

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

**CONTEÚDO IÔNICO EM UM TESTEMUNHO DE *FIRN* DO
PLATÔ ANTÁRTICO**

NICOLI POZZEBON GERHARD

ORIENTADOR – Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

Porto Alegre – 2019

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

**CONTEÚDO IÔNICO EM UM TESTEMUNHO DE *FIRN* DO
PLATÔ ANTÁRTICO**

NICOLI POZZEBON GERHARD

ORIENTADOR – Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Lima Correia – Universidade de São Paulo

Dra. Franciéle Schwanck Carlos – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Norberto Dani – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

Porto Alegre – 2019

CIP - Catalogação na Publicação

Gerhard, Nicoli Pozzebon
Conteúdo iônico em um testemunho de firn do Platô
Antártico / Nicoli Pozzebon Gerhard. -- 2019.
69 f.
Orientador: Jefferson Cardia Simões.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa
de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,
2019.

1. aerossóis. 2. cromatografia iônica. 3.
Antártica. 4. glacioquímica. I. Simões, Jefferson
Cardia, orient. II. Título.

*Para Cláudia e Luís,
por tornarem isso tudo possível.*

“The world is a huge place. How will you know where you fit in unless you explore beyond your comfort zone?”

Sir Ernest Henry Shackleton

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Jefferson C. Simões pela orientação, ensinamentos, dedicação e oportunidade de pesquisa no Centro Polar e Climático da UFRGS.

Ao colega Msc. Isaías U. Thoen, pelas horas de ensino de metodologias e produção de dados em laboratório. Por toda atenção e esforço que contribuíram para a realização deste trabalho.

À UFRGS e ao PPGGEO, pela oportunidade de estudos, permitindo que eu crescesse como profissional.

Ao CNPq, FAPERGS e CAPES, pelo apoio financeiro durante todo este projeto.

Aos colegas de pesquisa do Centro Polar e Climático, pelo conhecimento compartilhado e por tornarem esta jornada por vezes mais divertida.

Ao Andreas E. Grings, por toda a motivação, paciência e por estar sempre ao meu lado. Obrigada pela integralidade desta amizade.

À minha família, pelo carinho e alento durante toda esta trajetória.

Em especial, e sim, o mais importante, pelo apoio incondicional, zelo e estabilidade, pelo amor e liberdade da vida, agradeço aos meus pais, Cláudia A. P. Gerhard e Luís A. Gerhard, que fazem deste mundo um lugar melhor e de mim uma pessoa mais corajosa.

E por fim, à ciência geológica, que transformou este mundo para mim, fazendo-me enxergá-lo de formas muito diferentes. Que me ensina dia após dia, através dos seus deslumbrantes eventos, que todo o sistema Terra está interligado e se há desequilíbrio em uma camada, há em todas.

Buscando sempre compreender mais sobre quem é este planeta e entendendo hoje que somos seres criados e transformados durante a sua evolução, é possível afirmar que a Terra é o melhor lugar que pode existir para vivermos.

E é o nosso dever cuidar bem dela.

RESUMO

Esta dissertação analisa o registro de conteúdo iônico em um testemunho de neve/*firn* coletado no Platô Antártico durante uma travessia chileno-brasileira, realizada no verão austral de 2004/2005. O testemunho BR-IC-2 (88°01'21,3"S; 82°04'21,7"W), obtido a 2.621 m de altitude, foi subamostrado em sala limpa (CLASE 100) no Climate Change Institute (CCI) na Universidade do Maine, no Maine (EUA), em um sistema de derretimento contínuo. O testemunho atingiu 40,55 m de profundidade real (21,74 m eq H₂O), e esta investigação analisa somente as primeiras 1.150 amostras, que representam os 28,59 m superiores da perfuração (14,35 m eq H₂O), pelo método de cromatografia iônica. As concentrações iônicas obtidas foram: Na⁺ (13,19 ± 8,7 µg L⁻¹), K⁺ (2,6 ± 5,0 µg L⁻¹), Mg²⁺ (2,0 ± 1,1 µg L⁻¹), Ca²⁺ (4,7 ± 4,2 µg L⁻¹), H₃CSO₃⁻ (2,6 ± 2,2 µg L⁻¹), Cl⁻ (34,5 ± 11,1 µg L⁻¹), NO₃⁻ (73,6 ± 21,4 µg L⁻¹) e SO₄²⁻ (57,6 ± 41,2 µg L⁻¹). Utilizando as variações sazonais de Na⁺, de sulfato não proveniente de sal marinho calculado – nssSO₄²⁻ (54,1 ± 41,3 µg L⁻¹), da razão isotópica δD e da identificação sinais de erupções vulcânicas (Pinatubo / Cerro Hudson em 1993, Agung em 1965 e possivelmente Bristol Island em 1936) foi constatado para esse testemunho representa 85 anos de acumulação de neve, abrangendo o período 1918 e 2003 d.C., datado com precisão de ± 3 anos, e taxa média de acumulação anual de 0,15 m eq H₂O. A contribuição de sais marinhos no sítio do IC-2 é pouco expressiva, mostrada pela elevada razão Cl⁻/Na⁺, cujo valor também pode resultar da influência de outros fatores como a entrada de HCl e a menor depleção do Cl⁻ em relação ao Na⁺, e também demonstrada pela fraca correlação dos íons de origem marinha K⁺ e Mg²⁺ com os outros íons, correlação esta que pode estar sendo afetada pela baixa taxa de precipitação local. Por outro lado há grande contribuição crustal e biogênica, mostrada pelas concentrações relativamente altas de nssCa²⁺ (4,21 ± 4,28 µg L⁻¹) e nssSO₄²⁻, respectivamente. O MS⁻ mostra concentrações baixas para a região e o NO₃⁻ não tem correlação com os outros íons, provavelmente devido à complexidade das fontes, já que este íon apresenta-se como um aerossol secundário.

Palavras-chave: aerossóis, cromatografia iônica, Antártica, glacioquímica

ABSTRACT

This dissertation analyses the ionic content record in a snow / firn core collected in the Antarctic Plateau during a Chilean-Brazilian traverse, held in the Austral summer of 2004/2005. The core BR-IC-2 (88°01'21.3"S; 82°04'21.7"W), obtained at an altitude of 2,621 m, was subsampled in a clean room (Class 100) at the Climate Change Institute (CCI), University of Maine, in Maine (USA), in a continuous melting system. The core reached 40.55 m real depth (21.74 m eq H₂O), and this investigation analyses only the first 1,150 samples, which represent the upper 28.59 m (14.35 m eq H₂O) of the drilling, by the ion chromatography method. The ionic concentrations obtained were: Na⁺ (13.19 ± 8.7 µg L⁻¹), K⁺ (2.6 ± 5.0 µg L⁻¹), Mg²⁺ (2.0 ± 1.1 µg L⁻¹), Ca²⁺ (4.7 ± 4.2 µg L⁻¹), H₃CSO₃⁻ (2.6 ± 2.2 µg L⁻¹), Cl⁻ (34.5 ± 11.1 µg L⁻¹), NO₃⁻ (73.6 ± 21.4 µg L⁻¹) and SO₄²⁻ (57.6 ± 41.2 µg L⁻¹). Using seasonal variations of Na⁺, calculated non-sea salt sulphate - nssSO₄²⁻ (54.1 ± 41.3 µg L⁻¹), by the isotopic ratio δD and identifying signs of volcanic eruptions (Pinatubo / Cerro Hudson in 1993, Agung in 1965, and possibly Bristol Island in 1936) this core was found to represent 85 years of snow accumulation, covering the period from 1918 to 2003 AD, dated with a precision of ± 3 years, and a mean annual accumulation of 0.15 m eq H₂O. The contribution of sea salts at the IC-2 site is not significant, shown by the high Cl⁻/Na⁺ ratio, whose value may also result from the influence of other factors such as HCl intake and lower Cl⁻ depletion relative to Na⁺, and its is also demonstrated by the poor correlation of K⁺ and Mg²⁺ marine ions with the other ions, which may be affected by the low local precipitation rate. On the other hand, there are large crustal and biogenic contributions, shown by the relatively high concentrations of nssCa²⁺ (4.21 ± 4.28 µg L⁻¹) and nssSO₄²⁻, respectively. The MS⁻ shows low concentrations for the region and NO₃⁻ has no correlation with the other ions, probably due to the complexity of the sources, since this ion presents itself as a secondary aerosol.

Keywords: aerosols, ionic chromatography, Antarctic, glaciochemistry

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1. Mapa de localização do testemunho IC-2 (ponto em vermelho). As estrelas indicam os principais locais e estações científicas na Antártica. Modificado de Simões (2011).7
- Figura 2. Relação entre dados de concentrações iônicas e elevação. (a) Na^+ , (b) Cl^- , (c) razão Cl/Na , (d) NO_3^- , (e) SO_4^{2-} , (f) MS^- , (g) Ca^{2+} , (h) Mg^{2+} e (i) K^+ . Os íons estão em escala logarítmica, com exceção da razão Cl/Na , apresentado em escala linear. As linhas tracejadas em vermelho indicam a faixa de concentração iônica esperada para o IC-2, em relação à sua altitude, de 2.621 m. Modificado de Bertler et al. (2005). 15
- Figura 3. Travessias antárticas realizadas no âmbito do ITASE (International Trans-Antarctic Scientific Expedition). Note a travessia Chileno-Brasileira que coletou o testemunho IC-2, objeto desta dissertação. Fonte: <http://www2.umaine.edu/itase/content/maps/map.html> 17
- Figura 4. a) Barraca de perfuração de testemunho de gelo usado na travessia chileno-brasileira de 2004/2005. Note testemunhos de neve (cilindros) descartados. b) Amostragem de neve superficial em uma trincheira glaciológica a 89°S , no platô da Antártica Oriental.20
- Figura 5. Desenho esquemático dos componentes básicos de um sistema IEC. Fonte: THOEN (2017), adaptado de Thermo Scientific, 2012a.22
- Figura 6. Desenho esquemático para os mecanismos de troca iônica. a) Troca aniônica; b) Troca catiônica. Fonte: Thoen (2017).23

SUMÁRIO

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	5
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	6
1.1 Introdução Geral	6
1.2 Tema e delimitação do problema de estudo.....	6
1.3 Objetivos e metas	7
1.4 A Antártica	7
1.4.1 Circulação atmosférica antártica.....	10
1.5 Testemunhos de gelo.....	11
1.5.1 Registro ambiental.....	11
1.5.2 Distribuição e proveniência de íons maiores na Antártica.....	13
1.6 O Programa ITASE	16
1.6.1 A travessia chileno-brasileira	18
1.7 Introdução à cromatografia iônica	21
CAPÍTULO 2 – ARTIGO	24
CAPÍTULO 3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	55
REFERÊNCIAS	57
ANEXO	63
Anexo 1 – Resumo publicado em evento.	63

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

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

- a) Introdução sobre o tema e descrição do objeto da pesquisa de mestrado, onde estão sumarizados os objetivos e o estado da arte sobre o tema de pesquisa.
- b) Artigo submetido a periódico com corpo editorial permanente e revisores independentes, escrito pelo autor durante o desenvolvimento de seu Mestrado.
- c) Anexo, compreendendo um resumo publicado em evento, relacionado ao tema central da dissertação.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Introdução Geral

Derivada do grego *kryos*, que significa frio, **criosfera** refere-se às partes congeladas do sistema climático terrestre, incluindo gelo marinho, gelo de água doce, plataformas de gelo, *icebergs*, neve, geleiras e *permafrost* (ou solo congelado). Hoje, aproximadamente 11% da superfície planetária é coberta de gelo permanente e 14% da superfície terrestre é coberta de *permafrost* (COOK, 2013).

Os mantos de gelo têm um papel ambiental muito importante, a partir do seu impacto no albedo; controlam a paisagem em áreas que cobrem periodicamente; influenciam na natureza dos sedimentos ao seu redor e em detritos transportados por *icebergs* através de longas áreas no oceano; e são o controle principal no conteúdo isotópico de oxigênio no oceano, que é refletido globalmente na razão preservada nos sedimentos marinhos. A existência (ou não) das plataformas de gelo é um dos sinais da condição do clima global visível do espaço (WOLFF, 2014).

1.2 Tema e delimitação do problema de estudo

O testemunho de gelo e *firn*¹ utilizado neste trabalho (BR-IC-2, 88°01'21.3"S, 82°04'21.7"W) (Figura 1) foi coletado pelo professor Jefferson C. Simões, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em uma ação colaborativa com o *Centro de Estudios Científicos* (CECs) de Valdivia (Chile) e o *Climate Change Institute* (CCI) da Universidade do Maine (EUA).

¹ *Firn*, estágio intermediário entre a neve e o gelo. O limite entre a neve e o *firn* não é bem definido, geralmente identificado por características tais como cristais soldados uns aos outros, mas onde ainda persiste a conexão dos espaços intergranulares (ou seja, ainda é permeável). O limite *firn*-gelo, por sua vez, é marcado pelo fechamento da conexão entres os poros e ocorre quando a densidade atinge 0,83 g cm⁻³ (Simões, 2004).

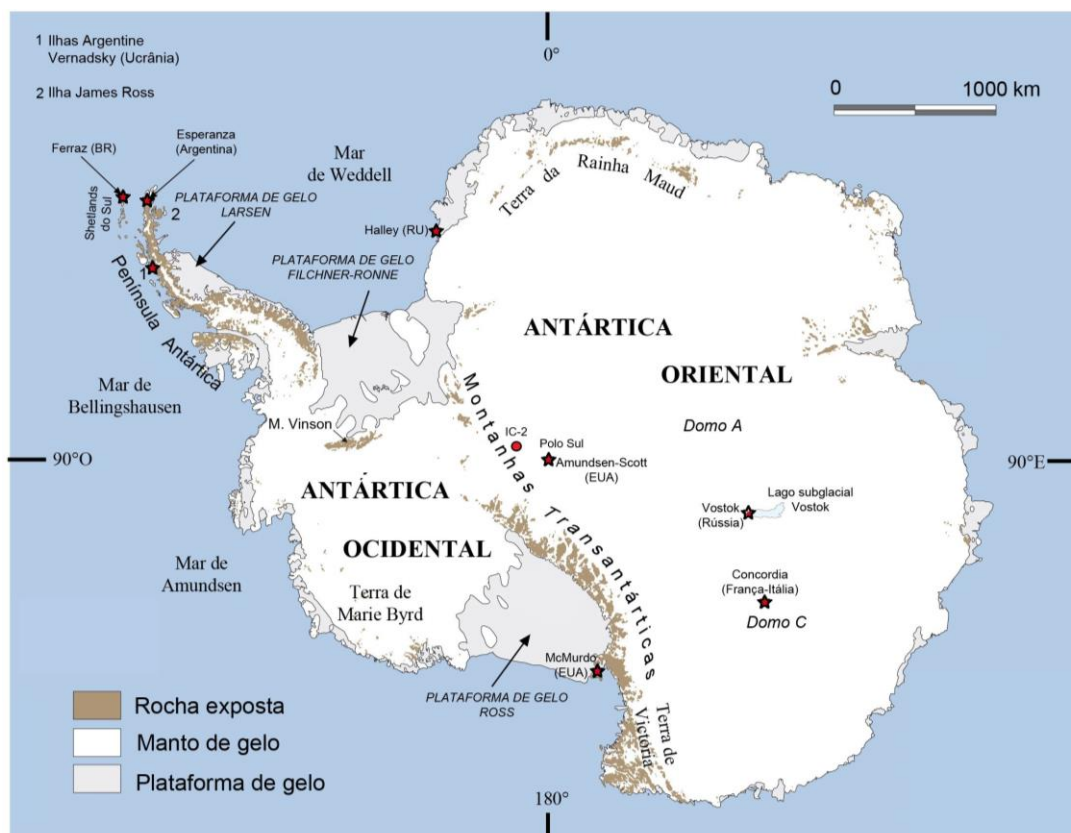


Figura 1. Mapa de localização do testemunho IC-2 (ponto em vermelho). As estrelas indicam os principais locais e estações científicas na Antártica. Modificado de Simões (2011).

1.3 Objetivos e metas

A interpretação do registro ambiental do testemunho BR-IC-2 (daqui para frente, IC-2) é o principal objetivo desta dissertação, que será obtido ao atingir as metas de determinação a variabilidade iônica em testemunho de gelo raso e de identificação da existência de variações temporal e/ou cíclica deste conteúdo iônico. Para tanto, os objetivos menores deste trabalho são de determinar a idade do testemunho, identificar os picos e a variação estratigráfica do conteúdo iônico analisado e a origem dos aerossóis de onde provém os íons maiores.

1.4 A Antártica

A Região Antártica é uma das mais sensíveis às variações climáticas em escala global (SIMÕES *et al.*, 2011). Ela cobre aproximadamente 9% da superfície terrestre – cerca de 45,6 milhões de quilômetros quadrados – sendo constituída pelo oceano Austral e pela Antártica (SIMÕES, 2011).

A Antártica é o último continente intocado do planeta, o único que ficou na sua forma original existente antes da expansão do espaço ocupado pela humanidade (SIMÕES *et al.*, 2011).

O continente abrange 13,8 milhões km² e está 99,7% coberto por neve e gelo (BARRY & GAN, 2011). A presença das montanhas Transantárticas, a cadeia de montanhas mais proeminente do continente, alongando-se 3.500 km da parte norte das Terra de Victoria até a margem oeste de Terra de Coats, com 200 km de largura média e picos de 4.500 m (COOK & STOREY, 2015), marca a divisão entre as duas principais massas de terra: a Antártica Oriental, e seu manto de gelo (*East Antarctic Ice Sheet – EAIS*), e Antártica Ocidental, com seu manto de gelo (*West Antarctic Ice Sheet – WAIS*).

O volume do manto de gelo da Antártica e das plataformas de gelo é de aproximadamente 25,4 milhões km³ e a maior parte dele está na Antártica Oriental, que contém 86% disso (BARRY & GAN, 2011). A Península Antártica, que se estende de 75°S a 63°S, também apresenta calotas de gelo e geleiras nas suas montanhas (BARRY & GAN, 2011) e a plataforma de gelo Larsen, que desemboca no mar de Weddell (SIMÕES, 2011). A Antártica Ocidental é limitada pela plataforma de gelo Ross, que tem 490.000 km², pela plataforma de gelo Ronne-Filchner, com 450.000 km² e por outras geleiras que drenam para o mar de Amundsen. A espessura média de gelo encontrada no continente antártico é de 2.400 m e a máxima conhecida é de 4.776 m, na Terra de Adelie (BARRY & GAN, 2011).

A distribuição das rochas na Antártica reflete, em grande parte, a amalgamação (há 550 milhões de anos) e fragmentação (há 180 milhões de anos) do supercontinente Gondwana (SIMÕES, 2011). O embasamento da Antártica Ocidental compreende rochas ígneas e sedimentares pré-cambrianas a Ordovicianas, deformadas e metamorfisadas em diferentes graus e intrudidas por granitos sin- a pós-tectônicos. Esse embasamento é localmente coberto por sedimentos não-deformados do Devoniano ao Jurássico e intrudido por rochas toleíticas plutônicas e vulcânicas. Não se sabe se o centro da Antártica Oriental é um único cráton Paleoproterozoico (continente Mawson), ou se é cortado por cinturões móveis de idade Grenville ou pan-Africanos. Esta incerteza indica que outros terrenos expostos na costa poderiam ser correlacionados de muitas formas diferentes (STOREY, 2005). Conforme Simões (2011), a orogenia andina ocorrida no Cenozoico é o principal evento responsável do magmatismo, dobramento e soerguimento da Península

Antártica, que apresenta rochas vulcânicas e plutônicas mesozoicas e cenozoicas em sua maior parte.

As diferenças nos embasamentos da Antártica Ocidental e da Oriental refletem no tamanho e forma dos dois principais domínios geográficos do continente antártico. A crosta da Antártica Oriental é espessa e contínua e a maior parte de sua superfície situa-se acima do nível do mar. Apenas em algumas bacias profundas, o peso do gelo é tanto que pressiona a crosta continental e esta encontra-se abaixo do nível do mar (COOK & STOREY, 2015; SINCLAIR, 2015). Por outro lado, a crosta da Antártica Ocidental é mais delgada, varia em espessura e encontra-se quase totalmente abaixo no nível do mar (COOK & STOREY, 2015). A retirada do gelo das bacias profundas da Antártica Oriental, levaria a um soerguimento isostático da região durante milhares de anos. Já a crosta da Antártica Ocidental ficaria em grande parte abaixo do nível médio dos mares, mesmo também sofrendo soerguimento, por isso é definido como manto de gelo de base marinha (BARRY & GAN, 2011; SINCLAIR, 2015).

Como a Antártica Ocidental tem seu embasamento formado por uma colagem de segmentos crustais, ela é em geral montanhosa. Nas montanhas Ellsworth há o cume mais alto do continente (Vinson Massif, 4.897 m) e a cordilheira da Península Antártica é a segunda maior da Antártica. A Antártica Oriental apresenta muitas outras cordilheiras, mas que aparecem apenas como afloramentos isolados (*nunataks*) ou são completamente cobertas de gelo, como as montanhas Gamburtsev (COOK & STOREY, 2015).

Na costa pacífica da Antártica há presença de vulcões ativos, como nas ilhas Bridgeman e Deception (ambas na Península Antártica) onde nesta última há uma caldeira de um vulcão ativo no estreito de Bransfield; na ilha de Ross (oeste do mar de Ross) há o estratovulcão monte Erebus; e na Terra de Marie Byrd está localizada uma cordilheira com dezenas de vulcões sob o gelo. Outros lugares também apresentam vulcões, mas estes são dormentes ou estão extintos. E apesar da presença de grandes cordilheiras, a Antártica é relativamente livre de terremotos. A maior parte dos tremores detectados na Antártica são causados por movimentos dentro do gelo e também são associados com atividade vulcânica (SIMÕES, 2011; COOK & STOREY, 2015).

1.4.1 Circulação atmosférica antártica

O sistema climático antártico apresenta variações em várias escalas de tempo, de orbital (dezenas a centenas de milhares de anos), a milenar e a subanual e é estreitamente associado a outras partes do sistema climático global (TURNER *et al.*, 2014).

De acordo com Owens e Zawar-Reza (2015), o sistema atmosférico global produz um largo cinturão de baixa pressão que circunda a Antártica e cria os ventos de oeste que dirigem a circulação atmosférica sobre o oceano Austral. A circulação global também produz uma região de alta pressão atmosférica centrada sobre o Polo Sul geográfico, que deixa o Platô Antártico ser dominado por céus sem nuvens e precipitação de neve muito baixa. Por outro lado, as regiões costeiras são relativamente amenas, nubladas e recebem a maior parte da precipitação de neve; são muitas vezes expostas aos ventos de oeste ou aos sistemas de baixa pressão que se originam do cinturão de baixa pressão que abraça a margem do continente. A longa e estreita Península Antártica estende-se até o ponto mais a norte de todo o continente e nela chegam os ventos de oeste mais fortes e persistentes, que combinados com o ambiente marinho da Península, produzem condições de tempo e clima bastante distintos da Antártica Oriental.

A baixa temperatura da Antártica a torna um dissipador de calor, quando comparada aos trópicos, que são fontes de calor. A redistribuição da energia calorífica na atmosfera é influenciada pela rotação da Terra, que produz a força aparente da Coriolis. Conforme o ar se move para transportar horizontalmente o calor a partir de áreas de alta pressão atmosférica para áreas de baixa pressão atmosférica, a Coriolis influencia a direção do vento e assim o ar não flui diretamente das altas para as baixas pressões. A direção do vento também é influenciada pela posição dos oceanos e continentes, que podem bloquear ou canalizar o vento e também causar aumento ou diminuição nos níveis de umidade do ar. Esta circulação geral da atmosfera resulta em uma ascendência de ar próximo ao equador e produz muita precipitação (OWENS & ZAWAR-REZA, 2015).

O tempo antártico é influenciado pela circulação geral atmosférica em duas principais características: primeiro, no norte da Antártica, entre 60°S e 65°S, há uma zona de ar ascendente e baixa pressão com sistemas meteorológicos ciclônicos “embutidos” chamados de cavada circumpolar, com ventos de oeste, e tempestades regulares que trazem ar ameno e úmido das latitudes médias em direção ao

continente. Em segundo, uma área de ar descendente e de alta pressão ocorre sobre o centro da Antártica Oriental, resultando em fluxos de ar de sul para norte que são influenciados por processos de drenagem de ar frio. A Coriolis desvia esse fluxo de ar para criar uma zona de limite de ventos de leste próximo à margem do continente (OWENS & ZAWAR-REZA, 2015).

Assim, o clima antártico pode ser amplamente dividido em dois regimes: platô continental (alta e baixa elevação) e marítimo (baixas elevações próximo à costa e à Península Antártica). A proximidade com o oceano Austral e a baixa elevação tipicamente resultam em um ambiente marítimo onde o tempo meteorológico produzido pelo cinturão de oeste traz ar ameno relativamente úmido para a região. As zonas continentais têm temperaturas muito mais baixas e são mais secas (OWENS; & ZAWAR-REZA, 2015).

Como muito do platô oriental da Antártica está acima de 3.000 m do nível do mar, este ambiente de grandes altitudes, em conjunto com as baixas temperaturas locais, causam a secura do ar e também originam ventos orientados pela gravidade (ventos catabáticos). A distribuição da temperatura na superfície e os padrões de ventos sofrem influência da extensa cobertura de neve e gelo (que dobra sazonalmente, oscilando em média entre 2 a 20 milhões de km² entre verão e inverno, devido à formação e derretimento de gelo marinho) onde grande parte da radiação solar é refletida diretamente para a atmosfera (OWENS & ZAWAR-REZA, 2015).

1.5 Testemunhos de gelo

1.5.1 Registro ambiental

Os testemunhos de gelo provêm evidências indiretas (*by proxy*) das condições ambientais e atmosféricas climáticas passadas (DELMONTE, 2003). Fornecem acesso às séries paleoclimáticas, que incluem temperaturas e taxas de precipitação locais, condições de fontes de umidade, força do vento e fluxos de aerossóis de origem marinha, vulcânica, terrestre, cosmogênica e antropogênica. Assim, o gelo polar complementa as informações obtidas nos sedimentos marinhos e continentais (PETIT *et al.*, 1999).

Na maior parte dos dois mantos de gelo (Antártica e Groenlândia), as camadas de neve nunca derretem na superfície. Ao invés disso, são cobertas por sucessivas camadas de neve e, lentamente, enterradas. Sob o peso da neve sobrejacente e

influência do transporte de vapor d'água, os grãos de neve coalescem e a camada adensa. Nas partes mais profundas do manto de gelo, com maiores tensões, a deformação do gelo irá afinar cada camada, espalhado pelas bordas (onde pode eventualmente alcançar o oceano como plataformas de gelo e então ficar à deriva como *icebergs*). A taxa anual de precipitação de neve pode variar de baixos 2 cm equivalentes de água, no ponto mais alto do platô da Antártica Oriental, até mais de um metro em equivalente de água em áreas de costa da Península Antártica. Portanto, o manto de gelo consiste em sua maior parte em uma sequência monótona de camadas que ficam mais finas conforme aumenta a profundidade. A espessura do gelo pode facilmente ultrapassar 3 km de espessura e conter sequências que abrangem milhares a centenas de milhares de anos, dependendo do lugar (a taxa de precipitação anual de neve é o principal controle) (WOLFF, 2012).

Perfurando verticalmente através das camadas de gelo, e geralmente próximo de divisores de bacias de drenagem, onde as taxas de deformação e escoamento de massa de gelo são mais baixas (THOEN, 2017), podemos determinar as propriedades físicas e conteúdo químico do gelo em função da profundidade e, conseqüentemente, tempo (WOLFF, 2012).

O conteúdo químico do gelo é registrado de três diferentes formas: na composição isotópica das moléculas de água que constituem os cristais de gelo, nas concentrações de impurezas presentes na neve e no gelo e no conteúdo de bolhas de ar presas no gelo (WOLFF, 2012). Nenhum outro arquivo natural do clima permite a determinação simultânea de tal variedade de diferentes parâmetros (SCHWANCK, 2016).

Análises isotópicas, como a determinação das razões $\delta^{18}\text{O}$ e δD , permitem a reconstrução de paleotemperaturas; as concentrações químicas, como do sódio (Na^+), podem ser utilizadas para informar sobre as variações sazonais na extensão da cobertura de gelo marinho (WOLFF *et al.*, 2009). As inclusões de ar aprisionadas no gelo são, em particular, o único paleoarquivo confiável que registra diretamente a composição atmosférica e permite a reconstrução da evolução no passado de importantes gases traço de efeito estufa, como CO_2 , CH_4 e N_2O (RAYNAUD & LORIUS, 2004).

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 (THOEN, 2017).

1.5.2 Distribuição e proveniência de íons maiores na Antártica

O conjunto de íons maiores (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) representam aproximadamente 95% da composição solúvel da atmosfera, e assim, fornecem uma poderosa ferramenta para investigação de mudanças atuais e do passado da química atmosférica. Íons provenientes de ácidos orgânicos solúveis, como o acetato (CH_3COO^-), oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) e metilsulfonato (CH_3SO_3^- , MS^-), são também utilizados em alguns estudos de processos atmosféricos e biogeoquímicos (KREUTZ & KOFFMAN, 2013).

Legrand e Mayewski (1997) afirmam que os íons majoritários mais presentes na Antártica são Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+ , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} , cujos valores contribuem com a quase totalidade do conteúdo iônico, que varia entre 5 e 30 $\mu\text{eq L}^{-1}$. O K^+ e NH_4^+ apresentam contribuição de menos de 0,2 $\mu\text{eq L}^{-1}$, já o MS^- pode atingir valores de 0,2 $\mu\text{eq L}^{-1}$.

Como existe uma grande gama de dados de íons maiores e de MS^- coletados em posições geográficas variadas (com diferentes elevações, distância dos oceanos e regiões áridas), há um grande amplitude de valores baseados em mudanças temporais nas forças de fontes químicas, dinâmicas climáticas e processos biogeoquímicos (KREUTZ & KOFFMAN, 2013).

Conforme Kreutz e Koffman (2013), as fontes das espécies iônicas solúveis nos testemunhos polares podem ser agrupadas em diversas categorias, baseadas no processo de formação original do aerossol, como nos aerossóis provenientes do sal marinho (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e Mg^{2+}), que são as maiores fontes de impurezas nos testemunhos polares e contribuem significativamente ao balanço iônico; e nos aerossóis provenientes de poeira mineral, caso por exemplo do cálcio não marinho (nssCa^{2+}), que é o melhor *proxy* desta fonte.

Mas o Ca^{2+} também apresenta o sal marinho como fonte, o que acontece com o Mg^{2+} e o K^+ , que tem tanto fontes terrestres locais e globais, quanto as fontes marinhas identificadas na Antártica (BERTLER *et al.*, 2005). No caso do Ca^{2+} , na região do Polo Sul geográfico, a ordem de magnitude das contribuições marinhas e crustais tende a ser a mesma, onde inclusive a fonte marinha, que apresenta seu máximo no inverno, pode encobrir a fonte crustal, que tem máximas no verão (LEGRAND & MAYEWSKI, 1997)

Ainda de acordo com Kreutz e Koffman (2013), imaginava-se que a maior parte de aerossóis de sal marinho fossem transportados através dos ventos para o interior

do continente antártico a partir água aberta do oceano, e seu pico máximo seria atingido no verão; e que o aumento da extensão do gelo marinho no inverno e nos períodos glaciais levaria a uma baixa no registro desses aerossóis. Mas os maiores valores de sódio são registrados nos meses de inverno (LEGRAND & MAYEWSKI, 1997; UDISTI *et al.*, 2012). Devido a esta sazonalidade, o sódio é um *proxy* que auxilia na identificação de camadas anuais no registro dos testemunhos de gelo (SINCLAIR, 2015).

A datação dos testemunhos de gelo também pode ser auxiliada pela identificação de camadas de cinzas vulcânicas, que são carregadas para altas altitudes na atmosfera Antártica a partir das grandes erupções vulcânicas. Essas camadas de cinzas podem ser identificadas tanto visualmente quanto através de medições de sulfatos, nitratos e condutividade elétrica (ou acidez) no gelo (SINCLAIR, 2015).

O sulfato não marinho (NSSO_4^{2-}) também é um excelente *proxy*, que apresenta seus valores máximos nos meses de verão (LEGRAND & DELMAS, 1984). Em sua maior parte é originado das emissões marinhas biogênicas de dimetilsulfato (DMS), que também é a única fonte conhecida do metilsulfonato (MS^-) (KREUTZ & KOFFMAN, 2013).

O nitrato (NO_3^-) é predominantemente um aerossol secundário produzido pela interação da luz na estrato e ionosfera e é um produto de oxidação de NO_x (NO e NO_2) (KREUTZ & KOFFMAN, 2013; BERTLER *et al.*, 2005). A interpretação do registro de nitrato através da era antropogênica é difícil, já que muitas fontes menores de NO_x são sugeridas, como impactos de meteoritos, supernovas e modulação solar e até nitrato orgânico (KREUTZ & KOFFMAN, 2013). O nitrato também pode sofrer fracionamento isotópico em regiões de baixa precipitação de neve (LALURAJ *et al.*, 2010), o que também modifica suas concentrações e dificulta a análise do registro.

Bertler *et al.* (2005) analisaram 520 amostras de neve no continente antártico e realizaram a distribuição do conteúdo iônico destas amostras de acordo com a elevação e com a variabilidade espacial. A figura 2 traz as concentrações iônicas e a razão Cl^-/Na^+ distribuídas conforme a altitude do terreno e as linhas tracejadas em vermelho indicam a faixa de concentração iônica esperada para o testemunho IC-2, coletado a 2.621 m de altitude.

Na distribuição espacial, os valores encontrados para a região do platô antártico onde está localizado o sítio do IC-2, segundo Bertler *et al.* (2015), são de: Na^+ (entre 10 e 20 ppb), Mg^{2+} (entre 0 e 2 ppb), Ca^{2+} (entre 1 e 4 ppb), K^+ (entre 1 e 2 ppb), Cl^-

(entre 40 e 60 ppb), NO_3^- (entre 25 e 75 ppb), SO_4^{2-} (entre 35 e 75 ppb), MS^- (entre 10 e 12 ppb) e razão Cl/Na (entre 2,8 e 8 ppb).

A razão Cl/Na esperada para a região é mais elevada que a razão encontrada na água do mar, de 1,8 (WARNECK, 1988; BERTLER *et al.*, 2005). Isso porque há adições de HCl no verão, o que pode levar ao máximo da razão (LEGRAND & MAYEWSKI, 1997); a entrada de sal marinho é reduzida no interior da Antártica (LEGRAND & MAYEWSKI, 1997); processos de depleção e enriquecimento das espécies podem ser relacionados ao aumento da elevação da região, e isso levaria a um aumento desta razão (BERTLER *et al.*, 2005).

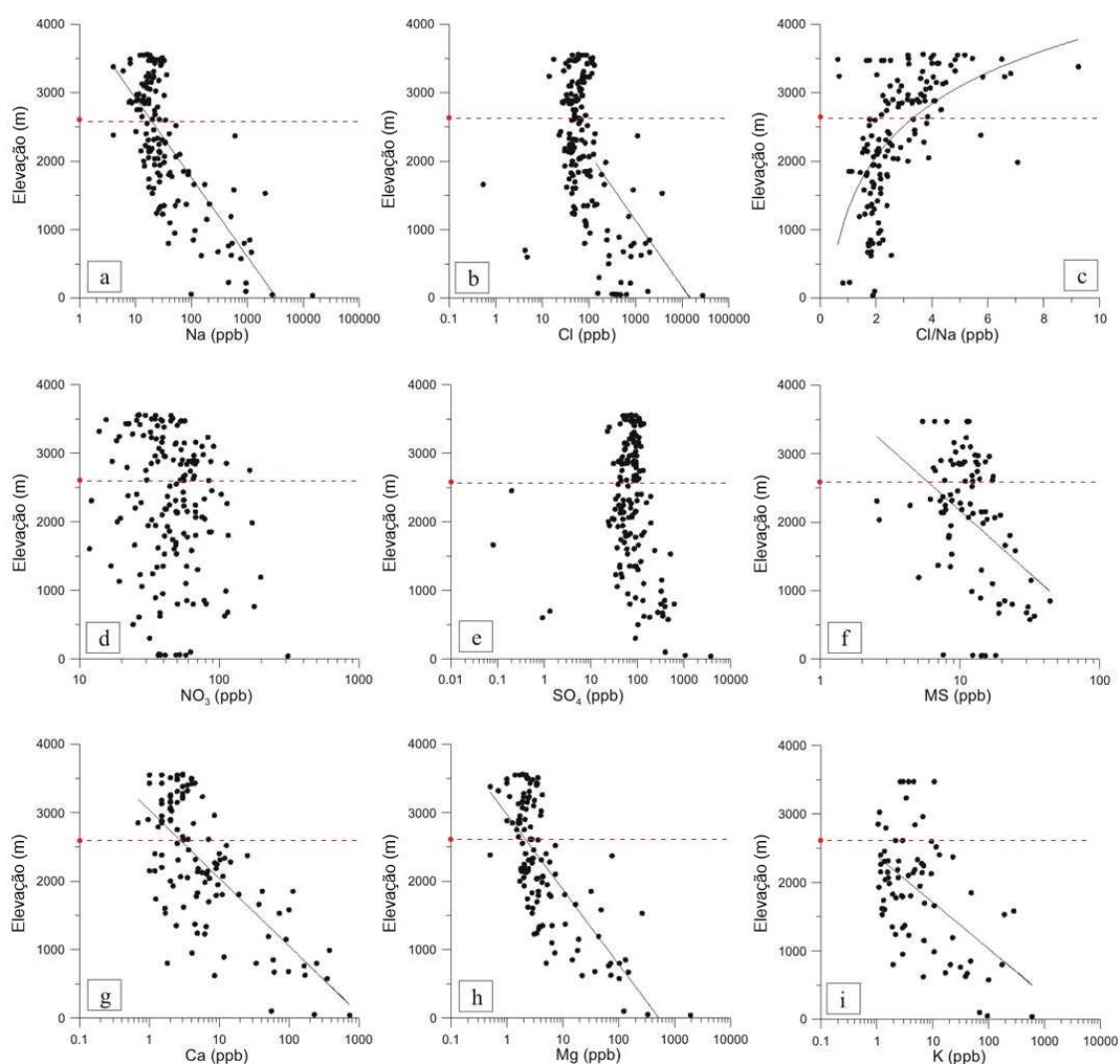


Figura 2. Relação entre dados de concentrações iônicas e elevação. (a) Na^+ , (b) Cl^- , (c) razão Cl/Na , (d) NO_3^- , (e) SO_4^{2-} , (f) MS^- , (g) Ca^{2+} , (h) Mg^{2+} e (i) K^+ . Os íons estão em escala logarítmica, com exceção da razão Cl^-/Na^+ , apresentado em escala linear. As linhas tracejadas em vermelho indicam a faixa de concentração iônica esperada para o IC-2, em relação à sua altitude, de 2.621 m. Modificado de Bertler *et al.* (2005).

1.6 O Programa ITASE

As investigações desta dissertação estão vinculadas ao programa ITASE (*International Trans-Antarctic Scientific Expedition*). Formulado inicialmente em 1990, em um encontro na cidade de Grenoble (França), por cientistas de doze países envolvidos em pesquisas em testemunhos de gelo (MAYEWSKI & GOODWIN, 1997), este programa teve como objetivo principal estabelecer como o ambiente atmosférico moderno é representado nas camadas mais superiores do manto de gelo antártico (MAYEWSKI *et al.*, 2005).

Aprovado pelo *Scientific Committee for Antarctic Research* (SCAR) em 1992 e adotado como um projeto da *Past Global Changes* (PAGES) em 1993 dentro do *International Geosphere-Biosphere Programme* (IGBP), o ITASE contou com a participação de 22 países, incluindo o Brasil (MAYEWSKI *et al.*, 2005).

Os objetivos principais do programa foram determinar a variabilidade espacial e temporal do clima antártico (*e.g.*, eventos extremos, variações de acumulação de neve, temperatura do ar, circulação atmosférica) e as mudanças ambientais que impactaram a Antártica (*e.g.*, variações do gelo marinho, produtividade oceânica, atividade antropogênica, atividade vulcânica) dos últimos 200 anos (apesar de alguns registros englobarem os últimos 1000 anos) (MAYEWSKI & GOODWIN, 1997). Esse período compreende todo o período industrial, que apresenta a maior influência antrópica na atmosfera (MAYEWSKI *et al.*, 2005) e também a Pequena Idade do Gelo (*Little Ice Age*, 1.200 a 1850 d.C.).

Pela coleta de testemunhos de gelo rasos (a recuperação dos mesmos é relativamente fácil) espaçados a cada 100 km, é possível desenvolver um estudo espacialmente significativo (cobrindo mais de 20 mil km de travessias do manto de gelo antártico) no entendimento de diferenças geograficamente construídas no clima sobre a Antártica (MAYEWSKI *et al.*, 2005). As travessias também forneceram oportunidade para a instalação de estações meteorológicas automáticas e a medição da química atmosférica (MAYEWSKI & GOODWIN, 1997), no interior do continente antártico, onde ainda há escassez de dados climatológicos e glaciológicos (BECAGLI *et al.*, 2004).

A figura 3 mostra todas as travessias completadas pelas equipes dos países membros do ITASE até julho de 2006 (linhas contínuas) e as travessias propostas até então (linhas pontilhadas). O testemunho IC-2, objeto desta dissertação, foi coletado

na travessia chileno-brasileira realizada no verão austral de 2004/05, representada no mapa da pela linha contínua cor-de-rosa.

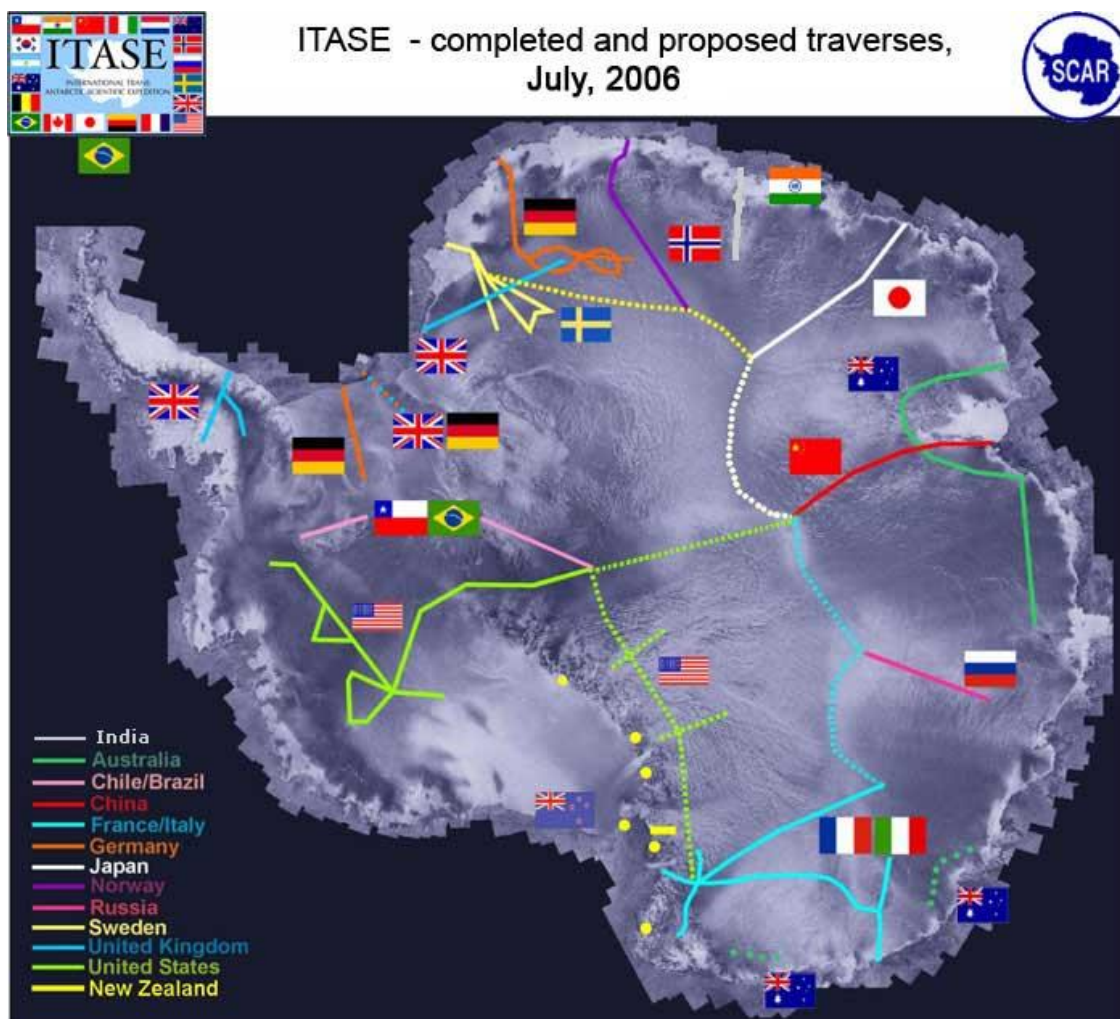


Figura 3. Travessias antárticas realizadas no âmbito do ITASE (*International Trans-Antarctic Scientific Expedition*). Note a travessia Chileno-Brasileira que coletou o testemunho IC-2, objeto desta dissertação. Fonte: <http://www2.umaine.edu/itase/content/maps/map.html>

Os dados obtidos podem ser usados para avaliar mudanças ambientais recentes na área de drenagem estendendo-se do Domo Concordia (Domo C) para o mar de Ross e o oceano Austral, e para determinar o significado espacial das tendências da composição química e isotópica de neve superficial. Essas informações permitem uma melhor compreensão dos efeitos das condições atmosféricas, circulação do ar e da força e direção dominante dos ventos sobre a composição química e isotópica de neve. Além disso, esse conhecimento é essencial para a

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

Desde 1990, mais de 240 testemunhos de gelo foram perfurados resultando em um total de quase 7.000 m de testemunhos e mais de 20.000 km levantados por radar de penetração o solo (GPR) (MAYEWSKI *et al.*, 2005).

1.6.1 A travessia chileno-brasileira

No verão austral de 2004/05, 12 pesquisadores do Chile e um do Brasil realizaram uma travessia antártica em direção ao Polo Sul geográfico, com o objetivo de coletar amostras de neve superficial e realizar sondagens rasas no manto de gelo antártico (HAMMES, 2011).

A expedição, organizada pelo governo chileno, liderada cientificamente pelo Centro de Estudios Científicos (CECs) de Valdivia – e com participação do então Núcleo de Pesquisas Antárticas e Climáticas (NUPAC/UFRGS) – hoje Centro Polar e Climático (CPC/UFRGS) –, e com a parte logística coordenada pelo Exército do Chile, contando com apoio da Força Aérea Chilena (FACH), faz parte do programa ITASE (SCHWANCK, 2012).

Partindo da cidade de Punta Arenas no Chile no início do mês de novembro de 2004, três aviões (2 Hércules C-130 da FACH e 1 Ilyushin IL-76, da Antarctic Logistics and Expeditions - ALE) levaram todos os expedicionários e o comboio polar até Patriot Hills (80°18'S; 81°22'W, altitude 720 m), ao lado da Estação Chilena Parodi, onde pousaram na pista de gelo azul (SCHWANCK, 2012).

O comboio polar foi liderado pelo Ten. Cel. Lorenzo Urrutia e a equipe científica foi liderada pelo Dr. Gino Casassa (CECs), responsável pelo levantamento geofísico, o Dr. Jefferson C. Simões (UFRGS) foi responsável pelo programa de perfuração da neve e gelo (SCHWANCK, 2012).

Em 13 de novembro de 2004, o comboio partiu da estação Parodi, rumo ao Polo Sul geográfico (90°S, altitude 2.840 m), dando início à travessia. Com 32 m de comprimento e quase 20 toneladas, o comboio era formado por um trator polar sueco Berco TL-6 (com motor Cummins Euro II de 250 HP) em dois módulos, que rebocava três trenós, dos quais dois, de 6 m de comprimento cada, transportavam um módulo habitacional (com 14 m² de área útil) e um módulo para geofísica, combustível, equipamentos científicos, alimentos e material de emergência, um último trenó de 3 m, transportava o banheiro. Em frente ao trator estava acoplado um radar GPR (radar

de penetração no solo – GSSI/USA) para detecção de fendas (LINDAU, 2014). A velocidade de cruzeiro do comboio polar oscilava entre 7 km h⁻¹ e 14 km h⁻¹ (SCHWANCK, 2012), com um consumo de 2,5 L a 5 L de combustível por quilômetro (LINDAU, 2014).

Atravessando as montanhas Transantárticas e atingindo a altitude de 2.828 m no platô antártico (HAMMES, 2011), os pesquisadores chegaram ao Polo Sul geográfico no dia 30 do mesmo mês e ficaram por 8 dias acampados ao lado da estação Amundsen-Scott (EUA), quando então iniciaram o retorno à Patriot Hills, chegando no dia 31 de dezembro. Foram 2.410 km percorridos ao total, em um manto de gelo com mais de 3.000 m de espessura, onde as temperaturas atingiram -34°C e a sensação térmica era de -52°C (SCHWANCK, 2012).

A rota foi escolhida com base em travessias prévias ao Polo Sul e em imagens de satélite de RADARSAT de 25 m de resolução (Zamora *et al.*, 2007), durante o trajeto de ida da travessia foi determinada a espessura e estrutura interna do gelo com uma rádio ecossonda (RES, frequência 150 MHz). Toda a amostragem foi realizada no trajeto de volta, onde também foi investigada a sequência das camadas de neve acumuladas nos 50 m superiores do manto de gelo por equipamento de rádio ecossondagem - RES (400 Mhz), determinada a velocidade de deslocamento do gelo com estacas implantadas a cada 10 km com GPS diferencial e caracterizada a estrutura crustal ao longo do percurso com medidas gravimétricas (SCHWANCK, 2012).

A amostragem consistiu em coleta neve superficial sob condições limpas a cada 10 km e na perfuração de seis testemunhos de neve/*firn* (Tabela 1; Figura 4a) utilizando uma perfuradora eletromecânica, de fabricação suíça e propriedade do CPC (SCHWANCK, 2012). O estudo foi complementado com a escavação de uma trincheira (Figura 4b), seguido por uma perfuração manual de até 4 m de profundidade, na latitude 89°S (SCHWANCK, 2012). No total, foram obtidas 105 amostras de neve superficial sob condições limpas, armazenadas em frascos de polipropileno pré-lavados com água deionizada, e 225 m de testemunhos (LINDAU, 2014).

Tabela 1. Testemunhos de neve e gelo coletados em dezembro de 2004 durante a travessia chileno-brasileira. Em destaque, o testemunho IC-2, estudado nesta dissertação.

Testemunho de neve/firn BR-IC	Latitude (S)	Longitude (W)	Altitude (m)	Profundidade de perfuração total (m)	Temperatura à 10 m de profundidade (° C)
1	89°58'27.7"	28°09'53.9"	2833	30,80	- 49
2	88°01'21.3"	82°04'21.7"	2621	40,55	- 45
3	85°59'57.5"	81°35'06.3"	1620	46,31	- 36
4	83°58'59.4"	80°07'01.4"	1295	22,20	- 33
5	82°30'30.8"	79°28'02.7"	950	42,51	- 29
6	81°03'10.1"	79°50'09.1"	750	35,06	- 27

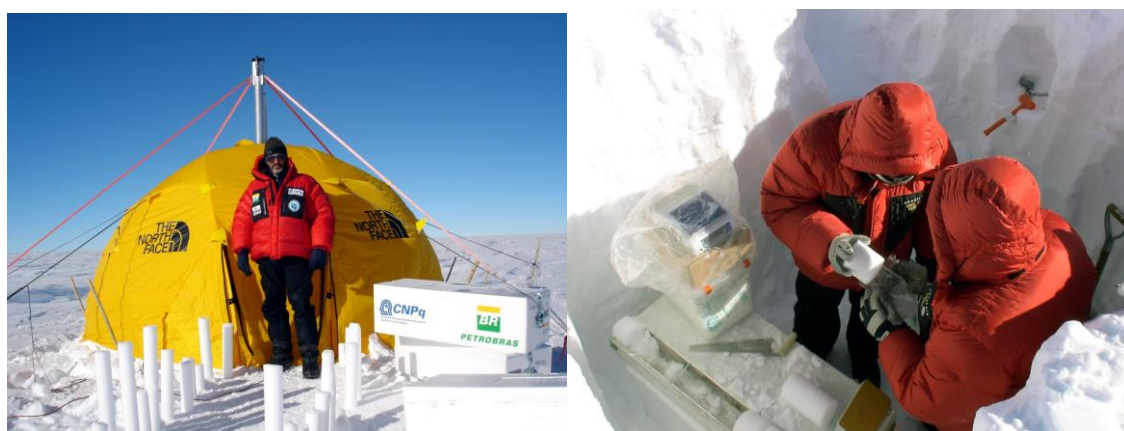


Figura 4. a) Barraca de perfuração de testemunho de gelo usado na travessia chileno-brasileira de 2004/2005. Note testemunhos de neve (cilindros) descartados. b) Amostragem de neve superficial em uma trincheira glaciológica a 89°S, no platô da Antártica Oriental.

A localização e distribuição espacial dos testemunhos obtidos em campo e seu controle topográfico são importantes para a interpretação dos dados, permitindo elucidar discrepâncias, refletir interferências no próprio relevo e posicionamento dos locais amostrados. Assim, os fatores levados em consideração na localização das amostragens foram o isolamento dos sítios e a baixa temperatura média, morfologia plana e de dinâmica glacial simples (HAMMES, 2011).

1.7 Introdução à cromatografia iônica

Cromatografia é o termo geral para várias técnicas de separação físico-químicas, que apresentam a distribuição de um componente entre uma fase móvel e uma estacionária. Essas técnicas são subdivididas de acordo com os estados físicos das suas fases (WEISS, 2004).

As aplicações iniciais, desenvolvidas no início do século XX, limitadas a análises de uma fase estacionária sólida e uma móvel líquida (LSC – *Liquid Solid Chromatography*), levaram ao desenvolvimento da cromatografia em camada delgada (TLC – *Thin Layer Chromatography*) e mais adiante à cromatografia Gasosa (GC – *Gas Chromatography*) e a cromatografia em papel (WEISS, 2004).

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) também foi derivada da coluna cromatográfica clássica e hoje é uma das ferramentas mais importantes de análises químicas. É baseada em diferentes princípios de separação onde ocorrem interações entre a fase móvel que contém os compostos de análise e a fase estacionária (WEISS, 2004).

A cromatografia iônica (IC – *Ionic Chromatography*) é derivada da HPLC, foi introduzida em 1975 por Small, Stevens e Bauman e dentro de um curto período de tempo passou de um esquema de detecção de poucos ânions e cátions inorgânicos para uma técnica analítica de espécies iônicas em geral (WEISS, 2004). A IC é baseada em três mecanismos de separação diferentes, que são:

- *Ion Exchange Chromatography* (IEC) ou *High Performance Ion Chromatography* (HPIC): baseada em processos de troca iônica. É utilizada para a separação de ânions e cátions, inorgânicos e orgânicos;
- *High Performance Ion Chromatography Exclusion* (HPICE): baseada no mecanismo de exclusão iônica. É particularmente útil para a separação de ácidos fracos inorgânicos e orgânicos a partir de ácidos completamente dissociados que eluem como um pico dentro do volume vazio da coluna. Também é utilizado para determinar aminoácidos, aldeídos e álcoois; e
- *Mobile Phase Ion Chromatography* (MPIC): baseada no mecanismo de separação por par iônico. Utilizada para separação de cátions e ânions de superfície ativa, compostos de enxofre, aminas e complexos de metais de transição (WEISS, 2004).

Além desses três métodos de separação, há também a cromatografia líquida de fase reversa (RPLC), que pode ser utilizada para separação de espécies iônicas e altamente polares (WEISS, 2004).

Para estudos em testemunhos de neve e gelo, a variante de cromatografia iônica mais comumente utilizada é a IEC, onde há separação de íons baseada em processos de troca iônica entre a fase móvel e a estacionária (THOEN, 2017).

Um sistema IEC convencional é 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 (Figura 5) (THOEN, 2017).

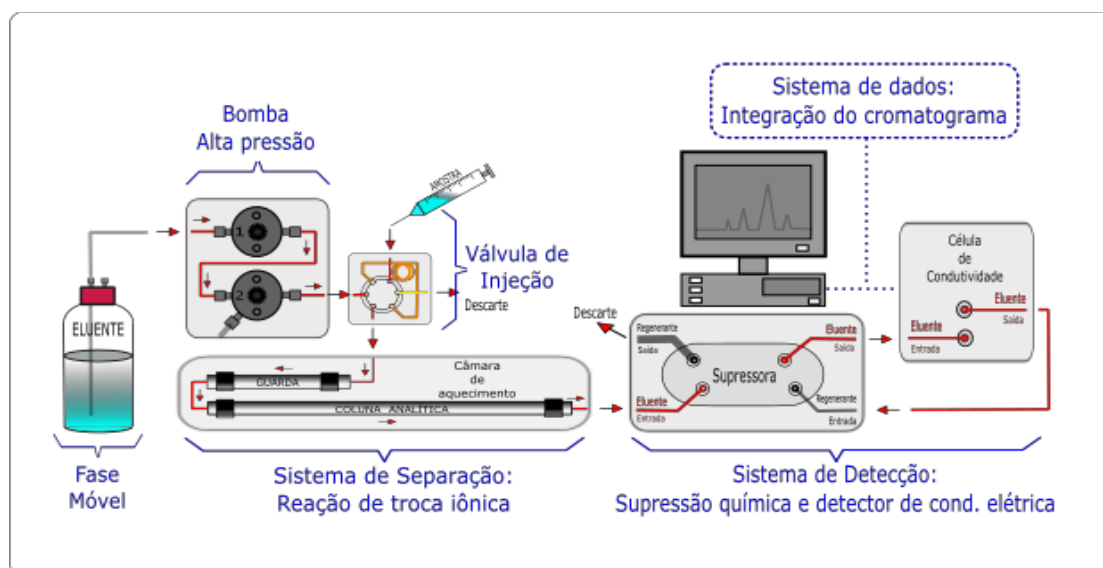


Figura 5. Desenho esquemático dos componentes básicos de um sistema IEC. Fonte: THOEN (2017), adaptado de Thermo Scientific, 2012a.

Na separação iônica de IEC, 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 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 (THOEN, 2017).

A fase estacionária da IEC, que compõe a coluna de separação, é sólida, constituída por grupos de troca iônica (que variam em função da carga – catiônica ou

aniônica) ligados a um material de suporte polimérico inerte. A fase estacionária aniônica é complementada com grupos quaternários de amônio ligados à resina polimérica. Já na separação de cátions, os sítios de troca podem ser sulfonatos, carboxilas ou grupos fosfonatos (Figura 6) (THOEN, 2017).

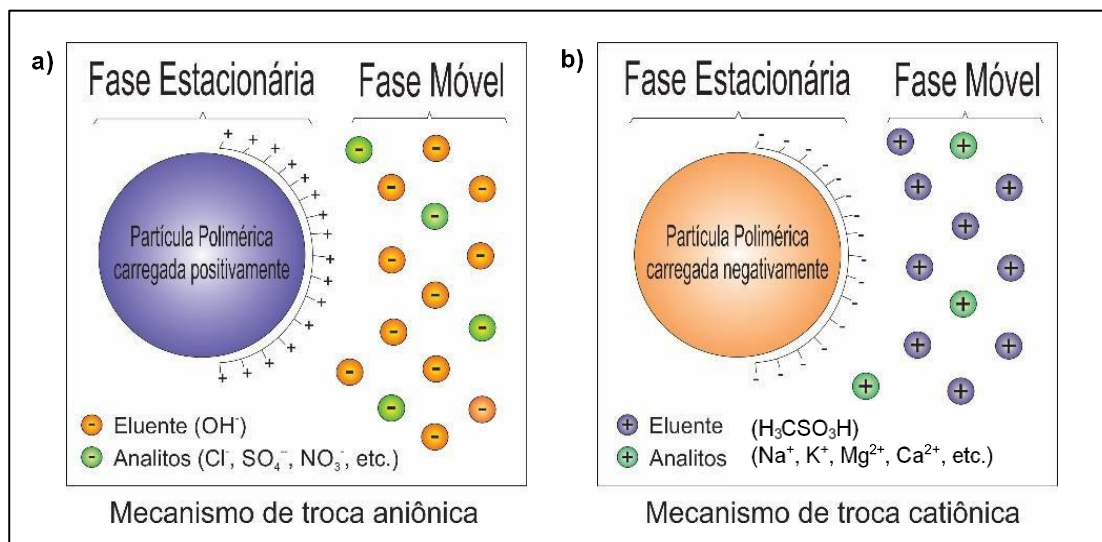


Figura 6. Desenho esquemático para os mecanismos de troca iônica. a) Troca aniônica; b) Troca catiônica. Fonte: Thoen (2017).

Na IEC não é possível a separação e identificação de cátions e ânions em um mesmo substrato. Assim, para a análise de espécies iônicas de ambas as cargas pode-se acoplar dois sistemas distintos (um para cátions e outro para ânions) configurados para analisar de modo simultâneo, onde utiliza-se uma única injeção de amostra que é fracionada e alimenta reservatório (*loop*) de injeção dos dois sistemas ao mesmo tempo (THOEN, 2017).

CAPÍTULO 2 – ARTIGO

Email de submissão do artigo “Conteúdo iônico em um testemunho de *firn* do Platô Antártico”, para a revista Pesquisas em Geociências.

Pesquisas em Geociências - Comissão Editorial <pesqgeoc@ufrgs.br>
30 de julho de 2019 09:42

Para: Srta Nicoli Pozzebon Gerhard nicoligerhard@gmail.com

Srta Nicoli Pozzebon Gerhard,

Agradecemos a submissão do manuscrito "Conteúdo iônico em um testemunho de *firn* do Platô Antártico" para Pesquisas em Geociências.

Nos próximos dias, V. S. receberá o resultado da avaliação editorial inicial, que inclui a análise sobre:

- (i) se a temática do manuscrito se enquadra no escopo da revista;
- (ii) se o manuscrito foi adequadamente preparado conforme orientação constante nas instruções aos autores.

Uma vez atendidas essas condições mínimas, o manuscrito será encaminhado para avaliação por membros do corpo editorial e/ou consultores ad doc, de modo a garantir a qualidade das contribuições publicadas na revista.

Por meio da interface de administração do sistema, utilizado para a submissão, será possível acompanhar o progresso do documento dentro do processo editorial, bastando logar no sistema localizado em:

URL do Manuscrito:

<https://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/author/submission/94947>

Login: nicoligerhard

Em caso de dúvidas, envie suas questões para este e-mail.

Agradecemos por considerar nossa revista como meio de transmitir ao público seu trabalho.

Pesquisas em Geociências - Comissão Editorial
Pesquisas em Geociências

Pesquisas em Geociências

<http://www.seer.ufrgs.br/index.php/PesquisasemGeociencias>

Conteúdo iônico em um testemunho de *firn* do Platô Antártico

Ionic content in a firn core from the Antarctic Plateau

Nicoli P. GERHARD^{1,2}, Jefferson C. SIMÕES², Isaiás U. THOEN², Flávia A. TAVARES^{1, 2}, Gino CASASSA³ & Ronaldo T. BERNARDO²

- ⁽¹⁾ Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, Brasil. E-mail: nicoligerhard@gmail.com
- ⁽²⁾ Centro Polar e Climático, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, Brasil. E-mails: jefferson.simoes@ufrgs.br, 00120894@ufrgs.br, flaviaalvestavares@hotmail.com, ronaldo.bernardo@ufrgs.br
- ⁽³⁾ Universidad de Magallanes, Av. Bulnes 01855, Casilla 113-D, Punta Arenas, Chile. E-mail: g.casassa@geoestudios.cl

Resumo Este trabalho investiga o conteúdo iônico dos 28,73 m superiores do testemunho BR-IC-2 (88°01'21,3"S; 82°04'21,7"W), coletado durante a travessia antártica chileno-brasileira no verão austral de 2004/05. As concentrações dos íons majoritários Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ e do ácido orgânico H₃CSO₃⁻ (metanosulfonato - MS⁻) foram determinadas por cromatografia iônica. A datação, baseada na correlação entre as concentrações de Na⁺ e nssSO₄²⁻ (sulfato não proveniente de sal marinho), na razão isotópica δD e na identificação de sinais de erupções vulcânicas (Pinatubo / Cerro Hudson em 1993, Agung em 1965 e possivelmente *Bristol Island* em 1936) constatou uma idade de 85 anos (período 1918–2003) para o testemunho, com precisão de ± 3 anos. A partir da datação foi possível estabelecer a precipitação anual média nesse sítio: 0,15 m eq H₂O. Constatou-se uma contribuição de aerossóis de sais marinhos pouco expressiva e uma grande contribuição crustal e biogênica, indicada pelas concentrações de nssCa²⁺ e nssSO₄²⁻, respectivamente. O alto valor da razão Cl⁻/Na⁺ (4,96) indica que outros fatores, além da contribuição de sal marinho, contribuem para as concentrações desses íons, como a entrada ou formação de HCl e a menor depleção do Cl⁻. As concentrações de K⁺ e Mg²⁺, apesar de apresentarem correlação fraca com os outros íons, são de origem marinha. O MS⁻ mostra valores pouco expressivos para a região e o NO₃⁻ não tem correlação com os outros íons, devido à complexidade das fontes, já que este íon apresenta-se como um aerossol secundário.

Palavras-chave. aerossóis, cromatografia iônica, Antártica, glacioquímica

Abstract This work investigates the ionic content of the upper 28.73 m of the BR-IC-2 core (88°01'21.3"S; 82°04'21.7"W) collected during the Chilean-Brazilian Antarctic traverser in the austral summer of 2004/05. The concentrations of the major ions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} and organic acid H_3CSO_3^- (methanesulfonate - MS^-) were determined by ionic chromatography. Dating, based on the correlation between Na^+ and nssSO_4^{2-} (non sea salt sulfate) concentrations, the δD isotopic ratio and the identification of volcanic eruption layers (Pinatubo / Cerro Hudson in 1993, Agung in 1965 and possibly Bristol Island in 1936) found an age of 85 years (1918–2003) for the core, with precision of ± 3 years. From this dating, it was possible to establish the mean annual precipitation at this site: 0.15 m eq H_2O . A low contribution of sea salts aerosols and a large crustal and biogenic contribution were found, indicated by the concentrations of nssCa^{2+} and nssSO_4^{2-} , respectively. The high value of the $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$ ratio (4.96) indicates that factors other than the contribution of sea salt contribute to the concentrations of these ions, such as the input or formation of HCl and the lower depletion of Cl^- . The K^+ and Mg^{2+} concentrations, although poorly correlated with other ions, are of marine origin. MS^- shows low values for the region and NO_3^- has no correlation with other ions, due to complex sources since this ion appears as a secondary aerosol.

Keywords. aerosols, ionic chromatography, Antarctic, glaciochemistry

1 Introdução

Um dos mais icônicos e valiosos conjunto de dados científicos do sistema Terra é obtido pelos registros químicos e isotópicos de testemunhos de gelo (Wolff, 2012). O estudo dos parâmetros químicos da precipitação e acumulação de neve nos mantos de gelo das últimas centenas de milhares de anos fornecem uma ferramenta única para obtenção de informações da composição da atmosfera pré-industrial e sua variabilidade natural no passado (Legrand & Mayewski, 1997). Isso é possível, em grande parte, porque numerosas medidas químicas e físicas podem ser realizadas a qualquer profundidade nos mantos de gelo e geleiras e porque a transformação de neve em *firn* e gelo fornece dois conjuntos básicos de informações atmosféricas: primeiro, quando o *firn* transforma-se em gelo, são formadas bolhas de ar que armazenam gases traço atmosféricos, como CO_2 e CH_4 ; e, segundo, porque os aerossóis e gases solúveis em água podem ser capturados durante a precipitação de neve (Kreutz & Koffman, 2013).

Os primeiros testemunhos de gelo a serem obtidos foram coletados na década de 1950 e a partir de então, nas décadas seguintes, com o desenvolvimento contínuo das perfurações,

com as numerosas organizações logísticas de apoio financeiro e com as colaborações internacionais, a comunidade científica tem extraído informações valiosas desses testemunhos sobre o clima passado e as mudanças ambientais (Jouzel, 2013).

Aqui, apresentamos os dados de conteúdo de química iônica em um testemunho de neve/*firn* de 40,55 m coletado no Platô Antártico (88°01'21,3"S; 82°04'21,7"W) durante o verão austral de 2004/2005, para determinar a variabilidade temporal desse dados.

2 Metodologia

2.1 Trabalho de campo

A coleta do testemunho BR-IC-2 (IC-2 a partir daqui), juntamente com a coleta de outros 5 testemunhos (Fig. 1), foi realizada por uma equipe chileno-brasileira em uma travessia do manto de gelo da Antártica no verão austral de 2004/2005 e que fez parte do Programa ITASE (*International Trans-Antarctic Scientific Expedition*). Esse programa teve como objetivos principais a determinação da variabilidade espacial e temporal do clima antártico (*e.g.*, eventos extremos, variações de acumulação de neve, temperatura do ar, circulação atmosférica) e as mudanças ambientais que impactaram a Antártica (*e.g.*, variações do gelo marinho, produtividade oceânica, atividade antropogênica, atividade vulcânica) nos últimos 200 anos (Mayewski & Goodwin, 1997).

O sítio do testemunho IC-2 (88°01'21,3"S, 82°04'21,7"W, 2.621 m de altitude no Platô Antártico) (Fig. 2) está a 220 km do Polo Sul geográfico, próximo a cerca de 300 km das montanhas Transantárticas. O testemunho, que foi obtido entre 11 e 13 de dezembro de 2004, atingiu 40,55 m profundidade, em um local com temperatura média (estimada com medida a 10 m de profundidade por um termistor estabilizado durante 24 h) de -45 °C. A posição geográfica do sítio de amostragem foi determinada por um aparelho portátil de GPS, com precisão de 30 m (Lindau *et al.*, 2016).

Foram coletadas ao total 45 seções de aproximadamente 1 m de comprimento cada. A perfuração inicial do IC-2 foi interrompida na seção de número 22 (devido a problemas na perfuradora) e um novo poço, distante 30 cm, foi perfurado. Do segundo poço, foram descartadas as primeiras 21 seções e o armazenamento dos testemunhos iniciou na seção 22. Devido a esse procedimento, o registro do testemunho foi dividido em: testemunho A, da seção 1 à seção 22A, e testemunho B, da seção 22B à seção 45.

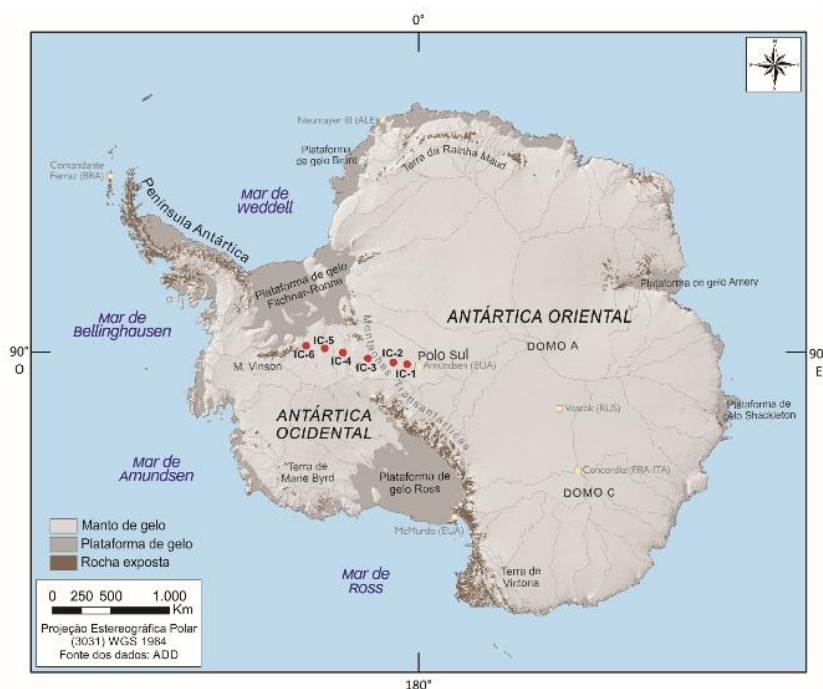


Figura 1. Mapa de localização dos testemunhos de gelo obtidos durante a travessia chileno-brasileira no verão austral de 2004/2005 (IC-1 a IC-6). Linhas cinzas fracas marcam os divisores de bacias de drenagem do manto de gelo antártico.

Figure 1. Location map of ice cores (IC-1 to IC-6) obtained during the 2004/2005 Chilean-Brazilian Antarctic traverse in the 2004/2005 austral summer. Weak grey lines mark the Antarctic ice sheet drainage basin dividers.

As seções do testemunho fora seladas em sacos de polietileno e pesadas ainda em campo com uma balança eletrônica de precisão de 0,1 g, modelo BS3000A da Bioprecisa, para a posterior determinação das densidades de cada seção (Lindau *et al.*, 2016). A seguir foram colocados em caixas de isopor e ao final da travessia, transportados por via aérea da Estação Chile Parodi (80°18'S; 81°22'W) em Patriot Hills até a cidade de Punta Arenas no Chile, em seis horas de voo sem refrigeração. Dessa cidade, os testemunhos foram transportados de avião sobre refrigeração até Nova Iorque e, após, foram levadas por caminhão frigorífico até Bangor, no Estado do Maine (EUA), onde ficaram guardados em câmara frigorífica a -20 °C até o momento da preparação para as análises (Schwanck, 2012).

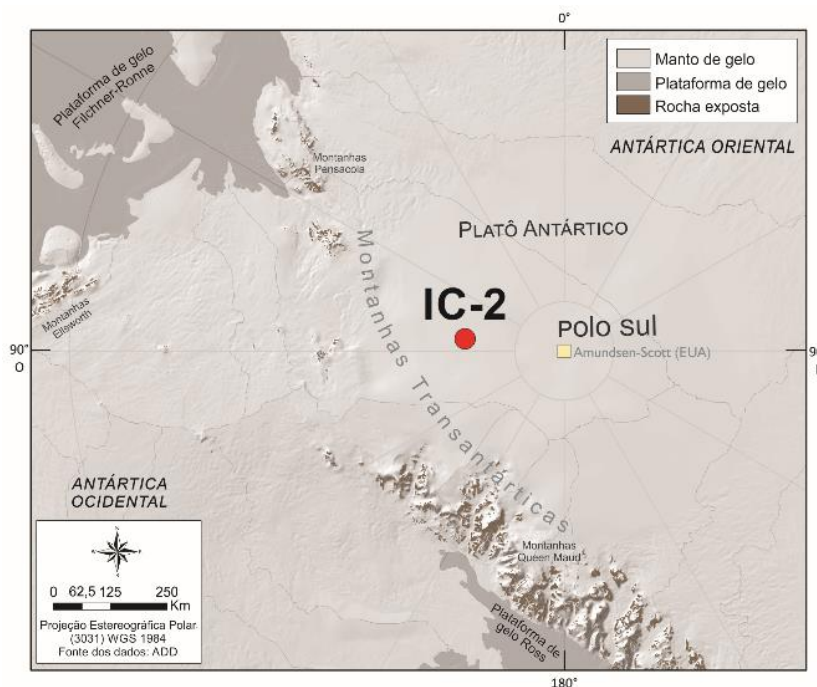


Figura 2. Mapa de localização do testemunho de gelo IC-2 no platô do manto de gelo da Antártica Oriental.

Figure 2. The IC-2 ice core site in the East Antarctic ice sheet plateau.

2.2 Densidade e estratigrafia

A partir do peso obtido em campo em cada seção do testemunho e com as informações das dimensões lineares, comprimento e diâmetro, foi possível calcular o perfil da densidade pela profundidade (Fig. 3). A densidade nos permite corrigir a profundidade do testemunho para metros equivalente de H₂O (multiplicando o comprimento de cada seção pela sua densidade correspondente) e calcular a taxa de precipitação de neve local. A taxa média de densidade do testemunho IC-2 é de 0,56 g cm⁻³, com valores entre 0,34 e 0,65 g cm⁻³. O comprimento total do testemunho IC-2 foi de 40,55 m (ou 21,74 m eq H₂O). Este trabalho examina as informações químicas somente até a profundidade de 14,35 m eq H₂O (ou seja, os 28,59 m superiores da perfuração).

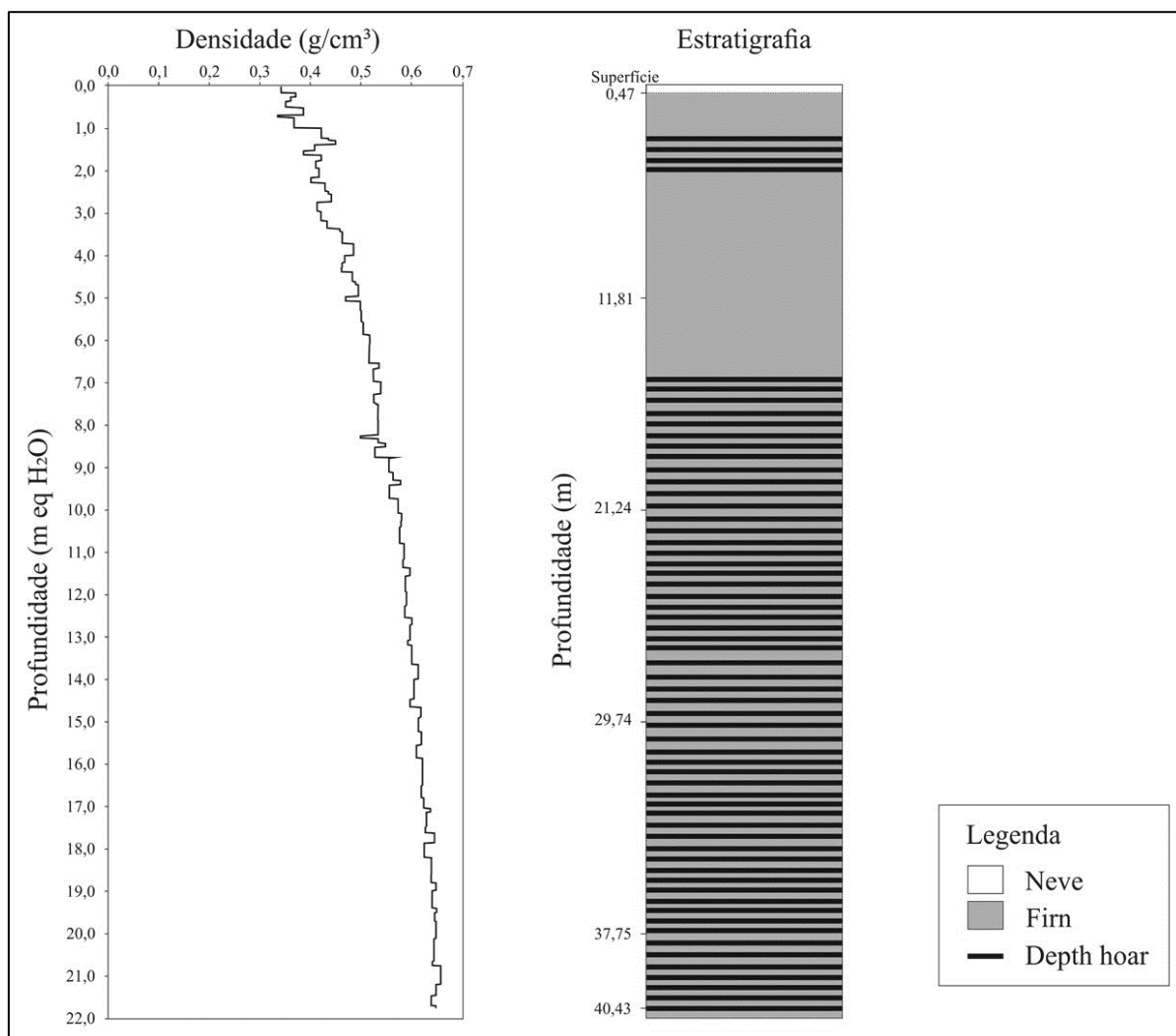


Figura 3. Perfis da densidade e estratigráfico do testemunho IC-2. Note que neste trabalho são reportados dados químicos apenas até a profundidade de 14,35 m eq H₂O. Figura elaborada em conjunto com Tavares *et al.* (submetido).

Figure 3. Density and stratigraphic profiles of the IC-2 core. Note that in this work chemical data are reported only up to the depth of 14.35 m eq H₂O. Image drawn together with Tavares et al. (submitted).

A estratigrafia do IC-2 apresenta uma camada muito superficial de neve. De acordo com Cuffey e Paterson (2010), a neve é considerada o material que não sofreu modificações após sua precipitação e o *firn* refere-se ao material em estágio intermediário de transformação, ocorrendo entre as densidades de 0,4 a 0,83 g cm⁻³, quando a partir de então torna-se gelo. Aqui observa-se que logo no primeiro metro, ainda com a densidade de 0,4 g cm⁻³, já há características de *firn* no testemunho. Ao longo de todo o testemunho existem camadas finas de

depth roar, que são camadas menos densas que o *firn*, com densidades entre 0,1 e 0,3 g cm⁻³ (Cuffay & Patterson, 2010).

2.3 Subamostragem

2.3.1 Descontaminação

Durante a perfuração, os testemunhos podem sofrer vários tipos de contaminações, que têm origem em diferentes contribuições. A principal é da parede de retenção de fluidos, quando são querosene, fréon e acetato de n-butila, utilizados para prevenir o fechamento do poço de perfuração em grandes profundidades. Mas contaminações também podem originar-se a partir da broca, do cabo, do manuseio, da embalagem e armazenamento do testemunho (Candelone *et al.*, 1994).

O testemunho deste trabalho é raso e portanto não foram adicionados fluídos no poço de perfuração, mas, mesmo assim, é necessário realizar o processo de descontaminação das seções antes da subamostragem (Schwanck, 2012).

Alguns dias antes do início da descontaminação, as caixas de isopor com os testemunhos de gelo antárticos foram transferidas do frigorífico da cidade de Bangor para a câmara fria do CCI (Climate Change Institute, Orono, ME/EUA). No laboratório continuaram sendo mantidas a -20 °C, em um sistema automático de resfriamento e com registro contínuo das oscilações de temperatura (Schwanck, 2012).

A etapa de descontaminação foi executada dentro dessa câmara frigorífica, onde os pesquisadores realizaram o trabalho utilizando botas, luvas, gorros e macacões polares (Silva, 2011). A descontaminação ocorreu em uma mesa de fluxo laminar horizontal, previamente limpa com metanol. A mesma solução foi utilizada para limpar os equipamentos em uso: faca de cerâmica, canivete e régua. Esse procedimento de limpeza foi realizado diariamente, sempre antes do início dos trabalhos (Silva, 2011). Durante todo o manuseio das seções do testemunho usaram-se também luvas de polietileno (Lindau *et al.*, 2016).

Todas as seções dos testemunhos tiveram suas laterais serradas com uma lâmina de aço, reduzindo a seção cilíndrica (com aproximadamente 8,25 cm de diâmetro), para uma forma prismática de base quadrada, com lados de aproximadamente 4,4 cm (Lindau *et al.*, 2016). As extremidades de cada seção, por serem os locais mais susceptíveis à contaminação (Schwanck, 2012), foram raspadas com as facas cerâmicas, retirando-se camadas de 2 a 4 mm (Lindau *et al.*, 2016).

Concluindo esta etapa, os pedaços do testemunho descontaminado foram acondicionados em tubos de *Plexiglas* (acrílico), respeitando o posicionamento estratigráfico original, condição necessária para a correta interpretação dos dados. Os tubos eram então envoltos em sacos plásticos depositados dentro de cilindros revestidos com uma membrana com propriedade de isolamento térmico e, após, transportados até uma sala limpa de classe 100 (ISO14644:1999), o que levava no máximo 2 minutos (Schwanck, 2012), onde então passaram pelo processo de derretimento.

2.3.2 Derretimento

O derretimento as seções foi realizado em um laboratório limpo de classe 100, pelo processo de fusão contínua do CCI, descrito por Osterberg *et al.* (2006), como mostrado na figura 4.

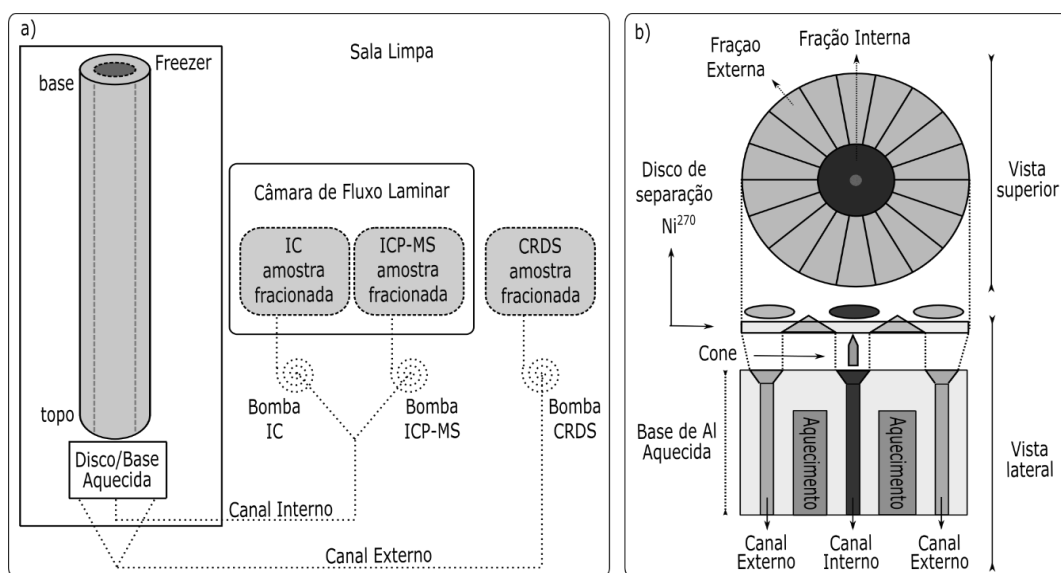


Figura 4. Metodologia usada neste trabalho para fusão e subamostragem do testemunho IC-2 seguindo Osterberg *et al.* (2006) e modificado por Thoen (2017).

Figure 4. Methodologia used in this work for melting and subsampling of the IC-2, following Osterberg et al. (2006), and modified by Thoen (2017).

Esse sistema de fusão de testemunhos de gelo é constituído pelo método de derretimento contínuo com amostragem discreta (*continuous melting with discrete sampling – CDMS*) que coleta amostras de água coregistradas, contínuas, de alta resolução e discretas, a partir de um

dispositivo de aparelho de fusão de gelo/*firn*. O sistema combina a limpeza e a alta resolução de amostragem de fusão contínua com flexibilidade e precisão da amostragem discreta convencional e com as amostras coletadas por ele é possível fazer análise de íons maiores por cromatografia de troca iônica (do inglês, *Ion Exchange Chromatography* – IEC), elementos traço por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* – ICP-MS), e isótopos de oxigênio e hidrogênio por espectrometria de massa por razão isotópica (do inglês, *Isotope-ratio Mass Spectrometry* – IRMS) (Osterberg *et al.*, 2006).

Com a finalidade de determinar o nível de contaminação de fundo e a qualidade da limpeza no sistema, antes do início dos trabalhos diários, era bombeada água Milli-Q® em todo o sistema de derretimento durante 30 minutos, coletadas três amostras dessa água para análise de brancos, e ao fim de cada ciclo de derretimento, esse processo era repetido (Thoen, 2017).

Dentro de um ambiente refrigerado a -20 °C, o testemunho foi submetido à fusão, respeitando a ordem estratigráfica (para manter a mesma ordem e codificação utilizada em campo), que ocorreu por contato gravitacional entre a base do testemunho e um disco de Ni²⁷⁰. Este disco, aquecido entre 15 e 25 °C, levou à fusão das seções por condução térmica, que como apresentavam densidades diferentes, tiveram taxas de fusão entre 1,5 e 3 cm min⁻¹. O disco de Ni²⁷⁰ apresenta 70 mm de diâmetro e 3 mm de espessura e ranhuras radiais de 0,2 mm, por onde a água descongelada fluía. O seu sistema de drenagem é constituído de um anel concêntrico de 30 mm de diâmetro e 1 mm de elevação, que divide o fluxo da água em dois canais de politetrafluoretileno independentes. A fração coletada pelo canal interno do disco (fração mais preservada) é destinada para as análises de IEC e ICP-MS, acondicionada em frascos limpos de propileno que foram previamente limpos com três enxágues e 24 h de molho com água deionizada Milli-Q® (Millipore, EUA). Para o IEC foram destinados 5 mL e para o ICP-MS, 3 mL, de amostras para as análises. A fração coletada pelo canal externo e mais exposta do testemunho é destinada à análise isotópica, acondicionada em frascos de 40 mL feitos de PEAD (Lindau *et al.*, 2016; Osterberg *et al.*, 2006; Thoen, 2017).

2.4 Análises químicas

As primeiras 200 amostras do IC-2 foram analisadas no laboratório do CCI, Maine, e sua metodologia e dados foram apresentados por Lindau *et al.* (2016). O conteúdo iônico dessas amostras foi determinado por cromatografia iônica em um equipamento Dionex 500, onde um amostrador automático direcionava as amostras para dois sistemas, cátions e ânions (Tab. 1).

Tabela 2. Configuração do equipamento analítico Cromatógrafo Iônico DIONEX 500 do CCI. Retirado de: Lindau *et al.* (2016).

Table 1. Configuration of the CCI analytic equipment DIONEX 500 Ionic Chromatograph. From: Lindau et al. (2016).

Sistema	Cátions	Ânions
Loop de injeção	500 µL	500 µL
Fluxo	1 mL min ⁻¹	1 mL min ⁻¹
Eluente	MSA (20 mM isocrático)	KOH (gradiente de 1 mM a 8 mM)
Coluna de guarda	-	AG-11
Coluna Analítica	CS-12A	AS-11
Supressora	CSRS-300	ASRS-300
Detector	CD20	CD20

De acordo com Lindau *et al.* (2016), uma atmosfera inerte de gás hélio foi utilizada nos reservatórios de eluente e de água deionizada Milli-Q® com resistividade de 18,2 MΩ. Os sistemas eram calibrados semanalmente com cinco soluções padrão preparadas a partir de soluções estoque da *Ultra Scientific*, EUA, e os resultados conferidos com a solução de referência ION-92, do *National Water Research Institute*, Canadá.

Para estabelecer os limites de detecção do método analítico, foi utilizada a metodologia EPA 300.1 – *Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography* – onde sete soluções de água deionizada são processadas e analisadas como as amostras. Esses limites foram definidos entre os valores de 0,3 µg L⁻¹ (limite de detecção do potássio) e 1,8 µg L⁻¹ (limite de detecção para cloreto) (Lindau *et al.*, 2016).

As análises das outras 950 amostras do testemunho IC-2, foram realizadas no laboratório limpo de classe 7 (ISO 14644-1:1999) do CPC, UFRGS. O método analítico utilizado é descrito por Thoen (2017).

Os cátions e ânions foram determinados por cromatografia iônica utilizando dois equipamentos, um Dionex™ ICS-2000 combinado com um ICS-2100 (Tab. 2), dimensionados com uma coluna de 2 mm de diâmetro, acoplados com um modo de injeção automatizada por um amostrador (Dionex™, modelo AS-DV). Os *loops* de injeção de amostras foram fixados em 200 µL e a separação dos analitos desenvolveu-se de acordo com as concentrações dos gradiente de eluentes de cada coluna.

Tabela 3. Configuração do equipamento analítico Cromatógrafo Dionex™ ICS-2000 combinado com um ICS-2100.

Table 2. Configuration of analytical equipment Dionex™ ICS-2000 Chromatograph combined with an ICS-2100.

Sistema	Cátions	Ânions
Cromatógrafo	ICS-2100 Dionex™	ICS-2000 Dionex™
Loop de injeção	200 µL	200 µL
Gradiente de Eluente	6 – 16 mMolar	13 – 40 mMolar
Fluxo de Eluente	0.25 mL min ⁻¹	0.25 mL min ⁻¹
Eluente	Ácido metanosulfônico	Hidróxido de potássio
Coluna de separação	Ion Pac® CS19 2 mm	Ion Pac® AS18 2 mm
Corrente de supressora	6 mA	22 mA
Tipo de Supressora	CERS500 2 mm	AERS500 2 mm
Detector	CD20	CD20
Pressão de trabalho	± 2000 PSI	± 1900 PSI
Detector de temperatura	35 ± 0,1 °C	35 ± 0,1 °C
Detector de background	< 0.3 µS cm ⁻¹ (typical)	< 0.6 µS cm ⁻¹ (typical)
Tempo de corrida	27 min	27 min
Sistema de análise de dados	Chromeleon 7.2™ software	Chromeleon 7.2™ software

Segundo Thoen (2017), a determinação de quantidades traço nos sistemas de IEC exige que a flutuação da linha de base seja baixa e controlada, e a condutividade total (absoluta) permaneça sempre baixa para garantir a sensibilidade necessária. Para isso, é definido um período de 50 horas de estabilização prévia nos cromatógrafos. Assim, o *background* de condutividade obtido quando das análises das amostras do testemunho IC-2 foi abaixo de 0,6 µS cm⁻¹ e 0,3 µS cm⁻¹, para ânions e para cátions, respectivamente.

No controle de qualidade, utilizou-se no laboratório água deionizada Milli-Q® com resistividade de 18,2 MΩ a 25 °C, e todos os materiais de laboratório manipulados (frascos, pinças, embalagens, ponteiras, vidros) foram previamente descontaminados seguindo um protocolo de limpeza interno, baseado em ciclos sucessivos de enxagues vigorosos em água purificada intercalados com períodos de repouso de 1 a 2 dias em imersão (Thoen, 2017). A manipulação de amostras e materiais foi realizada em ambiente limpo controlado em capela de fluxo laminar classe 5 (ISO 14644-1:1999) (Thoen, 2017).

Conforme Thoen (2017), para a calibração do sistema de análises de cromatografia iônica são utilizadas soluções padrão de trabalho (que são amostras de valores conhecidos e

certificados dentro da sequência, diluídos em água) que criam os pontos de calibração de concentração conhecida analisada e têm resposta quanto à intensidade do sinal medido. Na construção da curva de calibração de cada analito, foram utilizados cinco a sete pontos de calibração com concentrações diferentes para definir o intervalo de quantificação, que é a faixa de concentração entre o limite inferior de quantificação instrumental e o limite superior definido em função da linearidade – visualizada nas curvas de calibração e confirmada pelo coeficiente de determinação (r^2) – e da concentração esperada nas amostras. O cálculo de concentração das amostras foi realizado pela função de calibração linear (método dos mínimos quadrados), e em alguns casos, utilizadas funções quadráticas, como no K^+ , pois forneceram menores incertezas analíticas.

A sensibilidade é representada pela inclinação da linha de regressão na curva de calibração. Quanto maior essa inclinação, menor a variação na concentração, o que permite a utilização de limites de detecção baixos (Thoen, 2017). O MDL apresenta o limite de detecção do método e é apenas uma estimativa, sendo associado à sensibilidade do método. Para defini-lo, foram realizados testes de sensibilidade instrumental antes de iniciar as análises das amostras de interesse.

A média de brancos representa o controle do processamento (limpeza e discretização) do testemunho em amostras analisáveis. A repetibilidade foi realizada pelo processamento de 8 replicatas de água previamente preparadas. A precisão intermediária e a exatidão foram estimadas por uma análise estatística das amostras de controle, utilizadas para checagem de recuperação em controle analítico (Thoen, 2017). Os erros negativos encontrados para K^+ , $H_3CSO_3^-$, NO_3^- , SO_4^{2-} podem ser associados à menor precisão analítica, pois os intervalos de trabalho estão muito próximos dos limites de detecção. A tabela 3 traz as informações da calibração utilizada no método de análises.

Tabela 4. Parâmetros de calibração e estimativa de incertezas do sistema de cromatografia iônica usado nesta investigação. Obs.: n.d. = não determinado.

Table 3. Calibration parameters and uncertainty estimation of the ion chromatography system used in this investigation. Obs.: n.d. = not determined.

Variável	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ₃ CSO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Intervalo (µg L ⁻¹)	2,0 – 200	0,4 – 40	0,3 – 32	1,0 – 40	0,5 – 40	4,0 – 320	2,5 – 200	2,0 – 160
Calibração RSD (%)	3,51	5,03	5,31	4,56	8,63	3,26	6,66	5,67
Linearidade r ² (%)	0,9990	0,9983	0,9982	0,9984	0,9950	0,9992	0,9970	0,9978
Sensibilidade	0,0083	0,0060	0,0152	0,0093	0,0023	0,0093	0,0045	0,0061
MDL (µg L ⁻¹)	0,1	0,1	0,1	0,5	0,3	0,3	1,2	1,8
Branco (µg L ⁻¹)	2,2	1,3	0,9	1,0	1,4	3,6	6,1	n.d.
Repetibilidade CV (%)	1,4	0,8	1,0	4,6	3,8	2,1	2,8	2,3
Precisão intermediária CV (%)	1,4	4,2	2,9	4,6	5,8	3,9	3,3	3,0
Erro (%)	+ 0,2	- 2,7	+ 2,0	+ 0,4	- 1,9	+ 1,4	- 5,0	- 4,3

3 Resultados

Das 1755 amostras do IC-2, 1150 foram analisadas pela técnica analítica de cromatografia iônica, das quais as primeiras 200 amostras no *Climate Change Institute* (CCI), da Universidade do Maine, e as outras 950 amostras, no laboratório do Centro Polar e Climático (CPC) da UFRGS.

As amostras de números 630 até 688 foram desconsideradas da análise, pois identificou-se que elas sofrerem sobreposição com as amostras 689 até 747. Essa sobreposição ocorreu quando foi iniciada a coleta do testemunho B. Para que nenhum dado fosse perdido, os pesquisadores de campo escolheram iniciar a perfuração em uma seção anterior. Assim, pelo exame dos gráficos de Na⁺, nssSO₄²⁻ e δD (Tavares *et al.*, submetido) (Fig. 5) e nos dados gerados em tabelas, foi identificado o ponto aproximado onde isso aconteceu, sendo então excluídos os dados correspondentes ao testemunho A.

Em campo foi registrado que o testemunho atingiu 42,92 m de profundidade, mas descontando as amostras sobrepostas, chega-se a uma profundidade de 40,55 m. No total, este artigo considera os resultados de 1091 amostras, representando os 28,59 m superiores do testemunho IC-2.

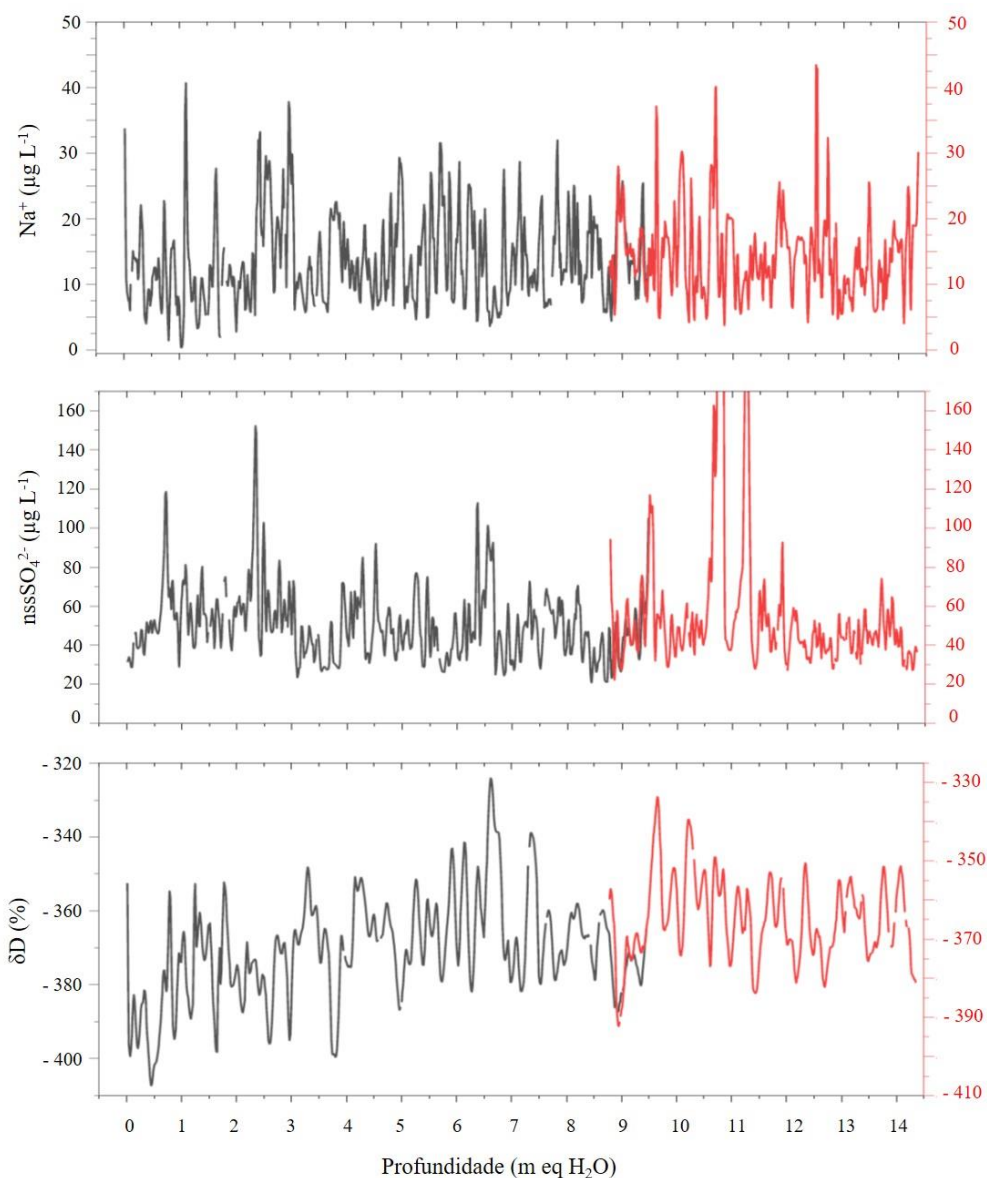


Figura 5. Variação de Na^+ , nssSO_4^{2-} e δD nos testemunhos A (preto) e testemunho B (vermelho). A sobreposição dos dados nos três gráficos indica onde as amostras coletadas são duplicadas.

Figure 5. Variation of Na^+ , nssSO_4^{2-} e δD in the A (black) and B (red) cores. The data overlap in the three graphs indicates where the collected samples are duplicated.

3.1 Dados iônicos

Aqui, são apresentados os resultados das análises de cromatografia iônica de 1091 amostras da parte superior do testemunho IC-2, incluindo Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} , o ácido orgânico H_3CSO_3^- (metanosulfonato – MS^-) e o nssSO_4^{2-} (excesso de sulfato). As estatísticas básicas calculadas para cada íon são apresentadas na tabela 4.

Tabela 5. Estatística básica do conteúdo de íons maiores encontrados no testemunho IC-2 (concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$). Obs.: as concentrações iônicas máximas marcadas com asterisco (*) têm incerteza associada maior que aquela estabelecida em ensaio de performance do método, por estarem fora do intervalo de calibração esperado e adotado.

Table 4. Basic statistics of major ions content found in the IC-2 core (concentrations in $\mu\text{g L}^{-1}$). Note: The maximum ionic concentrations marked with an asterisk (*) have associated uncertainty greater than that established ones by the method performance test, as they are outside the expected and adopted calibration range.

Variável	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	H ₃ CSO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	nssSO ₄ ²⁻
Mínimo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	< 0,1	< 0,1	0,2	0,5	< 0,1	4,0	20,1	19,4	15,5
Máximo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	107,1	126,5*	25,7	38,6	25,7	181,2	168,7	603,7*	599,0*
Mediana ($\mu\text{g L}^{-1}$)	12,7	2,0	1,8	3,5	2,1	33,4	69,8	48,9	45,7
Média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	13,9	2,6	2,0	4,7	2,6	34,5	73,6	57,6	54,1
Desvio Padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$)	8,7	5,0	1,1	4,2	2,2	11,1	21,4	41,2	41,3
Número de amostras	1080	1010	1083	1082	873	1084	1067	1074	1068

O excesso de sulfato (ou seja, aquele de origem não marinha, *non-sea salt sulphate* - nssSO₄²⁻) é derivado das concentrações totais de sulfato em relação à proporcionalidade encontrada na água do mar e foi calculado para cada amostra pela seguinte fórmula (em $\mu\text{g L}^{-1}$), adotada de acordo com a metodologia descrita por Dixon *et al.* (2004) e Steig *et al.* (2005):

$$\text{nssSO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - [(\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{água do mar}} \times \text{Na}^+]$$

onde: $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+ = 0,251$

3.2 Datação

A datação do testemunho IC-2 foi realizada pela contagem das camadas anuais baseadas nas variações sazonais das concentrações de Na⁺ e nssSO₄²⁻, em conjunto com as variações da razão isotópica δD determinadas por Tavares *et al.* (submetido), conforme a figura 6, que representa somente os primeiros 28,59 m reais do testemunho (ou 14,35 m eq H₂O). Todos os dados utilizados na datação foram atenuados pelo cálculo de média móvel de três amostras.

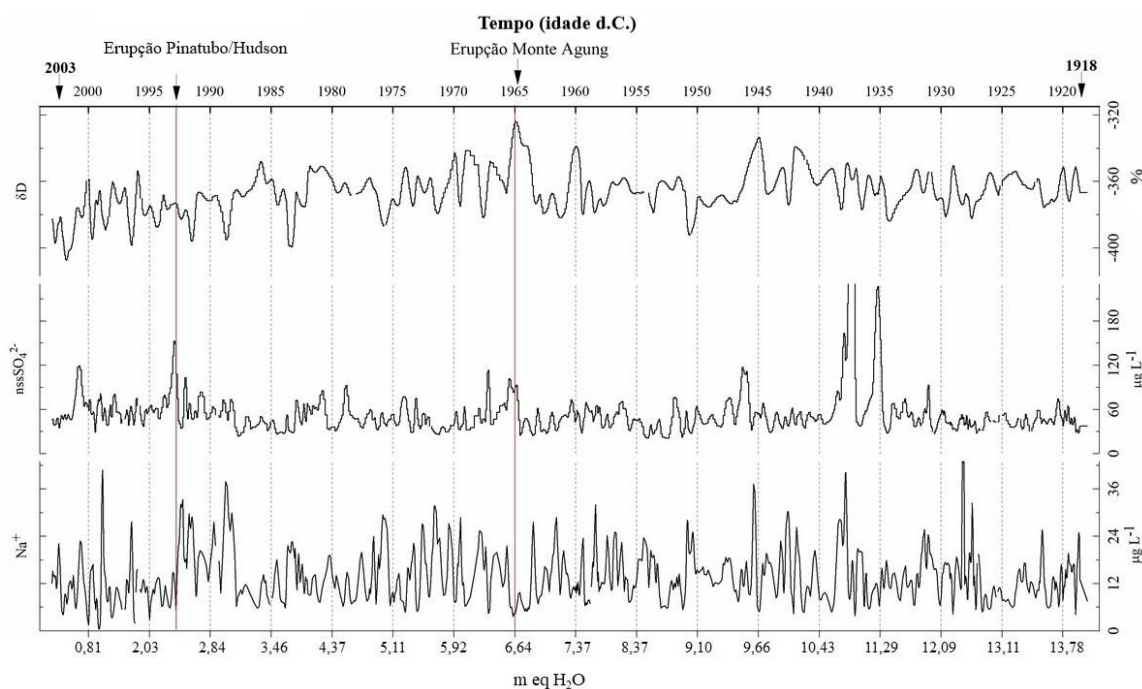


Figura 6. Datação do testemunho IC-2 determinada pela variação sazonal da razão isotópica δD (‰) e das concentrações de $nssSO_4^{2-}$ ($\mu g L^{-1}$) e Na^+ ($\mu g L^{-1}$). Gráficos elaborados em conjunto com Tavares *et al.* (submetido).

*Figure 6. Dating of the IC-2 core determined by the seasonal variation of the isotope ratio δD (‰) and the concentrations of $nssSO_4^{2-}$ ($\mu g L^{-1}$) and Na^+ ($\mu g L^{-1}$). Graphs prepared with Tavares *et al.* (submitted).*

As concentrações de Na^+ exibem o registro de sua máxima durante o inverno (Legrand & Mayewski, 1997); o $nssSO_4^{2-}$ apresenta seus picos no verão, já que tem como a sua principal fonte a oxidação do dimetilsulfureto (DMS) gerado por organismos marinhos (Kreutz & Koffman, 2013); e a razão isotópica δD apresenta os máximos relativos no verão (Dansgaard, 1964). Assim, neste trabalho, as contagens anuais deram-se através de baixas relativas de Na^+ , e altas relativas de $nssSO_4^{2-}$ e δD , todos representando registros de verões.

Ao total foram identificados, em 14,35 m eq H_2O , 85 anos de registro, abrangendo o período 1918-2003. Como as amostras superficiais foram descartadas, aquela referente ao ano de 2004 não foi analisada. A datação obtida coincide com aquela apresentada por Lindau *et al.* (2016), que identifica um pico em $nssSO_4^{2-}$ a 2,82 m eq H_2O como resultante da erupção do Cerro Hudson (Chile) em junho e agosto de 1991, ou do monte Pinatubo (Filipinas) no ano de 1993. Além desse pico, identificou-se o registro da erupção do monte Agung (Indonésia)

(ocorrido em março de 1963) no ano de 1965 (o material gerado por erupções inter-hemisféricas leva até 2 anos para chegar à Antártica) .

O erro estimado nesta datação é de ± 3 anos devido às incertezas em alguns picos, que podem trazer registros duplos anuais e também apresentar ausência em alguns verões, e à presença de ruídos no registro.

A taxa média de acumulação de neve é $0,15 \pm 0,06$ m eq H₂O ano⁻¹, e está dentro das variações determinadas por Masson-Delmotte *et al.* (2008), ou seja, entre 4,6 e 23,0 cm eq H₂O ano⁻¹ para a região próxima ao Polo Sul geográfico, onde se encontra o sítio do IC-2.

Na região do sítio do IC-2, foi registrado a presença de áreas com esmalte de gelo na superfície (Lindau *et al.*, 2016), que ocorrem quando o vento e a sublimação removem toda, ou quase toda, a neve precipitada ao longo do ano, acarretando em um balanço superficial de massa variável entre -0,2 e 0,2 m eq água ano⁻¹ (Scambos *et al.*, 2012). Esses eventos levam a neve a áreas próximas, que conseqüentemente podem apresentar taxas de acumulação de neve maiores do que esperado (Lindau *et al.*, 2016).

4 Discussão

4.1 Balanço iônico

O balanço iônico, apresentado na figura 7, traz os valores das concentrações médias de cada íon, analisados em micro equivalentes por litro ($\mu\text{Eq L}^{-1}$). Como o H⁺ não foi medido diretamente, ele foi calculado através da seguinte fórmula, modificada de Legrand e Mayewski (1997):

$$[\text{H}^+] = \{[\text{MS}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]\} - \{[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}]\}$$

Apesar de o K⁺ e o MS⁻ não representarem grandes contribuições iônicas (menos de 0,2 $\mu\text{Eq L}^{-1}$ (Legran & Mayewski, 1997), eles foram considerados, com o objetivo de diminuir as incertezas do cálculo.

Assim, foi possível identificar um forte predomínio de contribuições ácidas neste testemunho, já que o H⁺ representa 68,31% do conteúdo de cátions ($2,27 \pm 1 \mu\text{Eq L}^{-1}$), que vai de encontro com os dados estabelecidos por Legrand (1987), onde identificou um índice de H⁺ de $3,01 \pm 0,7 \mu\text{Eq L}^{-1}$ para o período de 1959–1969 no Polo Sul geográfico.

A soma da média dos íons majoritários é de $6,66 \mu\text{Eq L}^{-1}$, está dentro do esperado, de acordo com Legrand & Mayewski (1997), que afirmam que a faixa de valores iônicos da Antártica é entre 5 e $30 \mu\text{Eq L}^{-1}$.

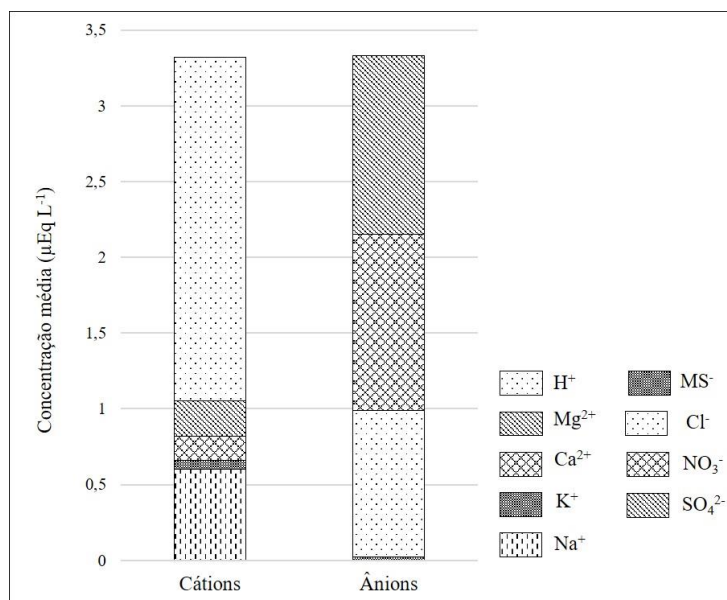


Figura 7. Balanço iônico dos cátions e ânions no testemunho IC-2.

Figure 7. Ionic balance of cations and anions in the IC-2 core.

4.2 Concentrações iônicas

A tabela 4 trouxe as informações estatísticas de mínima, máxima, mediana, média e desvio padrão dos íons de todas as amostras analisadas neste trabalho, que correspondem aos valores publicados para a região, de acordo com a variabilidade espacial e de altitude, segundo Bertler *et al.* (2005). As figuras 8 e 9 apresentam os gráficos das concentrações iônicas de cada elemento, gerados a partir da atenuação de média móvel de três amostras dos dados iônicos. A profundidade é em m eq H₂O.

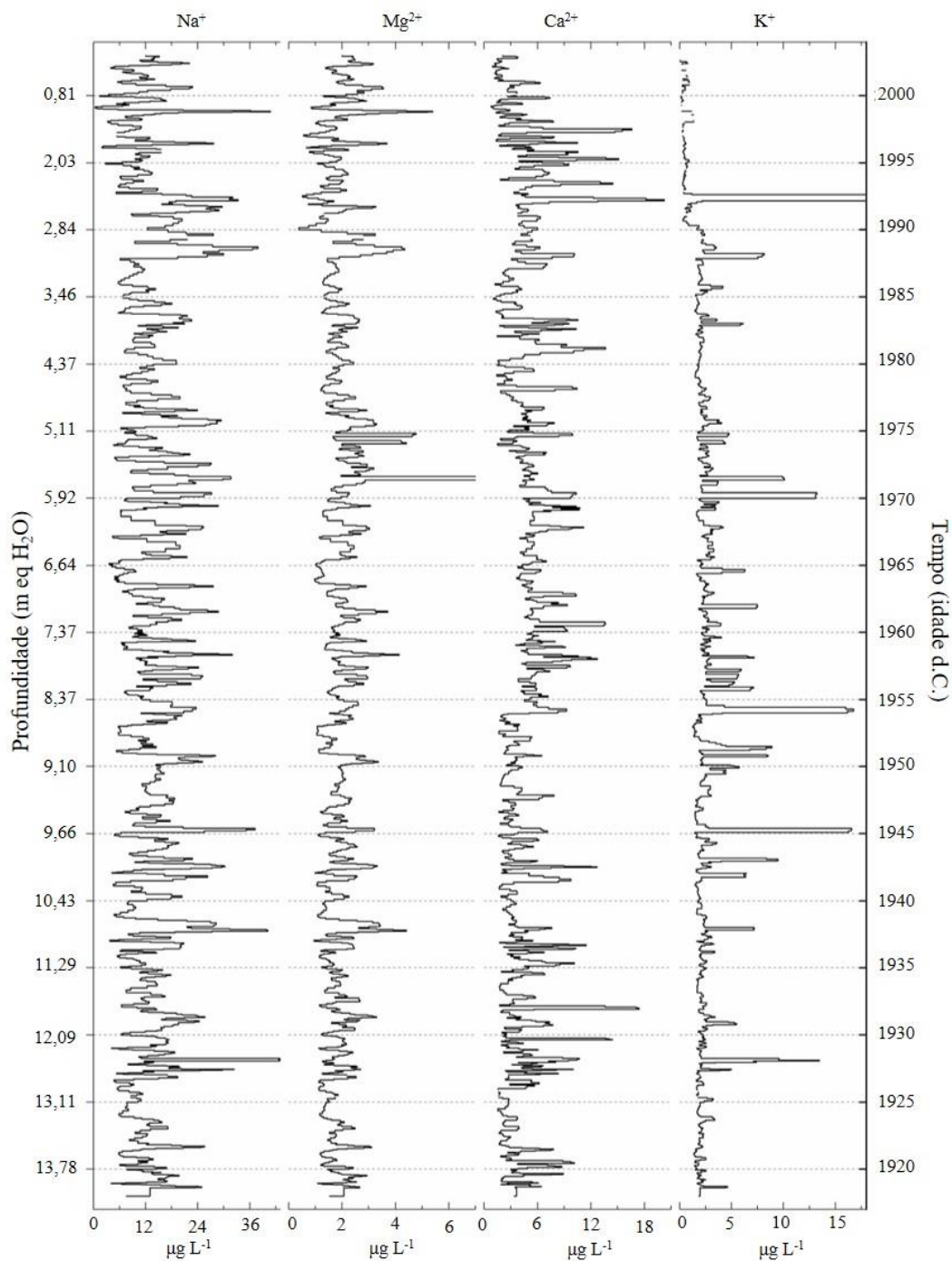


Figura 8. Perfis de Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+ para os 28,59 m (ou 14,35 m eq H_2O) superiores do testemunho IC-2. Valores atenuados com média móvel de 3 amostras.

Figure 8. Profiles of Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and K^+ for the upper 28.59 m (or 14.35 m eq H_2O) of the IC-2 core). Values smoothed by a 3-samples moving average.

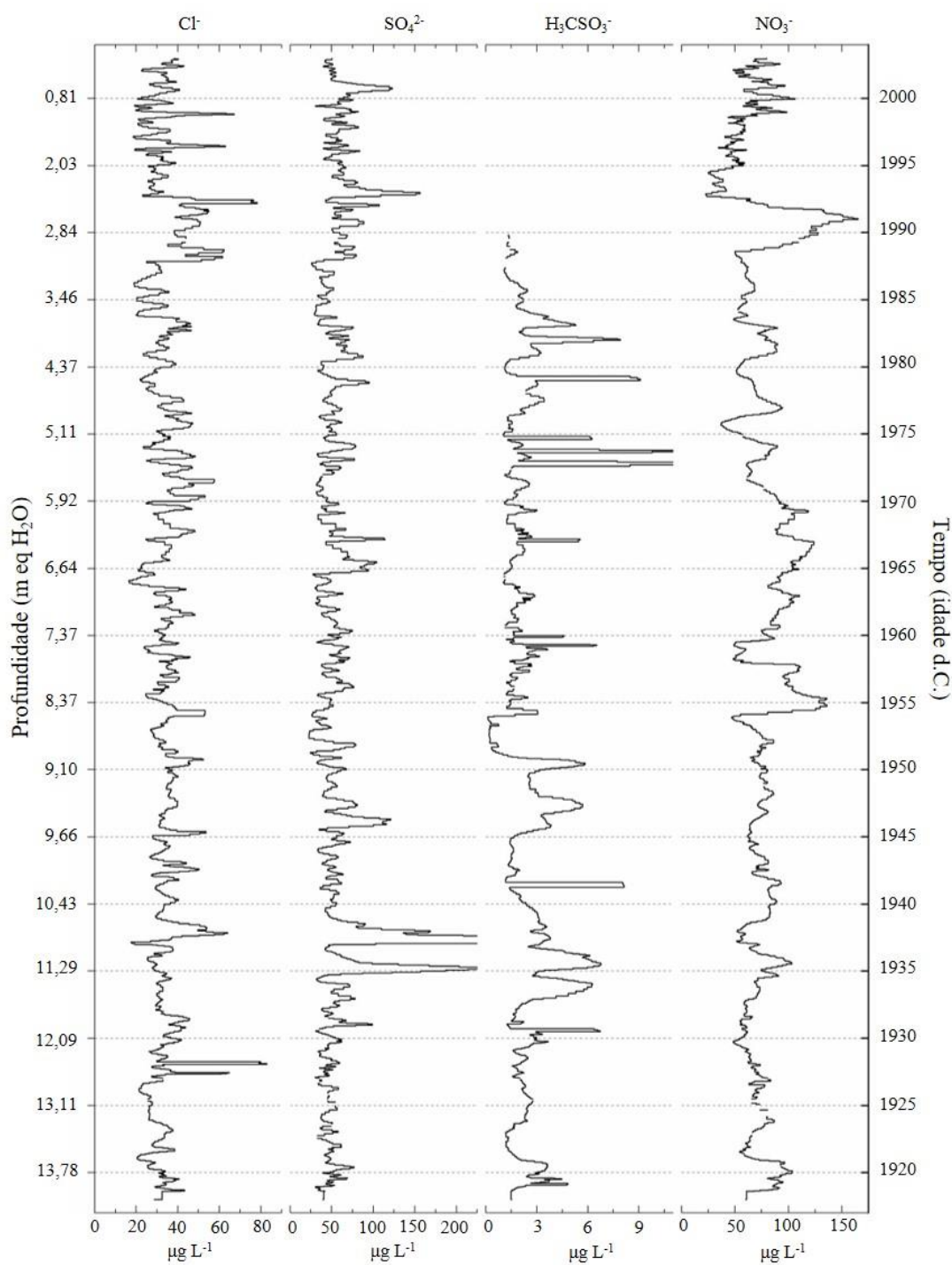


Figura 9. Perfis de Cl^- , SO_4^{2-} , H_3CSO_3^- e NO_3^- para os 28,59 m (ou 14,35 m eq H_2O) superiores do testemunho IC-2. Valores atenuados com média móvel de 3 amostras.

Figure 9. Profiles of Cl^- , SO_4^{2-} , H_3CSO_3^- and NO_3^- for the upper 28.59 m (or 14.35 m eq H_2O) of the IC-2. Values smoothed by a 3-samples moving average.

Para avaliar as possíveis fontes em comum dos íons, foram calculados os coeficientes da correlação de Pearson (Tab. 5). As correlações mais fortes identificadas são de Na^+ x Cl^- , ($r = 0,86$) e SO_4^{2-} x nssSO_4^{2-} ($r = 0,99$). Correlações fracas são observadas em Na^+ x Mg^{2+} ($r = 0,57$), Na^+ x K^+ ($r = 0,43$) e K^+ x Cl^- ($r = 0,56$).

Tabela 5. Coeficientes da correlação de Pearson (r) entre as concentrações iônicas medidas no testemunho IC-2.

Table 5. Pearson's correlation coefficients (r) between ionic concentrations measured in the IC-2 core.

Variável	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	H_3CSO_3^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	nssSO_4^{2-}
Na^+	1,00	0,43	0,57	0,21	-0,01	0,86	-0,003	0,04	-0,02
K^+		1,00	0,17	0,31	-0,03	0,56	0,03	-0,02	-0,04
Mg^{2+}			1,00	0,09	0,05	0,45	-0,05	0,03	< $\pm 0,01$
Ca^{2+}				1,00	< $\pm 0,01$	0,24	0,08	0,01	< $\pm 0,01$
H_3CSO_3^-					1,00	0,03	0,01	0,11	0,11
Cl^-						1,00	0,03	-0,02	-0,06
NO_3^-							1,00	-0,04	-0,04
SO_4^{2-}								1,00	0,998
nssSO_4^{2-}									1,00

4.2.1 Contribuições crustais

O cálcio (Ca^{2+}) é usualmente considerado um marcador de aerossóis de origem continental, que pode se apresentar em forma de silicatos insolúveis (como calcita – CaCO_3) ou carbonatos solúveis (como gesso – CaSO_4) (Kreutz & Koffmann, 2013). Mas no interior da Antártica, a sua contribuição através de aerossóis de sal marinho pode ter a mesma ordem de grandeza que a continental. A entrada de Ca^{2+} de origem marinha, que apresenta seu máximo no inverno, tende a encobrir a contribuição crustal, que apresenta pico máximo no verão (Legrand & Mayewski, 1997; Bigler *et al.*, 2006).

Nas análises do testemunho IC-2, o valor obtido da contribuição do cálcio não marinho (nssCa^{2+}) representa 89,96% do Ca^{2+} total analisado, o que indica que neste sítio há uma fonte de poeira mineral muito importante, podendo vir a ser associado às áreas de rocha expostas das montanhas Transantárticas. O cálculo do nssCa^{2+} foi realizado com a seguinte equação, retirada de Bigler *et al.* (2006):

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

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

O valor normativo de $(Ca^{2+} / Na^+)_{\text{água do mar}}$ utilizado é de 0,038, de acordo com Bigler *et al.* (2006) e o valor $(Na^+ / Ca^{2+})_{\text{crystal}}$ utilizado é o da média crustal 0,562, conforme Bowen (1979). O valor médio de $nssCa^{2+}$ obtido para o IC-2 é de $4,21 \pm 4,28 \mu\text{g L}^{-1}$.

4.2.2 Sais marinhos

Os íons de Cl^- e Na^+ apresentaram uma correlação de Pearson de 0,86, o que indica uma fonte em comum para esses dois íons, sendo esta fonte provavelmente o sal marinho (Legrand & Mayewski, 1997).

A partir do cálculo de contribuição crustal de Ca^{2+} , foi possível encontrar os valores de contribuição marinha de sódio ($ssNa^+$), conforme Udisti *et al.* (2012), onde:

$$ssNa^+ = totNa^+ - 0,562nssCa^{2+}$$

Assim, os valores médios de $ssNa^+$ encontrados foram de $11,41 \pm 8,73 \mu\text{g L}^{-1}$, o que representa 82% do sódio total do testemunho IC-2, indicando que a maior fonte de sódio é marinha para este sítio.

Para melhor análise dos íons Cl^- e Na^+ foram desenvolvidos gráficos de correlação (Fig. 10).

A inclinação da reta de regressão linear entre os íons de Cl^- e Na^+ (Fig. 10a) é de 1,10, a nuvem de dispersão dos pontos em 10b demonstra grande concentração de dados acima da reta de proporção desses íons na água do mar (1,8), e o valor da razão Cl^-/Na^+ é de 4,96. Assim, interpreta-se que a concentração de Cl^- é maior que a de Na^+ , sendo possível afirmar que existem fontes adicionais de Cl^- nesta região, além do *spray* marinho.

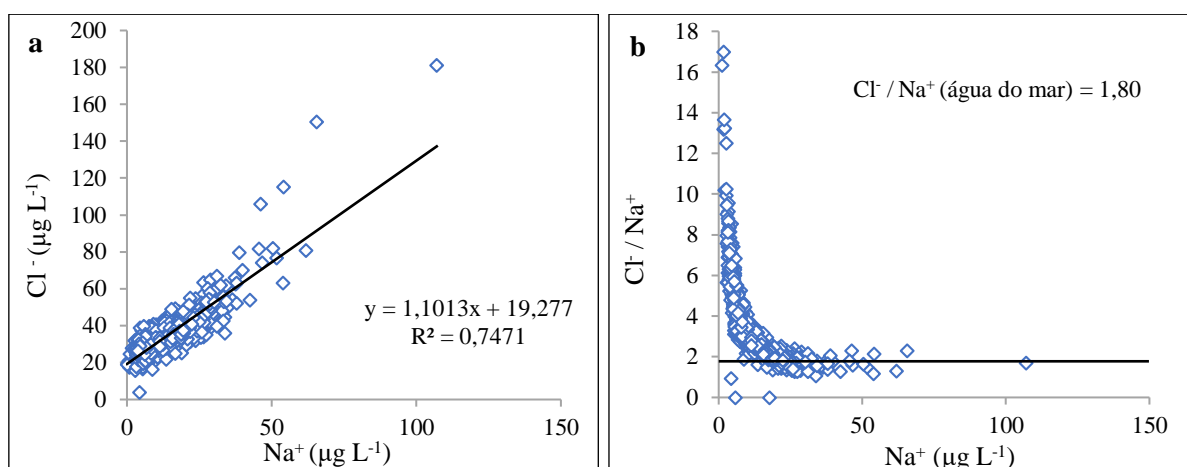


Figura 10. a) Gráfico de correlação linear entre Cl^- e Na^+ . A linha em preto é a reta de tendência dos dados. b) Proporção $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$ em função de Na^+ . A linha em preto representa a proporção entre os íons na água do mar.

Figure 10. a) Linear correlation graph between Cl^- and Na^+ . Black line is the data trend line. b) $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$ ratio as a function of Na^+ . The black line represents the ionic ratio in seawater.

Então, assumindo que a razão média da água do mar é definida em 1,8 (Warneck, 1988), mas que para altitudes acima de 2.000 m essa razão aumenta significativamente, chegando até a ordem de 20 e que o interior da Antártica apresenta valores médios de 4,3 (Bertler *et al.*, 2005), podemos afirmar que a razão encontrada para o IC-2 está dentro dos limites esperados. Para Bertler *et al.* (2005), no interior da Antártica Oriental, o Cl^- apresenta-se relativamente menos depletado que o Na^+ , fato que eleva o valor da razão entre os íons. E para Legrand e Mayewski (1997), a entrada de sal marinho é fortemente diminuída no interior da Antártica, podendo atingir apenas 20 a 35% do total de conteúdo iônico presente.

Conforme Legrand e Mayewski (1997), a presença de Na^+ e Cl^- como sais marinhos nas camadas de inverno na neve e no gelo do interior antártico é clara, mas há adição de HCl durante o verão, levando a um valor máximo da razão e a uma variação sazonal mais fraca quando comparado ao Na^+ . Segundo Dixon *et al.* (2013), o Cl^- marinho é emitido para a troposfera inferior, onde reage para formar o HCl e é transportado para áreas mais distantes pela troposfera superior. Já as espécies de Cl^- encontradas na estratosfera são provenientes de emissões vulcânicas e atividades antrópicas.

A entrada de HCl no verão pode explicar a outra fonte de Cl^- esperada e juntamente com a menor depleção do Cl^- e a diminuição da entrada de sal marinho no interior do continente, é o que pode estar levando ao aumento da razão observada no IC-2.

Já as correlações $\text{Na}^+ \times \text{K}^+$ e $\text{Na}^+ \times \text{Mg}^{2+}$ apresentam valores baixos (Tab. 5). Mas pelos perfis iônicos é possível identificar que as máximas dos picos de K^+ e Mg^{2+} coincidem com as máximas de Na^+ , o que mantém o sal marinho como fonte principal desses íons. As correlações fracas podem ser explicadas devido aos valores medidos, principalmente para o K^+ , estarem muito próximos dos limites de detecção do método utilizado, que pode ser observado na tabela 3, devido ao erro negativo registrado na análise.

4.2.3 Sulfato e contribuições biogênicas: nssSO_4^{2-} e MS^-

As contribuições biogênicas tem um papel muito importante no ciclo atmosférico do enxofre, uma vez que a oxidação do dimetilsulfureto (DMS) emitido pelos fitoplâncton marinho no verão representa a maior fonte de nssSO_4^{2-} e a única fonte de MS^- , o metanosulfonato (ou H_3CSO_3^-) (Sneed *et al.*, 2011; Kreutz & Koffman, 2013).

A presença do SO_4^{2-} no gelo pode ser associada às entradas primárias de sal marinho, influências continentais que trazem CaSO_4 e também à presença de H_2SO_4 produzido na oxidação atmosférica do SO_2 , que é introduzido na atmosfera em erupções vulcânicas, por atividades humanas e pela oxidação de vários componentes de enxofre emitidos pela biosfera (Legrand & Mayewski, 1997). O SO_4^{2-} marinho biogênico é transportado para o continente antártico através da troposfera inferior e superior, e o SO_4^{2-} oriundo de atividades vulcânicas e antropogênicas é transportado principalmente pela estratosfera (Dixon *et al.*, 2013).

O excesso de sulfato (nssSO_4^{2-}) calculado no IC-2 representa 93,94% do SO_4^{2-} total, o que significa que apenas 6,06% do sulfato encontrado no IC-2 é proveniente de sal marinho.

O MS^- representa somente 0,44% do conteúdo iônico total do IC-2, decorrente da diminuição sutil das concentrações deste íon em direção ao centro da Antártica e, também, com o aumento da altitude local (Becagli *et al.*, 2004).

Apesar da contribuição de MS^- não ser muito significativa, a concentração de nssSO_4^{2-} é elevada, e diante disto é possível afirmar que no sítio do IC-2 há uma contribuição não apenas marinha, mas também de aerossóis secundários provenientes da oxidação de gases precursores como o SO_2 tanto na troposfera como na estratosfera (Dixon *et al.*, 2004). Na análise do perfil estratigráfico de excesso de sulfato é possível observar o aumento nos níveis desse íon quando há registros de erupções vulcânicas. Outras influências continentais também podem estar elevando os valores de nssSO_4^{2-} , como a entrada de aerossóis que contenham gesso ou anidrita.

4.2.4 Nitrato

A partir do cálculo dos coeficientes da correlação de Pearson (Tab. 4) é possível observar que o nitrato não apresenta correlação com os outros íons analisados. Isso porque é um aerossol secundário, que não tem o oceano como fonte e seus processos de formação são complexos, podendo vir de múltiplas fontes (Thoen *et al.*, 2018). Conforme Bertler *et al.* (2005), o nitrato pode ser produzido na estratosfera por oxidação de N_2O e pelas nuvens polares através do HNO_3 , e na ionosfera por dissociação de N_2 .

De acordo com Röthlisberger *et al.* (2002), as concentrações de nitrato aumentam conforme as temperaturas locais diminuem (regiões mais frias apresentam maiores valores de NO_3^-). Mas, quando há taxas muito baixas de precipitação de neve locais, como no caso da região do Domo C, esta regra não é válida, sendo encontradas taxas menores, que diminuem do topo para a base do manto de gelo (com concentrações que variam de 1000 ppb até 15 pbb) (Röthlisberger *et al.*, 2002). E alguns processos pós deposicionais podem levar a perdas muito significativas de NO_3^- pelo fracionamento isotópico, principalmente onde as taxas de acumulação são baixas (Laluraj *et al.*, 2010), como ocorre no sítio do testemunho IC-2.

Assim, os valores de concentração média de NO_3^- encontrados no IC-2, que são de $73,57 \mu g L^{-1}$, com desvio padrão de $21,39 \mu g L^{-1}$, vão de encontro à esses dados, indicando que a baixa precipitação local e os processos pós-deposicionais podem estar afetando as concentrações neste sítio.

A variabilidade das concentrações de NO_3^- apresenta um aspecto importante quando relacionada ao efeito do SO_4^{2-} nas erupções vulcânicas, que mostram um enriquecimento logo após o pico das concentrações de nitrato, indicando que na recristalização, a acumulação de nitrato sucede a deposição de sulfato (Laluraj *et al.*, 2010). Este efeito é observado no registro do ano de 1993 no IC-2, que possivelmente representa a erupção do Pinatubo e/ou Cerro Hudson. Na figura 9 percebe-se claramente enriquecimento de sulfato logo após os picos de nitrato.

4.3 Eventos significativos

Os perfis iônicos nos permitem identificar os picos de concentrações mais altas e também as suas durações. Conforme afirmam Thoen *et al.* (2018), eles são associados a importantes eventos ocorridos em condições climáticas atípicas. Na Antártica, os eventos vulcânicos são identificados por um relativo aumento na linha de base das concentrações de sulfato (Sneed *et al.*, 2011).

No perfil iônico do nssSO_4^{2-} , apresentado na figura 6, de datação do testemunho, os três primeiros picos significativos identificados, que são inclusive os maiores picos em todo o registro, são em 1935, 1938 e 1939. A hipótese de contaminação do testemunho foi descartada, pois é observado um aumento gradativo das concentrações a partir da análise do perfil estratigráfico gerado. De acordo com Kurbatov *et al.* (2006), a única erupção vulcânica que poderia explicar este aumento de sulfato não-marinho é relacionada a erupção de *Bristol Island*, na Antártica, ocorrida no ano de 1936, que apresentou um índice de explosividade vulcânica (em inglês, VEI) de 2.

Na sequência do perfil estratigráfico é identificado um pico de nssSO_4^{2-} no ano de 1965, que pode representar o registro da erupção do vulcão Agung, localizado na Indonésia, que ocorreu no ano de 1963, com um VEI de 5 (Kurbatov *et al.*, 2006), e um outro pico, registrado em 1993, que pode representar as erupções do Monte Pinatubo (Filipinas) e/ou do Cerro Hudson (Chile), ambas ocorridas no ano de 1991, com VEI de 6 e 5, respectivamente.

5 Conclusões

A taxa média de acumulação de neve mostra-se dentro do esperado para este sítio, de acordo com Masson-Delmotte *et al.* (2008) e as estatísticas básicas dos íons correspondem aos valores publicados para a região (Bertler *et al.*, 2005). Os padrões sazonais de Na^+ e nssSO_4^{2-} (juntamente com δD) nos perfis estratigráficos permitiram uma boa determinação de idade e cálculo de taxa de acumulação para o sítio do IC-2. A identificação de registros de erupções vulcânicas no testemunho IC-2 permitiu que a idade do testemunho obtida fosse confirmada. Erupções foram registradas em 1993, referente às erupções do Pinatubo e / ou Cerro Hudson, 1965, referente ao Monte Agung, e possivelmente 1936, referente à *Bristol Island*.

Através da análise do ssNa^+ pode-se observar que mais de 80% do Na^+ presente no IC-2 é de origem marinha e com a correlação dos picos de K^+ e Mg^{2+} com os de Na^+ , foi possível identificar que a sua principal fonte destes íons é também o sal marinho. Como as concentrações de Cl^- são elevadas em relação ao Na^+ nesse sítio, interpretou-se que ao mesmo tempo que a entrada de sal marinho no interior da Antártica é reduzida, o Cl^- apresenta outras fontes, como de HCl , e é menos depletado quando comparado ao Na^+ . Já o Ca^{2+} tem origem predominantemente crustal, que pode ser oriunda de poeira crustal das rochas expostas das montanhas Transantárticas. O SO_4^{2-} tem valores que mostram uma forte contribuição marinha biogênica no verão e também sinais de vulcanismo local e global. O NO_3^- não apresenta correlação com os outros íons por ser um aerossol secundário sem origem marinha, mas é verificado, na variabilidade das suas concentrações, picos que antecedem os picos de sulfato no

registro de erupções vulcânicas. Os valores de nitrato mostram-se baixos, confirmando a influência local pela baixa taxa de precipitação de neve e possíveis alterações pós-depositacionais.

Os resultados apresentados aqui complementam o entendimento químico da região através das análises dos outros testemunhos coletados nesta travessia Antártica.

Agradecimentos - Este estudo é parte das investigações do Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR) e foi financiado por projetos de pesquisa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Processos 558117/2005-8 e 557053/2009-9 e do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia da Criosfera (CNPq Processo 465680/2014-3). Os trabalhos de campo foram uma ação colaborativa do Centro de Estudios Científicos de Valdivia (Chile) e do Centro Polar e Climático da UFRGS e contou com o apoio logístico do Exército do Chile e da Força Aérea Chilena (FACH).

Referências

- Becagli, S., Proposito, M., Benassai, S., Flora, O., Genoni, L., Gragnani, R., Largiuni, O., Pili, S.L., Severi, M., Stenni, B., Traversi, R., Udisti, R. & Frezzotti, M. 2004. Chemical and isotopic snow variability in East Antarctica along the 2001/02 ITASE traverse. *Annals of Glaciology*, 39: 473-482.
- Bertler, N., Mayewski, P.A., Aristarin, 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: 167-179.
- Bigler, M., Röthlisberger, R., Lambert, F., Stocker, T.F. & Wagenbach, D. 2006. Aerosol deposited in East Antarctica over the last glacial cycle: Detailed apportionment of continental and sea-salt contributions. *Journal of Geophysical Research*, 111: D08205.
- Bowen, H. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. Londres, Academic Press, 333p.
- Candelone, J.-P., Hong, S. & Boutron, C. F. 1994. An improved method for decontaminating polar snow or ice cores for heavy metal analysis. *Analytica Chimica Acta*, 299: 9-16.

- Cuffey, K.M. & Paterson, W.S.B. 2010. *The Physics of Glaciers*. Oxford, Pergamon/Elsevier, 704p.
- Dansgaard, W. 1964. Stable Isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4): 436-468.
- Dixon, D., Mayewski, P.A., Kaspari, S., Sneed, S. & Handley, M.J. 2004. A 200-year sub-annual record of sulfate in West Antarctica from 16 ice cores. *Annals of Glaciology*, 39: 545-556.
- Dixon, D., Mayewski, P.A., Korotkikh, E., Sneed, S., Handley, M.J., Introne, D.S. & Scambos, T.A. 2013. Variations in snow and firn chemistry along US ITASE traverses and the effect of surface glazing. *The Cryosphere*, 7: 515-535.
- Jouzel, J. 2013. A brief history of ice core science over the last 50 yr. *Climate of the Past*, 9: 2525-2547.
- Kreutz, K.J. & Koffman, B.G. 2013. Glaciochemistry. In: Scott, A.E. & Mock, C.J. *Encyclopedia of Quaternary Science*, Oxford, Elsevier, 2: 326-333.
- Kurbatov, A.V., Zielinski, G.A., Dunbar, N.W., Mayewski, P.A., Meyerson, E.A., Sneed, S.B. & Taylor, K.C. 2006. A 12,000 year record of explosive volcanism in the Siple Dome Ice Core, West Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, 111: D12307.
- Laluraj, C.M., Thamban, M., Naik, S.S., Redkar, B.L., Chaturvedi, A & Ravindra, R. 2010. Nitrate records of a shallow ice core from East Antarctica: Atmospheric processes, preservation and climatic implications. *The Holocene*, 21(2): 351-356.
- Legrand, M. 1987. Chemistry of Antarctic Snow and Ice. *Journal de Physique*, 48 (C1): 77-86.
- Legrand, M. & Mayewski, P. 1997. Glaciochemistry of polar ice cores: a review. *Reviews of Geophysics*, 35(3): 219-243.
- Lindau, F.G.L., Simões, J.C., Marques, M.M., Hammes, D.F., Silva, D.B., Casassa, G., Sneed, S. & Introne, D. 2016. Variabilidade do conteúdo iônico da neve e do *firn* ao longo de um transecto antártico. *Pesquisas em Geociências*, 43(3): 213-228.
- Masson-Delmotte, V., Hou, S., Ekaykin, A., Jouzel, J., Aristarain, A., Bernardo, R.T., Bromwich, D., Cattani, O., Delmotte, M., Falourd, S., Frezzotti, M., Gallée, H., Genoni, L., Isaksson, E., Landais, A., Helsen, M.M., Hoffmann, G., Lopez, J., Morgan, V., Motoyama, H., Noone, D., Oerter, H., Petit, J.R., Royer, A., Uemera, R., Schmidt, G.A., Schlosser, E., Simões, J.C., Steig, E.J., Stenni, B., Stievenard, M., van den Broeke, M.R., van de Wal, R.S.W., van de Berg, W.J., Vimeux, F. & White, J.W.C. 2008. A review of Antarctic surface snow isotopic composition: Observations, atmospheric circulation, and isotopic modeling. *Journal of Climate*, 21: 3359–3387.

- Mayewski, P.A. & Goodwin, D. 1997. International Trans-Antarctic Scientific Expedition (ITASE) – “200 years of Past Antarctic Climate and Environmental Change”. *PAGES-SCAR Workshop Report Series, 97-1*. Berna, Suíça, 48 p.
- 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.
- Röthlisberger, R., Hutterli, M.A., Wolff, E.W., Mulvaney, R., Fischer, H., Bigler, M., Goto-Azuma, K., Hansson, M.E., Ruth, U., Siggaard-Andersen, M.-L. & Steffensen, J.P. 2002. Nitrate in Greenland and Antarctic ice cores: a detailed description of post-depositional processes. *Annals of Glaciology*, 35: 209-216.
- Scambos, T., Frezzotti, M., Haran, T., Bohlander, J., Lenaerts, J., van der Broeke, M., Jezek, K., Long, D., Urbini, S., Farness, K., Neumann, T., Albert, M. & Winther, J. 2012. Extent of low-accumulation ‘wind glaze’ areas on the East Antarctic plateau: implications for continental mass balance. *Journal of Glaciology*, 58(210): 633-647.
- Schwanck, F. 2012. *Determinação de elementos traços em testemunho de firn Antártico usando espectrometria de massa*. Porto Alegre, 134p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Silva, D.B. 2011. *Interpretação ambiental por cromatografia iônica de um testemunho de firn da Antártica*. Porto Alegre, 100p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Sneed, S.B., Mayewski, P.A. & Dixon, D.A. 2011. An emerging technique: multi-ice-core multi-parameter correlations with Antarctic sea-ice extent. *Annals of Glaciology*, 52(57): 347- 354.
- 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., Flaherty, J. & Wumkes, M. 2005. High-resolution ice cores from US ITASE (West Antarctica): development and validation of chronologies and determination of precision and accuracy. *Annals of Glaciology*, 41: 77-84.
- Tavares, F.A., Simões, J.C., Bernardo, R.T., Gerhard, N.P. & Cassasa, G. Submetido. Variabilidade do conteúdo de isótopos estáveis em um testemunho de gelo do Platô Antártico.
- Thoen, I.U. 2017. *Conteúdo iônico em testemunho de firn/gelo do Monte Johns. Antártica Ocidental: 1882–2008 A.D.* Porto Alegre, 132p. Dissertação de Mestrado, Programa de

Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Thoen, I.U., Simões, J.C., Lindau, F.G.L. & Sneed, S.B. 2018. Ionic content in an ice core from the West Antarctic Ice Sheet: 1882-2008 A.D. *Brazilian Journal of Geology*, 48(4): 853-865.
- Udisti, R., Dayan, U., Becagli, S., Busetto, M., Frosini, D., Legrand, M., Lucarelli, F., Preunkert, S., Severi, M., Traversi, R., Vitale, V. 2012. Sea spray aerosol in central Antarctica. Present atmospheric behaviour and implications for paleoclimatic reconstructions. *Atmospheric Environment*, 52: 109-120.
- Warneck, P. 1988. *Chemistry of the natural atmosphere*. San Diego, Academic Press, 757p.
- Wolff, E.W. 2012. Chemical signals of past climate and environment from polar ice cores and firn air. *Chemical Society Reviews*, 41: 6247-6258.

CAPÍTULO 3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a determinação do conteúdo principal de cátions e ânions a partir do método de cromatografia iônica, foi possível desenhar o perfil estratigráfico de variabilidade de cada íon a longo da seção de testemunho estudada, que compreendeu 14,35 m eq H₂O. As concentrações iônicas médias e desvios padrões obtidos para os íons maiores analisados foram de: Na⁺ (13,19 ± 8,7 µg L⁻¹), K⁺ (2,6 ± 5,0 µg L⁻¹), Mg²⁺ (2,0 ± 1,1 µg L⁻¹), Ca²⁺ (4,7 ± 4,2 µg L⁻¹), H₃CSO₃⁻ (2,6 ± 2,2 µg L⁻¹), Cl⁻ (34,5 ± 11,1 µg L⁻¹), NO₃⁻ (73,6 ± 21,4 µg L⁻¹) e SO₄²⁻ (57,6 ± 41,2 µg L⁻¹). Esses valores estão dentro do esperado, de acordo com Bertler *et al.* (2005).

Com o cálculo do excesso de sulfato (de origem não marinha, *non-sea salt sulphate* - nssSO₄²⁻), que é derivado das concentrações totais de sulfato em relação à proporcionalidade encontrada na água do mar, cujo valor obtido foi de 54,1 ± 41,3 µg L⁻¹, e utilizando as variações sazonais de Na⁺, de dados isotópicos de δD (analisados por Tavares *et al.*, submetido) e dos registros de erupções vulcânicas (Pinatubo / Cerro Hudson em 1993, Agung em 1965 e possivelmente Bristol Island em 1936) foi constatado para este testemunho idade de 85 anos (período entre 1918 e 2003 d.C.), com precisão anual de ± 3 anos, e média de precipitação anual de 0,15 ± 0,06 m eq H₂O.

Observamos uma forte contribuição crustal no sítio do IC-2, visualizada através do cálculo de nssCa²⁺, que representou quase 90% de todo o conteúdo de Ca²⁺ presente. Essa contribuição crustal pode ter origem nas regiões com exposição de rochas das montanhas Transantárticas.

As concentrações de ssNa⁺ (sódio proveniente de sal marinho) indica que aproximadamente 80% do Na⁺ presente no IC-2 é de origem marinha; apesar da fraca correlação dos picos de K⁺ e Mg²⁺ com aqueles de Na⁺, foi possível identificar que a principal fonte destes íons é também o sal marinho. As concentrações de Cl⁻ neste sítio são elevadas se comparadas a aquelas de Na⁺, assim, interpreta-se que a entrada de sal marinho no interior da Antártica é reduzida (LEGRAND & MAYEWSKI, 1997) e ao mesmo tempo o Cl⁻ apresenta outras fontes, como de HCl (DIXON *et al.*, 2013), e também apresenta-se menos depletado quando comparado ao Na⁺ (BERTLER *et al.*, 2005).

O SO₄²⁻ tem valores que mostram uma forte contribuição marinha biogênica no verão (sinal visto através da concentração de nssSO₄²⁻, que representa 94% do

conteúdo total de sulfato neste testemunho) e também sinais de vulcanismo local e global. O NO_3^- não apresenta correlação com os outros íons por ser um aerossol secundário sem origem marinha, mas é observado, na variabilidade das suas concentrações, picos que antecedem os picos de sulfato no registro de erupções vulcânicas.

REFERÊNCIAS

- BARRY, R.G.; GAN, T.Y. **The global cryosphere: past, present and future.** Cambridge: Cambridge University Press, 2011. 472 p.
- BECAGLI, S.; PROPOSITO, M.; BENASSAI, S.; FLORA, O.; GENONI, L.; GRAGNANI, R.; LARGIUNI, O.; PILI, S.L.; SEVERI, M.; STENNI, B.; TRAVERSI, R., UDISTI, R.; FREZZOTTI, M. Chemical and isotopic snow variability in East Antarctica along the 2001/02 ITASE traverse. **Annals of Glaciology**, v. 39, p. 473-482, 2004.
- BERTLER, N.; MAYEWSKI, P.A.; ARISTARIN, 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.; TRAUFFETTER, F.; UDISTI, R.; VIRKKULA, A.; WATANABE, O.; WILLIAMSON, B.; WINTHER, J-G.; LI, Y.; WOLFF, E.; LI, Z.; ZIELINSKI, A. Snow chemistry across Antarctica. **Annals of Glaciology**, v. 41, p. 167-179, 2005.
- COOK, K.H. **Climate Dynamics.** Princeton: Princeton University Press, 2013. 216p.
- COOK, Y.; STOREY, B. A Continent Under Ice. The Geological Setting of Antarctica. In: LIGGETT, D.; STOREY, B.; COOK, Y.; MEDUNA, V. (Ed.). **Exploring the Last Continent - An Introduction to Antarctica.** Cham: Springer International, 2015. p. 9-27.
- DELMONTE, B. **Quaternary variations and origin of continental dust in East antarctica.** 2003. 289 f. Tese (Doutorado de Pesquisa em Ciências Polares

- Dottorato di Ricerca in Scienze Polari), Dipartimento di Scienze Ambientali, Università degli studi di Milano-Bicocca, Milão, 2003.

DIXON, D.; MAYEWSKI, P.A.; KOROTKIKH, E.; SNEED, S.; HANDLEY, M.J.; INTRONE, D.S.; SCAMBOS, T.A. Variations in snow and firn chemistry along US ITASE traverses and the effect of surface glazing. **The Cryosphere**, v. 7, p. 515-535, 2013.

HAMMES, D.F. **Análise e interpretação ambiental da química iônica de um testemunho do manto de gelo da Antártica ocidental**. 2011. 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.

KREUTZ, K.J.; KOFFMAN, B.G. Glaciochemistry. **Encyclopedia of Quaternary Science**, v. 2, p. 326-333, 2013.

LALURAJ, C.M.; THAMBAN, M.; NAIK, S.S.; REDKAR, B.L.; CHATURVEDI, A; RAVINDRA, R. Nitrate records of a shallow ice core from East Antarctica: Atmospheric processes, preservation and climatic implications. **The Holocene**, v. 21, n. 2, p. 351-356, 2010.

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

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

LINDAU, F.G.L. **Variabilidade do conteúdo iônico da neve e do firn ao longo de um transecto anártico**. 2014. 70 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

- MAYEWSKI, P.A.; GOODWIN, D. International Trans-Antarctic Scientific Expedition (ITASE) – “200 years of Past Antarctic Climate and Environmental Change”. Science and Implementation Plan. **Workshop Report, Series 97-1**. Cambridge, 1997. 48 p.
- MAYEWSKI, P.A.; FREZZOTTI, M.; BERTLER, N.; VAN OMMEN, T.; HAMILTON, G.; JACKA, T.H.; WELCH, B.; FREY, M.; QIN, D.; REN, J.; SIMÕES, J.; FIFY, M.; OERTER, H.; NISHIO, F.; ISAKSSON, E.; MULVANEY, R.; HOLMUND, P.; LIPENKOV, V.; GOODWIN, I. The International Trans-Antarctic Scientific Expedition (ITASE): an overview. **Annals of Glaciology**, v. 41, p. 180-185, 2005.
- OWENS, I.; ZAWAR-REZA, P. Weather and Climate. Antarctica’s Role in the Global Atmospheric System. In: LIGGETT, D.; STOREY, B.; COOK, Y.; MEDUNA, V. (Ed.). **Exploring the Last Continent - An Introduction to Antarctica**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 91-114.
- PETIT, J.R.; JOUZEL, J.; RAYNAUD, D.; BARKOV, N.I.; BARNOLA, J.-M.; BASILE, I.; BENDER, M.; CHAPPELLAZ, J.; DAVISK, M.; DELAYGUE, G.; DELMOTTE, M.; KOTLYAKOV, V.M.; LEGRAND, M.; LIPENKOV, V.Y.; LORIOUS, C.; PÉPIN, L.; RITZ, C.; SALTZMANK, E.; STIEVENARD, M. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. **Nature**, v. 399, p. 429-436, 1999.
- RAYNAUD, D.; LORIOUS, C. Climat et atmosphère : la mémoire des glaces. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 336, p. 647-656, 2004.
- SCHWANCK, F. **Determinação de elementos traços em testemunho de firn Antártico usando espectrometria de massa**. 2012. 134 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- SCHWANCK, F. **Variabilidade química e climática no registro do testemunho de gelo Mount Johns – Antártica**. 2016. 144 f. Tese (Doutorado em

Ciências) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

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

SIMÕES, J.C. O ambiente antártico: domínio de extremos. In: SIMÕES, J.C.; GARCIA, C.A.E.; EVANGELISTA, H.; CAMPOS, L.S.; MATA, M.M.; BREMER, U.F. (Ed.). **Antártica e as Mudanças Globais: um desafio para a humanidade**. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 2011. p. 15-27.

SIMÕES, J.C.; GARCIA, C.A.E.; EVANGELISTA, H.; CAMPOS, L.S.; MATA, M.M.; BREMER, U.F. **Antártica e as Mudanças Globais: um desafio para a humanidade**. São Paulo: Edgar Blucher, 2011. 166p.

SINCLAIR, K.E. 2015. An Ice-Bound Continent. Antarctica's Cryosphere and Hydrological Systems. In: LIGGETT, D.; STOREY, B.; COOK, Y.; MEDUNA, V. (Ed.). **Exploring the Last Continent - An Introduction to Antarctica**. Cham: Springer International, 2015. p. 66-89.

STOREY, B.C. Antarctic. In: SELLEY, R.C.; PLIMER, I.R.; COCKS, L.R.M. (Ed.). **Encyclopedia of Geology**. Amsterdam: Elsevier, 2005. v. 1, p. 132-140.

TAVARES, F.A.; SIMÕES, J.C.; BERNARDO, R.T.; GERHARD, N.P.; CASSASA, G. Variabilidade do conteúdo de isótopos estáveis em um testemunho de gelo do Platô Antártico. Submetido.

THOEN, I.U. **Conteúdo iônico em testemunho de firn/gelo do Monte Johns. Antártica Ocidental: 1882–2008 A.D.** 2017. 132 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

TURNER, J.; BARRAND, N.E.; BRACEGIRDLE, T.J.; CONVEY, P.; HODGSON, D.A.; JARVIS, M.; JENKINS, A.; MARSHALL, G.; MEREDITH, M.P.; ROSCOE, H.; SHANKLIN, J.; FRENCH, J.; GOOSSE, H.; GUGLIELMIN, M.; GUTT, J.; JACOBS, S.; KENNICUTT II, M.C.; MASSON-DELMOTTE, V.; MAYEWSKI, P.; NAVARRO, F.; ROBINSON, S.; SCAMBOS, T.; SPARROW, M.; SUMMERHAYES, C.; SPEER, K.; KLEPIKOV, A. Antarctic climate change and the environment: an update. **Polar Record**, v. 50, n. 254, p. 237–259, 2014.

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

WARNECK, P. **Chemistry of the natural atmosphere**. San Diego: Academic Press, 1988. 757p.

WEISS, J. **Handbook of Ion Chromatography**. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 931p.

WOLFF, E.W.; BARBANTE, C.; BECAGLI, S.; BIGLER, M.; BOUTRON, C.F.; CASTELLANO, E.; ANGELIS, M.; FEDERER, U.; FISCHER, H.; FUNDEL, F.; HANSSON, M.; HUTTERLI, M.; JONSELL, U.; KARLIN, T.; KAUFMANN, P.; LAMBERT, F.; LITTOT, G.C.; MULVANEY, R.; RÖTHLISBERGER, R.; RUTH, U.; SEVERI, M.; SIGGAARD-ANDERSEN, M.L.; SIME, L.C.; STEFFENSEN, J.P.; STOCKER, T.F.; TRAVERSI, R.; TWARLOH, B.; UDISTI, R.; WAGENBACH, D.; WEGNER, A. Changes in environment over the last 800,000 years from chemical analysis of the EPICA Dome C ice core. **Quaternary Science Reviews**, v. 29, p. 285-295, 2009.

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

WOLFF, E.W. Ice Sheets and the Anthropocene. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 395, p. 255-263, 2014.

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

ANEXO

Anexo 1 – Resumo publicado em evento.

Polar 2018 SCAR / IASC Open Science Conference, 19 – 23 June 2018, Davos, Switzerland

Abstract Proceedings, p. 907, ISBN 978-0-948277-54-2

Wed_133_CR-7_168

Ionic and Isotopic Variability in a Firn Core in the Antarctic Ice Sheet

Flavia Alves Tavares¹, Nicoli Pozzebon Gerhard¹, Jefferson Cardia Simões¹,
Ronaldo Torma Bernado¹, Isaías Ullmann Thoen¹, Filipe Gaudie Ley Lindau¹

¹*Universidade Federal do Rio Grande do Sul / INCT da Criosfera, Centro Polar e Climático, Porto Alegre, Brazil*

This work investigates the concentrations the major ionic and the stable isotope variability in a 42.92 m firn core (called IC-2) collected at 88°01'21.3"S, 82°04'21.7"W (2,621 m a.s.l.) in the West Antarctic sheet, during a Chilean-Brazilian traverse in the 2004/05 Austral summer. We subsampled the core using a continuous melting system at the Climate Change Institute (CCI, University of Maine, USA) under a Class 100 room conditions. This process generated 1,755 samples (about 40 samples by meter) for ionic chromatography determination Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, MS⁻ (CH₃SO₃⁻), Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻. We used a Picarro system (Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectrometer, WS-CRDS) for determining the δ¹⁸O and δD in each sample. The mean δ¹⁸O is - 46.45 ‰ (ranging from - 50.77 ‰ to - 41.40 ‰); while the mean δD is - 369.68 ‰ (ranging from - 408.18 ‰ to - 323.85 ‰). The deuterium excess (d) varies from - 5.84 ‰ to 9.23 ‰ (mean = 3.74 ‰). The first 800 samples (the upper 23 m) show a mean snow accumulation rate of 0.40 m y⁻¹ in eq. H₂O, corresponding to about 32 years of precipitation. The ionic analysis of the first 200 samples show a strong predominance of H⁺ (2.52 μEq L⁻¹), indirectly calculated through the ionic balance, indicating an acid contribution, and low concentrations of NO₃⁻ (68.52 ± 31.39 μg L⁻¹) (Lindau et al., 2016), probably resulting from post-depositional effects (glaze ice is observed in the area).

ANEXO I
Título da Dissertação/Tese:
"CONTEÚDO IÔNICO EM UM TESTEMUNHO DE FIRN DO PLATÔ ANTÁRTICO"
Área de Concentração: Geoquímica
Autora: Nicoli Pozzebon Gerhard
Orientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões
Examinadora: Dra. Franciéle Schwanck Carlos
Data:
09/08/2019
Conceito:
A (EXCELENTE)
PARECER:
A DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA PARA AVALIAÇÃO ANALISA E INTERPRETA O REGISTRO DE CONTEÚDO IÔNICO DE UM TESTEMUNHO DE FIRN COLETADO DO PLATÔ ANTÁRTICO (ANTÁRTICA ORIENTAL). O PRESENTE TRABALHO INVESTIGA TAMBÉM A ORIGEM DESSES ÍONS E OS RESULTADOS APRESENTADOS ESTÃO EM CONCORDÂNCIA COM OUTROS TRABALHOS REALIZADOS NA MESMA REGIÃO.
A DISSERTAÇÃO APRESENTA AS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS NECESSÁRIAS DE ACORDO COM AS REGRAS DO PÓS-GRADUAÇÃO. AQUI SALIENTANDO E SUGERINDO UMA PEQUENA REVISÃO GRAMATICAL DO TEXTO. A ALUNA REALIZOU UMA BOA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, COM LITERATURA ATUAL E DEIXANDO BEM CLARA SUA METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE.
OS OBJETIVOS E METAS SÃO COERENTES, AQUI ABRO UM PARÊNTESES PARA O SUBTÍTULO "1.2 TEMA E DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA DE ESTUDO", ONDE O PROBLEMA NÃO FOI APRESENTADO, SUGIRO REESCREVER APRESENTANDO O PROBLEMA OU SIMPLEMENTE SUBTRAIR O TÓPICO DO TEXTO.
AS DISCUSSÕES SÃO CONSISTENTES COM OS RESULTADOS APRESENTADOS E TAMBÉM SÃO APRESENTADOS DIVERSOS ESTUDOS QUE CORROBORAM OS RESULTADOS E CONCLUSÕES AQUI EXPLANADOS. AS CONCLUSÕES APRESENTADAS SÃO CONDIZENTES COM O OBJETIVO PROPOSTO. O TRABALHO TAMBÉM APRESENTA-SE MUITO BEM DOCUMENTADO DO PONTO DE VISTA GRÁFICO. AS FIGURAS SÃO CLARAS E COM LEGENDAS EXPLICATIVAS.
O TEMA DA DISSERTAÇÃO É ATUAL E DE RELEVÂNCIA. EM UM CENÁRIO DE MUDANÇAS AMBIENTAIS, TRABALHOS

QUE TENTAM ENTENDER A DINÂMICA ATMOSFÉRICA E OS PROCESSOS QUE AFETAM AS GELEIRAS E OS MANTOS DE GELO SÃO DE CRUCIAL IMPORTÂNCIA.

EM VIRTUDE DO SUPRACITADO, CONSIDERO O TRABALHO APRESENTADO COMO ADEQUADO PARA UMA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO.

Assinatura: Franciele Schwonck Barbo

Data: 09/09/2019

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO/TESE:
“CONTEÚDO IÔNICO EM UM TESTEMUNHO DE FIRN DO PLATÔ ANTÁRTICO”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Nicoli Pozzebon Gerhard
Orientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões
Examinador: Prof. Dr. Norberto Dani
Data: 14/10/2019
Conceito: A
PARECER:
<p>A autora propõe uma pesquisa fundamentalmente metodológica como fica definido no título da dissertação e no objetivo principal, fixado para “determinar a concentração das principais espécies iônicas depositadas em um testemunho de gelo raso obtido num sítio no manto de gelo da Antártica Ocidental”. Para a instituição, fica o registro de uma experiência de um trabalho de glacioquímica envolvendo a determinação do conteúdo iônico de um testemunho de gelo que certamente servirá de elemento de consulta para os interessados em percorrer esta linha de pesquisa. O tema abrangido pela dissertação reveste-se de significativo interesse devido a singularidade do material estudado, em que a mestranda mostrou desenvoltura suficiente para conduzir o trabalho de pesquisa, atingindo os requisitos esperados para aprovação e aptidão ao título de mestre.</p> <p>Observações a título de recomendação para a autora:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Metodologicamente o trabalho de pesquisa desenvolvido é consistente, utilizando amostras significativas e técnicas adequadas para a busca dos parâmetros químicos ao nível de laboratório. 2) No que se refere ao texto observam-se sentenças em que o sentido ficou prejudicado devido a falta de alguma palavra ou de concordância (ver observações no texto). Recomenda-se revisão do texto. 3) No item objetivos e metas a autora afirma que o principal objetivo é a interpretação ambiental do testemunho de gelo IC-2... Analisando o teu trabalho conclue-se que o principal objetivo é a obtenção da variabilidade iônica do testemunho de gelo IC-2 e uso destes parâmetros para a interpretação ambiental. É sabido que a interpretação ambiental utiliza uma gama maior de parâmetros do que somente o conteúdo iônico, entre os quais a concentração química global, tipo, concentração e composição de micropartículas e conteúdo isotópico. 4) A parte metodológica apresentada pela autora é o ponto principal da dissertação e bem desenvolvida. A principal fonte de dados da dissertação são as análises obtidas a partir da cromatografia e neste ponto existe uma preocupação quando a autora coloca que as determinações foram feitas em dois laboratórios e sob condições metodológicas distintas. Embora os resultados obtidos pareçam coerentes, experimentalmente costuma-se evitar

utilizar condições diferentes de análise. Necessariamente teria que ser feita algumas análises em duplicata para avaliar a coerência dos resultados, especialmente quando as concentrações são da ordem do ppb.

- 5) Na página 51 a autora afirma que a calcita é um silicato insolúvel!
- 6) Como um pesquisador interessado nos resultados obtidos senti a ausência destes dados na dissertação, ou em anexo ou em outra forma. O teu trabalho se resume a um dos testemunhos ao longo de uma seção. Caso outros furos venham a ser analisados, o acesso pleno aos teus dados facilitaria futuros trabalhos comparativos ou de integração pela equipe. Para pesquisadores interessados apenas nos resultados, seria interessante anexar a análise completa de ao menos uma amostra (ou as mais significativas!) para observar o comportamento do equilíbrio iônico da solução, e não somente na forma de apresentação através de valores mínimos, médio e máximos que dificultam este tipo de avaliação.
- 7) Elogiável a parte metodológica da dissertação com a descrição clara de todas as etapas do trabalho com as amostras, desde a escolha do sitio (condições, divisor de água e etc.) até a discretização do testemunho de gelo.
- 8) Sugere-se pensar na possibilidade de incrementar o índice nssCa utilizando a média das montanhas Transantárticas (talvez com dados bibliográficos das associações de rochas locais), substituindo a média global (Na/Ca).
- 9) Em relação ao comportamento do Na e Cl, investigações adicionais poderiam ter sido feitas como a contribuição das rochas de maneira semelhante ao sugerido para o Ca, também poderiam ser observados aspectos analíticos e do comportamento geoquímico diferenciado do Cl e do Na quando em solução.
- 10) Dentro dos objetivos e dos limites da técnica de análise baseado na cromatografia, a autora faz considerações pertinentes sobre os dados obtidos, conferindo qualidade ao trabalho. Congratulações a mestranda e ao orientador.

Assinatura:

Neuberto Davi

Data: 14/10/2019

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I
Título da Dissertação/Tese:
“CONTEÚDO IÔNICO EM UM TESTEMUNHO DE FIRN DO PLATÔ ANTÁRTICO”
Área de Concentração: Geoquímica
Autora: Nicoli Pozzebon Gerhard
Orientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões
Examinador: Prof. Dr. Alexandre Lima Correia
Data: 21/Out/2019
Conceito: A - EXCELENTE
PARECER:
<p>Avalia-se a dissertação de mestrado “Conteúdo iônico em um testemunho de firn do Platô Antártico”, apresentada por Nicoli Pozzebon Gerhard ao Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A dissertação versa sobre a análise de concentração de íons, fracionamento isotópico e traçadores de erupções vulcânicas, em amostras de neve superficial coletadas em um sítio no continente antártico. O trabalho é muito bem escrito, e apresenta um artigo científico submetido em Julho de 2019 para a revista Pesquisas em Geociências, tendo a Srta. Gerhard como primeira autora.</p>
<p>Na dissertação, a Srta. Gerhard apresenta uma introdução geral contextualizando a questão científica em análise, discutindo a localização e a caracterização do local de extração do testemunho de firn. Em seguida apresenta o artigo submetido para revista com regime de avaliação por pares, e finalmente apresenta um resumo de trabalho apresentado em evento científico.</p>
<p>Sugiro abaixo algumas pequenas modificações no texto, com o objetivo de torná-lo mais preciso para uma audiência mais ampla que possa tomá-lo com referência em trabalhos futuros.</p> <p>No resumo, sugiro explicitar a sigla MS⁻ como “metilsulfonato”, já que o termo aparece uma única vez naquela seção. Também no resumo os resultados de concentrações médias são apresentados em conjunto com “incertezas” que não estão definidas. Posteriormente, na pág. 55 da dissertação fica claro que não se tratam de incertezas, mas sim dos desvios-padrão de cada variável. É importante indicar no resumo que se tratam de desvios-padrão e não incertezas, para não se induzir o leitor a inferir uma baixa acurácia das medidas experimentais, que de fato não ocorrem.</p> <p>Na pág. 10, onde lê-se “A redistribuição da energia calorífica” deve-se usar o termo “energia térmica”, que corresponde à nomenclatura adequada do ponto de vista termodinâmico. Na mesma página, e também na pág. 11, substituir “tempo antártico” ou “tempo meteorológico” por “meteorologia antártica”.</p> <p>Na pág. 14, lê-se: “O nitrato também pode sofrer fracionamento isotópico em regiões de baixa precipitação de neve (LALURAJ et al., 2010), o que também modifica suas concentrações e dificulta a análise do registro.” Nesta sentença, a</p>

meu ver, não fica claro como o fracionamento isotópico do nitrato pode alterar suas concentrações. Do ponto de vista físico, o fracionamento isotópico deve-se a diferenças de massa atômica em nêutrons de ions isotopólogos, o que deveria preservar reações químicas, mas favorecer o fracionamento em mudanças de fase. Seria portanto conveniente esclarecer um pouco melhor o significado da frase acima.

Por fim, gostaria de parabenizar a Srta. Nicoli Gerhard por sua dedicação nessa dissertação e pelo empenho de toda a equipe na realização de medidas experimentais em condições nada favoráveis, buscando-se ampliar o conhecimento científico sobre o funcionamento do continente antártico e sua importância climática. Meu parecer é favorável, com conceito A – Excelente para a dissertação de mestrado da Srta. Nicoli Gerhard.

Assinatura:

Alexandre Correia

Data: 21/Out/2019

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: