVILES *et al.*, 2008).

As frações iônicas 'nss' ($nssMg^{2+}$, $nssCa^{2+}$ e $nssK^{+}$) calculadas, resultaram respectivamente em 49%, 73% e 53% de seus conteúdos totais, e estão associadas às fontes de poeira mineral que contém em sua carga negativa provavelmente uma mistura de oxí-hidróxidos, aluminossilicatos e carbonatos (CWIERTNY *et al.*, 2008). A fração não sazonal 'ex' de NH_4^{+} ($exNH_4^{+}$) também possui origem associada à poeira mineral terrígena, o que pode ser evidenciado junto ao perfil de variabilidade temporal de NH_4^{+} , onde há forte correspondência entre eventos do tipo ES1 e ES6 e picos elevados de NH_4^{+} . As partículas de poeira mineral não dissolvidas consistem em aerossóis particulados irregulares contendo argilominerais, quartzo, carbonatos, feldspatos, sulfatos e óxidos de ferro e alumínio (CWIERTNY *et al.*, 2008). Tem papel importante como modificador da composição química da atmosfera, por mecanismos de adsorção de água e formação de camadas deliquescentes junto as partículas, criando, assim como nas nuvens, um ambiente úmido reativo com gases ácidos em quantidades traço, especialmente H_2SO_4 e HNO_3 , alterando gases e partículas, como por exemplo: a redução do gás ozônio (O_3); alterações fotoquímicas sobre os óxidos de nitrogênio (NO_2 e NO_3^{-}); e dissolução com reações REDOX de minerais (CWIERTNY *et al.*, 2008). Para essa fração insolúvel de poeira mineral existente, Cataldo *et al.* (2013) apresenta resultados de um testemunho coletado ao lado do BR MJ. Mostra que para o período 1958–2008, 53% do total de partículas identificadas possuem Si, Al, Fe e Ti como constituintes principais e diâmetros entre 1 e 3 μm , congruente com tamanhos de partículas transportadas a longas distâncias. Segundo Li *et al.* (2008), as principais fontes de poeira mineral depositadas no oceano Austral e Antártica são, quantitativamente, a Austrália e a América do Sul. Modelagens realizadas por Li *et al.* (2010) revelaram que a origem do transporte de poeira da América do Sul para a Antártica é essencialmente o domínio semidesértico patagônico e está centrada na região da depressão de San Julian (Argentina). Os fluxos meridionais de massas de ar tendem a adentrar o continente antártico pelo oeste percorrendo a Península Antártica e as Terras Ellsworth, e pelo lado leste entre as Terras de Dronning Maud e Princesa Elizabeth. Em contraste, a influência de poeira de origem australiana predomina nas Terras Victoria e parte de Mary Byrd (LI *et al.*, 2008 e 2010). Logo, a região de monte

⁹ *Frost Flowers* são frágeis cristais de gelo ricos em sais formados pela precipitação de vapor d'água supersaturado. Com o progressivo resfriamento a salinidade e cristalização de sais aumenta. A temperaturas menores que $-8^{\circ}C$ ocorre, por exemplo, a formação da mirabilita ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Cobrindo extensas áreas, é uma fonte significativa de carga salina para a atmosfera (ALVAREZ-AVILES *et al.*, 2008).

Johns recebe incursões de massas de ar de oeste e especialmente de leste de acordo com os padrões de linhas de fluxo proposto por Parish e Bromwich (2007).

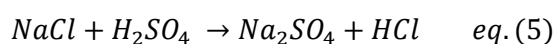
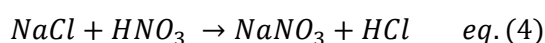
Para as contribuições cujos perfis de variabilidade temporal apresentam clara sazonalidade com máximos de verão (NH_4^+ , nssSO_4^{2-} e NO_3^-) foi adotado um critério empírico para a decomposição das referidas contribuições de conteúdo iônico: o desvio padrão da variabilidade temporal para o período estudado (valores na tabela 7). Na interpretação dos perfis de variabilidade desses íons, o desvio padrão foi considerado como representativo da variabilidade sazonal média e foi diretamente utilizado para estimar a contribuição sazonal 's' sobre o conteúdo de cada espécie iônica, e que, por sua vez, foi estimada pela mediana calculada. Dessa forma, a contribuição da fração exNH_4^+ foi estimada em aproximadamente 18% do conteúdo de NH_4^+ e, juntamente com as contribuições de nssMg^{2+} , nssCa^{2+} e nssK^+ , indicam as fontes de poeira mineral terrígena como responsáveis por cerca de 13% do conteúdo iônico total presente (fig. 25). Outras fontes associadas aos processos de formação de aerossóis secundários, dependentes da capacidade oxidativa da atmosfera e da presença de seus gases precursores, constituem cerca de 34% do conteúdo iônico quantificado.

A fração de sulfato não proveniente de sal marinho (nssSO_4^{2-}) possui uma componente sazonal com máximos de verão bem pronunciada (sSO_4^{2-}), estimada em 64% do conteúdo de SO_4^{2-} determinado. Está principalmente associado à atividade biogênica marinha, essencialmente em sua forma ácida, pela produção de sulfato como subproduto de dimetil sulfeto (DMS) produzido pela atividade fitoplanctônica¹⁰. A entrada de nssSO_4^{2-} pela troposfera superior e estratosfera inferior (de origem vulcânica, antrópica ou biogênica) oriunda de regiões extrapolares também tem como característica a contribuição aumentada no verão austral devido ao enfraquecimento do vórtex polar na primavera (SAXENA *et al.*, 1995; DIXON *et al.*, 2004). Assim, o sinal de nssSO_4^{2-} evidencia de forma inequívoca os máximos de verão, auxiliando a datação e podendo ainda indicar anomalias climáticas na série temporal. A componente restante de nssSO_4^{2-} (o exSO_4^{2-}) encontra-se principalmente em forma ácida (H_2SO_4), pois apenas uma parcela diminuta deve ser proveniente de sais minerais de sulfato junto à poeira mineral transportada por longas distâncias (*e.g.*, gipsita). Dentre as fontes de exSO_4^{2-} estão eventos pontuais como erupções vulcânicas (liberação direta de SO_2), e formação de aerossóis secundários a partir da oxidação de gases precursores de dióxido de

¹⁰ O sulfeto de dimetila (DMS) é originado da decomposição do propanoato de 3-dimetil sulfônico (DMSP) excretado por algas planctônicas vivas. As concentrações oceânicas de DMS estão em excesso em relação ao equilíbrio com valores atmosféricos, o resultado desse desequilíbrio é o fluxo de DMS do oceano para a atmosfera. As regiões dos oceanos com maior incidência de luz e maior temperatura têm maiores taxas de emissão de DMS para atmosfera. O DMS também responde por toda a produção de H_3CSO_3^- e, por isso, o H_3CSO_3^- é considerado um indicador inequívoco da produção biogênica marinha (SEINFELD e PANDIS, 2006).

enxofre (SO₂) na troposfera e estratosfera. O exSO₄²⁻ (aprox. 21%) representa principalmente a concentração de fundo de SO₄²⁻ formada a partir de gases com origens possivelmente antrópicas e principalmente naturais, em escalas regional e hemisférica (DELMAS *et al.*, 1982; LEGRAND e MAYEWSKI, 1997).

O aporte mediano de NO₃⁻ é significativo, pois corresponde a 32% da carga aniônica total estimada. Na decomposição de NO₃⁻ considerou-se a fração proveniente de sal marinho insignificante, conforme Dickson e Goyet (1994, p. 11). Não foi possível estimar as diversas fontes de NO₃⁻, pois os processos de formação são comuns a múltiplas fontes. No entanto, foi possível estimar a contribuição proveniente exclusivamente do aumento de atividade fotoquímica no verão pelo ciclo sazonal (sNO₃⁻), representando aproximadamente 36% do conteúdo de NO₃⁻ quantificado. O NO₃⁻ (especialmente sNO₃⁻) apresenta-se na atmosfera principalmente em sua forma ácida e gasosa (HNO₃), sendo formado pela oxidação de gases NO_x precursores. É, portanto, um produto da disponibilidade de seus precursores com a variabilidade da capacidade oxidativa da atmosfera¹¹. Tanto a componente sNO₃⁻, quanto o exNO₃⁻, participam ativamente para a formação de aerossóis secundários e interação com material particulado, são depositados por via seca e via úmida com conseqüente limpeza da atmosfera (WOLFF, 2013). O excesso de NO₃⁻ (exNO₃⁻) representa a maior fração (aprox. 64%) do conteúdo iônico de NO₃⁻ registrado para o período estudado. Apresenta-se na atmosfera também na forma ácida (gasosa e dissolvida) e, ainda, salina associada à deliquescência e adsorção sobre partículas de poeira mineral e, participando do processo de dechlorinação em aerossóis de sal marinho (LEGRAND e DELMAS, 1988), de acordo com a equação 4 das principais reações de dechlorinação sofridas na atmosfera (eq. 4 e 5):



Cwiertny *et al.* (2008) apontam que a poeira mineral possui efeito catalizador sobre a produção de NO₃⁻ na atmosfera. No testemunho BR MJ também é observada associação entre eventos com aporte significativo de poeira mineral e aumento nas concentrações de NO₃⁻. Pois observa-se nos perfis de variabilidade que existe uma correspondência entre picos de NO₃⁻,

¹¹ Para espécies químicas em concentrações traço como, por exemplo, os gases precursores de aerossóis secundários, o tempo de residência das moléculas presentes é influenciado pela capacidade oxidativa da atmosfera que é determinada basicamente em função da concentração de radical hidroxila (OH[·]), pois esse radical é o principal responsável pelo início das reações de oxidação. Tempo de residência é o tempo médio que uma molécula permanecerá na atmosfera antes de ser removida ou transformada. (SEINFELD e PANDIS, 2006).

atribuídos a componente exNO_3^- e picos de NH_4^+ e Ca^{2+} , atribuídos aos componentes indicadores de aporte terrígena nssNH_4^+ e nssCa^{2+} . O NO_3^- está presente na atmosfera na forma de sais e, principalmente, como HNO_3 em aerossóis ou em fase gasosa. As fontes naturais de NO_3^- na atmosfera são basicamente terrestres, incluindo a oxidação de NH_4^+ , queima de biomassa e exalação de solos, além da produção a partir de descargas elétricas e produção na estratosfera. No entanto, para Wolff (2013), as principais fontes nas regiões polares são a formação de aerossóis secundários pela ação fotoquímica de gases NO_x presentes na atmosfera antártica com a reevaporação de NO_3^- e NO_x já armazenado nas camadas superficiais de gelo, o que dificulta a interpretação do registro, especialmente em sítios com baixa taxa de acumulação.

A participação de CO_3^{2-} sobre o conjunto iônico não foi considerada no balanço de cargas porque a fração proveniente de H_2CO_3 não é considerada significativa. É um ácido fraco e, portanto, sofre dissociação parcial e variável, o que traz também dificuldades metodológicas e analíticas em sua determinação. No entanto, é factível considerar que a fração nssCa^{2+} seja um bom indicador de presença de CO_3^{2-} proveniente de poeira mineral e supor, a partir da contribuição de nssCa^{2+} , que a contribuição de CO_3^{2-} terrígena ou salino para o balanço iônico não exceda o de nssCa^{2+} (3%) sobre o conjunto iônico, pois CO_3^{2-} e Ca^{2+} ocorrem predominantemente ligados ($\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), como nas estruturas minerais da calcita ($n=0$), monohidrocalcita ($n=1$) e ikaíta ($n=6$), como sugere Sala *et al.* (2008).

A acidez livre mínima foi calculada pela diferença entre $\Sigma\text{cátions}$ e $\Sigma\text{ânions}$ determinados considerando a premissa de neutralidade elétrica. A acidez mínima calculada corresponde a uma fração de aproximadamente 40% ($1,01 \mu\text{eq L}^{-1}$) do conteúdo aniônico total determinado ($2,49 \mu\text{eq L}^{-1}$). A acidez é considerada mínima, pois não é possível mensurar a contribuição da carga aniônica diversa não determinada, especialmente a proveniente de poeira mineral. No entanto, é aceitável supor que tal contribuição não supere as contribuições de nssMg^{2+} e especialmente nssCa^{2+} . Desse modo, não é esperado que a acidez livre exceda 49%. O cálculo de acidez para cada amostra individual também foi obtido e originou um perfil de variabilidade temporal de acidez calculada que pôde ser correlacionado com outras variáveis (fig. 23b). No perfil de variabilidade temporal, a acidez também apresentou sazonalidade com máximos de verão bem marcados, especialmente devido às contribuições sazonais de H_3CSO_3^- , SO_4^{2-} e NO_3^- , e levemente atenuada pela contribuição sazonal (com máximos de verão) de amônio de origem biogênica (sNH_4^+). Pois a carga positiva de NH_4^+ compete com H^+ no cálculo do balanço iônico e atenua parcialmente o aumento da acidez no verão especialmente provocada pelas contribuições sazonais de origem também biogênica (H_3CSO_3^- e sSO_4^{2-}) e fotoquímica (sNO_3^-). Os ácidos carboxílicos de cadeia leve (HCOOH , H_3CCOOH e $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$) na atmosfera são essencialmente de origem fotoquímica e compõem cerca de 12% da acidez livre calculada, enquanto que a acidez provocada pela atividade

biogênica marinha ($\text{H}_3\text{CSO}_3^- + \text{sSO}_4^{2-} - \text{sNH}_4^+$) responde por aproximadamente 16%. Outras fontes associadas a formação de aerossóis secundários a partir da ação fotolítica de gases, reações de adsorção iônica em aerossóis particulados, decloração de sal marinho, reevaporação de depósitos superficiais de NO_x e NO_3^- ou mesmo transportados por longas distâncias pela troposfera superior ou, ainda, sedimentados da estratosfera acabam completando o conjunto da acidez livre disponível (aproximadamente 72%), principalmente com os ânions NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- , já reconhecidos por Delmas e Gravenhorst (1982) e Legrand (1987) como os principais constituintes da acidez encontrada em testemunhos de gelo na Antártica.

3.5 Avaliação de tendências

Neste trabalho também foram calculadas as médias anuais das variáveis estudadas para registro das variabilidades interanuais do período (1882 a 2008). Uma suavização (filtragem FFT¹²) dos dados com intervalo de 5 anos foi proposta para a avaliação de variações decadais, e a análise de tendência linear também foi empregada na avaliação. Na figura 26 pode ser visualizada a variabilidade dos principais indicadores de aerossóis de sal marinho e poeira mineral (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+), todos considerados de grande importância climatológica, pois são transportados por grandes distâncias e associados à intensificação na entrada de massas de ar e umidade oriundas de latitudes mais baixas. Como padrão geral nota-se entre 1880 e 1910 uma maior variação nas concentrações médias anuais com a ocorrência nesse período dos anos de maior aporte iônico (e.g., $20,9 \mu\text{eq L}^{-1}$), seguido por um período de aproximadamente 100 anos sem aporte iônico médio anual acima de $12 \mu\text{eq L}^{-1}$. Os respectivos fluxos de acumulação foram calculados ($\text{ng cm}^{-2} \text{ano}^{-1}$) considerando a taxa de acumulação de água anual e não apresentaram diferenças significativas no padrão de variabilidade das séries de concentração iônica. A maior amplitude no período 1880–1910 pode ser atribuída principalmente aos eventos significativos de 1901 e 1897 (ES1), com significativa entrada de aerossóis de sal marinho e poeira mineral. Estes dois anos apresentaram índice SAM¹³ excepcionalmente negativos (JONES *et al.*, 2009) e estão associados com o enfraquecimento dos ventos de oeste (*westerlies*) junto às latitudes próximas de 55°S . O

¹² A transformada rápida de Fourier (FFT) é um algoritmo eficiente para se calcular a transformada de Fourier, também conhecido por algoritmo de Cooley-Tukey. Consiste na obtenção de um espectro de frequência contido em um sinal no domínio do tempo. A filtragem FFT permite a remoção de frequências caracterizadas como ruído no sinal junto ao espectro de frequências, e a posterior reconversão do espectro para o domínio do tempo gera um sinal mais limpo ou suavizado. É usualmente empregada no processamento de sinais, especialmente na eliminação de sinais de alta frequência. Por isso, mostra-se também útil como técnica de suavização e visualização de tendências de maior período.

¹³ O índice SAM é uma expressão do gradiente de pressão entre latitudes sub-antárticas (65°S) e médias (40°S). O valor do índice SAM negativo (*westerlies* mais ao norte) é associado ao enfraquecimento dos ventos zonais junto a latitudes acerca de 55°S .

aumento de aporte iônico concordante com o deslocamento para o norte dos ventos de oeste também é observado por Yan *et al.* (2005). Destaca-se também o evento de 1908 (ES3) que, além dos demais aerossóis de origem marinha e crustal, teve entrada adicional de HCOO^- , H_3CCOO^- e H_3CSO_3^- devido à alta atividade biogênica e fotoquímica de verão. Outros dois eventos com impacto significativo no aumento da variabilidade iônica são o sinal vulcânico de Krakatoa de 1885 (ES5) e a atividade biogênica marinha excepcionalmente alta no verão de 1905 (ES4).

Na figura 26 a linha suavizada indica uma variação decadal na concentração e mostra valores abaixo da linha de tendência nas décadas de 1910, 1920, 1940 e 1990, representando décadas sem grandes eventos de aporte iônico; enquanto que nas décadas de 1930, 1950 e 1960/70 aparecem valores acima da linha de tendência com maior aporte iônico registrado. Foram observadas tendências de decréscimo estatisticamente significativas ($\alpha < 0,05$) nas concentrações de Mg^{2+} ($-0,04 \mu\text{g L}^{-1} \text{ano}^{-1}$) e K^+ ($-0,01 \mu\text{g L}^{-1} \text{ano}^{-1}$) entre 1909 e 2008, enquanto que para Na^+ , Cl^- e Ca^{2+} não houve tendência significativa.

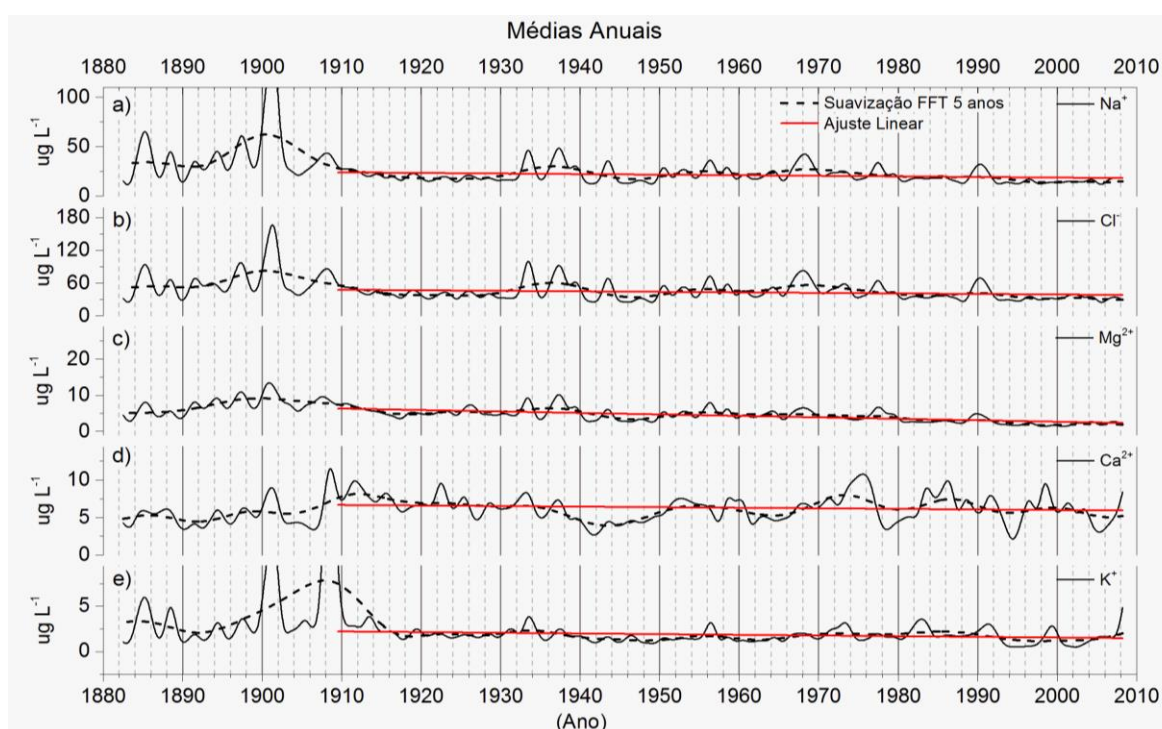


Figura 26: Variabilidade interanual para os íons Na^+ (26a), Cl^- (26b), Mg^{2+} (26c), Ca^{2+} (26d) e K^+ (26e) marcadas por linhas contínuas. A variação decadal (linhas tracejadas) foi obtida por suavização (filtragem FFT) dos dados com intervalo de 5 anos. Ajuste linear (linha vermelha) foi aplicado para avaliação de tendência geral dos primeiros 100 anos de dados (1909–2008). Fonte: Gráficos elaborados pelo autor.

Na figura 27 pode ser visualizada a variabilidade interanual, decadal e a tendência geral das principais variáveis associadas à capacidade oxidativa da atmosfera e a formação de aerossóis a

partir de seus gases precursores (NO_3^- e nssSO_4^{2-}). Na fig. 27c está a variabilidade do principal indicador de atividade biogênica marinha, o H_3CSO_3^- . A acidez livre mínima e o somatório do conteúdo iônico total estão plotados nas figuras 27d e 27e.

Dentre os perfis de variabilidade das médias anuais da figura 27, as variáveis NO_3^- (fig. 27a) e 'conteúdo iônico total' (fig. 27e) apresentam tendência negativa significativa para os 100 anos mais recentes de dados, com um decréscimo de concentração, respectivamente, de $0,17 \mu\text{g L}^{-1} \text{ano}^{-1}$ e $0,02 \mu\text{eq L}^{-1} \text{ano}^{-1}$. Os principais indicadores de atividade biogênica marinha (H_3CSO_3^- e nssSO_4^{2-}) não apresentam tendência significativa ao nível de confiança de 95%. Após a erupção de Krakatoa (em 1883) as variações decadais das variáveis NO_3^- e nssSO_4^{2-} apresentam comportamentos semelhantes. A concentração se mantém acima da linha de tendência nas primeiras duas décadas do século XX, nos anos 1960 (influenciado pela erupção de Agung), e anos 1990 (pela erupção de Hudson/Pinatubo), com inversões (valores abaixo da tendência) especialmente durante os anos 1940 e 1970/80 (fig. 27a e 27b). A variação decadal da acidez calculada apresenta consistência com seus principais contribuintes (NO_3^- e nssSO_4^{2-}).

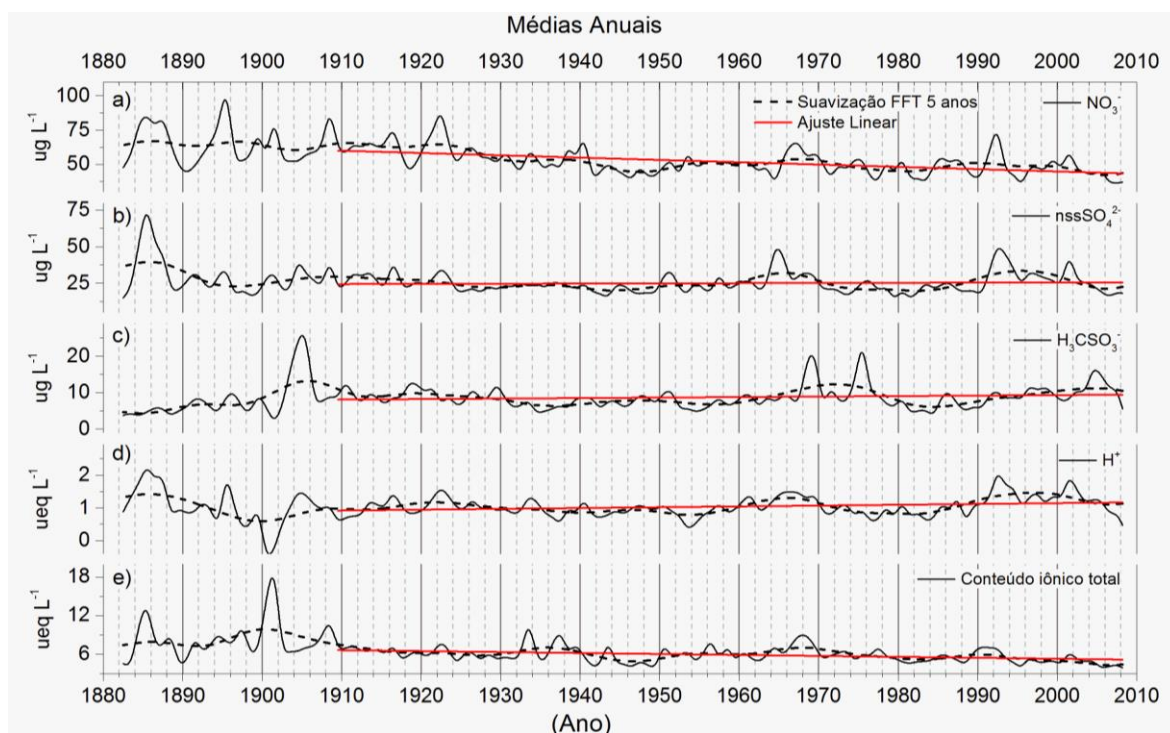


Figura 27: Variabilidade interanual para os íons NO_3^- (27a), nssSO_4^{2-} (27b), H_3CSO_3^- (27c), acidez calculada (H^+) (27d) e conteúdo iônico total (27e) marcadas por linhas contínuas. A variação decadal (linhas tracejadas) foi obtida por suavização (filtragem FFT) dos dados com intervalo de 5 anos. Ajuste linear (linha vermelha) foi aplicado para avaliação de tendência geral dos primeiros 100 anos de dados (1909–2008). Fonte: Gráficos elaborados pelo autor.

3.6 Taxas de Acumulação

A figura 28 mostra que as taxas de acumulação anual de neve para o período 1882–2008 variam entre 0,11 e 0,34 m eq. H₂O, com acumulação média de $0,21 \pm 0,04$ (1σ) m eq. H₂O. A análise das variâncias indicou que, ao nível de confiança de 95%, não apresenta tendência significativa para o período estudado. A variabilidade suavizada pela filtragem FFT com 5 medidas (anos) adjacentes e frequência de corte (*cutoff*) de 0,1 apresentou 2 períodos de 20 anos de acumulação abaixo do valor médio (1900–1920 e 1960–1980); apresentou também 1 período de 30 anos (1920–1950) de acumulação acima da tendência calculada, além de 2 períodos acima de duração ainda desconhecida (até 1900 e após 2000).

Comparativamente, dados de reanálise ERA-Interim (DEE *et al.*, 2011) de previsão de acumulação (precipitação - evaporação) apresentaram comportamento de variabilidade similar (linhas verdes), embora subestimado em 57% em valores absolutos, variando entre 0,06 e 0,12 m eq. H₂O (média de 0,09 m eq. H₂O). A correlação cruzada ($r = 0,42$, $\alpha < 0,05$) corrobora a consistência entre os dados visualizada na figura 28, sendo um indicativo da qualidade e robustez da metodologia empregada de coleta, processamento, análise de amostras e tratamento de dados na datação.

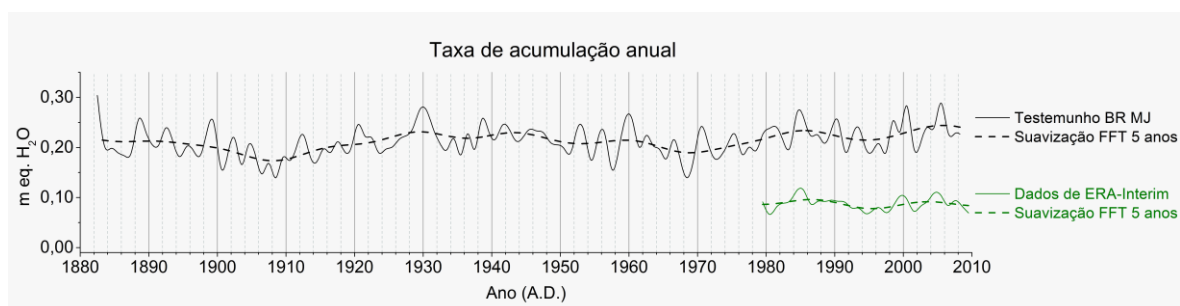


Figura 28: Período de 127 anos (1882–2008) de variabilidade nas taxas de acumulação para a região do monte Johns, calculados com dados do testemunho BR MJ (linha preta contínua). A filtragem FFT permitiu a visualização de tendências decadais (linhas tracejadas). Em linhas verdes, dados de previsão de acumulação (precipitação - evaporação) de reanálise ERA Interim com padrão de variabilidade similar, embora subestimado em valores absolutos. Fonte: Gráficos elaborados pelo autor. Dados de BR MJ obtidos em laboratório e de ERA Interim, extraído de Bromwich *et al.* (2011) e Dee *et al.* (2011).¹⁴

¹⁴ Disponível em: < <http://www.ecmwf.int/en/research/climate-reanalysis> >.

CONFIRMAÇÃO DE SUBMISSÃO DE ARTIGO**FW: Brazilian Journal of Geology - Manuscript ID BJGEO-2017-0005**

Brazilian Journal of Geology <onbehalfof+secretaria+zeppelini.com.br@manuscriptcentral.com>

1 de fevereiro de 2017

Responder a: secretaria@zeppelini.com.br

Para: 00120894@ufrgs.br

Cc: 00120894@ufrgs.br, jefferson.simoese@ufrgs.br, filipelindau@hotmail.com, sharon.sneed@maine.edu

13-Jan-2017

Dear Mr. Thoen:

Your manuscript entitled "Ionic content in an ice core from the West Antarctic Ice Sheet: 1882–2008 A.D." has been successfully submitted online and is presently being given full consideration for publication in the Brazilian Journal of Geology.

Your manuscript ID is BJGEO-2017-0005.

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

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

Thank you for submitting your manuscript to the Brazilian Journal of Geology.

Sincerely,

Brazilian Journal of Geology Editorial Office

13-Jan-2017

4. Ionic content in an ice core from the West Antarctic Ice Sheet: 1882–2008

A.D.

Isaías U. THOEN¹, Jefferson C. SIMÕES^{1,2}, Filipe G. L. LINDAU¹, Sharon B. SNEED²

¹ Centro Polar e Climático, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, Brazil.

² Climate Change Institute, Sawyer Environmental Research Center, University of Maine, Orono, Maine 04469, USA

Abstract

The study of atmospheric aerosols through polar ice cores is one of the most common and robust tools for the investigation of past changes in the circulation and chemistry of the atmosphere. Only a few subannual resolution records are available for the development of paleochemical and environmental interpretations. Here, we report the ionic content record for the period 1882–2008 A.D. in an ice core recovered at the ice divide of the West Antarctic Ice Sheet. The ion concentrations found in the core were determined by ion chromatography on more than 2,000 samples and the basic statistics were calculated for major inorganic and organic ions. The dating of the core layers was based on the seasonality of SO_4^{2-} , NO_3^- , and Na^+ , checked by the identification of the Krakatau (1883), Agung (1963) and Pinatubo/Hudson (1991) volcanic eruption signals. Significant aerosol input events were identified and grouped considering the ions present, their provenance and the season. The ionic balance, together with the decomposition of some origin indicators, showed that 36% of the ionic charge is derived from sea salt aerosols, 13% from mineral dust, and 17% from biogenic marine activity, while 34% are mainly products of chemical reactivity in the atmosphere.

Keywords: aerosols; ice core; West Antarctic Ice Sheet; trace analysis; ion chromatography.

Resumo

O estudo de aerossóis atmosféricos por testemunhos de gelo polar é uma das ferramentas mais empregadas e robustas na investigação de mudanças passadas na circulação e na química da atmosfera. Existem poucos registros com resolução subanual para o desenvolvimento de interpretações paleoquímicas e suas implicações ambientais. Aqui, nós apresentamos o registro do conteúdo iônico para o período 1882–2008 A.D. em um testemunho de gelo obtido no divisor de gelo do manto de gelo da Antártica Ocidental. As concentrações iônicas encontradas foram determinadas por cromatografia iônica em mais de 2.000 amostras e a estatística básica foi calculada para os principais íons inorgânicos e orgânicos. A datação das camadas do testemunho foi baseada na variação sazonal de SO_4^{2-} , NO_3^- , e Na^+ , sendo confirmada pela identificação dos sinais das erupções vulcânicas de Krakatoa (1883), Agung (1963) e Pinatubo/Hudson (1991). Eventos de aporte significativo de aerossóis foram identificados e agrupados considerando os íons presentes, proveniência e estação do ano. O balanço iônico, juntamente com a decomposição de alguns indicadores de proveniência, mostra que 36% da carga iônica é oriunda de aerossóis de sal marinho, 13% de poeira mineral, 17% de atividade biogênica marinha e 34% principalmente de produtos da reatividade química na atmosfera.

PALAVRAS-CHAVE: aerossóis; testemunho de gelo; manto de gelo da Antártica Ocidental; análise de traços; cromatografia iônica.

1- Introduction

The chemical investigation of polar ice cores is an excellent tool in paleoclimatology, especially due to its wide environmental representation when compared to other existing paleoclimatic techniques. An ice core is a reliable local record of past atmospheric conditions that may be representative for a region. Moreover, it can be especially useful for regions with limited instrumental records. While glaciochemical information for central West Antarctica remains scarce (Steig *et al.* 2009), some reports suggest that in recent decades, this portion of the continent has been experiencing important regional climate changes such as

increased precipitation and warming (Kaspari *et al.* 2004, Bromwich *et al.* 2012). Furthermore, there is a lack of long-term records useful for improvement of climate models and for assessment within, at least, the time scale of the last two centuries.

The ionic content in snow is widely used to study atmospheric aerosols. The characterization of most ionic variability profiles obtained provides the first understanding to investigate and assess atmospheric aerosols, which in turn are proxies linked with long transport pathways, environmental conditions of source regions, and chemical kinetics in the past atmosphere. Thus, together with other trace chemical species, the contents of the main ions found in ice cores are used to provide co-registered paleochemical records.

A part of a high-resolution paleochemical record for the Mount Johns region was obtained from an ice core located near the ice divide of the Pine Island Glacier drainage basin in the West Antarctic Ice Sheet (WAIS). We present in this study the ion chromatography (IC) analytical results from the upper 45.8 m of the ice core, which represent the period from 1882 to 2008 A.D. This core is a contribution of the International Trans-Antarctic Scientific Expedition (ITASE) programme (Mayewski *et al.* 2005), an initiative with the goal of collecting data from the last two centuries in Antarctica.

2- Materials and Methods

For this study, a firn/ice core was collected at coordinates 79°55'28"S, 94°23'18"W and 2,115 m a.s.l., located on the WAIS central sector near the Pine Island Glacier drainage basin divide (Fig. 1). Due to the low ice flow rate (approximately 14 m yr⁻¹; Rignot *et al.* 2011), reduced deformation of stratigraphic layers is expected for this site. Annual snow accumulation rates are high enough to ensure a high stratigraphic resolution. The core comes from a region that has an interesting pattern of atmospheric circulation caused by the confluence of air masses originating from the Weddell, Amundsen and Bellingshausen Seas. These were decisive factors in the choice of the core-drilling site indicated in figure 1 (map of Antarctica).

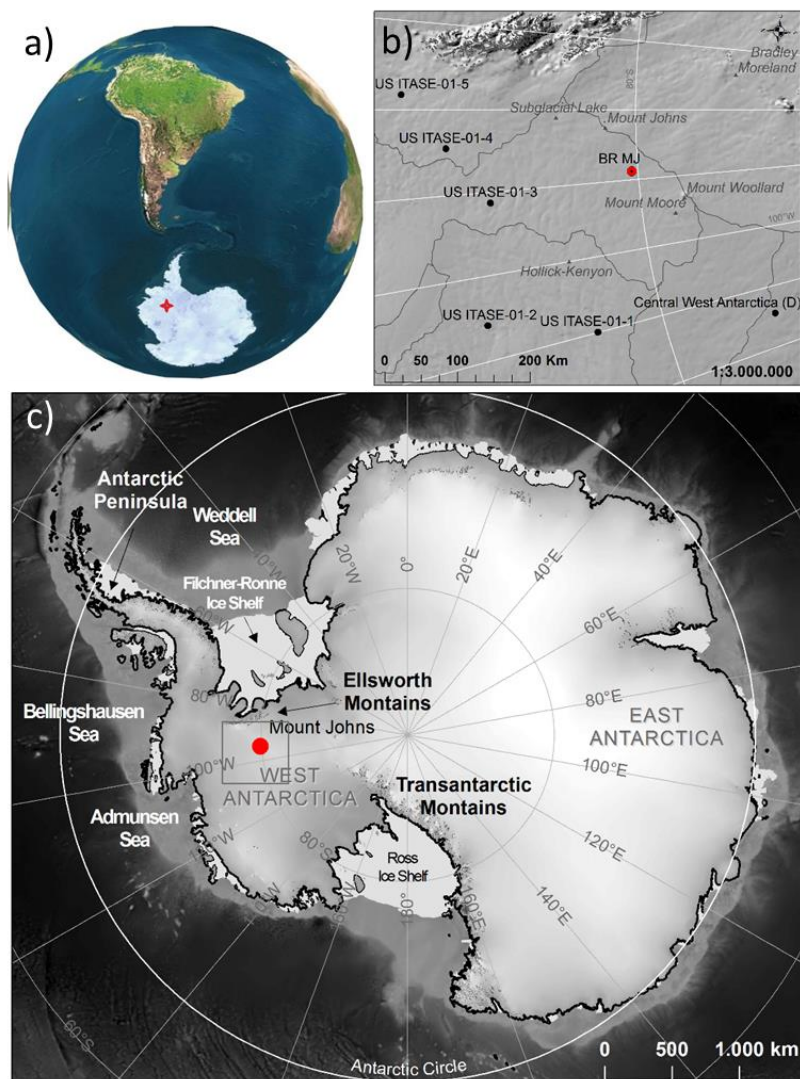


Figure 1: Geographic location of the Mount Johns ice core in (1a) and (1b). Note other nearby core sites from the ITASE programme and the basin drainage limits detailed in (1c). Sources: Cartographic databases from Steig *et al.* (2005), Bamber *et al.* (2009) and the SCAR Antarctic Digital Database (2012).

2.1- Sampling

The Mount Johns core was recovered by a Brazilian team from Centro Polar e Climático in the 2008/2009 austral summer using a Swiss electromechanical drill (Stampfli), with 94 core sections of approximately 1 m length and 8.5 cm diameter extracted, totalling 92 m depth of firn and ice, encoded in this work as BR MJ. During the drilling and extraction, the visual stratigraphy was described, observing the sizes and position of fractures, millimetric lenses of ice and depth hoar layers¹⁵. The core sections were weighed using a balance with a precision of ± 0.1 g. The methodology

¹⁵ Coarse ice crystals formed between snow layers with high differences in temperature.

for the core collection and processing and a description of the visual stratigraphy found, as well as the density profile, are described in Schwanck *et al.* (2016a). All sections were packed in polyethylene bags and placed in Styrofoam boxes for transport at temperatures below -15°C from the field to the Climate Change Institute at the University of Maine, Orono, USA, to be processed according to the continuous melting with discrete sampling (CMDS) methodology described by Osterberg *et al.* (2006).

The ice core processing consists of the preparation, followed by melting and discretization of the sections in analysable aliquots. Cutting, thinning, decontamination and holding the sections in polymethyl methacrylate melter supports followed a stratigraphic and cleaning protocol¹⁶ control under class 5 laminar airflow hoods in an environment below -20°C . The melting and sub-sampling occurred entirely within a class 7 clean room equipped with class 5 laminar airflow hoods where sit the collectors (auto samplers) used to separate the co-registered samples for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and IC analysis. These samples come from the internal and uncontaminated part of the freshly melted ice core. Melting occurs by contact with a modified Wagenbach-style Ni^{270} controlled heating plate, while drainage tubes extract water by peristaltic pumping (Osterberg *et al.* 2006). The external portion of the ice core was co-sampled in the same way for determination of the stable isotope ratios (δD and $\delta^{18}\text{O}$) by the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique.

The core was fully melted and sub-sampled with a mean stratigraphic resolution of 2.1 cm. ICP-MS and CRDS results have been published elsewhere (Schwanck *et al.* 2016a, b). The samples and blanks in polypropylene vials were stored below -15°C in a cold room, packed for thermic transport and sent ready to be analysed at the Centro Polar e Climático laboratory in Porto Alegre (Brazil), by an ion exchange chromatography (IEC) system described below.

¹⁶ ISO 14644-1:1999. International Organization for Standardization. Cleanrooms and associated controlled environments. Part 1: Classification of air cleanliness.

2.2- Analysis by Ion Chromatography

By the IEC concept, it is not possible to separate opposite electrical charges at the same time, so that two devices with different eluents and column designs are necessary to determine anions and cations. Thus, anions and cations were here analysed using two Dionex™ conductivity measuring devices (ICS-2000 combined with ICS-2100) scaled according a 2-mm column diameter size, coupled on simultaneous injection mode with an auto-sampler (Dionex™ AS-DV). The separation of analytes was performed using gradient concentrations of the eluents passing through their respective columns. We set fixed loops of 250 μL for direct sample injections, considering the load of the expected ionic matrix. To improve detection limits and signal-to-noise ratios, we placed an electrochemical ion suppressor compartment before the conductivity detector on both devices, designed to partially remove background and replace analytes counter ions. The obtained background conductivity was always below 1 $\mu\text{S cm}^{-1}$ on both devices. Table 1 summarizes the basic setup and analytical conditions used for this work.

2.3- Quality Control

Due to the possibility of contamination during the analytical phase, laboratory activities conformed to normative¹⁷ criteria of quality, care and control of sample contamination. The lab water reagent¹⁸ must have low and, ideally, constant levels of contaminants. Thus, type I water was always used, with electrical resistivity higher than 18.0 $\text{M}\Omega \text{ cm}$ at 25°C. The lab materials used (e.g., flasks, vials, tools, clothes and glassworks) were defined according to chemical stability tables and internal reproducibility tests at typical working conditions. All materials and tools were previously decontaminated following an internal cleaning protocol based on successive cycles of vigorous rinse with type I water reagent interspersed with water immersion periods of 1-2 days. Any direct sample handling was performed under a class 5 laminar-airflow hood installed in a class 7 clean room. The same room conditions were used for handling materials with indirect contact with samples and for the IEC device operation.

¹⁷ ASTM D4453:2002. Standard Practice for Handling of Ultra-pure Water Samples.

¹⁸ ASTM D1193:1999. Standard Specification for Reagent Water.

Table 1: Basic Ion Exchange Chromatography setup used in this work.

Instrumental	For cations	For anions
Equipment	ICS 2100 (Dionex™)	ICS 2000 (Dionex™)
Sample injection volume	250 µL	250 µL
Sample washing factor	8 times	8 times
Eluent flux	0.25 mL min ⁻¹	0.30 mL min ⁻¹
Eluent gradient	0.4 – 30 mMolar	20 – 40 mMolar
Eluent cartridge	Elugen® EGC II - MSA	Elugen® EGC II - KOH
Line pressure	± 2.000 PSI	± 2.000 PSI
Separation temperature	30 ± 0.1°C	30 ± 0.1°C
Separation column type	IonPac® CS12A 2 mm	IonPac® AS17C 2 mm
Suppressor current	30 mA	23 mA
Suppressor type	CRSR 2 mm	ARSR 2 mm
Detector temperature	35 ± 0.1°C	35 ± 0.1°C
Detector background	< 0.3 µS cm ⁻¹ (typical)	< 0.6 µS cm ⁻¹ (typical)
Baseline noise	± 0.2 nS cm ⁻¹	± 0.5 nS cm ⁻¹
Detector type	DS6 cell (conductivity)	DS6 cell (conductivity)
Run time	15 min	15 min
Data management system	Chromeleon 6.8™ software	

Calibration was performed following Barwick's (2003) guidelines by the method of 'external standards' every time the standard reference materials (SRMs)¹⁹ results reached 10% of the coefficient of variation (CV)²⁰ values or every 300 sample runs per month. Standard solutions were prepared weekly using stocks of commercial SRMs stored at 4°C or from dissolution of pure salts according ASTM D5542²¹. They were prepared to contain analyte concentrations that yielded work ranges according to the usual composition of the ice matrix samples. Standard solutions with concentrations lower than 1 mg L⁻¹ were prepared immediately before

¹⁹ Here used for calibration: *i.e.*, encoded Six Cation Standard II and Seven Anions Standard, from Dionex™, and ICMSA1, from Inorganic Ventures™; and for recovery checks: *i.e.*, encoded BIGMOOSE-02 and ION-915, from Environment Canada.

²⁰ Refers to the standard deviation divided by its mean value.

²¹ Standard Test Methods for Trace Anions in High Purity Water by Ion Chromatography (1999).

running the analyses. The relative standard deviation (RSD)²² achieved for the calibration curves was lower than 3% for most analytes, except for Ca²⁺ and organic ions, and the achieved linearities, measured by the coefficient of determination (r^2), were usually above 0.9995.

Method detection limits (MDL)²³ amounted to less than 0.8 µg L⁻¹ for most ions. Higher values were found only for Cl⁻ (1.0 µg L⁻¹) and Ca²⁺ (2.3 µg L⁻¹). Repeatability precision test refers here to data obtained under the same calibration conditions, while intermediate precision refers to a comparison of data from different time-spaced calibrations. Bias was calculated by the difference between expected and measured mean SRM values. Positive deviations were found for all inorganic ions, especially Ca²⁺, indicating some degree of overestimation on quantification, while negative deviations found for most of the organic ions were associated with losses by chemical degradation, especially for HCOO⁻. The calibration conditions and the results of the performance test made for each analyte with two sets of 10 SRM samples, non-replicates and analysed on different days for more realistic conditions, are shown in Table 2.

Usually comprising 50 unknown samples, the running batches had blanks intercalated for system cleaning and independent SRMs for recovery control. The core stratigraphic order was maintained to avoid any prejudicial 'memory effect' over nearby samples. Blanks from sub-sampling steps were also analysed, and their replicate means were calculated for subtraction from the analytical datasets.

As dataset treatment, analytical results were tabulated in stratigraphic order, and basic statistical parameters were calculated. Some outliers were identified and disregarded, using as the cut-off criterion the median plus 10σ²⁴. The use of medians, instead of means, was considered a preferable central tendency measure due to normality test rejections at $\alpha < 0.05$ level for all profiles, which implies skewed data. Furthermore, medians are less susceptible to influence by outliers.

²² Refers to the residual standard deviation ($Sr = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-2}}$) divided by mean (\bar{y}) value (coming from the calibration curve).

²³ Calculated from the standard deviation of 8 replicate samples of reagent water type I fortified with analytes of interest.

²⁴ Standard deviation of the acquired datasets.

Table 2: Calibration conditions and IEC performance test results.

Analyte	Calibration RSD (%)	Linearity r^2 (%)	MDL ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Blanks mean ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Repeatability Precision CV (%)	Intermediate Precision CV (%)	Bias (%)
Na ⁺	2.38	99.96	0.1	0.8	1.6	1.7	+ 0.2
NH ₄ ⁺	2.29	99.97	0.1	2.1	1.9	2.0	+ 5.2
K ⁺	0.58	99.99	0.1	1.7	0.5	1.3	+ 5.3
Mg ²⁺	1.48	99.98	0.2	0.4	1.9	3.9	+ 5.7
Ca ²⁺	4.58	99.65	2.3	7.9	1.7	5.9	+ 7.4
CH ₃ COO ⁻	1.98	99.97	0.6	2.6	9.8	17.0	+ 1.1
HCOO ⁻	5.05	99.84	0.4	2.3	5.6	12.9	- 11.2
CH ₃ SO ₃ ⁻	4.51	99.88	0.6	1.7	4.4	7.6	- 0.7
Cl ⁻	0.67	99.99	1.0	2,6	2.7	1.8	+ 1.3
NO ₃ ⁻	2.85	99.96	0.8	1.5	0.9	1.0	+ 2.9
SO ₄ ²⁻	1.53	99.99	0.6	2.1	1.3	2.1	+ 0.2
C ₂ O ₄ ²⁻	2.44	99.97	0.3	1.6	8.9	11.3	- 6.3

3- Results

Schwanck *et al.* (2016a, b) published information on the stratigraphy, physical properties and ICP-MS results for the MJ ice core. Here, we provide co-registered data from the ion chromatography analysis. The main analytes, at trace concentrations in the core matrix, are the major ions Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, and NO₃⁻ and, additionally, the minor ones H₃CSO₃⁻, HCOO⁻, H₃CCOO⁻ and C₂O₄²⁻. We report the results of the upper 2,164 samples. Basic statistics calculated for each ion dataset are shown in table 3.

Table 3: Basic statistics of ionic profiles from the Mount Johns ice core (central West Antarctica). Amounts in $\mu\text{g L}^{-1}$ (except for H^+ , in $\mu\text{eq L}^{-1}$).

Variable	Minimum	Maximum	Mean	Median (Md)	$\pm \sigma$	Cutoff (Md + 2σ)	Sample numbers (N)
Na^+	0.2	330.9	24.2	16.6	28.2	72.9	2,157
Mg^{2+}	0.1	28.5	4.8	3.7	3.7	11.2	2,161
Cl^-	3.4	390.1	46.3	33.3	43.7	120.7	2,157
SO_4^{2-}	7.5	189.3	30.2	25.9	17.7	61.2	2,161
nss SO_4^{2-}	1.2	134.3	24.6	20.5	16.5	53.4	2,123
Ca^{2+}	0.4	23.7	6.1	5.4	3.4	12.1	2,149
K^+	0.4	65.8	2.2	1.3	3.7	8.6	2,138
NO_3^-	15.4	148.7	53.1	50.8	18.5	87.8	2,161
NH_4^+	0.5	53.2	6.1	5.8	4.7	15.2	1,861
H_3CSO_3^-	0.6	50.1	8.4	7.1	5.4	18.0	2,153
H_3CCOO^-	0.3	50.6	4.6	3.4	4.7	12.9	1,861
HCOO^-	0.4	28.7	2.2	1.7	2.5	6.7	1,860
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.5	24.3	1.4	1.1	1.8	4.8	1,861
H^+ _(calc.)	0.99	3.68	0.99	0.91	0.67	2.24	2,156

The ionic median concentrations represent each contribution to the bulk ions in the studied period (1882–2008), as a fraction on the mean ion balance. Their sum provides an estimate of the total ionic load average ($4.99 \mu\text{eq L}^{-1}$). The carboxylic groups HCOO^- , H_3CCOO^- and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ represent less than 5% of the total anionic content estimated, while the major anions compose more than 92%, including Cl^- (38%), NO_3^- (33%) and SO_4^{2-} (22%). The cation content is essentially acid, with approximately 40% of calculated free acidity, followed by Na^+ (29%), NH_4^+ (13%), Mg^{2+} (12%), Ca^{2+} (4%) and K^+ (1%). The global analytical uncertainty of the total bulk ionic concentration, calculated using a combination of uncertainties from 12 analytes, is estimated at approximately 1.6%. The calcium median (by ICP-MS), extracted from co-registered data in Schwanck *et al.* (2016a), was chosen to represent this fraction over the ionic balance estimation instead of the Ca^{2+} median (by IEC), due to the difference between their analytical consistencies.

3.1- Dating

We performed the dating of the record by visual counting of the annual layers (summer-winter variations) in some ionic profiles, especially in non-sea salt sulphate (nssSO_4^{2-}) and NO_3^- with summer peaks, in antiphase with Na^+ (winter peaks), and absolute dating by identifying known volcanic eruption signals that also appear in other Antarctic ice cores (table 4).

Table 4: Volcanic SO_4^{2-} signals identified for the period 1882-2008 A.D.

Eruption	Latitude	Event		Signal found			
		VEI*	Start date	Start date	Delay	Duration	Intensity
Krakatoa	6°S	6	08/1883	1884.7	1.0 yr.	3.0 yr.	strong
Santa Maria	15°N	6	10/1902	1903.9	1.1 yr.	2.1 yr.	moderate
Agung	8°S	4	03/1963	1964.2	0.9 yr.	2.3 yr.	moderate
El Chichón**	17°N	5	04/1982	1983,3	1.0 yr.	1.0 yr.	weak
Pinatubo	15°N	6	06/1991	1992,1	0.6 yr.	2.9 yr.	moderate
Cerro Hudson	46°S	5	08/1991		0.4 yr.		

* VEI refers to the Volcanic Explosivity Index that compares the magnitude of different volcanic eruptions considering factors such as plume height, bulk of material emitted and eruption duration.

** Refers to signal not confirmed in other profiles.

The nssSO_4^{2-} was calculated by the difference in amount between the measured SO_4^{2-} and its fraction from sea salt (ssSO_4^{2-}), which in turn was calculated considering the proportionality of salts found in mean seawater following the methodology in Dixon *et al.* (2004) and Steig *et al.* (2005). The dating based on the nssSO_4^{2-} stratigraphy profile is illustrated in Figure 2. Note the clear increase in winter minima next to volcanic events. The period covered (1882–2008 A.D.) has relative precision of approximately 1 month and absolute dating less than 2 years, in agreement with results obtained by Steig *et al.* (2005) with a similar methodology for sampling and analysis.

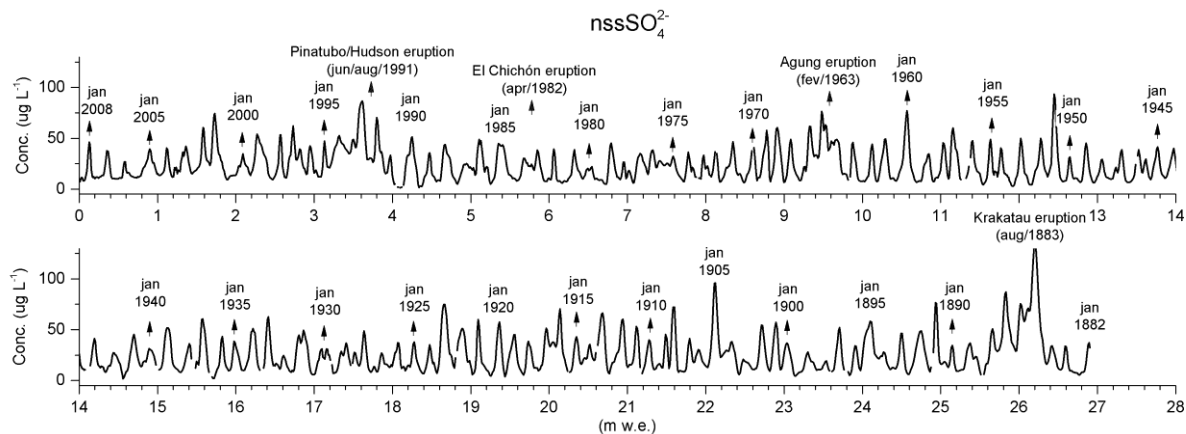


Figure 2: Dating over the non-sea salt sulphate (nssSO_4^{2-}) stratigraphy profile obtained from Mount Johns (central West Antarctica). Depth is shown in metre water equivalent (m w.e.).

The dating of the layer provides the annual accumulation rate profile, after real depth conversion to water equivalent depth (m w.e.) by multiplying the firn/ice stratigraphy density profile. For this 127-year period, the annual accumulation rate varies from 0.11 to 0.34 m w.e., with a mean of 0.21 ± 0.04 (1σ) m w.e. (see fig. 3). The analysis of variance shows no significant trend at the $\alpha < 0.05$ level. The variability softened by a 5-year fast Fourier transform (FFT) filtered at a 0.1 cut-off shows 2 clear periods of 20 years of accumulation rates below the mean (1900–1920 and 1960–1980), in contrast with the clearly above-the-mean periods 1920–1950 and before 1900 and after 2000 A.D. The prediction of accumulation from ERA-Interim reanalysis²⁵ (Bromwich *et al.* 2011, Dee *et al.* 2011) at the same temporal resolution shows similar variability behaviour for years overlaid (1979–2008), although underestimated by 57% in absolute terms (see fig. 3).

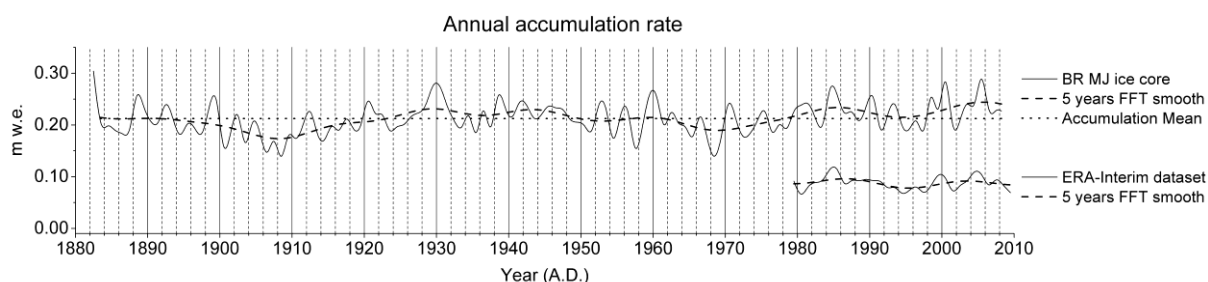


Figure 3: Annual snow accumulation rate from the Mount Johns ice core. Dashed lines are the results after passing a fast Fourier transform considering 5-year intervals. The dotted line represents the mean of the period 1882–2008. Note similarities with data from the prediction of accumulation from ERA-Interim reanalysis extant for the period 1979–2008 A.D.

²⁵ Available at: <http://www.ecmwf.int/en/research/climate-reanalysis>

Time series of ion variability are shown in figures 4 and 5. The ionic profiles have been smoothed by 3 adjacent sample averages, except for the Ca^{2+} series, with two passes to reduce noise, as the concentration was determined with a lower precision.

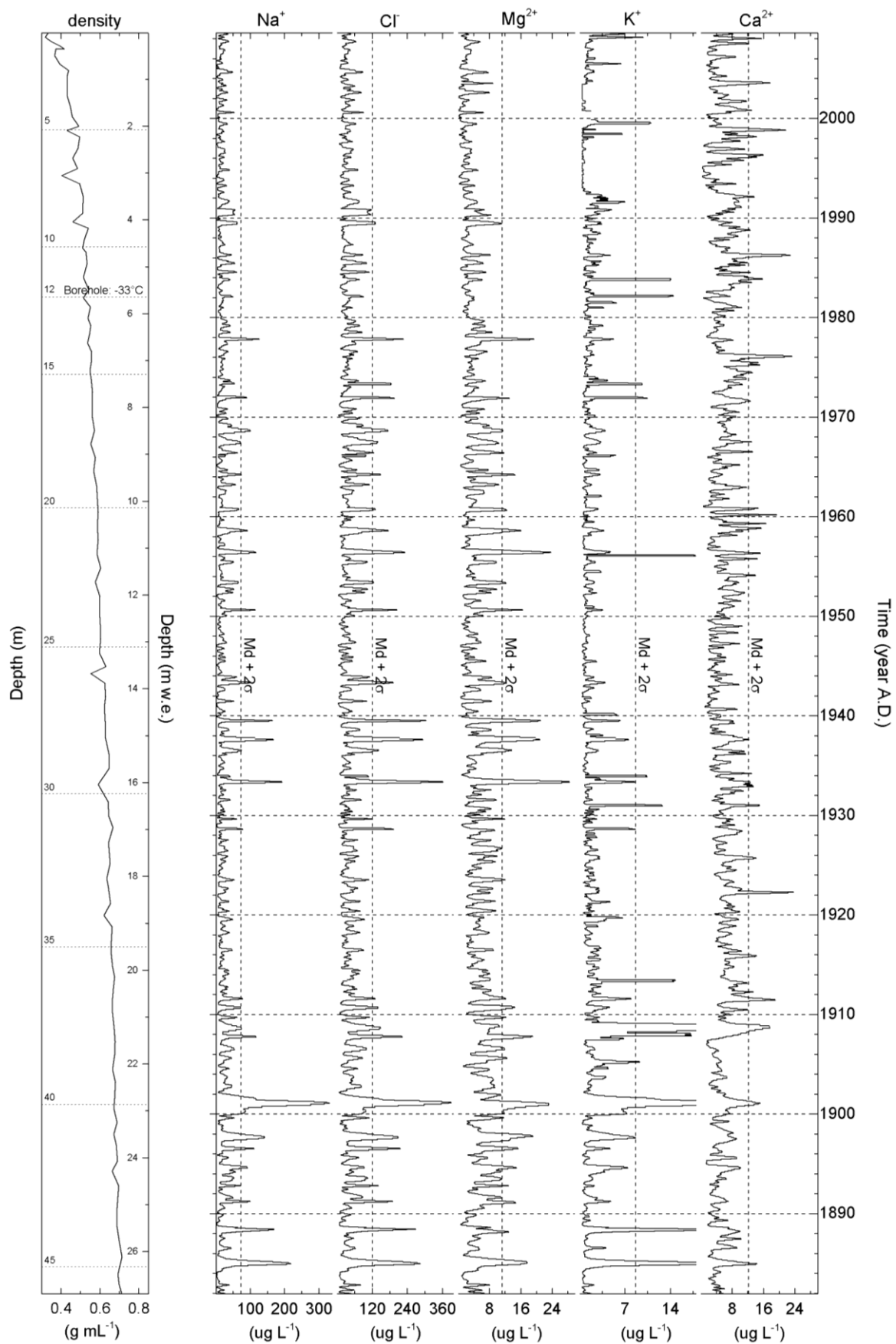


Figure 4: Density, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , K^+ and Ca^{2+} profiles for the upper 45.8 m depth (26.9 m w.e.) of the Mount Johns ice core. (Continued in figure 5).

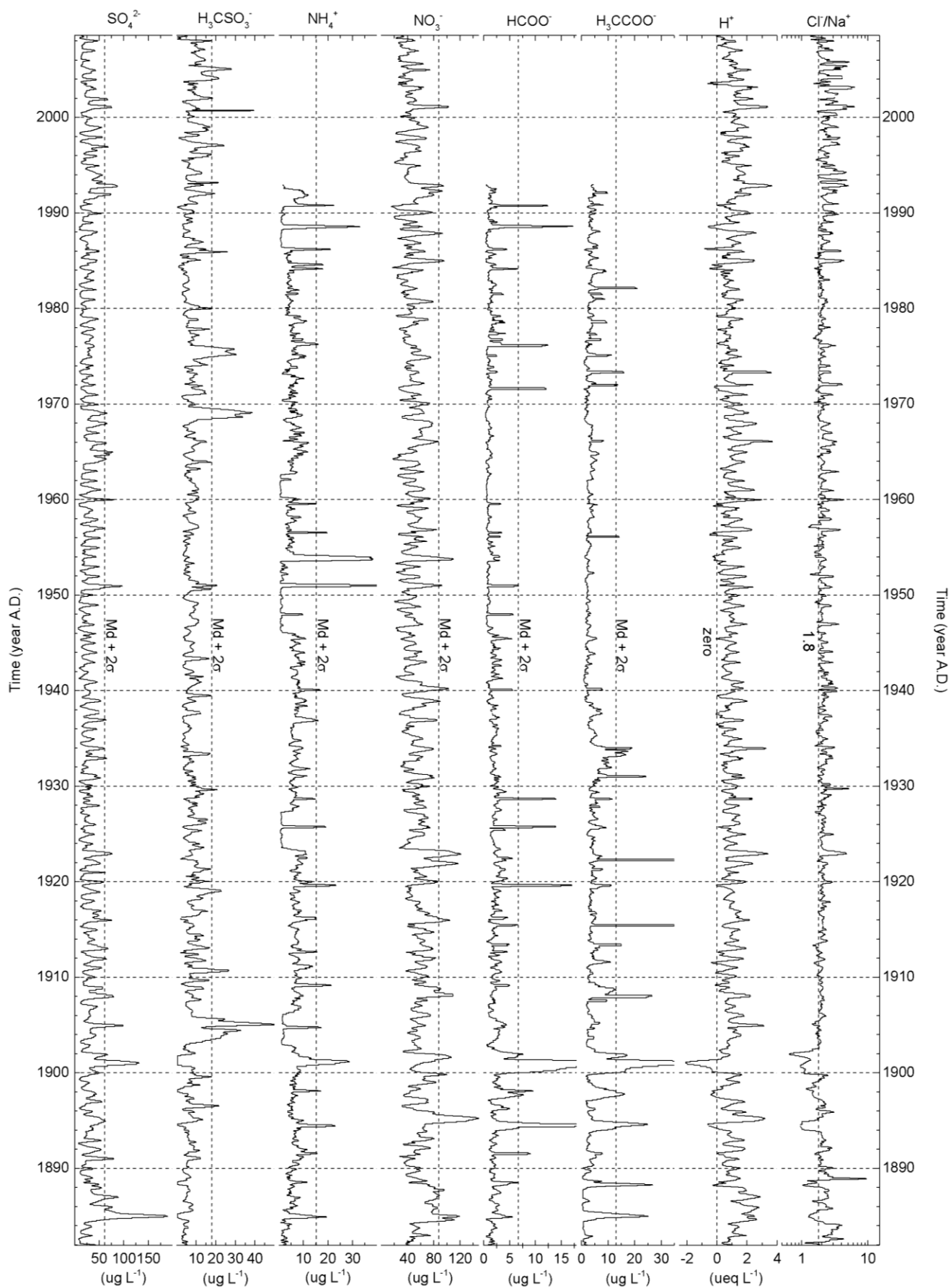


Figure 5: SO_4^{2-} , H_3CSO_3^- , NH_4^+ , NO_3^- , H_3CCOO^- , HCOO^- , the calculated free H^+ and Cl/Na^+ ratio profiles for the upper 45.8 m depth (26.9 m w.e.) of the Mount Johns ice core.

3.2- Significant events

An assessment of the ion profiles permits the identification of the highest concentration peaks and their durations. They are interpreted as important events of ionic load inputs associated with exceptional climatic conditions. These extreme events are identified using as selection criteria values higher than the median plus 2σ in each profile. Events are considered significant if the signals are found at least in three different ion profiles, and they are grouped by types considering the main ions affected, the season and the associated provenance (see table 5).

Table 5: Main events identified in the Mount Johns record (grouped in types of classes). SE stands for 'Significant Event'.

Type	Dates	Main ions	Main characteristics
SE1	1888.5; 1891.3; 1894.7; 1897.7; 1901.1; 1956.4	Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , HCOO ⁻ , H ₃ CCOO ⁻	Sea salt and mineral dust inputs, associated with low acidity and low marine biogenic activity, in winter.
SE2	1896.5; 1933.4; 1943.4; 1950.8; 1968.8; 1971.8	H ₃ CSO ₃ ⁻ , Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , K ⁺ , HCOO ⁻ H ₃ CCOO ⁻ , Ca ²⁺	Sea salt inputs, associated with high marine biogenic activity from lower latitudes, in winter. Low correlation between H ₃ CSO ₃ ⁻ and nssSO ₄ ²⁻ indicates other sources of H ₃ CSO ₃ ⁻ .
SE3	1908.0; 1978.0	H ₃ CSO ₃ ⁻ , Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , K ⁺ , HCOO ⁻ H ₃ CCOO ⁻ , Ca ²⁺ , nssSO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ .	Sea salt inputs, associated with high marine biogenic activity, in winter.
SE4	1905.0; 1975.0; 1976.0	H ₃ CSO ₃ ⁻ , nssSO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺	Exceptionally high marine biogenic activity, without sea salt inputs, in summer.
ES5	1885.0; 1964.2; 1992.1	nssSO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ and H ₃ CSO ₃ ⁻ with negative correlation	Volcanic signal moderate to strong, marked for a duration of 1 to 3 years with increases in winter minima and gradual decreases in intensity.
SE6	1959.4; 1986.3; 1988.6; 2003.6	Ca ²⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	Significant inputs of mineral dust, low acidity and low marine biogenic activity, in winter. Lower magnitude events in relation to type SE1.

4- Discussion

4.1- Ionic concentration time series

The basic statistical results in table 3 are similar to others already published for West Antarctica with similar methodology (*i.e.*, Bertler *et al.* 2005, Dixon *et al.*

2011). Spearman's correlation between Na^+ and Cl^- is 0.96 and between Mg^{2+} and Cl^- is 0.81 at the $\alpha < 0.05$ level. These strong correlations indicate that they have essentially the same source (sea salt), also observed in significant events such as the 1901 and 1933 A.D. winter peaks, especially of Na^+ , Mg^{2+} and Cl^- , and probably from advective air masses coming from the Amundsen and Bellingshausen Seas. The lower proportions of Ca^{2+} and K^+ in sea salt aerosols also contribute to lower correlations, such as Na^+ with Ca^{2+} (0.23, $\alpha < 0.05$) and Na^+ with K^+ (0.65, $\alpha < 0.05$), or Mg^{2+} with Ca^{2+} (0.21, $\alpha < 0.05$) and with K^+ (0.60, $\alpha < 0.05$). The low correlations with Ca^{2+} are, in part, due to excessive data noise; however, they could also imply another main source, as indicated by the Ca^{2+} correlation with K^+ , with a relatively higher result (0.36, $\alpha < 0.05$), suggesting dust mineral aerosols as a common source of Ca^{2+} and K^+ .

Mineral dust intake during SE1-type events (see table 5) is evident in the Cl^-/Na^+ profile. Ratios higher than the sea salt one (1.8) indicate an excess of non-sea salt Na^+ (nssNa^+). These high ratios coincide with peaks of Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ and negative values of calculated acidity, all indicative of a contribution from mineral dust. Furthermore, these high ratios also coincide with peaks of sea salt ions, highlighting that the decrease in the Cl^-/Na^+ ratio is not due to Cl^- depletion for these specific events. The Cl^-/Na^+ median ratio is 2.0, slightly higher than the expected 1.8 when mostly sea salt is present, reflecting an excess of Cl^- during summers (probably as HCl), while the Cl^-/Na^+ profile is approximately 1.8 in winter. The acidity profile has summer maxima confirmed with the negative correlations (at $\alpha < 0.05$) with sea salt and mineral dust indicators, such as Na^+ (-0.33), K^+ (-0.29), Mg^{2+} (-0.37) and Ca^{2+} (-0.37), which, in turn, increase in winter.

The high correlation between SO_4^{2-} and its nssSO_4^{2-} fraction (0.92 at $\alpha < 0.05$) is due to the prevalence of the latter fraction over the total content. However, ssSO_4^{2-} is also clearly present on the SO_4^{2-} profile, with higher values in significant events of sea salt inputs. Both profiles show clear seasonality with summer maxima, and likewise for NH_4^+ and H_3CSO_3^- , indicating an association with marine biogenic sources.

Due to the exclusive production of methane sulphonic acid ($\text{H}_3\text{CSO}_3\text{H}$) from biogenic marine sources, the presence of intense H_3CSO_3^- peaks with low temporal correspondence with nssSO_4^{2-} suggests other occasional geographic sources of the

former, probably from lower latitudes with more active biogenic production. The nssSO_4^{2-} correlations with NO_3^- (0.54 at $\alpha < 0.05$) and H^+ (0.74 at $\alpha < 0.05$) indicate that there is also a positive nssSO_4^{2-} association with the oxidative capacity of the atmosphere, essentially photochemistry, recognized by Wolff (2013) as the main source of NO_3^- in the Antarctic atmosphere. This can be explained by the variation of solar energy inputs that affects both marine biogenic activity and atmospheric photochemistry. Comparing NO_3^- and nssSO_4^{2-} , some periods observed have a short delay on NO_3^- signals (approximately 0.2 years), possibly due to post-depositional effects of NO_3^- remobilization within the firn, according Wolff's (2013) hypothesis.

The NH_4^+ profile has low seasonal amplitude (approximately $5 \mu\text{g L}^{-1}$) with summer maximum in comparison to its total variability ($52.7 \mu\text{g L}^{-1}$), which highlights two different sources, one biogenic and other terrestrial, as observed in several higher NH_4^+ peaks that correspond with HCOO^- , Ca^{2+} and K^+ and conversely with acidity. The background concentrations of NH_4^+ suffered significant reductions in some periods (see fig. 5), to amounts close to the method detection limit and are unexplained to date.

Organic carboxylic acids such as H_3CCOO^- , HCOO^- and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ do not exhibit significant seasonality, although they are essentially products of photochemical activity. The random variability suggests a higher complexity of formation processes in the atmosphere, also considered by Keene and Galloway (1988). The correspondence of the highest peaks is visible between these three profiles; they have different response sensitivities, but apparently, concentration decreases with increasing molecular chain. They are well marked in SE1-type events; H_3CCOO^- and HCOO^- are especially important for SE2-type events; and SE6-type events are mainly marked by HCOO^- . They are products of photochemical activity in the atmosphere in gaseous form and in aerosols, largely found in clouds and precipitation. Their sources are hydrocarbons (basically CH_4) in the gas phase and in trace amounts (Legrand and Saigne 1988). Profiles with low seasonal sensitivity, such as these carboxylic acids, can be useful to study time series anomalies of precursor molecules and help to distinguish extreme climatic events.

4.2- Ionic content provenance

Quantitative criteria were used to decompose the ions in estimated major source fractions. Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- and SO_4^{2-} were first decomposed according the same common source: sea salt aerosol, following the Dickson and Goyet (1994) ion proportions in the calculation of 'ss' (sea salt) fractions. Sea salt Na^+ was used as the quantification parameter, because this source is implied in almost 100% of Na^+ found in polar ice cores and because of its conservative properties, according to Kreutz and Koffmann (2013). In this work, we estimate ssNa^+ , which represents approximately 96% of the total Na^+ measured, by discounting the samples from the measured Na^+ profile that have lower rates than 1.8 in the Cl^-/Na^+ time profile, assuming from other correlations (e.g., $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ and Cl^-/K^+) that these samples contain significant amounts of Na^+ from different sources during strong input events.

The results indicate that approximately 52% of Mg^{2+} content, 27% of Ca^{2+} , 47% of K^+ , 86% of Cl^- and 15% of SO_4^{2-} measured are from sea salt aerosols, which represents approximately 36% of the total ionic load present during the 1882–2008 A.D. period. In winter, sea salt aerosols are mainly formed by suspension of brine and frost flowers²⁶ particles over the sea ice cover. In summer, these aerosols are produced when sea spray droplets are formed over the contact zone between atmosphere and the sea surface (Kreutz and Koffmann 2013). The flux to the atmosphere varies with the wind speed, and its size greatly influences the transport (Jacob *et al.* 1995).

The calculated non-sea-salt fractions of Mg^{2+} (49%), Ca^{2+} (73%) and K^+ (53%) contents are associated with mineral dust sources, which probably have as counter ions a mixture of oxy-hydroxides, aluminosilicates and carbonates, considering that none of the dissolved mineral dust aerosols consist of irregular particles containing clay minerals, quartz, carbonates, feldspars, sulphates and oxides (Cwiertny *et al.* 2008). We also observe a high correspondence between SE1- or SE6-type events and high NH_4^+ peaks, which suggests terrestrial dust as an important source of exNH_4^+ (component of non-seasonal NH_4^+ variation).

²⁶ Frost flowers are delicate ice crystals rich in salts from precipitation of supersaturated water vapor. With gradual cooling, salinity and crystallization increase. For instance, at temperatures lower than -8°C , the formation of mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) occurs. Covering extensive parts of the sea surface, it is a significant source of bulk saline to the atmosphere (Alvarez-Aviles *et al.* 2008).

Dust particles play an important role as modifiers of the chemical composition of the atmosphere, through water adsorption mechanisms and the formation of deliquescent layers around them, thereby creating in clouds a humid and reactive environment for trace acid gases, mainly H_2SO_4 and HNO_3 (Cwierny *et al.* 2008). Regarding the insoluble fraction, Cataldo *et al.* (2013) show that 53% of the total identified particles found within an ice core collected at the same site have Si, Al, Fe and Ti as main components and diameters between 1 and 3 μm , compatible with particle sizes transported for long distances. According to Li *et al.* (2008), the main sources of mineral dust deposited in the Austral Ocean and Antarctica are quantitatively Australia and South America. Modelling realized by Li *et al.* (2010) reveals that the origin of dust transport from South America to West Antarctica is mainly the Patagonian semi-desert domain. The meridional fluxes of air masses tend to enter the Antarctic continent from the west by travelling over the Antarctic Peninsula and the Ellsworth Lands and, from the east, between Dronning Maud Land and Princess Elizabeth. Therefore, Mount Johns receives air-mass incursions from west and east, according to the flow lines proposed by Parish and Bromwich (2007).

For time series that show clear summer maxima (NH_4^+ , nssSO_4^{2-} and NO_3^-), we adopted an empirical and practical criterion to decompose them into two ion sources. The standard deviation (σ) in the period (see table 3) was considered as representative of the mean seasonal variability and was directly used as an estimation of seasonal contribution for the content of each ion. In this way, the exNH_4^+ contribution was estimated to be approximately 18% of total NH_4^+ , and together with nssMg^{2+} , nssCa^{2+} and nssK^+ , these mineral dust indicators are responsible for 13% of the total ionic load.

The nssSO_4^{2-} fraction has a clear seasonal component 's' (sSO_4^{2-}) that was estimated as 64% of the total SO_4^{2-} . It is mainly associated with biogenic marine activity, in acid form, by the production of SO_4^{2-} as a subproduct of dimethyl sulphide (DMS)²⁷. The nssSO_4^{2-} inputs from volcanic and biogenic sources through the lower

²⁷ Dimethyl sulphide (DMS) originates from decomposition of dimethyl sulphoniopropionate (DMSP), excreted by living planktonic algae. The regions of the oceans with higher incidence of light and temperatures have higher DMS emission rates to the atmosphere. DMS also accounts for the entire production of H_3CSO_3^- , and, therefore, H_3CSO_3^- is considered an unambiguous indicator of marine biogenic production (Seinfeld and Pandis 2016).

stratosphere and upper troposphere (Delmas *et al.* 1982, Legrand 1997) from extra-polar regions also increase in austral summers (due to the weakening of the polar vortex in spring; Thompson and Solomon 2002). Anthropogenic sources are considered negligible by Shaw (1982), Legrand and Mayewski (1997), which makes Antarctica a useful environment to observe the natural variation of SO_4^{2-} (Dixon *et al.* 2004, Pruet *et al.* 2004). Among the natural exSO_4^{2-} sources are volcanic eruptions (direct release of SO_2) and secondary aerosols formed by oxidation of precursor gases such as SO_2 in the troposphere and the stratosphere (Delmas *et al.* 1982, Legrand and Mayewski 1997, Dixon *et al.* 2004). The exSO_4^{2-} is approximately 21% of the total SO_4^{2-} and represents mainly the background concentration on regional and hemispheric scales.

The natural sources of NO_3^- in the atmosphere are terrestrial, basically NH_4^+ oxidation, biomass burning, soils exhalation and lightning, but Wolff (2013) considers that the main source in polar regions is the formation of secondary aerosols by the photochemical action of NO_x gases. Re-evaporation of NO_3^- and NO_x already stocked on the upper layers of the snowpack makes it difficult to interpret over time, especially in sites with low accumulation rates. Its concentration is a combination of the availability of NO_x precursor gases with the atmospheric oxidation capacity. The hydroxyl radical (OH^\cdot) is the most active molecule that promotes oxidation reactions, which, in turn, influence the residence time of chemical species in trace amounts (Seinfeld and Pandis 2016). Both NO_3^- components (sNO_3^- and exNO_3^-) participate actively in secondary aerosol formation and interact with particulate aerosols in the atmosphere; they are subsequently deposited on the snowpack by dry and wet scavenging mechanisms (Wolff 2013).

Median NO_3^- input is high and corresponds to 32% of the total anionic load. To decompose NO_3^- , we consider sea salt provenance insignificant (following Dickson and Goyet 1994), and the nature of NO_3^- sources is not quantified since the formation processes are complex and from multiple sources. However, it is possible to estimate the overall contribution exclusively from seasonal variation (sNO_3^-), produced by photochemical activity, which represents 36% of all NO_3^- quantified and present in the atmosphere mainly in acid, gas and dissolved forms. The excess of NO_3^- (exNO_3^-) is the major fraction (approximately 64%) of total NO_3^- . In addition to the acid form, salts of NO_3^- can be present due to deliquescence and adsorption around dust particles or by participating in the dechlorinating process of ssCl^-

(Legrand and Delmas 1988). Cwiertny *et al.* (2008) point out that mineral dust has a catalytic effect on NO_3^- production in the atmosphere, and the Mount Johns record also shows an association between NO_3^- increases and events of high input of mineral dust, identified as exNH_4^+ and nssCa^{2+} in the NH_4^+ and Ca^{2+} profiles.

Other sources associated with the formation of secondary aerosols, which depend on the atmosphere's oxidative reactivity with the presence of trace gas precursors, constitute approximately 34% of the quantified ion load. Figure 6 shows the main ion species measured in this work, their contribution fractions in the ionic balance and some profile components associated with provenance sources.

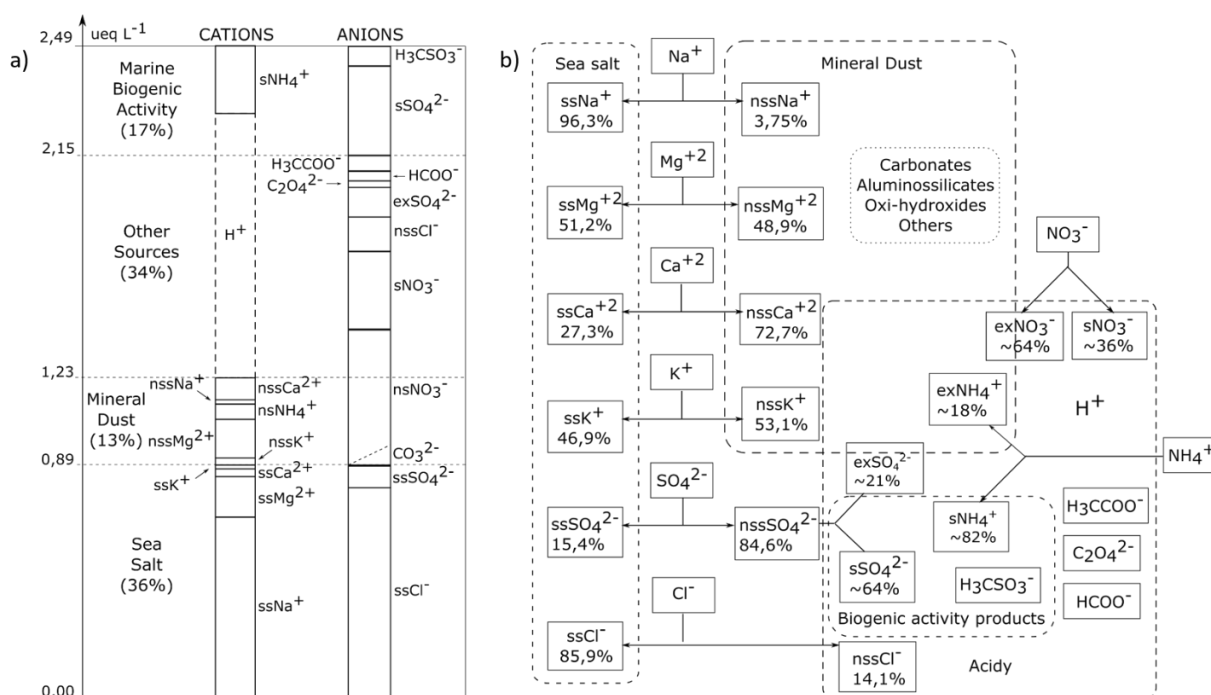


Figure 6: Characterization of the ionic content found in the Mount Johns ice core (central West Antarctica). a) Detailed ionic balance. b) Ionic decomposition based on sea salt fractions, standard deviations and medians of time series, and major provenance interpretation.

The free acidity was calculated by the difference between Σ cations and Σ anions and presuming electrical neutrality. It corresponds to a fraction of approximately 40% of the total anionic load (2,49 $\mu\text{eq L}^{-1}$). This calculated acidity is considered a minimum and is assumed not to exceed 49%. The extra 9% can be attributed to the overall diverse anionic load contribution, especially derived from mineral dust, and is here estimated by nssMg^{2+} plus nssCa^{2+} (assuming they are a feasible counter-ion mean of a diverse anionic load contribution). The free acidity was also calculated for each sample, generating an acidity time profile that was

correlated with other variables for assessment. The acidity profile has clear summer maxima, explained by summer contributions of H_3CSO_3^- , sSO_4^{2-} and sNO_3^- , and slightly attenuated by biogenic sNH_4^+ production, with the positive charge competing with H^+ in the ion balance. The light chain carboxylic acids represent 12% of the free acidity, while marine biogenic activity effect ($\text{H}_3\text{CSO}_3^- + \text{sSO}_4^{2-} - \text{sNH}_4^+$) should not exceed 16%. Other sources associated with secondary aerosols by photolytic action of trace gases, reactions with ion adsorption in particles, dechlorinating of sea salt aerosols, re-evaporation of deposits of NO_x and NO_3^- , aerosols transported for long distances in the upper troposphere, or even deposited from the stratosphere, complete the rest of the bulk acidity (72%). They are mostly HNO_3 , H_2SO_4 and HCl , already recognized by Delmas and Gravenhorst (1982), Legrand (1987) and others, as the main constituents of the acidity found in Antarctic ice cores.

The participation of CO_3^{2-} in the ionic balance is not considered in this paper, as its contribution is not significant. It is a weak acid and therefore suffers variable and partial dissociation, which also brings methodological difficulties to its evaluation. However, it is feasible to consider the nssCa^{2+} component as an indicator of the maximum CO_3^{2-} contribution from mineral dust and to assume that terrestrial sources of CO_3^{2-} do not exceed the nssCa^{2+} (3%) over the anionic load. They occur predominantly linked (such as $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) in mineral structures, for example, as calcite ($n=0$), monohydrocalcite ($n=1$) or ikaite ($n=6$), as suggested by Sala *et al.* (2008).

5- Conclusions

The upper 45.8 m of the Mount Johns ice core cover 127 years with a mean net accumulation rate of 0.21 ± 0.04 m w.e. yr^{-1} , varying between 0.11 and 0.34 m w.e. with no trend. This core shows a clear correspondence with the reanalysis data of accumulation prediction from the ERA-Interim (Dee *et al.* 2011) for overlapping years, although the latter is underestimated by 57% in absolute terms.

The basic statistics of the determined variables correspond with other values already published for West Antarctica, such as Bertler *et al.* (2005) and Dixon *et al.* (2011). The median ionic concentrations $\pm 1\sigma$ for the period 1882–2008 A.D. are 16.6 ± 28.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Na^+ , 1.3 ± 3.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (K^+), 3.7 ± 3.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Mg^{2+}), 5.4 ± 3.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Ca^{2+}), 33.3 ± 43.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cl^-), 25.9 ± 17.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SO_4^{2-}), 50.8 ± 18.5 $\mu\text{g L}^{-1}$

(NO_3^-), and $7.1 \pm 5.4 \mu\text{g L}^{-1}$ for H_3CSO_3^- . In addition to the time profiles of the ions determined by ion chromatography, the Cl^-/Na^+ ratios and acidity profiles were calculated to support the identification of the most significant events of the period, the observation of seasonality and the characterization of the ionic content in terms of their sources or formation processes. Correlations show high association between the main sea salt ions, acidity and ions from mineral dust. The analytical method presented very satisfactory performance results for most inorganic ions, except for Ca^{2+} and the organic ions H_3CCOO^- , HCOO^- and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. The overall combined uncertainty used for ionic balance assessment (12 analytes considered) is approximately 1.6%.

The variability of NO_3^- and nssSO_4^{2-} in antiphase with Na^+ enabled the dating of the record at subannual resolution by identifying seasonal cycles and confirming well-known volcanic eruptions, such as Krakatau (1883), Agung (1963) and Pinatubo/Hudson (1991).

The significant events identified were grouped according to types, considering the main ions present, the season and their provenance. SE1- and SE2-type events are winter occurrences with massive inputs of sea salt aerosols or mineral dust and may be concomitant with high marine biogenic activity from lower latitudes. SE3 events occur in summers with sea salt and high H_3CSO_3^- inputs, while in SE4, only H_3CSO_3^- input events occur. SE5-type events have moderate to high volcanic signals with 1 to 3 years duration and increases of nssSO_4^{2-} winter minima. Events with expressive inputs of only mineral dust in winter, although not classified as significant events due their intensity, are also grouped and classified as SE6-type.

Our results indicate that 36% of the total ionic load found is from sea salt and 13% from mineral dust, both transported from long distances; 17% is marine biogenic products that, in turn, account for approximately 64% of all SO_4^{2-} measured, 82% of NH_4^+ and 100% of H_3CSO_3^- . The rest (34%) is from other sources, especially aerosol products due to atmospheric reactivity. The mean ionic balance indicates that the carboxylic acids represent less than 5% of the total anionic load estimated, while Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} represent more than 92%. The free acidity (>40%) predominates over cationic content, followed by Na^+ (29%),

NH₄⁺ (13%) and Mg²⁺ (12%). The acidity is linked with the organic anions (HCOO⁻, H₃CCOO⁻, C₂O₄²⁻ and H₃CSO₃⁻) and almost all NO₃⁻, nssSO₄²⁻ and nssCl⁻ present.

6- Acknowledgements

This research is part of the Brazilian Antarctic Programme (PROANTAR) and was funded from the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), project 407888/2013-6. The authors are grateful for the participation in fieldwork of colleagues Luiz Fernando M. Reis, Francisco Eliseu Aquino and Marcelo Arevalo.

References

Alvarez-Aviles L., Simpson W.R., Douglas T.A., Sturm M., Perovich D., Domine F. 2008. Frost flower chemical composition during growth and its implications for aerosol production and bromine activation. *Journal of Geophysical Research*, **113**(D21304):1–10.

Antarctic Digital Database (ADD). SCAR: Scientific Committee on Antarctic Research. Available: <<http://www.scar.org/data-products/add>>. August 07, 2012.

Bamber J.L., Gomez-Dans J.L., Griggs J.A. 2009. *Antarctic 1 km Digital Elevation Model (DEM) from Combined ERS-1 Radar and ICESat Laser Satellite Altimetry*. Version 1. Boulder, Colorado USA. NSIDC: National Snow and Ice Data Center. Available: <<http://nsidc.org/data/>>. February 06, 2014.

Barwick, V.J.(Org.) 2003. Report: Preparation of Calibration Curves - A Guide to Best Practice. *National Measurement System Valid Analytical Measurement (VAM) Programme*.

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*, **41**(1):167–179.

Bromwich D.H., Nicolas J.P., Monaghan A.J. 2011. An assessment of precipitation changes over Antarctica and the Southern Ocean since 1989 in contemporary global reanalyses. *Journal of Climate*, **24**:4189–4209.

Bromwich D.H., Nicolas J.P., Monaghan A.J., Lazzara M.A., Keller L.M., Weidner G.A., Wilson A.B. 2012. Central West Antarctica among the most rapidly warming regions on Earth. *Nature Geoscience*, **6**:139–145.

Cataldo M., Evangelista H., Simões J.C., Godoi R.H.M., Simmonds I., Hollanda M.H., Wainer I., Aquino F., Van Grieken R. 2013. Mineral dust variability in central West Antarctica associated with ozone depletion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**:2165–2175.

Cwiertny D.M., Young M.A., Grassian V.H. 2008. Chemistry and Photochemistry of Mineral Dust Aerosol. *Annual Review of Physical Chemistry*, **59**:27–51.

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., Kallberg P., Köhler M., Matricardi M., McNally A.P., Monge-Sanz B.M., Morcrette J.-J., Park B.-K., Peubey C., de Rosnay P., 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*, **137**(656):553–597.

Delmas R., Briat M., Legrand M. 1982. Chemistry of South Polar Snow. *Journal of Geophysical Research*, **87**(C6):4314–4318.

Delmas R. and Gravenhorst G. 1982. Background Precipitation Acidity. In: Beilke S., Elshout A.J. (eds.). *Acid Deposition*, Berlin, D. Reidel, p. 82–107.

Dickson A.G. and Goyet C. (eds.). 1994. *DOE Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*. U. S. Department of Energy: ORNL/CDIAC-74, chapter 5, p.1–22.

Dixon D., Mayewski P.A., Kaspari S., Sneed S., Handley M. 2004. A 200 year sub-annual record of sulfate in West Antarctica from 16 ice cores. *Annals of Glaciology*, **39**(1):545–556.

Dixon D.A., Mayewski P.A., Korotkikh E., Sneed S.B., Handley M.J., Introne D.S., Scambos T.A. 2011. A spatial framework for assessing current conditions and monitoring future change in the chemistry of the Antarctic atmosphere. *The Cryosphere Discussions*, **5**:885–950.

Jacob D.J. (org.), Andreae M.O., Bigg E.K., Duce R.A., Fung I., Hidy G.M., Legrand M., Prospero J.M., Raes F., Warren S.G., Wiedensohler A. 1995. Group report: what factors influence atmospheric aerosols, how have they changed in the past, and how might they change in the future. In: Charlson R.J., Heintzenberg J. (eds.). *Aerosol forcing of climate*. New York, Wiley, p.183–195.

Kaspari S., Mayewski P.A., Dixon D.A., Spikes V.B., Sneed S.B., Handley M.J., Hamilton G.S. 2004. Climate variability in West Antarctica derived from annual accumulation-rate records from ITASE firn/ice cores. *Annals of Glaciology*, **39**:585–594.

- Keene W.C. and Galloway J.N. 1988. The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview of current understanding. *Tellus*, **40**(B):322–334.
- Kreutz K.J. and Koffman B.G. 2013. Glaciochemistry. In: Elias S.A. (ed.). *Encyclopedia of Quaternary Science*, 2, Amsterdam, Elsevier, p. 326–333.
- Legrand M. 1987. Chemistry of Antarctic snow and ice. *Journal de Physique*, **48**(3):C1-77–C1-86.
- Legrand M. 1997. Ice-core records of atmospheric sulphur. *Philosophical Transactions of the Royal Society B, London*, **352**(1350):241–250.
- Legrand M. and Delmas R. J. 1988. Formation of HCl in the Antarctic Atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, **93**(D6):7153–7168.
- Legrand M. and Mayewski P. 1997. Glaciochemistry of polar ice cores: a review. *Reviews of Geophysics*, **35**(3):219–243.
- Legrand M. and Saigne C. 1988. Short Communication: formate, acetate and methanesulfonate measurements in Antarctic ice: Some Geochemical Implications. *Atmospheric Environment*, **22**(5):1011–1017.
- 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*, **113**(D10207):1–15.
- Li F., Ginoux P., Ramaswamy V. 2010. Transport of Patagonian dust to Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, **115**(D18217):1–9.
- Mayewski P., Frezzotti M., Bertler N., Van Ommen T., Hamilton G., Jacka T.H., Welch B., Frey M., Qin D., Ren J., Simões J.C., Fily M., Oerter H., Nishio F., Isaksson E., Mulvaney R., Holmund P., Lipenkov V., Goodwin I. 2005. The International Trans-Antarctic Scientific Expedition (ITASE): an overview. *Annals of Glaciology*, **41**(1):180–185.
- 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 analyses. *Environmental Science and Technology*, **40**(10):3355–3361.
- Parish T.R. and Bromwich D.H. 2007. Re-examination of the Near-Surface Airflow over the Antarctic Continent and Implications on Atmospheric Circulations at High Southern Latitudes. *American Meteorological Society*, **135**(5):1961–1973.
- Pruett L.E., Kreutz K.J., Wadleigh M., Mayewski P.A., Kurbatov A. 2004. Sulfur isotopic measurements from a West Antarctic ice core: implications for sulphate source and transport. *Annals of Glaciology*, **39**:161–168.
- Rignot E., Mouginot J., Scheuchl B. 2011. Ice Flow of the Antarctic Ice Sheet. *Science*, **333**(6048):1427–1430.

Sala M., Delmonte B., Frezzotti M., Proposito M., Scarchilli C., Maggi V., Artioli G., Dapiaggi M., Marino F., Ricci P.C., De Giudici G. 2008. Evidence of calcium carbonates in coastal (Talos Dome and Ross Sea area) East Antarctica snow and firn: Environmental and climatic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, **271**:43–52.

Schwanck F., Simões J.C., Handley M., Mayewski P.A., Bernardo R.T., Aquino F.E. 2016a. Drilling, processing and first results for Mount Johns ice core in West Antarctica Ice Sheet. *Brazilian Journal of Geology*, **46**(1):29–40.

Schwanck F., Simões J.C., Handley M., Mayewski P.A., Bernardo R.T., Aquino F.E. 2016b. Anomalously high arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile. *Atmospheric Environment*, **125**(A):257–264.

Seinfeld J.H. and Pandis S.N. 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York, Wiley, 1120 p.

Shaw G.E. 1982. On the residence time of the Antarctic ice sheet sulfate aerosol. *Journal of Geophysical Research*, **87**(C6):4309–4313.

Steig E.J., Mayewski P.A., Dixon D.A., Kaspari S.D., Frey M.M., Schneider D.P., Arcone S.A., Hamilton G.S., Spikes V.B., Albert M., Meese D., Gow A.J., Shuman C.A., White J.W.C., Sneed S., Joseph F., Wunkes M. 2005. High-resolution ice cores from US ITASE (West Antarctica): development and validation of chronologies and determination of precision and accuracy. *Annals of Glaciology*, **41**:77–84.

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*, **457**:459–462.

Thompson D.W.J., Solomon S. 2002. Interpretation of recent Southern Hemisphere climate change, *Science*, **296**:895–899.

Wolff E.W. 2013. Ice sheets and nitrogen. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, **368**:1–9.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da determinação simultânea dos principais cátions e ânions comumente presentes no gelo polar em mais de 2 mil amostras do testemunho BR MJ, foram obtidos os perfis de variabilidade, em ordem estratigráfica, de cada espécie iônica determinada para o período 1882–2008. Para auxiliar a identificação dos eventos ambientais mais significativos do período, o reconhecimento de padrões de variabilidade, a caracterização e variabilidade do conteúdo iônico e da acidez também foram calculados. Esses dados compõem um registro de informações paleoquímicas de alta resolução, o objetivo primário deste trabalho. As principais concentrações medianas e desvios padrão ($\pm 1\sigma$) calculadas foram: $16,6 \pm 28,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para Na^+ , $1,3 \pm 3,7 \mu\text{g L}^{-1}$ (K^+), $3,7 \pm 3,7 \mu\text{g L}^{-1}$ (Mg^{2+}), $5,4 \pm 3,4 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ca^{2+}), $33,3 \pm 43,7 \mu\text{g L}^{-1}$ (Cl^-), $25,9 \pm 17,7 \mu\text{g L}^{-1}$ (SO_4^{2-}), $50,8 \pm 18,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (NO_3^-) e $7,1 \pm 5,4 \mu\text{g L}^{-1}$ para H_3CSO_3^- .

A variabilidade de NO_3^- e nssSO_4^{2-} , em antifase com Na^+ , permitiu a datação do testemunho de gelo BR MJ pela identificação de ciclos sazonais de inverno e verão, e a identificação de erupções vulcânicas bem conhecidas, como a de Krakatoa (1883), Agung (1963) e Pinatubo/Hudson (1991). A datação apresentou uma precisão bimensal e datação absoluta menor que 2 anos, em concordância com resultados obtidos com metodologia similar por Steig *et al.* (2005). A estatística básica dos íons majoritários do BR MJ concorda com valores similares publicados para a Antártica Ocidental e esperados para uma altitude acima de 2.000 m (a.n.m.) como, por exemplo, por Bertler *et al.* (2005) e Dixon *et al.* (2011). As correlações indicam alta associação entre os principais constituintes de sal marinho e também entre a acidez e os principais indicadores de poeira mineral. A metodologia de quantificação analítica empregada apresentou resultados de performance satisfatórios para os íons determinados, com limites de detecção variando de 0,1 a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, e com precisão e exatidão abaixo de 10%, exceto para Ca^{2+} e íons orgânicos. O cálculo da incerteza analítica combinada dos 12 íons que contribuem para o balanço iônico foi estimado em 1,6%.

Os eventos ambientais significativos (picos de maior concentração) identificados no período 1882–2008 foram agrupados em 5 tipos, em função dos principais íons presentes, suas características de proveniência e estação do ano. Os eventos que ocorrem no inverno caracterizam-se pela entrada massiva de aerossóis de sal marinho (provavelmente a partir de *frost flowers*) e de poeira mineral, podendo as vezes apresentar picos de concentração de H_3CSO_3^- oriundos de latitudes menores com alta atividade biogênica marinha. Nos picos de verão observa-se a atividade biogênica marinha alta, podendo ou não estar acompanhada da entrada de aerossóis de sal marinho. Sinais vulcânicos com duração de 1 a 3 anos, elevação das mínimas de inverno e queda gradual de intensidade posteriormente compõem outro grupo de eventos. O aporte expressivo de

poeira mineral no inverno, embora de menor magnitude e, por isso, não considerados como eventos significativos, foram também agrupados e classificados.

A proveniência do conteúdo iônico foi interpretada a partir da revisão da literatura, da variabilidade das espécies iônicas determinadas, dos cálculos do balanço iônico médio e da decomposição de alguns indicadores de proveniência, como as razões iônicas esperadas em aerossóis de sal marinho, sazonalidade nas séries temporais e ciclos geoquímicos. Cerca de 36% das espécies iônicas origina-se de aerossóis de sal marinho e 13% de poeira mineral, transportados de longas distâncias. Dezessete por cento (17%) são produto de atividade biogênica marinha que, por sua vez, responde por aproximadamente 64% de todo o SO_4^{2-} , 82% do NH_4^+ e 100% do H_3CSO_3^- encontrado. O restante (34%) é oriundo de outras fontes, especialmente aerossóis produtos da própria reatividade atmosférica. O balanço iônico indica que os ácidos carboxílicos respondem por menos de 5% do conteúdo aniônico total estimado, enquanto que Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} respondem por mais de 92%. No conteúdo catiônico predomina a acidez (> 40%), seguida de Na^+ (29%), NH_4^+ (13%) e Mg^{2+} (12%). A acidez atmosférica está ligada aos ânions orgânicos (HCOO^- , H_3CCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e H_3CSO_3^-) e quase a totalidade do NO_3^- , nssSO_4^{2-} e nssCl^- presente.

O exame das variações interanuais, decadais e de tendência geral do período analisado indicam que os principais indicadores de aerossóis de sal marinho e poeira mineral (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Cl^-) associados aos padrões de circulação atmosférica e transporte de longa distância, apresentam maior variação nas concentrações médias anuais, com ocorrência dos anos de maior aporte iônico, entre 1880 e 1910. Após 1910 segue um padrão de variação com tendência a leve decréscimo ($\alpha < 0,05$) apenas para Mg^{2+} e K^+ entre 1909 e 2008 ($-0,04 \mu\text{g L}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ e $-0,01 \mu\text{g L}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, respectivamente). Os perfis de NO_3^- e 'conteúdo iônico total' também apresentam tendência negativa nesse período, com destaque para o NO_3^- com diminuição de $0,17 \mu\text{g L}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. A acumulação média anual variou entre 0,11 e 0,34 m eq. H_2O , com média de 0,21 m eq. H_2O , sem tendência linear significativa no período 1882–2008. Apresenta alta correspondência ($r = 0,42$, $\alpha < 0,05$) com dados de previsão de acumulação de Dee *et al.* (2011) no período com sobreposição de dados (1979–2008), porém estes com valores absolutos subestimados em 57% (média de 0,09 m eq. H_2O).

A análise dos 56% restantes do testemunho BR MJ fornecerá, possivelmente, mais 160 anos de dados para o registro já obtido, o que representa quase 300 anos de informações paleoclimáticas com resolução temporal subanual (meados de 1700 até 2008). A construção deste registro, oriundo de uma região de alto interesse científico (WAIS) e ainda pouco conhecida, é um importante passo na busca pelo adensamento espacial de informações paleoclimáticas. Os resultados a partir dos perfis de variabilidade iônica devem fornecer dados, informações e interpretações úteis para

estudos futuros e cada vez mais refinados, tanto climáticos como de química da atmosfera. Poderão ser úteis, por exemplo, em correlações e desenvolvimento de modelos de reconstrução de variáveis paleoclimáticas em diferentes escalas de análise (e.g. índice SAM), ou mesmo na interpretação de anomalias registradas em outras variáveis (possivelmente) associadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ-AVILES, L. *et al.* Frost flower chemical composition during growth and its implications for aerosol production and bromine activation. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, n. D21304, p. 1–10, 2008.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859–868, 2005.

ASTM – D1129 - **Standard Terminology Relating to Water**. West Conshohocken, PA 19428–2959, EUA, 2004.

ASTM – D1193 - **Standard Specification for Reagent Water**. West Conshohocken, PA 19428–2959, EUA, 1999.

ASTM – D2777 - **Standard Practice for Determination of Precision and Bias of Applicable Test Methods of Committee D19 on Water**. West Conshohocken, PA 19428–2959, EUA, 2003.

ASTM – D3694 - **Standard Practices for Preparation of Sample Containers and for Preservation of Organic Constituents**. West Conshohocken, PA 19428–2959, EUA, 2004.

ASTM – D3856 - **Standard Guide for Good Laboratory Practices in Laboratories Engaged in Sampling and Analysis of Water**. West Conshohocken, PA 19428–2959, EUA, 2000.

ASTM - D4327 - **Standard Test Method for Anions in Water by Chemically Suppressed Ion Chromatography**. West Conshohocken, PA 19428–2959, EUA, 2003.

ASTM – D4375 - **Standard Practice for Basic Statistics in Committee D19 on Water**. West Conshohocken, PA 19428–2959, EUA, 2001.

ASTM – D4453 - **Standard Practice for Handling of Ultra-Pure Water Samples**. West Conshohocken, PA 19428–2959, EUA, 2002.

ASTM – D4841 - **Standard Practice for Estimation of Holding Time for Water Samples Containing Organic and Inorganic Constituents**. West Conshohocken, PA 19428–2959, EUA, 2003.

ASTM – D5172 - **Standard Guide for Documenting the Standard Operating Procedures Used for the Analysis of Water**. West Conshohocken, PA 19428–2959, EUA, 2004.

ASTM – D5542 - **Standard Test Methods for Trace Anions in High Purity Water by Ion Chromatography**. West Conshohocken, PA 19428–2959, EUA, 1999.

ASTM – D5810 - **Standard Guide for Spiking into Aqueous Samples**. West Conshohocken, PA 19428–2959, EUA, 2001.

BAMBER, J. *et al.* banco de dados mantido por National Snow and Ice Data Center. Boulder, Colorado, EUA. 2009. Disponível em: <http://nsidc.org/data/docs/daac/nsidc0422_antarctic_1km_dem/index.html>. Acesso em: 06 fev. 2014.

BARWICK, V. (Org.) **Report: Preparation of Calibration Curves - A Guide to Best Practice**. National Measurement System Valid Analytical Measurement (VAM) Programme. 2003.

BERTLER, N. *et al.* Snow chemistry across Antarctica. **Annals of Glaciology**, v. 41, n. 1, p. 167–179, 2005.

BROMWICH, D.; NICOLAS, J.; MONAGHAN A. An assessment of precipitation changes over Antarctica and the Southern Ocean since 1989 in contemporary global reanalyses. **Journal of Climate**, v. 24, p. 4189–4209, 2011.

Byrd Polar Research Center. Seasonal Southern Hemisphere Annular Mode (SAM) reconstructions. Disponível em: <http://polarmet.osu.edu/ACD/sam/recons_mean7100.txt>. Acesso em 30 jan 2016.

CATALDO M. *et al.* Mineral dust variability in central West Antarctica associated with ozone depletion. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 4, p. 2165–2175, 2013.

CWIERTNY D. M.; YOUNG M. A.; GRASSIAN V. H. Chemistry and Photochemistry of Mineral Dust Aerosol. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 59, p. 27–51, 2008.

DEE, D. P. *et al.* The ERA-Interim reanalysis: Configuration and performance of the data assimilation system. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**. v. 137, n. 656, p. 553-597, 2011.

DELMAS, R.; BRIAT, M.; LEGRAND, M. Chemistry of south polar snow. **Journal of Geophysical Research**, v. 87, n. C6, p. 4314–4318, 1982.

DELMAS, R.; GRAVENHORST, G. Background precipitation acidity. In: BEILKE, S.; ELSHOUT, A. J. (Ed.) **Acid Deposition**. Berlin: Reidel, 1982. p. 82–107.

DIONEX CORPORATION. **EG50 Eluent Generator System Manual**. Document No. 031908, 2004a. Rev. 02, 66p. Disponível em: <<http://www.dionex.com/en-us/documents/manuals/ic-rfic/lp-72182.html>>. Acesso em: 02 out. 2015.

DIONEX CORPORATION. Comparison of Suppressed to Nonsuppressed Conductivity Detection for the Determination of Common Inorganic Cations. **Application Note 157**, 2004b. Disponível em: <http://www.dionex.com/en-us/webdocs/7115-AN157_LPN1560-R2.pdf>. Acesso em: 13 jan. 2016.

DIONEX CORPORATION. **Product Manual for IonPac® CS12-A**. Document No. 031132, 2005. Rev. 08, 64p. Disponível em: <<http://www.dionex.com/en-us/documents/manuals/ic-rfic/lp-72182.html>>. Acesso em: 02 out. 2015.

DIONEX CORPORATION. **Product Manual for Continuously Regenerated Trap Column CR-TC**. Document No. 031910, 2006. Rev. 02, 22p. Disponível em: <<http://www.dionex.com/en-us/documents/manuals/ic-rfic/lp-72182.html>>. Acesso em: 01 out. 2015.

DIONEX CORPORATION. **Product Manual for IonPac® AS17-C**. Document No. 065176, 2008, Rev. 02, 35p. Disponível em: <<http://www.dionex.com/en-us/documents/manuals/ic-rfic/lp-72182.html>>. Acesso em: 07 out. 2015.

DIONEX CORPORATION. **Product Manual for Anion and Cation Self Regenerating Suppressor 300-SRS**. Document No. 031956, 2009. Rev. 07, 51p. Disponível em: <<http://www.dionex.com/en-us/documents/manuals/ic-rfic/lp-72182.html>>. Acesso em: 05 out. 2015.

DIONEX CORPORATION. Chromeleon, version 6.8: **Chromatography Manager Software**. *Sl.*: 2010. 1 CD-ROM.

DICKSON, A. G.; GOYET, C. (Ed.) **DOE Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water**. S.l.: ORNL/CDIAC-74, 1994, cap. 5, p. 11.

DIXON, D. *et al.* A 200 year sub-annual record of sulfate in West Antarctica from 16 ice cores. **Annals of Glaciology**, v. 39, n. 1, p. 545–556, 2004.

DIXON, D. *et al.* A spatial framework for assessing current conditions and monitoring future change in the chemistry of the Antarctic atmosphere. **The Cryosphere Discussions**. v. 5, p. 885–950, 2011.

EMERSON, S.; HEDGES, J. **Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle**. Cambridge, Cambridge University Press, 2008. p. 3–32.

EPA Method 300.1 **Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography**. **National exposure research laboratory**. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, EUA. Rev. 1.0, 1997.

European Centre for Medium-range Weather Forecasts (ECMWF): ERA-Interim Reanalysis (1979–2010). Disponível em: < <http://www.ecmwf.int/en/research/climate-reanalysis>>. Acesso em: 30 jan. 2016.

FRETWELL, P. *et al.* Bedmap 2: improved ice bed, surface and thickness datasets for Antarctica. **The Cryosphere**, v. 7, p. 375–393, 2013.

GORNITZ, V. (Ed.). **Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments**. New York: Springer, 2009. 1061p.

HAMMES, D. F. **Análise e interpretação ambiental da química iônica de um testemunho do manto de gelo da Antártica ocidental**. 106 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

HERRON, M. M. Antarctic anion glaciochemistry (abstract). In: PROCEEDINGS OF THE THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANTARCTIC GLACIOLOGY. v. 3, 1981. Columbus: **Annals of Glaciology**, v. 3, p. 354, 1982.

International Organization for Standardization. ISO 14644 - 1 - **Cleanrooms and associated controlled environments**. Part 1: Classification of air cleanliness. Geneva: 2001.

International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature for chromatography - IUPAC recommendations 1993. **Pure and Applied Chemistry**, v. 65, n. 4, p. 819–872, 1993.

International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature in evaluation of analytical methods, including detection and quantification capabilities - IUPAC recommendations 1995. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 10, p. 1699–1723, 1995.

IVEY, J. *et al.* Methanesulfonate in Antarctic Ice. **Tellus**, v. 38B, n. 5, p. 375–379, 1986.

JACOB D. *et al.* Group report: what factors influence atmospheric aerosols, how have they changed in the past, and how might they change in the future. In: CHARLSON R.J.; HEINTZENBURG J. (Ed.) **Aerosol forcing of climate**. New York: Wiley, 1995, p. 183–195.

JONES, *et al.* Historical SAM Variability. Part I: Century-Length Seasonal Reconstructions. **Journal of Climate**, v. 22, n. 20, p. 5319–5345, 2009.

JOUZEL, Jean. A brief history of ice core science over the last 50 yr. **Climate of the Past**, v. 9, n. 6, p. 2525–2547, 2013.

KALNAY, E. *et al.* The NCEP/NCAR Reanalysis 40-year Project. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v.77, n. 3, p. 437–471, 1996.

KASPARI, S. *et al.* Climate variability in West Antarctica derived from annual accumulation-rate records from ITASE firn/ice cores. **Annals of Glaciology**, v. 39, p. 585-594, 2004.

KEENE, W.; GALLOWAY, J. The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: an overview of current understanding. **Tellus**, v. 40B, p. 322–334, 1988.

KREUTZ, K.; KOFFMAN, B. Glaciochemistry. **Encyclopedia of Quaternary Science**, v. 2, ed. 2, p. 326–333, 2013.

KREUTZ, K.; MAYEWSKI, P. Spatial variability of Antarctic surface snow glaciochemistry: implications for paleoatmospheric circulation reconstructions. **Antarctic Science**. v.11, n.1, p. 105-118, 1999.

KURBATOV, A. *et al.* A 12,000 years record of explosive volcanism in the Siple Dome Ice Core, West Antarctica. **Journal of Geophysical Research**, v. 111, n. D12307, p. 1–18, 2006.

KUSS, H-J; KROMIDAS, S. **Quantification in LC and GC: A practical guide for good chromatography data**. Weinheim: WILEY-VCH, 2009. p. 1–376.

LEGRAND, Michel. Chemistry of Antarctic snow and ice. **Journal de Physique**, v. 48, n. 3, p. C177–C186, 1987.

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

LEGRAND, M.; DELMAS, R. Formation of HCl in the Antarctic atmosphere. **Journal of Geophysical Research**, v. 93, n. D6, p. 7153–7168, 1988.

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

LEGRAND, M.; SAIGNE, C. Formate, acetate and methanesulfonate measurements in Antarctic ice: Some geochemical implications. **Atmospheric Environment**, v. 22, n. 5, p. 1011–1017, 1988.

LI, F.; GINOUX, P.; RAMASWAMY, V. Distribution, transport, and deposition of mineral dust in the Southern Ocean and Antarctica: Contribution of major sources. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, n. D10, p. 1–15, 2008.

LI, F.; GINOUX, P.; RAMASWAMY, V. Transport of Patagonian dust to Antarctica. **Journal of Geophysical Research**, v. 115, n. D18, p. 1–9, 2010.

MAYEWSKI, P. *et al.* Greenland ice core signal characteristics: An expanded view of climate change. **Journal of Geophysical Research**, v. 98, n. D7, p. 12.839–12.847, 1993.

MAYEWSKI, P. *et al.* The International Trans-Antarctic Scientific Expedition (ITASE): An overview. **Annals of Glaciology**, v. 41, n. 1, p. 180–185, 2005.

MAYEWSKI, P. A.; DIXON D. A. US International Trans-Antarctic Scientific Expedition (US ITASE) Glaciochemical Data, Version 2. [US-ITASE 01-3 data], 2013. Boulder, Colorado USA. NSIDC:

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

National Snow and Ice Data Center. doi: <http://dx.doi.org/10.7265/N51V5BXR>. Disponível em: <<http://nsidc.org/data/NSIDC-0273#>>. Acesso em: 16 jun. 2015.

NEWHALL, C.; SELF, S. The volcanic explosivity index (VEI) an estimate of explosive magnitude for historical volcanism. **Journal of Geophysical Research**, v. 87, p. 1231–1238, 1982.

NOAA/OAR/ESRL PSD. NCEP Reanalysis Derived data. Disponível em: < <http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/gridded/data.ncep.reanalysis.derived.html>>. Acesso em: 30 jan. 2016.

OSTERGERG, E. *et al.* Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analyses. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 10, p. 3355–3361, 2006.

PARISH, T.; BROMWICH, D. Reexamination of the near-surface airflow over the Antarctic continent and implications on atmospheric circulations at high southern latitudes. **American Meteorological Society**, v. 135, n. 5, p. 1961–1973, 2007.

PAULOT, F. *et al.* Importance of secondary sources in the atmospheric budgets of formic and acetic acids. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 5, p. 1989–2013, 2011.

RANKIN, A.; WOLFF E. Ammonium and potassium in snow around an emperor penguin colony. **Antarctic Science**, v. 12, n. 2, p. 154–159, 2000.

RANKIN, A.; WOLFF E.; MARTIN S. Frost flowers: Implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation. **Journal of Geophysical Research**, v. 107, n. D23, p. AAC4-1 – AAC4-15, 2002.

RIGNOT, E.; MOUGINOT, J.; SCHEUCHL, B. Ice flow of the Antarctic ice sheet. **Science**, v. 333, n. 6048, p. 1427–1430, 2011.

SALA, M. *et al.* Evidence of calcium carbonates in coastal (Talos Dome and Ross Sea area) East Antarctica snow and firn: Environmental and climatic implications. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 271, p. 43–52, 2008.

SAIGNE, C.; KIRCHNER, S.; LEGRAND, M. Ion chromatographic measurements of ammonium, fluoride, acetate, formate and methanesulphonate ions at very low levels in Antarctic ice. **Analytica Chimica Acta**, v. 203, n. 1, p. 11–21, 1987.

SAXENA, V.; ANDERSON, J.; LIN, N. Changes in Antarctic stratospheric aerosol characteristics due to volcanic eruptions as monitored by the stratospheric aerosol and gas experiment II satellite. **Journal of Geophysical Research**, v. 100, n. D8, p. 16.735 – 16.751, 1995.

SCHWANCK, F. *et al.* Drilling, processing and first results for Mount Johns ice core in West Antarctica ice sheet. **Brazilian Journal of Geology**, v. 46, n. 1, p. 29–40, 2016.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change**. 2a ed. New York: Wiley, 2006. p. 55–66.

Scientific Committee on Antarctic Research (SCAR). Antarctic Digital Database (ADD). Disponível em: <<http://www.add.scar.org/home/add6>>. Acesso em: 07 ago. 2012.

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

SMALL, H.; STEVENS, T.; BAUMAN, W. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 11, p. 1801–1809, 1975.

STEIG, E. *et al.* High-resolution ice cores from US ITASE (West Antarctica): development and validation of chronologies and determination of precision and accuracy. **Annals of Glaciology**, v. 41, n. 1, p.77–84, 2005.

THOMAS, E. *et al.* Twentieth century increase in snowfall in coastal West Antarctica. **Geophysical Research Letters**, v. 42, n. 21, p. 9.387–9.393, 2015.

TURNER, J.; PENDLEBURY, S. (Ed.). **The International Antarctic Weather Forecasting Handbook**. Cambridge: British Antarctic Survey, 2004. 663 p.

UDISTI, R. *et al.* Sea spray aerosol in central Antarctica. Present atmospheric behavior and implications for paleoclimatic reconstructions. **Atmospheric Environment**, v. 52, p. 109–120, 2012.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mount Johns**. In: GEOGRAPHIC NAMES INFORMATION SYSTEM (GNIS), Reston: Disponível em: <http://geonames.usgs.gov/apex/f?p=gnispq:5:0::NO::P5_ANTAR_ID:7582>. Acesso em 02 set. 2015.

WEISS, J. **Handbook of Ion Chromatography**. Weinheim: WILEY-VCH, 2004a. 3a ed., v. 1, p. 1–547.

WEISS, J. **Handbook of Ion Chromatography**. Weinheim: WILEY-VCH, 2004b. 3a ed., v. 2, p. 548–894.

WOLFF E. W. Ice sheets and nitrogen. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, v. 368, p. 1–9, 2013.

YAN, Y. *et al.* An ice-core proxy for Antarctic circumpolar zonal wind intensity. **Annals of Glaciology**, v. 41, n. 1, p. 121–130, 2005.

ZIELINSKI, G. *et al.* Record of Volcanism Since 7000 B.C. from the GISP2 Greenland ice core and implications for the volcano-climate system. **Science**, v. 264, n. 5.161, p. 948–952, 1994.

ANEXOS

Anexo 1a - Metodologia de organização de dados de reconstrução estratigráfica:

TESTEMUNHO DE GELO – BR MJ

1) Transcrição de informações estratigráficas extraídas do caderno de campo:[arquivo: *Fieldbook 1* (anexo 1b)]

- 1.1 - Identificação das seções e respectivos pedaços.
- 1.2 - Registro de posição relativa, comprimentos e feições estratigráficas visuais.
- 1.3 - Cálculo de profundidade real de todas as quebras do TG.
- 1.4 - Cálculo de massa e volume médio de cada pedaço.
- 1.5 - Cálculo da densidade média de cada pedaço.

2) Transcrição de informações estratigráficas extraídas do caderno de laboratório de preparação de amostras:[arquivo: *Fieldbook 2* (anexo 1c)]

- 2.1 - Identificação das seções e respectivos pedaços.
- 2.2 - Registro de posição relativa, comprimentos e feições estratigráficas visuais.
- 2.3 - Cálculo de profundidade real de todas as quebras do TG.
- 2.4 - Comparação e interpretação das informações de campo e laboratório.

3) Transcrição das atividades de preparação das seções para derretimento:[arquivo: *Fieldbook 2* (anexo 1c)]

- 3.1 - Registro de posição relativa e comprimento dos pedaços efetivamente derretidos.
- 3.2 - Registro de posição relativa e comprimento dos fragmentos amostrados manualmente (a frio), com indicação de tipo de análise possível.

4) Montagem de tabela de informações sobre derretimento e discretização das amostras:[arquivo: *Fieldbook 3* (anexo 1d)]

- 4.1 - Posicionamento estratigráfico dos vials de cada seção.
- 4.2 - Posicionamento estratigráfico dos vials de controle (brancos).
- 4.3 - Identificação de vials com potencial contaminação química ou perda de resolução estratigráfica devido a dificuldades no derretimento.

5) Tabulação de dados de controle de derretimento:[arquivo: *Log Core References* (anexo 1e)]

- 5.1 - Definição das profundidades absolutas de referência (início e fim) de cada seção.

5.2 - Cálculo da resolução estratigráfica real "Rm" de amostragem (cm/frasco).

5.3 - Cálculo da resolução estratigráfica aparente "R" de amostragem (cm/frasco).

Obs.: A resolução estratigráfica aparente constitui um artifício de extrapolação de dados para compensar a ausência (perda de material) nas descontinuidades entre pedaços e seções e, assim, permitir a geração de gráficos com representatividade contínua dos dados. A diferença entre "R" e "Rm" é um indicador da integridade do pedaço ou seção e conseqüentemente da qualidade e representatividade da informação paleoclimática contida.

6) Desenho em escala do testemunho em profundidade real para controle e interpretação das informações estratigráficas:

[arquivo: *MJ Core – Work Draw* (anexo 1f)]

6.1 - Identificação de frascos críticos (próximos ou junto a descontinuidades) que se localizam entre pedaços ou são oriundos de amostragem manual. O posicionamento de amostras oriundas de amostragem manual dentro da sequência de amostragem por derretimento contínuo requer a identificação (por estimativa) dos vials localizados nas descontinuidades, pois o controle de vials no momento do derretimento é realizado apenas ao término de cada seção e não ao término de cada pedaço.

6.2 - Interpretação integrada considerando densidade, dimensões, feições estratigráficas visuais, perdas de amostra e grau de fragmentação para definição da profundidade de camadas carentes ou ausentes de informações.

Obs.: As medidas de comprimento das seções utilizadas como referência para o cálculo das profundidades absolutas das quebras (descontinuidades) foram as medidas no campo logo após a extração das seções pela perfuradora, devido à perda de integridade do mesmo nas fases laboratoriais (pós transporte).

7) Definição das profundidades dos frascos:

[arquivo: *Log Core x Vials* (não incluso)]

7.1 - Definição da representatividade (profundidade real de início e fim) de cada frasco, baseado na resolução estratigráfica aparente pré-calculada.

7.2 - Cálculo de profundidade equivalente de H₂O na fase líquida para cada frasco, baseado na prof. real e na densidade média pré-calculada.

8) Definição das profundidades absolutas das feições estratigráficas e principais descontinuidades:

[arquivo: *MJ Features* (não incluso)]

8.1 - Tabulação das profundidades absolutas das feições estratigráficas visuais registradas.

8.2 - Cálculo das profundidades equivalentes de H₂O das feições estratigráficas visuais registradas, a partir das profundidades reais e da equação da curva de correlação de profundidades.

9) Importação dos dados analíticos de cromatografia iônica, isótopos estáveis e ICP-MS para o banco de dados resultante:

[arquivos: (não inclusos)]

Anexo 1b – Caderno de campo 1 (perfuração e coleta)

FIELD BOOK 1 - FIELD WORK				Drilling Team: F. E. Aquino.; L. F. Reis; J. C. Simões; M. Arevalo.				
MJ	Piece #	Piece Length (cm)	Section Length (cm)	Top depth (Piece)	Bottom depth (Piece)	Start: 12/09/2008 Finish: 12/17/2008 Weight(g)	Lat: 79°55'28.0" S Long: 94°23'18.1" W Volume:	Height: 2115 m a.s.l. Density
Section								
1	1	22,0	100,0	0,00	0,22	396	1176,0	0,34
	2	17,0		0,22	0,39	290	908,7	0,32
	3	34,0		0,39	0,73	634	1817,5	0,35
	4	27,0		0,73	1,00	574	1443,3	0,40
2	1	5,0	100,0	1,00	1,05	112	267,3	0,42
	2	1,0		1,05	1,06	20	53,5	0,37
	3	69,0		1,06	1,75	1338	3634,9	0,37
	4	25,0		1,75	2,00	528	1336,4	0,40
3	1	39,0	100,0	2,00	2,39	918	2084,7	0,44
	2	20,0		2,39	2,59	462	1069,1	0,43
	3	41,0		2,59	3,00	946	2191,6	0,43
4	1	68,0	100,0	3,00	3,68	1566	3634,9	0,43
	2	32,0		3,68	4,00	766	1710,5	0,45
5	1	65,0	100,0	4,00	4,65	1598	3474,5	0,46
	2	22,0		4,65	4,87	580	1176,0	0,49
	3	13,0		4,87	5,00	300	694,9	0,43
6	1	47,0	98,0	5,00	5,47	1250	2512,4	0,50
	2	51,0		5,47	5,98	1334	2726,2	0,49
7	1	39,0	100,0	5,98	6,37	962	2084,7	0,46
	2	51,0		6,37	6,88	1324	2726,2	0,49
	3	10,0		6,88	6,98	216	534,5	0,40
8	1	62,0	100,0	6,98	7,60	1646	3314,2	0,50
	2	38,0		7,60	7,98	1044	2031,3	0,51
9	1	27,0	100,0	7,98	8,25	742	1443,3	0,51
	2	60,0		8,25	8,85	1640	3207,3	0,51
	3	13,0		8,85	8,98	320	694,9	0,46
10	1	38,0	100,0	8,98	9,36	1100	2031,3	0,54
	2	62,0		9,36	9,98	1728	3314,2	0,52
11	1	6,0	100,0	9,98	10,04	164	320,7	0,51
	2	24,0		10,04	10,28	679	1282,9	0,53
	3	70,0		10,28	10,98	2000	3741,8	0,53
12	1	45,0	100,0	10,98	11,43	1242	2405,5	0,52
	2	55,0		11,43	11,98	1600	2940,0	0,54
13	1	9,0	100,0	11,98	12,07	248	481,1	0,52
	2	64,0		12,07	12,71	1886	3421,1	0,55
	3	27,0		12,71	12,98	778	1443,3	0,54
14	1	29,0	100,0	12,98	13,27	858	1550,2	0,55
	2	40,0		13,27	13,67	1170	2138,2	0,55
	3	31,0		13,67	13,98	892	1657,1	0,54
15	1	36,0	100,0	13,98	14,34	1076	1924,4	0,56
	2	46,0		14,34	14,80	1368	2458,9	0,56
	3	18,0		14,80	14,98	530	962,2	0,55
16	1	49,0	97,0	14,98	15,47	1460	2619,3	0,56
	2	48,0		15,47	15,95	1444	2565,8	0,56
17	1	53,0	99,0	15,95	16,48	1589	2833,1	0,56

	2	46,0		16,48	16,94	1386	2458,9	0,56
18	1	50,0	100,0	16,94	17,44	1534	2672,7	0,57
	2	50,0		17,44	17,94	1482	2672,7	0,55
19	1	51,5	101,0	17,94	18,46	1588	2752,9	0,58
	2	49,5		18,46	18,95	1506	2646,0	0,57
20	1	56,0	99,5	18,95	19,51	1750	2993,5	0,58
	2	43,5		19,51	19,95	1366	2325,3	0,59
21	1	54,0	100,0	19,95	20,49	1708	2886,5	0,59
	2	46,0		20,49	20,95	1446	2458,9	0,59
22	1	52,0	100,0	20,95	21,47	1648	2779,6	0,59
	2	48,0		21,47	21,95	1502	2565,8	0,59
23	1	54,0	101,0	21,95	22,49	1748	2886,5	0,61
	2	47,0		22,49	22,96	1452	2512,4	0,58
24	1	55,0	99,0	22,96	23,51	1766	2940,0	0,60
	2	44,0		23,51	23,95	1410	2352,0	0,60
25	1	53,5	100,0	23,95	24,48	1724	2859,8	0,60
	2	46,5		24,48	24,95	1504	2485,6	0,61
26	1	52,0	95,0	24,95	25,47	1664	2779,6	0,60
	2	43,0		25,47	25,90	1456	2298,5	0,63
27	1	6,0	100,0	25,90	25,96	178	320,7	0,55
	2	57,0		25,96	26,53	1906	3046,9	0,63
	3	37,0		26,53	26,90	1246	1977,8	0,63
28	1	34,0	97,0	26,90	27,24	1136	1817,5	0,63
	2	63,0		27,24	27,87	2118	3367,6	0,63
29	1	54,0	103,0	27,87	28,41	1820	2886,5	0,63
	2	49,0		28,41	28,90	1698	2619,3	0,65
30	1	54,0	104,0	28,90	29,44	1866	2886,5	0,65
	2	50,0		29,44	29,94	1585	2672,7	0,59
31	1	63,5	100,0	29,94	30,57	2184	3394,4	0,64
	2	36,5		30,57	30,94	1264	1951,1	0,65
32	1	37,0	99,0	30,94	31,31	1324	1977,8	0,67
	2	62,0		31,31	31,93	2142	3314,2	0,65
33	1	73,0	100,0	31,93	32,66	2554	3902,2	0,65
	2	27,0		32,66	32,93	920	1443,3	0,64
34	1	35,0	100,0	32,93	33,28	1206	1870,9	0,64
	2	65,0		33,28	33,93	2280	3474,5	0,66
35	1	12,0	100,0	33,93	34,05	382	614,7	0,62
	2	64,0		34,05	34,69	2288	3447,8	0,66
	3	24,0		34,69	34,93	846	1282,9	0,66
36	1	43,0	100,0	34,93	35,36	1514	2298,5	0,66
	2	57,0		35,36	35,93	2028	3046,9	0,67
37	1	8,5	100,0	35,93	36,01	308	454,4	0,68
	2	65,0		36,01	36,66	2328	3474,5	0,67
	3	26,5		36,66	36,93	940	1416,5	0,66
38	1	37,5	103,0	36,93	37,30	1338	2004,5	0,67
	2	65,5		37,30	37,96	2364	3501,3	0,68
39	1	8,0	102,0	37,96	38,04		427,6	0,68
	2	3,0		38,04	38,07		160,4	0,68
	3	74,0		38,07	38,81	2678	3955,6	0,68
	4	17,0		38,81	38,98	605	908,7	0,67
40	1	65,0	100,0	38,98	39,63	2366	3474,5	0,68
	2	35,0		39,63	39,98	1266	1870,9	0,68

41	1	27,0	100,0	39,98	40,25	972	1443,3	0,67
	2	59,0		40,25	40,84	2176	3153,8	0,69
	3	14,0		40,84	40,98	504	748,4	0,67
42	1	53,0	100,0	40,98	41,51	1940	2833,1	0,68
	2	47,0		41,51	41,98	1736	2512,4	0,69
43	1	15,0	92,0	41,98	42,13	532	801,8	0,66
	2	77,0		42,13	42,90	2872	4116,0	0,70
44	1	55,0	100,0	42,90	43,45	2026	2940,0	0,69
	2	45,0		43,45	43,90	1654	2405,5	0,69
45	1	55,0	101,0	43,90	44,45	2060	2940,0	0,70
	2	46,0		44,45	44,91	1758	2458,9	0,71
46	1	58,0	100,0	44,91	45,49	2154	3100,4	0,69
	2	3,0		45,49	45,52		160,4	0,70
	3	39,0		45,52	45,91	1480	2084,7	0,71
47	1	10,0	100,0	45,91	46,01	380	534,5	0,71
	2	58,0		46,01	46,59	2188	3100,4	0,71
	3	32,0		46,59	46,91	1220	1710,5	0,71
48	1	57,0	100,0	46,91	47,48	2162	3046,9	0,71
	2	43,0		47,48	47,91	1688	2298,5	0,73
49	1	61,5	100,0	47,91	48,52	2326	3287,5	0,71
	2	38,5		48,52	48,91	1536	2058,0	0,75
50	1	36,5	104,0	48,91	49,27	1376	1951,1	0,71
	2	67,5		49,27	49,95	2634	3608,2	0,73
51	1	63,5	98,0	49,95	50,58	2456	3394,4	0,72
	2	34,5		50,58	50,93	1338	1844,2	0,73
52	1	61,5	100,0	50,93	51,54	2394	3287,5	0,73
	2	2,5		51,54	51,57		133,6	0,73
	3	36,0		51,57	51,93	1408	1924,4	0,73
53	1	7,0	100,0	51,93	52,00	252	374,2	0,67
	2	56,0		52,00	52,56	2210	2993,5	0,74
	3	37,0		52,56	52,93	1502	1977,8	0,76
54	1	31,0	102,0	52,93	53,24	1204	1657,1	0,73
	2	71,0		53,24	53,95	2854	3795,3	0,75
55	1	61,0	99,0	53,95	54,56	2408	3260,7	0,74
	2	38,0		54,56	54,94	1532	2031,3	0,75
56	1	35,0	95,0	54,94	55,29	1370	1870,9	0,73
	2	60,0		55,29	55,89	2354	3207,3	0,73
57	1	28,0	98,0	55,89	56,17	1090	1496,7	0,73
	2	70,0		56,17	56,87	2744	3715,1	0,74
58	1	15,0	91,0	56,87	57,02	600	801,8	0,75
	2	69,0		57,02	57,71	2750	3688,4	0,75
	3	7,0		57,71	57,78	282	374,2	0,75
59	1	71,0	100,0	57,78	58,49	2790	3795,3	0,74
	2	29,0		58,49	58,78	1234	1550,2	0,80
60	1	33,0	98,0	58,78	59,11	1332	1764,0	0,76
	2	65,0		59,11	59,76	2598	3474,5	0,75
61	1	66,0	100,0	59,76	60,42	2638	3528,0	0,75
	2	34,0		60,42	60,76	1402	1817,5	0,77
62	1	32,0	99,0	60,76	61,08	1272	1710,5	0,74
	2	67,0		61,08	61,75	2676	3554,7	0,75
63	1	60,0	100,0	61,75	62,35	2426	3207,3	0,76
	2	40,0		62,35	62,75	1624	2138,2	0,76

64	1	7,0	100,0	62,75	62,82	262	374,2	0,70
	2	75,0		62,82	63,57	3108	4009,1	0,78
	3	18,0		63,57	63,75	698	962,2	0,73
65	1	54,5	100,0	63,75	64,29	2224	2913,3	0,76
	2	4,0		64,29	64,33		213,8	0,77
	3	1,5		64,33	64,35		80,2	0,77
	4	40,0		64,35	64,75	1636	2138,2	0,77
66	1	28,0	100,0	64,75	65,03	1130	1496,7	0,75
	2	55,0		65,03	65,58	2274	2940,0	0,77
	3	17,0		65,58	65,75	714	908,7	0,79
67	1	57,0	100,0	65,75	66,32	2322	3046,9	0,76
	2	23,0		66,32	66,55	924	1229,5	0,75
	3	20,0		66,55	66,75	858	1069,1	0,80
68	1	52,0	98,0	66,75	67,27	2090	2779,6	0,75
	2	17,0		67,27	67,44	724	908,7	0,80
	3	29,0		67,44	67,73	1182	1550,2	0,76
69	1	6,0	100,0	67,73	67,79	230	320,7	0,72
	2	7,0		67,79	67,86	256	374,2	0,68
	3	21,0		67,86	68,07	836	1122,5	0,74
	4	2,0		68,07	68,09		80,2	0,75
	5	35,0		68,09	68,44	1452	1897,6	0,77
	6	29,0		68,44	68,73	1216	1550,2	0,78
70	1	18,0	100,0	68,73	68,91	694	962,2	0,72
	2	5,0		68,91	68,96	236	267,3	0,88
	3	2,0		68,96	68,98		106,9	0,82
	4	75,0		68,98	69,73	3104	4009,1	0,77
71	1	47,0	102,0	69,73	70,20	1980	2512,4	0,79
	2	55,0		70,20	70,75	2324	2940,0	0,79
72	1	52,0	100,0	70,75	71,27	2206	2779,6	0,79
	2	48,0		71,27	71,75	2038	2565,8	0,79
73	1	22,0	98,0	71,75	71,97	922	1176,0	0,78
	2	76,0		71,97	72,73	2920	4062,5	0,72
74	1	7,0	75,0	72,73	72,80	276	374,2	0,74
	2	68,0		72,80	73,48	2794	3634,9	0,77
75	1	40,0	100,0	73,48	73,88	1652	2138,2	0,77
	2	22,0		73,88	74,10	944	1176,0	0,80
	3	21,0		74,10	74,31	902	1122,5	0,80
	4	17,0		74,31	74,48	656	908,7	0,72
76	1	42,5	100,0	74,48	74,90	1780	2271,8	0,78
	2	6,5		74,90	74,97	270	347,5	0,78
	3	51,0		74,97	75,48	2182	2726,2	0,80
77	1	19,0	97,0	75,48	75,67	800	1015,6	0,79
	2	29,0		75,67	75,96	1220	1550,2	0,79
	3	20,0		75,96	76,16	822	1069,1	0,77
	4	29,0		76,16	76,45	1290	1550,2	0,83
78	1	26,0	100,0	76,45	76,71	1098	1389,8	0,79
	2	50,0		76,71	77,21	2200	2672,7	0,82
	3	5,0		77,21	77,26		267,3	0,74
	4	19,0		77,26	77,45	676	1015,6	0,67
79	1	22,0	100,0	77,45	77,67	896	1176,0	0,76
	2	3,0		77,67	77,70		160,4	0,78
	3	20,0		77,70	77,90	860	1069,1	0,80

	4	6,0		77,90	77,96		320,7	0,81
	5	29,0		77,96	78,25	1278	1550,2	0,82
	6	20,0		78,25	78,45	886	1069,1	0,83
80	1	27,0	100,0	78,45	78,72	1166	1443,3	0,81
	2	15,0		78,72	78,87	656	801,8	0,82
	3	9,0		78,87	78,96	346	481,1	0,72
	4	32,0		78,96	79,28	1422	1710,5	0,83
	5	17,0		79,28	79,45	752	908,7	0,83
81	1	14,0	100,0	79,45	79,59	610	748,4	0,82
	2	35,0		79,59	79,94	1498	1870,9	0,80
	3	11,0		79,94	80,05	498	588,0	0,85
	4	14,5		80,05	80,19	600	775,1	0,77
	5	14,0		80,19	80,33	524	748,4	0,70
	6	11,5		80,33	80,45	552	614,7	0,90
82	1	13,0	102,0	80,45	80,58	514	694,9	0,74
	2	53,5		80,58	81,11	2406	2859,8	0,84
	3	1,0		81,11	81,12		53,5	0,84
	4	17,0		81,12	81,29	764	908,7	0,84
	5	17,5		81,29	81,47	768	935,5	0,82
83	1	16,0	100,0	81,47	81,63	692	855,3	0,81
	2	52,0		81,63	82,15	2290	2779,6	0,82
	3	6,0		82,15	82,21	260	320,7	0,81
	4	2,5		82,21	82,23		133,6	0,81
	5	1,5		82,23	82,25		80,2	0,80
	6	22,0		82,25	82,47	940	1176,0	0,80
84	1	19,0	92,0	82,47	82,66	842	1015,6	0,83
	2	28,0		82,66	82,94	1190	1496,7	0,80
	3	40,0		82,94	83,34	1694	2138,2	0,79
	4	5,0		83,34	83,39		267,3	0,81
85	1	25,0	93,0	83,39	83,64	1106	1336,4	0,83
	2	35,0		83,64	83,99	1542	1870,9	0,82
	3	16,0		83,99	84,15	706	855,3	0,83
	4	17,0		84,15	84,32	654	908,7	0,72
86	1	25,0	102,0	84,32	84,57	1080	1336,4	0,81
	2	28,0		84,57	84,85	1188	1496,7	0,79
	3	49,0		84,85	85,34	2152	2619,3	0,82
87	1	21,0	100,0	85,34	85,55	924	1122,5	0,82
	2	27,0		85,55	85,82	1128	1443,3	0,78
	3	3,0		85,82	85,85		160,4	0,78
	4	16,0		85,85	86,01	676	855,3	0,79
	5	8,0		86,01	86,09		427,6	0,81
	6	25,0		86,09	86,34	1092	1336,4	0,82
88	1	11,0	100,0	86,34	86,45	448	588,0	0,76
	2	12,0		86,45	86,57		641,5	0,79
	3	22,0		86,57	86,79	960	1176,0	0,82
	4	14,0		86,79	86,93		748,4	0,84
	5	19,0		86,93	87,12	874	1015,6	0,86
	6	6,0		87,12	87,18		320,7	0,84
	7	13,0		87,18	87,31	578	694,9	0,83
	8	3,0		87,31	87,34		160,4	0,81
89	1	17,0	99,0	87,34	87,51	716	908,7	0,79
	2	19,0		87,51	87,70		1015,6	0,81

	3	58,0		87,70	88,28	2602	3100,4	0,84
	4	5,0		88,28	88,33		267,3	0,83
90	1	8,0	98,5	88,33	88,41		427,6	0,82
	2	12,0		88,41	88,53	510	641,5	0,80
	3	26,0		88,53	88,79	1060	1389,8	0,76
	4	3,0		88,79	88,82		160,4	0,80
	5	36,0		88,82	89,18	1594	1924,4	0,83
	6	13,5		89,18	89,31	674	721,6	0,93
91	1	10,0	97,0	89,31	89,41		534,5	0,86
	2	32,0		89,41	89,73	1378	1710,5	0,81
	3	8,0		89,73	89,81		427,6	0,83
	4	4,0		89,81	89,85		213,8	0,84
	5	4,0		89,85	89,89		213,8	0,85
	6	13,0		89,89	90,02	598	694,9	0,86
	7	15,0		90,02	90,17		801,8	0,84
	8	11,0		90,17	90,28	476	588,0	0,81
92	1	31,0	100,0	90,28	90,59	1342	1657,1	0,81
	2	4,0		90,59	90,63		213,8	0,79
	3	18,0		90,63	90,81	736	962,2	0,76
	4	16,0		90,81	90,97	1144	1389,8	0,82
	6	15,0		90,97	91,12	704	801,8	0,88
	7	16,0		91,12	91,28		320,7	0,86
	93	1		26,0	100,0	91,28	91,54	
2		21,0	91,54	91,75		906	1122,5	0,81
3		40,0	91,75	92,15		1754	2138,2	0,82
4		13,0	92,15	92,28		564	694,9	0,81
94	1	37,0	37,0	92,28	92,65	1654	1977,8	0,84
	2			92,65	92,65	1142	1336,4	0,85
	3			92,65	92,65		374,2	0,85
	4			92,65	92,65		641,5	0,85

Anexo 1c - Caderno de campo 2 (preparação para derretimento)

FIELD BOOK 2 - PREPARING THE MELTING (Cold Lab.)							Started: 09/28/2010	
MJ	Section Length (cm)	Piece #	Piece Length (cm)	Sum per section melted	Melted Length (cm)	Range of vials	Finished: 10/20/2010	
Section							Total Cutting Time: 80 h	
							Notes:	
1	95,5	1	11,0	85,5	9,0	0001 - 0004	Friable. Face refrozen. Big granulometry at zero to 4 cm.	
		2	14,0		12,0	0005 - 0009		Friable. Face refrozen.
		3	15,0		13,0	0010 - 0014		Friable. Face refrozen.
		4	31,0		29,0	0015 - 0025		
		5	24,5		22,5	0026 - 0034		Thin Ice Layers (1mm) at 87.5 cm from top.
2	95,0	1	6,5	87,5	5,0	0035 - 0036	Big granulometry at 5.5 to 6.5 cm.	
		2	22,5		21,0	0037 - 0043		
		3	28,0		26,5	0044 - 0052		Big granulometry at 52.5 to 57 cm.
		4	14,5		13,0	0053 - 0056		Big granulometry at 57 to 58 cm.
		5	23,5		22,0	0057 - 0063		Thin Ice Layers (1mm) at 94 cm from top.
3	98,0	1	24,5	93,0	23,5	0064 - 0071	Thin Ice Layers (1mm) at 88.5 and 93.5 cm from top. Depth Hoar on top and base.	
		2	13,5		12,5	0072 - 0076		Depth Hoar on top and base.
		3	19,0		18,0	0077 - 0083		Depth Hoar on top.
		4	17,5		16,5	0084 - 0089		Depth Hoar on base.
		5	23,5		22,5	0090 - 0097		Depth Hoar on top.
4	99,5	1	22,5	95,0	21,5	0098 - 0105	Thin Ice Layer (1mm) at 41; 46 and 46.2 cm from top.	
		2	21,0		20,0	0106 - 0113		
		3	21,0		20,0	0114 - 0121		Big granulometry at 43,5 to 52,5 cm from top.
		4	4,0		3,5	0122		
		5	31,0		30,0	0123 - 0133		
5	97,5	1	34,0	93,5	33,0	0134 - 0146	Thin Ice Layer (1mm) at 85.5 cm from top. Depth Hoar on top and base.	
		2	30,0		29,0	0147 - 0157		Depth Hoar on top and base.
		3	22,0		21,0	0158 - 0165		Depth Hoar on top and base.
		4	11,5		10,5	0166 - 0169		Depth Hoar on top and base.
6	97,0	1	21,5	95,0	21,0	0170 - 0178	Thin Ice Layer (1mm) at 39 and 96.5 cm from top. Depth Hoar on top and base.	
		2	25,0		24,5	0179 - 0189		Depth Hoar on top.
		3	32,5		32,0	0190 - 0203		Depth Hoar on base.
		4	18,0		17,5	0204 - 0210		Depth Hoar on top and base.
7	95,0	1	6,5	92,5	6,0	0211 - 0213	Face refrozen at 2 to 5 cm from top.	
		2	30,0		29,5	0214 - 0226		Thin Ice Layer (1mm) at 39; 85 and 87 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		3	25,5		25,0	0227 - 0237		Depth Hoar on base.
		4	24,0		23,5	0238 - 0247		Face refrozen at 73 to 76 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		5	9,0		8,5	0248 - 0251		
8	98,0	1	24,5	96,5	24,0	0252 - 0262	Thin Ice Layer (1mm) at 3.5 cm from top. Depth Hoar on top and base.	
		2	35,5		35,0	0263 - 0278		Depth Hoar on top and base.
		3	38,0		37,5	0279 - 0296		Depth Hoar on top and base.
9	96,0	1	26,5	93,5	26,0	0297 - 0307	Thin Ice Layer (1mm) at 19.5 and 21.5 cm from top. Depth Hoar on top.	
		2	25,5		25,0	0308 - 0318		Face refrozen at 2,5 to 4,5 cm from top. Face removed!
		3	18,5		18,0	0319 - 0326		Face refrozen at 61 to 70 cm from top. Face removed!
		4	15,0		14,5	0327 - 0333		Depth Hoar on base.
		5	10,5		10,0	0334 - 0337		Face refrozen. Face removed! Depth Hoar on top.
10	98,5	1	38,0	97,0	37,5	0338 - 0356	Thin Ice Layer (1mm) at 84 cm from top. Depth Hoar on base.	
		2	33,0		32,5	0357 - 0372		Depth Hoar on top and base.
		3	27,5		27,0	0373 - 0386		Depth Hoar on top.
11	96,0	1	5,5	93,5	5,0	0387 - 0388	Thin Ice Layer (1mm) at 38; 72.5 and 89 cm from top.	
		2	17,0		16,5	0389 - 0396		Depth Hoar on base.

		3	21,0		20,5	0397 - 0405	Depth Hoar on top and base.
		4	30,0		29,5	0406 - 0419	Depth Hoar on top and base.
		5	22,5		22,0	0420 - 0429	Depth Hoar on top and base.
12	97,5	1	18,0	95,5	17,5	0430 - 0437	Thin Ice Layer (1mm) at 10,5; 45 and 65 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	25,0		24,5	0438 - 0448	Depth Hoar on top.
		3	28,5		28,0	0449 - 0460	Depth Hoar on base.
		4	26,0		25,5	0461 - 0471	Depth Hoar on top and base.
13	97,5	1	8,0	95,0	7,5	0472 - 0474	Thin Ice Layer (1mm) at 10,5; 76,5 and 77,2 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	28,0		27,5	0475 - 0487	Depth Hoar on top and base.
		3	15,0		14,5	0488 - 0494	Depth Hoar on top and base.
		4	20,5		20,0	0495 - 0503	Depth Hoar on top and base.
		5	26,0		25,5	0504 - 0515	Depth Hoar on top and base.
14	98,5	1	28,5	97,0	28,0	0516 - 0528	Depth Hoar on top.
		2	39,5		39,0	0529 - 0546	Depth Hoar on base.
		3	30,5		30,0	0547 - 0559	Depth Hoar on top and base.
15	99,0	1	36,0	97,5	35,5	0560 - 0575	Thin Ice Layer (1mm) at 8; 27; 58; 69 and 79 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	46,0		45,5	0576 - 0596	Face refrozen. Depth Hoar on top and base.
		3	17,0		16,5	0597 - 0603	Depth Hoar on top and base.
16	96,0	1	21,5	94,0	21,0	0604 - 0612	Thin Ice Layer (1mm) at 11; 14; 55 and 72,5 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	27,0		26,5	0613 - 0624	Depth Hoar on top.
		3	23,5		23,0	0625 - 0634	Depth Hoar on base.
		4	24,0		23,5	0635 - 0645	Depth Hoar on top and base.
17	98,0	1	27,0	96,5	26,5	0646 - 0658	Thin Ice Layer (1mm) at 3; 6; 19 and 40,5 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	26,0		25,5	0659 - 0670	Depth Hoar on top and base.
		3	45,0		44,5	0671 - 0691	Face refrozen. Depth Hoar on top and base.
18	98,5	1	28,0	96,5	27,5	0692 - 0704	Thin Ice Layer (1mm) at 35; 59,5; 71; 82,5; 83 and 88,5 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	22,5		22,0	0705 - 0714	Depth Hoar on top and base.
		3	23,0		22,5	0715 - 0725	Depth Hoar on top and base.
		4	25,0		24,5	0726 - 0736	Big granulometry at 82,5 to 87,5 cm from top. Depth Hoar on top and base.
19	101,0	1	26,0	99,0	25,5	0737 - 0748	Small granulometry at 15 to 18 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	26,0		25,5	0749 - 0761	Thin Ice Layer (1mm) at 3,5; 62; 82 and 91 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		3	35,5		35,0	0762 - 0778	Big granulometry at 65 to 66 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		4	13,5		13,0	0779 - 0784	Depth Hoar on top and base.
20	100,5	1	37,5	98,5	37,0	0785 - 0802	Thin Ice Layer (1mm) at 29,9; 50,5; 62 and 64 cm from top.
		2	20,0		19,5	0803 - 0812	
		3	15,0		14,5	0813 - 0819	
		4	28,0		27,5	0820 - 0832	
21	99,5	1	33,5	98,0	33,0	0833 - 0848	Thin Ice Layer (1mm) at 7 and 32,5 cm from top. Depth Hoar on base.
		2	20,5		20,0	0849 - 0858	Depth Hoar on top.
		3	45,5		45,0	0859 - 0880	
22	99,5	1	30,5	97,5	30,0	0881 - 0896	Thin Ice Layer (1mm) at 17; 51,5; 53; 80,5; 89,5 and 97,5 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	21,5		21,0	0897 - 0907	Depth Hoar on top and base.
		3	36,0		35,5	0908 - 0926	Depth Hoar on top and base.
		4	11,5		11,0	0927 - 0932	Depth Hoar on top and base.
23	100,0	1	21,5	98,0	21,0	0933 - 0943	Thin Ice Layer (1mm) at 57 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	32,5		32,0	0944 - 0960	Depth Hoar on top and base.
		3	33,0		32,5	0961 - 0978	Depth Hoar on top and base.
		4	13,0		12,5	0979 - 0985	Depth Hoar on top and base.
24	98,5	1	29,0	96,5	28,5	0986 - 0999	Thin Ice Layer (1mm) at 53 and 96,5 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	25,5		25,0	1000 - 1012	Depth Hoar on top and base.
		3	14,0		13,5	1013 - 1019	Depth Hoar on top and base.

		4	30,0		29,5	1020 - 1034	Depth Hoar on top and base.
25	99,0	1	34,0	97,5	33,5	1035 - 1050	Thin Ice Layer (1mm) at 30,5; 33; 34,5; 63; 67,5; 86 and 96 cm from top.
		2	19,0		18,5	1051 - 1059	
		3	46,0		45,5	1060 - 1081	
26	95,0	1	51,5	94,0	51,0	1082 - 1106	Thin Ice Layer (1mm) at 18; 43; 71,5 and 79,5 cm from top. Depth Hoar on base.
		2	43,5		43,0	1107 - 1127	Depth Hoar on top.
27	88,5	1	4,0	85,5	4,0	1128 - 1129	Thin Ice Layer (1mm) at 40; 44; 71 and 75 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	2,0		0,0		Not sampled! Depth Hoar on top and base.
		3	46,0		45,5	1130 - 1155	Depth Hoar on top and base.
		4	36,5		36,0	1156 - 1175	Depth Hoar on top.
28	95,0	1	33,0	94,0	32,5	1176 - 1192	Thin Ice Layer (1mm) at 23,5; 37,5 and 73 cm from top. Depth Hoar on base.
		2	62,0		61,5	1193 - 1223	Depth Hoar on top and base.
29	100,5	1	52,0	99,5	51,5	1224 - 1249	Thin Ice Layer (1mm) at 9; 45; 59; 74,5 and 80 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	48,5		48,0	1250 - 1274	Depth Hoar on top and base.
30	102,5	1	53,5	101,5	53,0	1275 - 1301	Thin Ice Layer (1mm) at 12; 42,5 and 95,5 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	49,0		48,5	1302 - 1325	Face refrozen at 0 to 5 cm from top. Face removed! Depth Hoar on top and base.
31	100,5	1	16,0	98,5	15,5	1326 - 1333	Thin Ice Layer (1mm) at 35; 42; 49,5 and 64,5 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	26,5		26,0	1334 - 1347	Depth Hoar on top and base.
		3	20,5		20,0	1348 - 1358	Depth Hoar on top and base.
		4	37,5		37,0	1359 - 1378	Depth Hoar on top and base.
32	98,0	1	38,0	97,0	37,5	1379 - 1399	Thin Ice Layer (1mm) at 33; 39; 52 and 88 cm from top.
		2	60,0		59,5	1400 - 1432	Face refrozen.
33	99,5	1	38,5	98,0	38,0	1433 - 1452	Thin Ice Layer (1mm) at 7; 21; 27,5; 46,5; 58,5; 75,5 and 81,5 cm from top. Depth Hoar on base.
		2	35,0		34,5	1453 - 1471	Depth Hoar on top.
		3	26,0		25,5	1472 - 1485	
34	98,0	1	3,5	96,5	3,5	1486 - 1487	Thin Ice Layer (1mm) at 3; 22; 23; 50; 55; 64 and 76,5 cm from top.
		2	10,0		9,5	1488 - 1492	
		3	20,5		20,0	1493 - 1503	
		4	64,0		63,5	1504 - 1537	Depth Hoar on base.
35	97,5	1	10,0	97,5	10,0	1538 - 1543	Thin Ice Layer (1mm) at 9,5; 15; 34 and 47,5 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	40,0		40,0	1544 - 1565	Depth Hoar on top and base.
		3	24,0		24,0	1566 - 1578	Depth Hoar on top and base.
		4	23,5		23,5	1579 - 1591	Depth Hoar at 0,5 cm, top and base.
36	98,0	1	42,0	97,0	41,5	1592 - 1614	Thin Ice Layer (1mm) at 17,5; 18,5; 39; 48; 66 and 79 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	56,0		55,5	1615 - 1644	Face refrozen at 0 to 17 cm from top. Face removed! Depth Hoar on top and base.
37	98,0	1	7,5	96,5	7,5	1645 - 1648	Thin Ice Layer (1mm) at 33; 61; and 84 cm from top.
		2	26,5		26,0	1649 - 1663	Face refrozen at 0 to 7,5 cm from top. Face removed! Depth Hoar on base.
		3	38,0		37,5	1664 - 1684	Depth Hoar on top and base.
		4	26,0		25,5	1685 - 1698	Depth Hoar on top and base.
38	100,0	1	36,0	98,5	35,5	1699 - 1718	Thin Ice Layer (1mm) at 50,5 and 57,5 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	25,0		24,5	1719 - 1732	Face refrozen at 18 to 46 cm from top. Face removed! Depth Hoar on top and base.
		3	3,5		3,5	1733 - 1734	Depth Hoar on top and base.
		4	35,5		35,0	1735 - 1754	Depth Hoar on top and base.
39	98,0	1	7,0	97,1	7,0	1755 - 1758	Thin Ice Layer (1mm) at 0,5; 14,5; 44 and 88,5 cm from top. Depth Hoar on base.
		2	1,5		1,5	1759	Depth Hoar on top and base.
		3	24,5		24,3	1760 - 1771	Depth Hoar on top and base.
		4	15,5		15,3	1772 - 1779	Depth Hoar on top and base.
		5	33,0		32,7	1780 - 1796	Depth Hoar on top.
		6	16,5		16,3	1797 - 1804	Depth Hoar on base.

40	99,0	1	34,0	98,1	33,7	1805 - 1822	Thin Ice Layer (1mm) at 12,5; 24; 45; 45,5 and 82,5 cm from top.
		2	30,0		29,7	1823 - 1838	Face refrozen at 12,5 to 16,5 cm from top. Face removed! Face refrozen at 91 to 99 cm from top. Face removed! Depth Hoar on base.
		3	35,0		34,7	1839 - 1856	
41	99,5	1	26,5	98,3	26,2	1857 - 1869	Thin Ice Layer (1mm) at 10,5; 25,5; 40,5; 66; 71 and 99 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	27,0		26,7	1870 - 1882	Face refrozen at 0 to 2 cm from top. Face removed! Depth Hoar on top and base.
		3	32,0		31,7	1883 - 1898	Depth Hoar on top and base.
		4	14,0		13,7	1899 - 1905	Depth Hoar on top and base.
42	98,0	1	24,0	97,4	23,8	1906 - 1917	Thin Ice Layer (1mm) at 8; 21,5; 30 and 54,5 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	27,5		27,3	1918 - 1931	Depth Hoar on top and base.
		3	46,5		46,3	1932 - 1954	Depth Hoar on top and base.
43	89,0	1	14,0	88,2	13,8	1955 - 1961	Thin Ice Layer (1mm) at 6; 11,5; 12; 29,9; 32,5; 41,5 and 69 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	16,0		15,8	1962 - 1969	Depth Hoar on top and base.
		3	16,0		15,8	1970 - 1977	Depth Hoar on top and base.
		4	43,0		42,8	1978 - 1999	Depth Hoar on top and base.
44	96,0	1	17,5	94,9	17,3	2000 - 2008	Thin Ice Layer (1mm) at 9,5; 15; 16; 43,5; 45,5; 49; 69; 78,5 and 87,5 cm from top. Depth Hoar on top and base.
		2	35,0		34,3	2009 - 2027	Depth Hoar on top and base.
		3	43,5		43,3	2028 - 2050	Depth Hoar on top and base.
45	102,0	1	24,0	100,8	23,8	2051 - 2064	Thin Ice Layer (1mm) at 2,5; 43; 47; 74 and 94,5 cm from top.
		2	6,0		5,8	2065 - 2067	
		3	2,0		2,0	2068	
		4	6,0		5,8	2069 - 2071	
		5	17,0		16,8	2072 - 2081	
		6	23,0		22,8	2082 - 2094	
		7	24,0		23,8	2095 - 2108	
46	100,0	1	20,0	99,1	19,8	2109 - 2110	Thin Ice Layer (1mm) at 18; 24,5; 50; 52,5; 78; 83 and 94 cm from top.
		2	17,0		16,8	2121 - 2130	
		3	21,5		21,3	2131 - 2142	
		4	3,5		3,4	2143 - 2144	
		5	38,0		37,8	2145 - 2166	
47	98,5	1	9,5	97,7	9,3	2167 - 2171	Thin Ice Layer (1mm) at 11; 21; 27,5; 38,5; 82; 88,5 and 97,5 cm from top.
		2	26,0		25,8	2172 - 2185	
		3	31,5		31,3	2186 - 2203	
		4	31,5		31,3	2204 - 2221	
48	100,0	1	15,0	99,4	14,8	2222 - 2230	Thin Ice Layer (1mm) at 40 and 82 cm from top.
		2	41,5		41,3	2231 - 2254	
		3	43,5		43,3	2255 - 2279	
49	99,0	1	23,0	98,4	22,8	2280 - 2293	Thin Ice Layer (1mm) at 74 cm from top.
		2	36,5		36,3	2294 - 2315	Thin Ice Layer (2mm) at 87,5 cm from top.
		3	39,5		39,3	2316 - 2339	
50	100,5	1	14,0	99,5	13,8	2340 - 2347	Thin Ice Layer (1mm) at 3; 9 and 27 cm from top.
		2	19,0		18,8	2348 - 2358	
		3	28,0		27,8	2359 - 2374	
		4	14,5		14,3	2375 - 2383	
		5	25,0		24,8	2384 - 2398	
51	98,0	1	10,5	96,6	10,3	2399 - 2404	Thin Ice Layer (1mm) at 18; 53,5; 59,5; 77 and 94 cm from top.
		2	6,0		5,8	2405 - 2407	
		3	15,0		14,8	2408 - 2416	
		4	16,5		16,3	2417 - 2426	
		5	15,5		15,3	2427 - 2435	
		6	22,0		21,8	2436 - 2448	
		7	12,5		12,3	2449 - 2455	
52	98,5	1	29,5	95,4	29,3	2456 - 2473	Thin Ice Layer (1mm) at 25,5; 32; 35,5 and 79,5 cm from top.
		2	31,0		30,8	2474 - 2492	

		3	2,5		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-52-3P (2,5 cm)
		4	35,5		35,3	2493 - 2514	
53	100,5	1	6,0	99,7	5,8	2515 - 2517	Thin Ice Layer (1mm) at 12; 23; 36; 56 and 86 cm from top.
		2	36,5		36,3	2518 - 2539	
		3	19,5		19,3	2540 - 2550	
		4	38,5		38,3	2551 - 2573	Face refrozen. Face removed!
54	102,5	1	29,5	101,5	29,3	2574 - 2590	Thin Ice Layer (1mm) at 6; 19,5; 33; 62 and 68,5 cm from top.
		2	22,0		21,8	2591 - 2603	
		3	24,5		24,3	2604 - 2617	
		4	7,0		6,8	2618 - 2621	
		5	19,5		19,3	2622 - 2633	
55	98,0	1	18,0	97,0	17,8	2634 - 2644	Thin Ice Layer (1mm) at 6,5; 15,5; 29,5; 40 and 87 cm from top.
		2	9,0		8,8	2645 - 2649	
		3	32,5		32,3	2650 - 2668	
		4	3,0		3,0	2669 - 2670	
		5	15,5		15,3	2671 - 2679	
		6	20,0		19,8	2680 - 2691	
56	93,0	1	8,0	91,8	7,8	2692 - 2696	Thin Ice Layer (1mm) at 50,5; 82,5 and 86,5 cm from top.
		2	5,5		5,3	2697 - 2699	Face refrozen at 0 to 34 cm. Not possible to remove!
		3	4,5		4,3	2700 - 2701	Face refrozen at 52,5 to 93 cm. Not possible to remove!
		4	16,0		15,8	2702 - 2711	
		5	18,5		18,3	2712 - 2722	
		6	3,0		3,0	2723 - 2724	
		7	37,5		37,3	2725 - 2747	
57	97,0	1	27,0	96,6	26,8	2748 - 2763	Thin Ice Layer (1mm) at 13; 14 and 33,5 cm from top.
		2	70,0		69,8	2764 - 2805	
58	91,5	1	15,0	90,7	14,8	2806 - 2814	Thin Ice Layer (1mm) at 5; 34,5; 39,5; 60; 69,5 and 80,5 cm from top.
		2	28,5		28,3	2815 - 2831	
		3	39,5		39,3	2832 - 2854	
		4	8,5		8,3	2855 - 2859	
59	99,5	1	26,0	98,9	25,8	2860 - 2874	Thin Ice Layer (1mm) at 9; 21; 48; 49 and 86 cm from top.
		2	43,0		42,8	2875 - 2900	
		3	30,5		30,3	2901 - 2918	
60	96,0	1	32,0	95,2	31,8	2919 - 2937	Thin Ice Layer (1mm) at 10; 36; 51; 72 and 84 cm from top.
		2	39,0		38,8	2938 - 2960	
		3	4,5		4,3	2961 - 2962	
		4	20,5		20,3	2963 - 2974	
61	100,0	1	46,0	99,4	45,8	2975 - 3002	Thin Ice Layer (1mm) at 12 cm from top.
		2	19,0		18,8	3003 - 3013	
		3	35,0		34,8	3014 - 3034	
62	97,0	1	30,5	96,6	30,3	3035 - 3052	Thin Ice Layer (1mm) at 21,5; 27; 45,5 and 46 cm from top.
		2	66,5		66,3	3053 - 3091	
63	100,0	1	25,0	99,4	24,8	3092 - 3106	Thin Ice Layer (1mm) at 16,5; 78 and 94 cm from top.
		2	35,0		34,8	3107 - 3127	
		3	40,0		39,8	3128 - 3151	
64	99,5	1	6,0	98,7	5,8	3152 - 3154	Thin Ice Layer (1mm) at 10; 59,5 and 85 cm from top.
		2	36,0		35,8	3155 - 3175	
		3	40,0		39,8	3176 - 3199	
		4	17,5		17,3	3200 - 3209	
65	98,0	1	29,0	97,2	28,8	3210 - 3225	Thin Ice Layer (1mm) at 14; 14,2; 51 and 81 cm from top.
		2	24,5		24,3	3226 - 3239	
		3	3,5		3,3	3240 - 3241	
		4	2,0		2,0	3242	
		5	39,0		38,8	3243 - 3264	
66	99,5	1	14,5	98,7	14,3	3265 - 3272	Thin Ice Layer (1mm) at 13; 52,5 and 55,5 cm from top.
		2	12,5		12,3	3273 - 3278	
		3	54,5		54,3	3279 - 3307	

		4	18,0		17,8	3308 - 3317	
67	100,0	1	5,5	99,0	5,3	3318 - 3320	Thin Ice Layer (1mm) at 3,5; 44 and 67,5 cm from top.
		2	13,5		13,3	3321 - 3327	
		3	37,0		36,8	3328 - 3347	
		4	23,0		22,8	3348 - 3359	
		5	21,0		20,8	3360 - 3371	
68	98,0	1	15,0	97,0	14,8	3372 - 3380	Thin Ice Layer (1mm) at 2; 7; 26; 42,5; 49,5; 58; 66; 83; 87,5 and 92,5 cm from top.
		2	13,5		13,3	3381 - 3388	
		3	18,0		17,8	3389 - 3398	
		4	31,5		31,3	3399 - 3416	
		5	20,0		19,8	3417 - 3427	
69	97,5	1	5,0	94,3	4,8	3428 - 3430	Thin Ice Layer (1mm) at 2; 2,5; 8 and 58 cm from top.
		2	7,0		6,8	3431 - 3434	
		3	20,0		19,8	3435 - 3445	
		4	2,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-69-4P (2 cm)
		5	34,0		33,8	3446 - 3464	
		6	14,0		13,8	3465 - 3472	
		7	15,5		15,3	3473 - 3480	
70	98,0	1	16,0	93,0	15,8	3481 - 3489	Thin Ice Layer (1mm) at 29; 32; 39; 45; 65; 75 and 79 cm from top.
		2	6,0		5,8	3490 - 3492	
		3	4,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-70-3P (4 cm)
		4	38,0		37,8	3493 - 3514	
		5	23,0		22,8	3515 - 3528	
		6	11,0		10,8	3529 - 3535	
71	103,0	1	12,0	102,0	11,8	3536 - 3543	Thin Ice Layer (1mm) at 23; 30; 55,5; 73,5 and 97 cm from top.
		2	16,5		16,3	3544 - 3555	
		3	18,5		18,3	3556 - 3568	
		4	31,0		30,8	3569 - 3590	
		5	25,0		24,8	3591 - 3608	
72	102,0	1	21,0	97,0	20,8	3609 - 3622	Thin Ice Layer (1mm) at 4; 32,5; 73 and 101 cm from top.
		2	4,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-72-2P (4 cm)
		3	28,0		27,8	3623 - 3640	
		4	16,0		15,8	3641 - 3650	
		5	12,0		11,8	3651 - 3658	
		6	21,0		20,8	3659 - 3672	
73	97,0	1	2,5	91,7	0,0		Thin Ice Layer (1mm) at 4; 30,5; 49,5; 56 and 78 cm from top. Lost during melting step.
		2	19,5		19,3	3673 - 3685	
		3	4,0		3,8	3686 - 3687	
		4	2,0		2,0	3688	
		5	35,5		35,3	3689 - 3709	
		6	2,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-73-6P (2 cm)
		7	31,5		31,3	3710 - 3727	
74	75,0	1	6,5	74,2	6,3	3728 - 3730	Thin Ice Layer (1mm) at 11,5 and 56,5 cm from top.
		2	19,5		19,3	3731 - 3741	
		3	20,5		20,3	3742 - 3752	
		4	28,5		28,3	3753 - 3768	
75	98,0	1	39,0	97,2	38,8	3769 - 3790	Thin Ice Layer (1mm) at 1; 18,5; 25; 46,5; 64,5; 70,5; 73,5; 80 and 89 cm from top.
		2	22,0		21,8	3791 - 3803	
		3	21,0		20,8	3804 - 3815	
		4	16,0		15,8	3816 - 3824	
76	100,0	1	42,0	99,2	41,8	3825 - 3848	Thin Ice Layer (1mm) at 22,5; 30,5 and 62 cm from top.
		2	6,0		5,8	3849 - 3851	
		3	25,0		24,8	3852 - 3865	
		4	27,0		26,8	3866 - 3880	
77	97,5	1	19,0	96,7	18,8	3881 - 3890	Thin Ice Layer (1mm) at 22 and 48,5 cm from top.

		2	28,5		28,3	3891 - 3905	
		3	19,5		19,3	3906 - 3915	
		4	30,5		30,3	3916 - 3932	
78	97,0	1	25,5	92,7	25,3	3933 - 3949	Thin Ice Layer (1mm) at 29; 39; 52; 64 and 74,5 cm from top.
		2	50,5		50,3	3950 - 3982	
		3	1,5		0,0		Defragmented. Not sampled!
		4	3,0		2,8	3983 - 3984	
		5	2,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-78-5P (2 cm)
		6	14,5		14,3	3985 - 3993	
79	99,0	1	20,0	98,0	19,8	3994 - 4004	Thin Ice Layer (1mm) at 4,5; 9,5; 26,5; 37; 52; 54; 70,5 and 84 cm from top.
		2	3,5		3,5	4005 - 4006	
		3	19,5		19,3	4007 - 4017	
		4	6,0		5,8	4018 - 4020	
		5	28,5		28,3	4021 - 4036	
		6	21,5		21,3	4037 - 4049	
80	100,0	1	26,0	99,0	25,8	4050 - 4063	Thin Ice Layer (1mm) at 18; 34; 34,2; 53; 73; 76; 93; 97 and 99 cm from top.
		2	16,0		15,8	4064 - 4072	
		3	8,5		8,3	4073 - 4076	
		4	32,0		31,8	4077 - 4094	
		5	17,5		17,3	4095 - 4103	
81	97,5	1	13,0	96,3	12,8	4104 - 4111	Thin Ice Layer (1mm) at 3; 18,5; 34; 48; 55,5; 65; 75 and 92,5 cm from top.
		2	35,0		34,8	4112 - 4131	
		3	11,5		11,3	4132 - 4138	
		4	13,5		13,3	4139 - 4146	
		5	12,0		11,8	4147 - 4153	
		6	12,5		12,3	4154 - 4160	
82	101,0	1	11,0	100,2	10,8	4161 - 4166	Thin Ice Layer (1mm) at 19; 36; 71,5; 80 and 87,5 cm from top.
		2	55,0		54,8	4167 - 4199	
		3	17,5		17,3	4200 - 4209	
		4	17,5		17,3	4210 - 4220	
83	102,5	1	15,0	99,3	14,8	4221 - 4229	Thin Ice Layer (1mm) at 4; 44; 45; 58,5; 68,5; 74,5; 84 and 100 cm from top.
		2	18,0		17,8	4230 - 4239	
		3	34,0		33,8	4240 - 4258	
		4	6,5		6,3	4259 - 4262	
		5	2,5		2,3	4263	
		6	2,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-83-6P (2 cm)
		7	24,5		24,3	4264 - 4277	
84	91,0	1	18,5	90,2	18,3	4278 - 4288	Thin Ice Layer (1mm) at 16; 34; 60,5; 76 and 82 cm from top.
		2	27,0		26,8	4289 - 4304	
		3	39,0		38,8	4305 - 4327	
		4	6,5		6,3	4328 - 4331	
85	92,0	1	24,0	91,2	23,8	4332 - 4344	Thin Ice Layer (1mm) at 7; 15; 39; 41; 80,5 and 88 cm from top.
		2	36,0		35,8	4345 - 4364	
		3	16,0		15,8	4365 - 4373	
		4	16,0		15,8	4374 - 4382	
86	102,0	1	24,0	99,7	23,8	4383 - 4399	Thin Ice Layer (1mm) at 37; 50; 72 and 85 cm from top.
		2	28,0		27,8	4400 - 4419	
		3	1,5		0,0		Defragmented. Not sampled!
		4	23,5		23,3	4420 - 4436	
		5	25,0		24,8	4437 - 4454	
87	97,5	1	20,0	93,3	19,8	4455 - 4469	Thin Ice Layer (1mm) at 8; 38; 58 and 60 cm from top.
		2	26,5		26,3	4470 - 4489	
		3	3,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-87-3P (3 cm)
		4	15,5		15,3	4490 - 4501	

		5	4,5		4,3	4502 - 4504	
		6	2,5		2,3	4505 - 4506	
		7	25,5		25,3	4507 - 4525	
88	100,0	1	10,0	73,8	9,8	4526 - 4532	Thin Ice Layer (1mm) at 5,5; 35; 52 and 69 cm from top.
		2	12,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-88-2P (12 cm)
		3	22,0		21,8	4533 - 4548	
		4	9,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-88-4P (9 cm)
		5	3,0		0,0		Lost during melting step.
		6	20,0		19,8	4549 - 4564	
		7	5,0		4,8	4565 - 4567	
		8	13,0		12,8	4568 - 4576	
		9	1,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-88-9P (1 cm)
		10	5,0		4,8	4577 - 4580	
89	96,5	1	16,0	80,7	15,8	4581 - 4592	Thin Ice Layer (1mm) at 15,5; 44; 46,5; 75,5 and 76,5 cm from top.
		2	10,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-89-2P (10 cm)
		3	3,0		2,8	4593 - 4594	
		4	5,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-89-4P (5 cm)
		5	57,5		57,3	4595 - 4637	
		6	5,0		4,8	4638 - 4641	
90	95,0	1	6,0	88,0	0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-90-1P (6 cm)
		2	11,0		10,8	4642 - 4648	Thin Ice Layer (1mm) at 10; 26; 34,5; 36; 53,5; 60; 61,5 and 86 cm from top.
		3	24,5		24,3	4649 - 4663	
		4	3,0		2,8	4664 - 4665	
		5	35,5		35,3	4666 - 4688	
		6	15,0		14,8	4689 - 4697	
91	89,0	1	6,0	72,6	0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-91-1P (6 cm)
		2	3,0		2,8	4698 - 4699	Thin Ice Layer (1mm) at 24; 32; 33; 37,5 and 60 cm from top.
		3	31,0		30,8	4700 - 4721	
		4	7,0		6,8	4722 - 4726	
		5	5,0		4,8	4727 - 4729	
		6	3,5		3,3	4730 - 4731	
		7	13,5		13,3	4732 - 4740	
		8	9,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-91-8P (9 cm)
		9	11,0		10,8	4741 - 4748	
92	99,0	1	30,0	95,8	29,8	4749 - 4767	Thin Ice Layer (1mm) at 11; 39 and 79 cm from top.
		2	3,0		2,8	4768 - 4769	
		3	18,0		17,8	4770 - 4780	
		4	25,0		24,8	4781 - 4795	
		5	15,0		14,8	4796 - 4804	
		6	2,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-92-6P (2 cm)
		7	6,0		5,8	4805 - 4808	
93	95,0	1	7,0	81,6	0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-93-1P (7 cm)
		2	2,0		2,0	4809	Thin Ice Layer (1mm) at 21,5; 47; 60; 70 and 71 cm from top.
		3	5,0		0,0		Defragmented. Collected for Isotopes analysis. MJ-93-3P (5 cm)
		4	2,5		2,3	4810 - 4811	
		5	2,0		1,8	4812	
		6	3,0		2,8	4813 - 4814	
		7	4,0		3,8	4815 - 4816	
		8	20,0		19,8	4817 - 4829	
		9	40,0		39,8	4830 - 4855	
		10	9,5		9,3	4856 - 4861	
94	36,0	1	36,0	36,0		Collected for Microbiology analysis.	
	91,2	m		88,9	m		

Anexo 1d – Caderno de campo 3 (sistema de derretimento)

FIELD BOOK 3 - MELTING SYSTEM					Setup Temp. (°C)	Melt Temp. (°C)	Notes:
Date:	Time:	Section	Start Vial	End Vial			
10/1/10	08:46		BL 1-3		21,0	18,5	ICP-MS pump: 5.5 Isotopes pump: 25.0 IC pump: 9.0
	08:55	1	1	34	17,0	18,5	Wicking (3 cm) in section 1. Isotopes lines were no flow.
	09:41	2	35	63	18,0	16,6	Isotopes vials 0001, 0005 and 0006 do not contain sample!
	10:20	3	64	97		18,5	
	11:04	4	98	133		20,0	Wicking (3 cm) in section 4.
	11:52	5	134	169	17,5	17,0	Wicking (3 cm) in section 6.
	12:45	6	170	210	17,0	16,0	Wicking (3 cm) in section 7.
	13:38	7	211	251	16,5	16,0	
	14:39	8	252	296		15,7	
	15:37	9	297	337		15,8	Difficult to melt section 9. So much scraped.
16:40		BL 4-6				16,4	
10/4/10	08:55		BL 7-9		17,0	16,9	ICP-MS pump: 5.5 Isotopes pump: 25.0 IC pump: 9.0
	09:10	10	338	386	16,5	16,5	Wicking (2 cm) at section 10.
	10:20	11	387	429		15,2	
	11:22	12	430	471		15,6	
	12:23	13	472	515		15,0	Wicking (1,5 cm) at section 13.
	13:22	14	516	559		15,5	Wicking (1,5 cm) at section 14.
	14:22	15	560	603		16,3	Wicking (1,5 cm) at section 15.
	15:19	16	604	645		18,0	Wicking (1,5 cm) at section 16.
16:16		BL 10-12					
10/5/10	08:48		BL 13-15		17,0	17,0	ICP-MS pump: 5.5 Isotopes pump: 25.0 IC pump: 9.0
	08:56	17	646	691	18,0	15,0	
	09:54	18	692	736		17,0	
	10:51	19	737	784		17,0	
	11:49	20	785	832		16,6	
	12:49	21	833	880		17,0	
	13:45	22	881	932		17,5	
	14:54	23	933	985		16,8	
16:03		BL 16-18					
10/6/10	08:59		BL 19-21		18,0	18,0	ICP-MS pump: 5.5 Isotopes pump: 26.0 IC pump: 9.0
	09:08	24	986	1034		17,0	
	10:09	25	1035	1081		17,2	
	11:17	26	1082	1127		17,4	
	12:18	27	1128	1175		17,0	
	13:20	28	1176	1223		16,0	
	14:23	29	1224	1274		17,1	
	15:30	30	1275	1325		16,5	
16:42		BL 22-24					
10/7/10	08:43		BL 25-27		18,0	18,0	ICP-MS pump: 5.5 Isotopes pump: 26.0 IC pump: 9.0
	08:54	31	1326	1378	17,5	17,3	
	10:03	32	1379	1432		17,5	
	11:14	33	1433	1485		17,5	
	12:22	34	1486	1537		17,0	Isotope sample 1501 was not collected.
	13:30	35	1538	1591		17,1	
	14:44	36	1592	1644		16,6	
	15:55	37	1645	1698		17,0	
17:53		BL 28-30			18,0	ICP-MS vials 1678 to 1698 contain smaller volume! Procedure problems.	
10/8/10	08:45		BL 31-33		18,0	18,0	ICP-MS pump: 5.5 Isotopes pump: 25.5 IC pump: 9.0
	08:55	38	1699	1754	18,5	17,6	

	10:03	39	1755	1804		18,5			
	11:16	40	1805	1856		18,1			
	12:24	41	1857	1905		14,4			
	13:28	42	1906	1954		19,5		Isotope before 1874 were not collected, no correspondence w. IC, ICPMS.	
	14:33	43	1955	1999		16,1		Isotope vial 1874 does not exist!	
	15:38	44	2000	2050		20,0			
	16:50		BL 34-36			18,0			
	08:50		BL 37-39		18,5	18,4	ICP-MS pump: 5.5	Isotopes pump: 25.5	IC pump: 9.0
10/12/10	09:01	45	2051	2108		15,5			
	10:15	46	2109	2166		16,4			
	11:29	47	2167	2221		18,0			
	12:39	48	2222	2279		18,1			
	13:52	49	2280	2339		17,7			
	15:07	50	2340	2398		18,2			
	16:23	51	2399	2455		17,5			
	17:40		BL 40-42			18,0			
	08:50		BL 43-45		18,5	18,6	ICP-MS pump: 5.5	Isotopes pump: 25.5	IC pump: 9.0
10/13/10	08:57	52	2456	2514		18,0			
	10:10	53	2515	2573		17,0			
	11:26	54	2574	2633		16,0			
	12:43	55	2634	2691		18,2		Isotope before 2692 were not collected, no correspondence w. IC, ICPMS.	
	14:03	56	2692	2747		17,7		Isotope vial 2693 does not exist!	
	15:15	57	2748	2805		16,7			
	16:33		BL 46-48			18,0			
		08:40		BL 49-51		18,5	18,6	ICP-MS pump: 5.5	Isotopes pump: 25.5
10/14/10	08:46	58	2806	2859		15,4			
	09:55	59	2860	2918		18,0			
	11:11	60	2919	2974		17,5			
	12:24	61	2975	3034		19,0		IC sample 3036 were lost!	
	13:38	62	3035	3091		17,5			
	14:53	63	3092	3151		17,7			
	16:10		BL 52-54			18,0			
		08:58		BL 55-57		18,5	18,6	ICP-MS pump: 5.5	Isotopes pump: 25.5
10/15/10	09:04	64	3152	3209		17,2			
	10:25	65	3210	3264		18,4		Melting problems with samples 3318 to 3319. Can be mixed.	
	11:42	66	3265	3317		17,7			
	12:56	67	3318	3371		17,8			
	14:28	68	3372	3427		19,0			
	15:42	69	3428	3480		18,3			
	17:00	70	3481	3535		17,7			
	18:19		BL 58-60			18,0			
	10:03		BL 61-63		18,5	18,3	ICP-MS pump: 5.5	Isotopes pump: 25.5	IC pump: 9.0
10/16/10	10:12	71	3536	3608	19	18,5			
	11:50	72	3609	3672	19,5	18,5			
	13:25		BL 64-66			19,0			
		08:42		BL 67-69		19,0	19,1	ICP-MS pump: 5.5	Isotopes pump: 25.5
10/18/10	08:50	73	3673	3727		18,0		Piece 1 of Section 73 (2,5 cm length) were not melted. Width was larger than the melting disk.	
	10:07	74	3728	3768		20,0			
	11:06	75	3769	3824		20,0			
	12:24	76	3825	3880		18,5			
	13:42	77	3881	3932		18,0			
	14:58	79	3994	4049		18,2			
	16:19	80	4050	4103		18,2			
	17:45		BL 70-72			19,0			
10/19/10	09:20		BL 73-75		19,0	19,1	ICP-MS pump: 5.5	Isotopes pump: 25.5	IC pump: 9.0

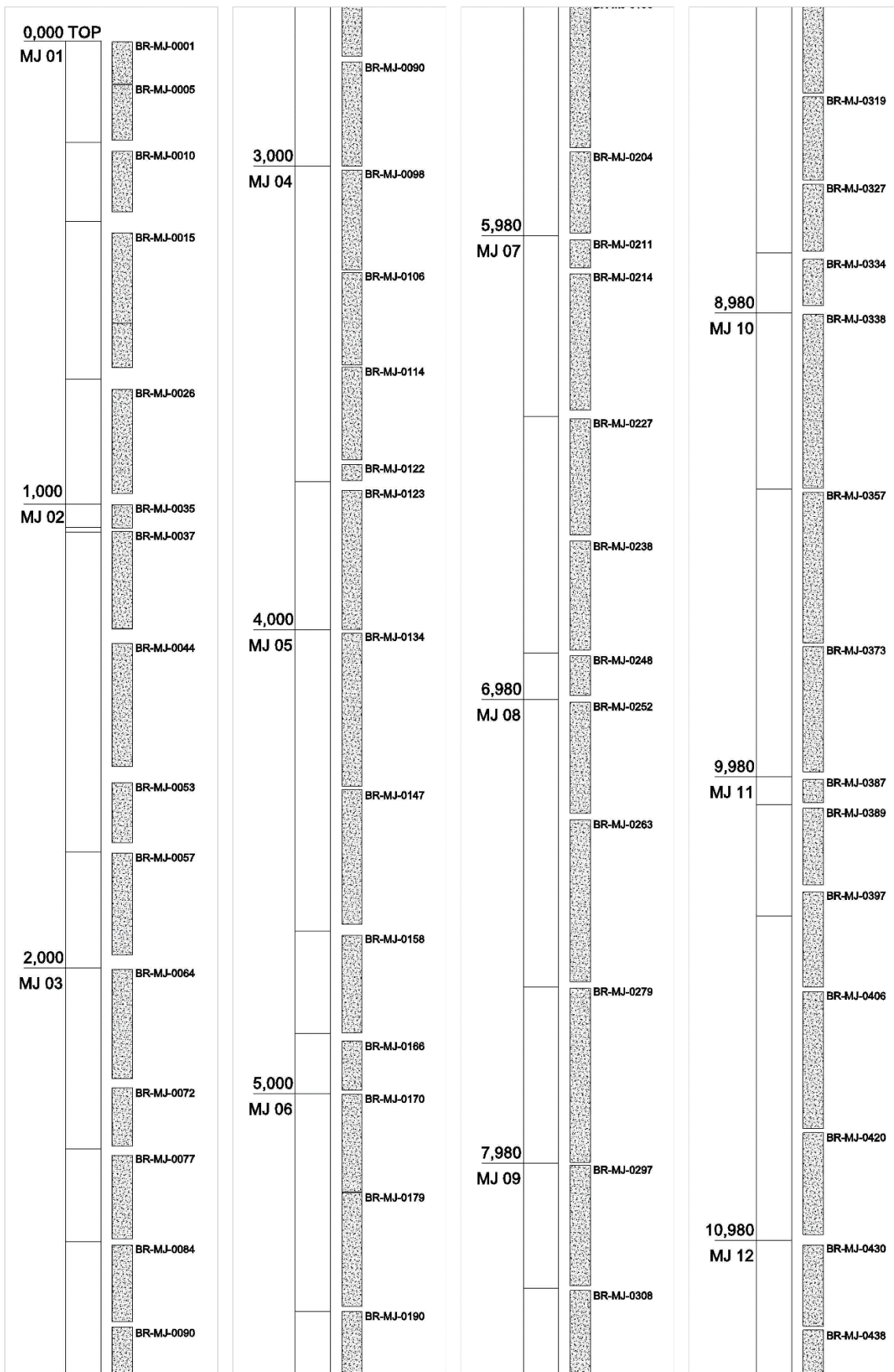
	09:27	78	3933	3993		17,1	
	11:10	81	4104	4160		19,1	
	12:34	82	4161	4220		19,2	
	13:58	83	4221	4277		18,5	
	15:20	84	4278	4331		20,0	
	16:38	85	4332	4382		17,2	
	17:50		BL 76-78		18,5	18,5	
	08:35		BL 79-81		18,5	18,5	ICP-MS pump: 5.5 Isotopes pump: 25.5 IC pump: 9.0
	08:40	86	4383	4454	19,0	18,6	
	10:29	87	4455	4525	19,5	21,0	Isotopes vials with smaller volume in all sections.
	12:09	88	4526	4580	20	18,0	Piece 5 of Section 88 (3 cm length) were not melted. Width was larger than the melting disk.
10/20/10	13:24	89	4581	4641		18,1	
	14:48	90	4642	4697		18,0	
	16:13	91	4698	4748		20,2	
	17:27	92	4749	4808		21,0	
	18:55	93	4809	4861		20,9	
	20:10		BL 82-84			20,0	

Anexo 1e – Registro de controle estratigráfico do derretimento

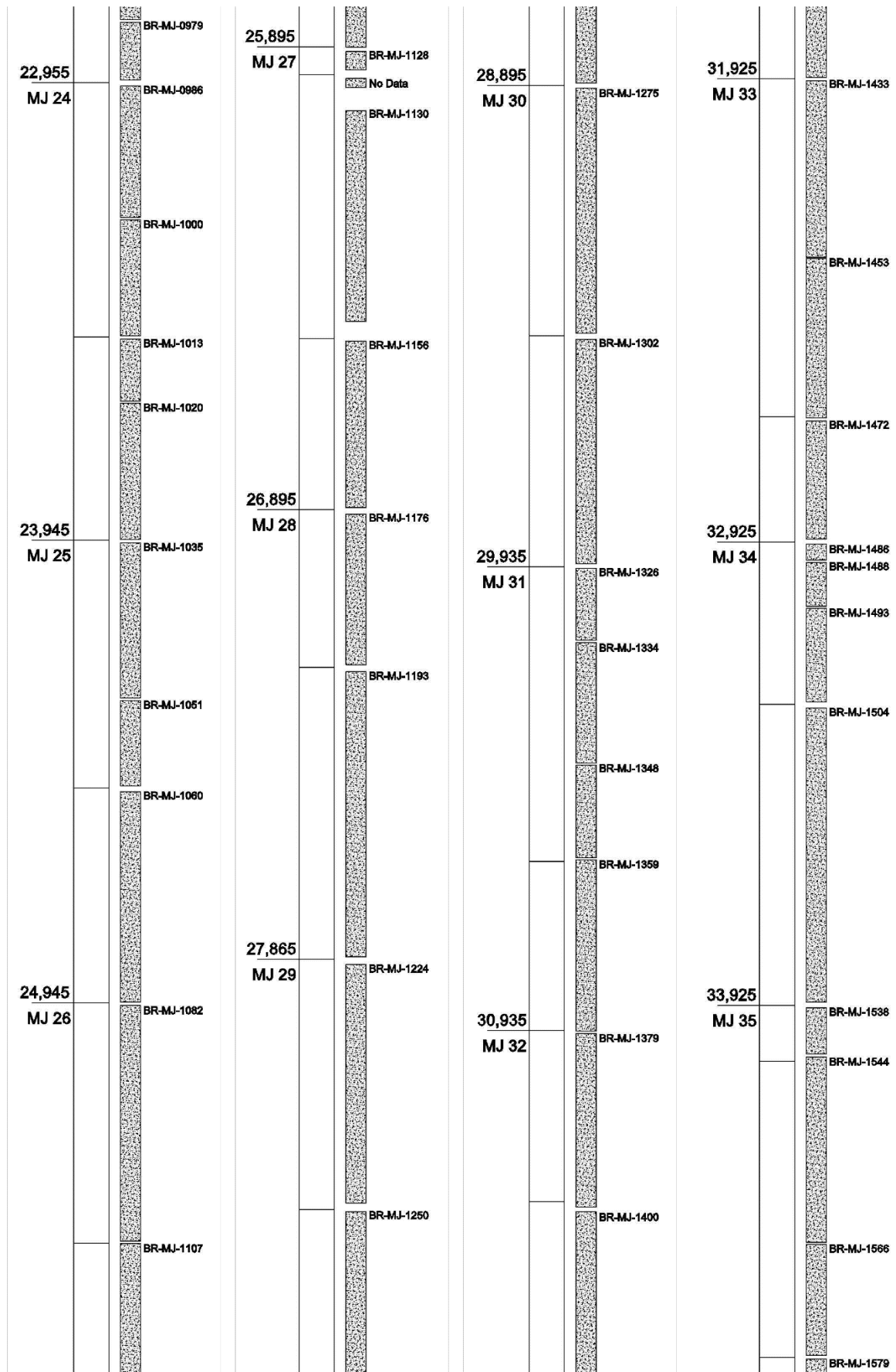
BR MJ LOG CORE REFERENCES:				Sum per section melted	Rm	Top Length (m)	Bottom Length (m)	R	Notes:
Section	Start Vial	End Vial	Vials melted						
1	1	34	34	85,5	2,51	0,000	1,000	2,94	
2	35	63	29	87,5	3,02	1,000	2,000	3,45	
3	64	97	34	93,0	2,74	2,000	3,000	2,94	
4	98	133	36	95,0	2,64	3,000	4,000	2,78	
5	134	169	36	93,5	2,60	4,000	5,000	2,78	
6	170	210	41	95,0	2,32	5,000	5,980	2,39	
7	211	251	41	92,5	2,26	5,980	6,980	2,44	
8	252	296	45	96,5	2,14	6,980	7,980	2,22	
9	297	337	41	93,5	2,28	7,980	8,980	2,44	
10	338	386	49	97,0	1,98	8,980	9,980	2,04	
11	387	429	43	93,5	2,17	9,980	10,980	2,33	
12	430	471	42	95,5	2,27	10,980	11,980	2,38	
13	472	515	44	95,0	2,16	11,980	12,980	2,27	
14	516	559	44	97,0	2,20	12,980	13,980	2,27	
15	560	603	44	97,5	2,22	13,980	14,980	2,27	
16	604	645	42	94,0	2,24	14,980	15,950	2,31	
17	646	691	46	96,5	2,10	15,950	16,940	2,15	
18	692	736	45	96,5	2,14	16,940	17,940	2,22	
19	737	784	48	99,0	2,06	17,940	18,950	2,10	
20	785	832	48	98,5	2,05	18,950	19,945	2,07	
21	833	880	48	98,0	2,04	19,945	20,945	2,08	
22	881	932	52	97,5	1,88	20,945	21,945	1,92	
23	933	985	53	98,0	1,85	21,945	22,955	1,91	
24	986	1034	49	96,5	1,97	22,955	23,945	2,02	
25	1035	1081	47	97,5	2,07	23,945	24,945	2,13	
26	1082	1127	46	94,0	2,04	24,945	25,895	2,07	
27	1128	1175	48	85,5	1,78	25,895	26,895	2,08	
28	1176	1223	48	94,0	1,96	26,895	27,865	2,02	
29	1224	1274	51	99,5	1,95	27,865	28,895	2,02	
30	1275	1325	51	101,5	1,99	28,895	29,935	2,04	
31	1326	1378	53	98,5	1,86	29,935	30,935	1,89	
32	1379	1432	54	97,0	1,80	30,935	31,925	1,83	
33	1433	1485	53	98,0	1,85	31,925	32,925	1,89	
34	1486	1537	52	96,5	1,86	32,925	33,925	1,92	
35	1538	1591	54	97,5	1,81	33,925	34,925	1,85	
36	1592	1644	53	97,0	1,83	34,925	35,925	1,89	
37	1645	1698	54	96,5	1,79	35,925	36,925	1,85	
38	1699	1754	56	98,5	1,76	36,925	37,955	1,84	
39	1755	1804	50	97,1	1,94	37,955	38,975	2,04	
40	1805	1856	52	98,1	1,89	38,975	39,975	1,92	
41	1857	1905	49	98,3	2,01	39,975	40,975	2,04	
42	1906	1954	49	97,4	1,99	40,975	41,975	2,04	
43	1955	1999	45	88,2	1,96	41,975	42,895	2,04	
44	2000	2050	51	94,9	1,86	42,895	43,895	1,96	
45	2051	2108	58	100,8	1,74	43,895	44,905	1,74	
46	2109	2166	58	99,1	1,71	44,905	45,905	1,72	
47	2167	2221	55	97,7	1,78	45,905	46,905	1,82	
48	2222	2279	58	99,4	1,71	46,905	47,905	1,72	
49	2280	2339	60	98,4	1,64	47,905	48,905	1,67	
50	2340	2398	59	99,5	1,69	48,905	49,945	1,76	

51	2399	2455	57	96,6	1,69	49,945	50,925	1,72	
52	2456	2514	59	95,4	1,62	50,925	51,925	1,69	
53	2515	2573	59	99,7	1,69	51,925	52,925	1,69	
54	2574	2633	60	101,5	1,69	52,925	53,945	1,70	
55	2634	2691	58	97,0	1,67	53,945	54,935	1,71	
56	2692	2747	56	91,8	1,64	54,935	55,885	1,70	
57	2748	2805	58	96,6	1,67	55,885	56,865	1,69	
58	2806	2859	54	90,7	1,68	56,865	57,775	1,69	
59	2860	2918	59	98,9	1,68	57,775	58,775	1,69	
60	2919	2974	56	95,2	1,70	58,775	59,755	1,75	
61	2975	3034	60	99,4	1,66	59,755	60,755	1,67	
62	3035	3091	57	96,6	1,69	60,755	61,745	1,74	
63	3092	3151	60	99,4	1,66	61,745	62,745	1,67	
64	3152	3209	58	98,7	1,70	62,745	63,745	1,72	
65	3210	3264	55	97,2	1,77	63,745	64,745	1,82	
66	3265	3317	53	98,7	1,86	64,745	65,745	1,89	
67	3318	3371	54	99,0	1,83	65,745	66,745	1,85	
68	3372	3427	56	97,0	1,73	66,745	67,725	1,75	
69	3428	3480	53	94,3	1,78	67,725	68,725	1,89	
70	3481	3535	55	93,0	1,69	68,725	69,725	1,82	
71	3536	3608	73	102,0	1,40	69,725	70,745	1,40	
72	3609	3672	64	97,0	1,52	70,745	71,745	1,56	
73	3673	3727	55	94,2	1,71	71,745	72,725	1,70	Piece 1 of Section 73 (2,5 cm length) were not melted. Width was larger than the melting disk.
74	3728	3768	41	74,2	1,81	72,725	73,475	1,83	
75	3769	3824	56	97,2	1,74	73,475	74,475	1,79	
76	3825	3880	56	99,2	1,77	74,475	75,475	1,79	
77	3881	3932	52	96,7	1,86	75,475	76,445	1,87	
78	3933	3993	61	92,7	1,52	76,445	77,445	1,64	
79	3994	4049	56	98,0	1,75	77,445	78,445	1,79	
80	4050	4103	54	99,0	1,83	78,445	79,445	1,85	
81	4104	4160	57	96,3	1,69	79,445	80,445	1,75	
82	4161	4220	60	100,2	1,67	80,445	81,465	1,70	
83	4221	4277	57	95,3	1,67	81,465	82,465	1,75	
84	4278	4331	54	90,2	1,67	82,465	83,385	1,70	
85	4332	4382	51	91,2	1,79	83,385	84,315	1,82	
86	4383	4454	72	99,7	1,38	84,315	85,335	1,42	
87	4455	4525	71	93,3	1,31	85,335	86,335	1,41	
88	4526	4580	55	88,4	1,61	86,335	87,335	1,76	Piece 5 of Section 88 (3 cm length) were not melted. Width was larger than the melting disk.
89	4581	4641	61	95,3	1,56	87,335	88,325	1,62	
90	4642	4697	56	88,0	1,57	88,325	89,310	1,76	
91	4698	4748	51	72,6	1,42	89,310	90,280	1,90	
92	4749	4808	60	95,6	1,59	90,280	91,280	1,67	
93	4809	4861	53	81,6	1,54	91,280	92,280	1,89	
94	not	not		not		92,280	93,090	not	Not sampled and melted!

Anexo 1f – Desenho em escala das seções, pedaços e numeração dos frascos



Field Lab



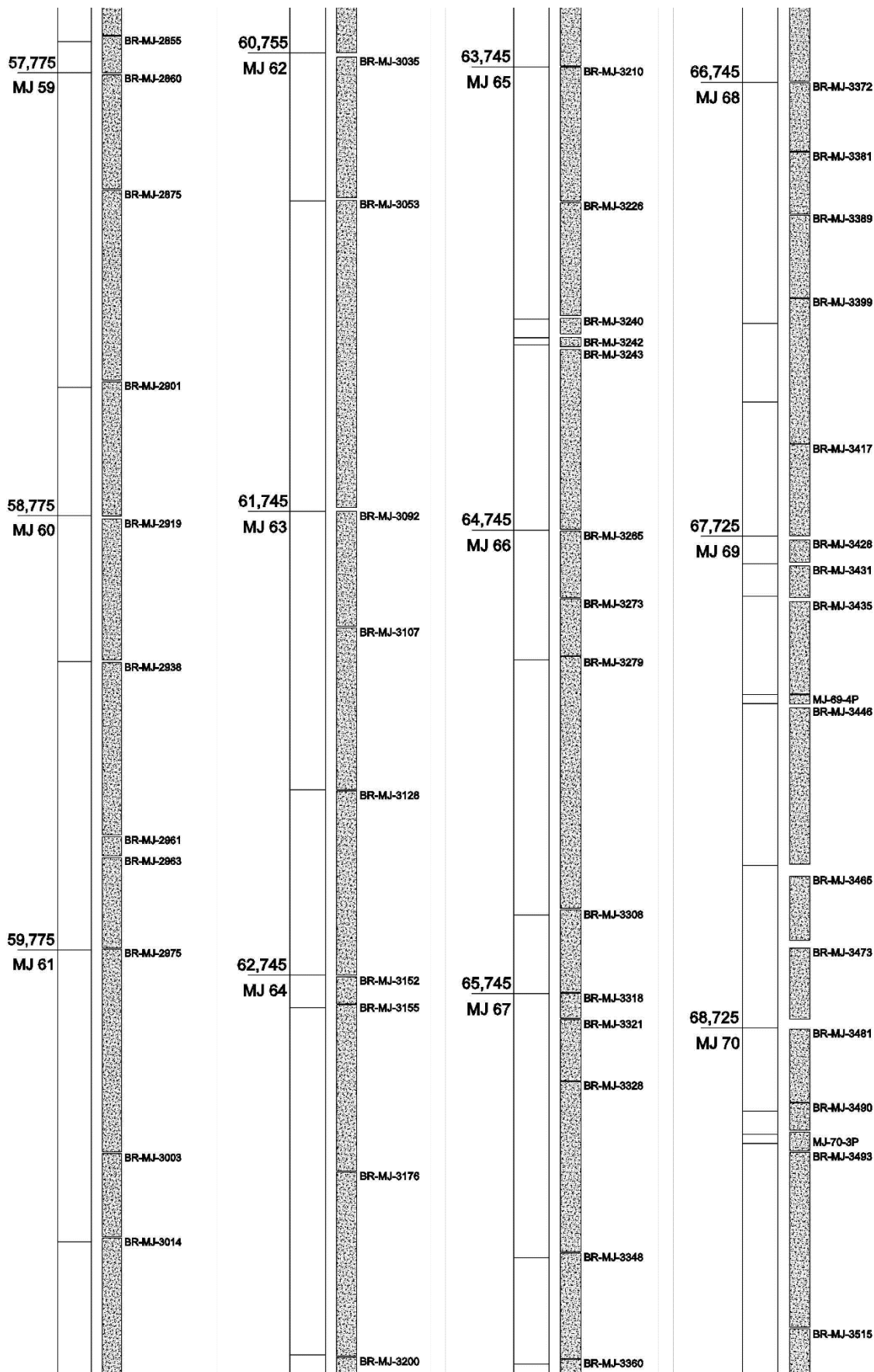
Field Lab

34,925 MJ 36	BR-MJ-1692	37,955 MJ 39	BR-MJ-1755	40,975 MJ 42	BR-MJ-1899	42,895 MJ 44	BR-MJ-2000
	BR-MJ-1615		BR-MJ-1759 BR-MJ-1760		BR-MJ-1906		BR-MJ-2009
			BR-MJ-1772		BR-MJ-1918		BR-MJ-2028
			BR-MJ-1780		BR-MJ-1932		
35,925 MJ 37	BR-MJ-1646	38,975 MJ 40	BR-MJ-1797	41,975 MJ 43	BR-MJ-1955	43,895 MJ 45	BR-MJ-2051
	BR-MJ-1649		BR-MJ-1805		BR-MJ-1962		BR-MJ-2065
	BR-MJ-1684		BR-MJ-1823		BR-MJ-1962		BR-MJ-2068 BR-MJ-2069
	BR-MJ-1685		BR-MJ-1839		BR-MJ-1970		BR-MJ-2072
					BR-MJ-1978		BR-MJ-2082
36,925 MJ 38	BR-MJ-1699	39,975 MJ 41	BR-MJ-1857	42,895 MJ 44	BR-MJ-2000	44,905 MJ 46	BR-MJ-2095
	BR-MJ-1719		BR-MJ-1870		BR-MJ-2009		BR-MJ-2109
	BR-MJ-1733		BR-MJ-1883		BR-MJ-2028		BR-MJ-2121
	BR-MJ-1735						BR-MJ-2131
							BR-MJ-2143 BR-MJ-2145

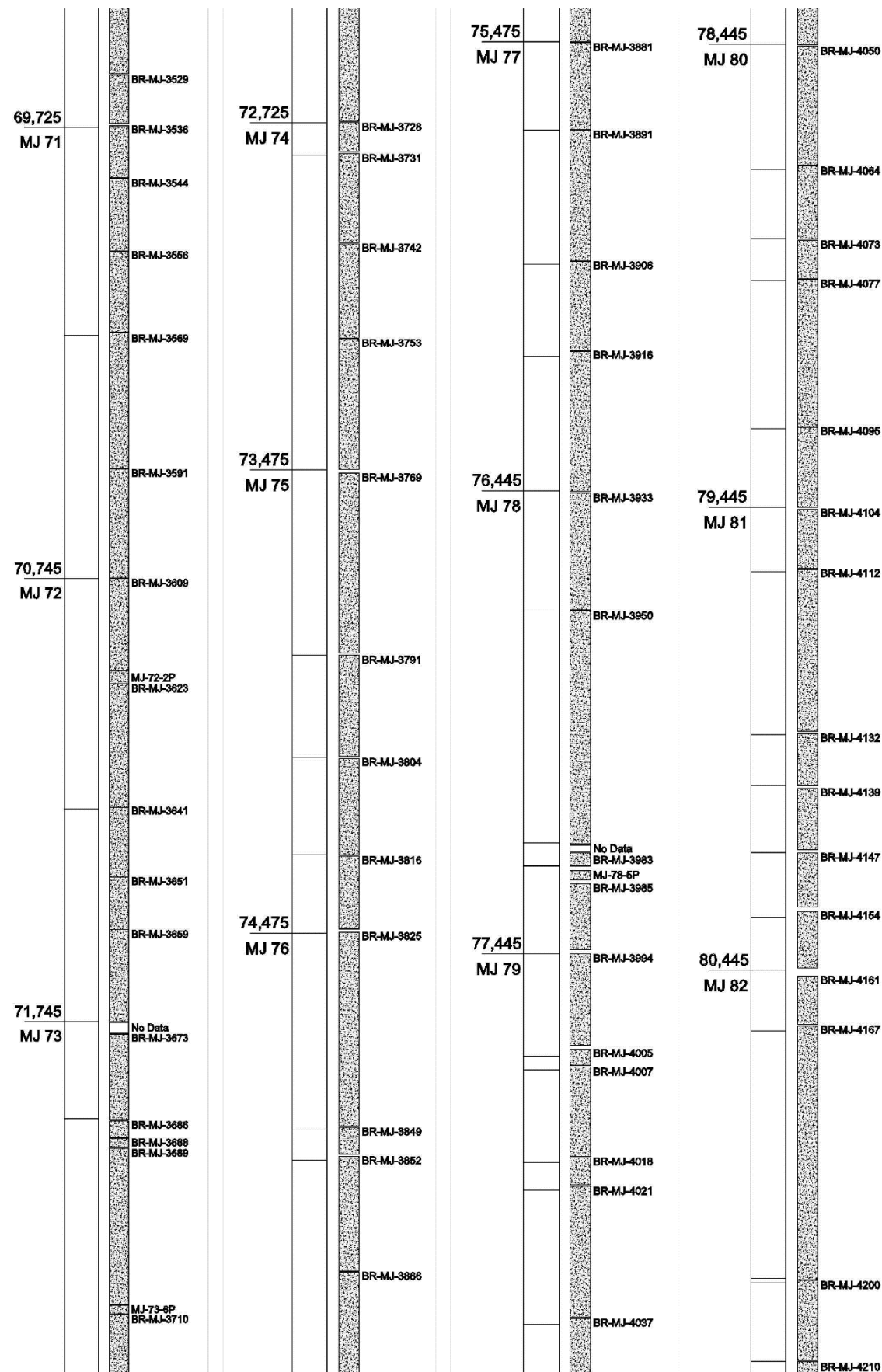
Field Lab

45,905		48,905					
MJ 47	BR-MJ-2167	MJ 50	BR-MJ-2340	51,925	BR-MJ-2516	54,935	BR-MJ-2680
	BR-MJ-2172		BR-MJ-2348	MJ 53	BR-MJ-2518	MJ 56	BR-MJ-2692
	BR-MJ-2186		BR-MJ-2359				BR-MJ-2697
	BR-MJ-2204		BR-MJ-2375		BR-MJ-2540		BR-MJ-2700
	BR-MJ-2222		BR-MJ-2384		BR-MJ-2551		BR-MJ-2702
46,905	BR-MJ-2222	49,945	BR-MJ-2399				BR-MJ-2712
MJ 48	BR-MJ-2231	MJ 51	BR-MJ-2405	52,925	BR-MJ-2574	55,885	BR-MJ-2723
	BR-MJ-2255		BR-MJ-2408	MJ 54		MJ 57	BR-MJ-2725
	BR-MJ-2280		BR-MJ-2417		BR-MJ-2591		BR-MJ-2748
	BR-MJ-2294		BR-MJ-2427		BR-MJ-2604		BR-MJ-2764
	BR-MJ-2316		BR-MJ-2436		BR-MJ-2618		
47,905	BR-MJ-2280	50,925	BR-MJ-2449		BR-MJ-2622		
MJ 49	BR-MJ-2294	MJ 52	BR-MJ-2456	53,945	BR-MJ-2634	56,865	BR-MJ-2806
	BR-MJ-2316		BR-MJ-2474	MJ 55	BR-MJ-2645	MJ 58	BR-MJ-2815
			MJ-52-3P BR-MJ-2493		BR-MJ-2650		BR-MJ-2832
					BR-MJ-2669		
					BR-MJ-2671		

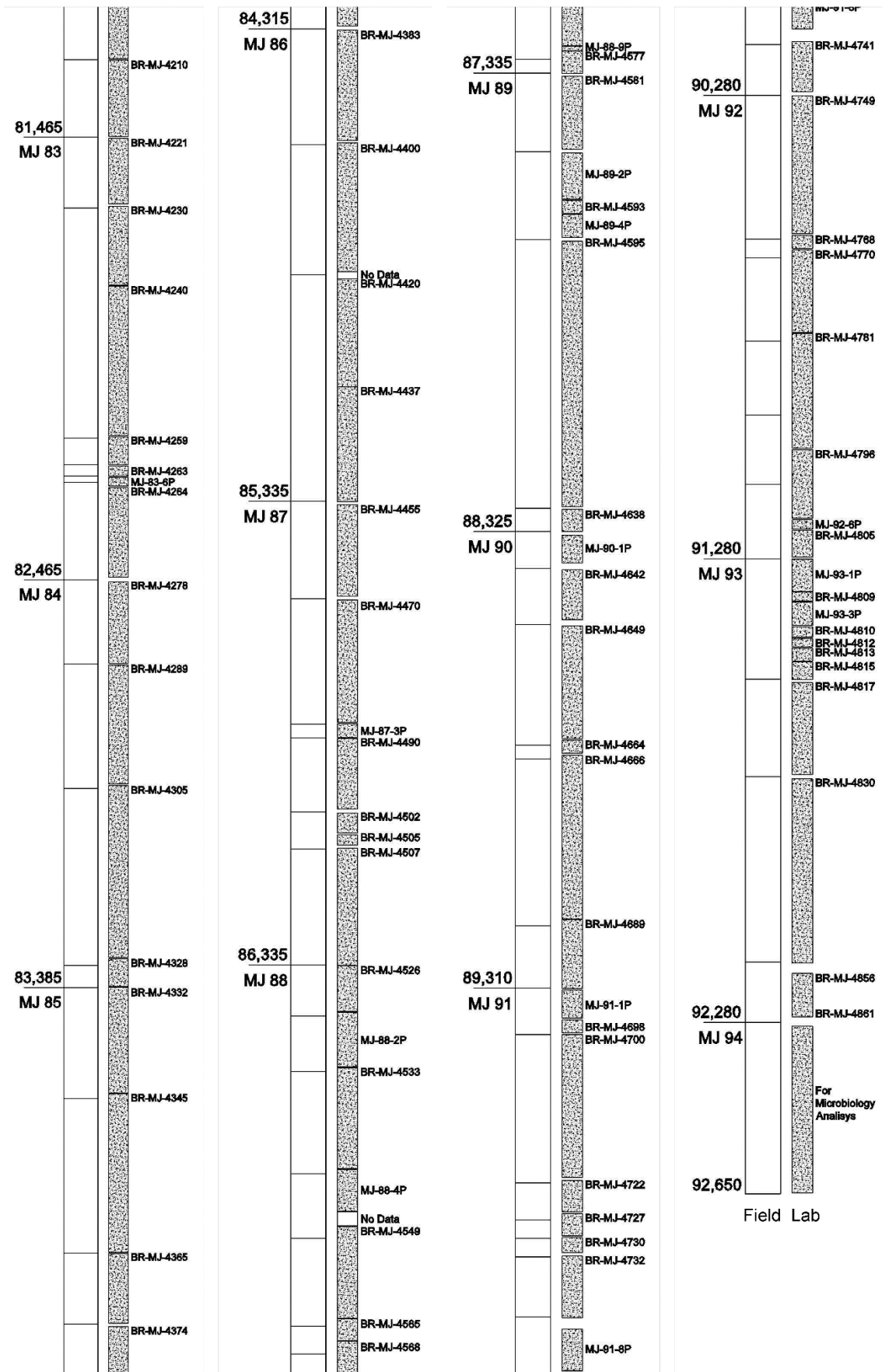
Field Lab



Field Lab



Field Lab



Field Lab