

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

**MICROPARTÍCULAS DE UM TESTEMUNHO DA
GELEIRA QUELCCAYA (PERU): DISTRIBUIÇÃO,
CONCENTRAÇÃO E GEOQUÍMICA**

RAFAEL SOUZA DOS REIS

ORIENTADOR: Prof. Dr. Norberto Dani

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

Porto Alegre – 2022

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

**MICROPARTÍCULAS DE UM TESTEMUNHO DA
GELEIRA QUELCCAYA (PERU): DISTRIBUIÇÃO,
CONCENTRAÇÃO E GEOQUÍMICA**

RAFAEL SOUZA DOS REIS

ORIENTADOR: Prof. Dr. Norberto Dani

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Franciéle Schwanck Carlos – Instituto de Pesquisas Hidráulicas,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

Prof. Dr. Rualdo Menegat – Instituto de Geociências, Universidade Federal do
Rio Grande do Sul

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

Porto Alegre – 2022

CIP - Catalogação na Publicação

Reis, Rafael Souza dos
MICROPARTICULAS DE UM TESTEMUNHO DA GELEIRA
QUELCCAYA (PERU): DISTRIBUIÇÃO, CONCENTRAÇÃO E
GEOQUÍMICA / Rafael Souza dos Reis. -- 2022.
141 f.
Orientadores: Norberto Dani, Jefferson Cardia
Simões.

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

1. geleira tropical. 2. Quelccaya. 3. assinatura
geoquímica. 4. Bacia Amazônica. I. Dani, Norberto,
orient. II. Cardia Simões, Jefferson, orient. III.
Título.

À Thaniele, Iara, Cláudio, Roberta e Roberto

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores Norberto Dani e Jefferson Simões pela confiança e oportunidade de participar deste projeto. Agradeço a Professora Barbara Delmonte e sua equipe pela recepção e aprendizado durante o período de visita científica no laboratório EUROCOLD em Milão. Agradeço também, em especial, o professor Rafael Ribeiro pela sua importante participação e colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a toda equipe do Centro Polar e Climático da UFRGS pela oportunidade de aprendizado, em especial, aos colegas Dr. Filipe Lindau e Isáias.

Agradeço a minha noiva Thaniele pela companhia, incentivo, compreensão e apoio durante este período.

Agradeço a meus pais Lara e Cláudio, meus irmãos Roberta e Roberto e cunhados pelo constante incentivo e apoio durante toda a jornada.

RESUMO

As geleiras tropicais da América do Sul registram importantes informações sobre o paleoclima da região Andina e Amazônica. Tais registros auxiliam diretamente na interpretação do clima atual e validação de modelos climáticos para previsões futuras. Devido a consequências do cenário climático atual, estudos recentes observam o derretimento do pacote superficial pós-deposicional na calota de gelo Quelccaya, no Peru. Conseqüentemente, a percolação afeta o registro dos sinais sazonais isotópicos e iônicos prejudicando interpretações ambientais das últimas décadas. Entretanto, a sazonalidade no local mantém-se registrada em micropartículas de poeira. A presente tese investiga um testemunho de gelo de 24 metros coletado na calota de gelo Quelccaya (13°56'S 70°50'O) durante expedição em 2018. Após etapas de processamento e análise nos laboratórios pertencentes a Universidade de Maine (Estados Unidos) e da Universidade de Milano-Bicocca (Itália) as amostras foram analisadas quanto a seu tamanho e distribuição de partículas utilizando a técnica *Counter Coulter*. Os resultados apontam a presença de sazonalidade, marcada pela concentração de partículas no testemunho, durante o período de 2003-2017. A tese investigou a variabilidade da concentração anual de partículas, agrupadas em diferentes intervalos de tamanho, relacionando-as com as variações de condições atmosféricas do oceano Pacífico. Adicionalmente, identificou-se a variabilidade das partículas do testemunho quando comparadas à variação da concentração de sedimentos suspensos do Rio Madeira durante a estação úmida, ambos pertencentes ao mesmo padrão de regime climático. No total, 14 amostras (7 amostras agrupadas em dois intervalos de tamanho) foram selecionadas para análise química utilizando a técnica de Análise por Ativação de Nêutrons para caracterização das fontes crustal e antropogênica. Os resultados químicos identificaram a presença de material crustal ligados a fontes de rochas félsicas com assinatura continental. Assinaturas químicas apontaram similaridade entre as amostras da geleira Quelccaya e amostras recentes da geleira Illimani (Bolívia), próximas geograficamente, durante a estação seca. Durante a estação úmida, notou-se um enriquecimento no elemento tório (Th) e Ferro (Fe) depletado. Os resultados químicos indicam a influência antropogênica marcada pelo aumento do fator de enriquecimento dos elementos, principalmente do

antimônio (Sb) durante estação úmida. Tal aumento é atribuído ao aumento dos processos industriais e de urbanização durante as décadas recentes no Peru.

Palavras-chave: geleira tropical; Quelccaya; assinatura geoquímica; Bacia Amazônica

ABSTRACT

The South American Tropical Glaciers hold essential information about the paleoclimate of the Andean and Amazon region. These records directly assist the climate interpretation and validate the climatic model for future predictions. Recent studies report the melting of the superficial package post-depositional of the Quelccaya Ice Cap (QIC), Peru, suggesting that the melting is due to the current climatic scenario. Consequently, the percolation affects the seasonal record (e.g., isotopes and ions), damaging the environmental interpretations from recent decades. However, the seasonality is still preserved in dust microparticles. This thesis investigates a 22.7 meter ice core recovered from the QIC (13°56'S 70°50'W, 5670m a.s.l.) during the expedition in 2018. Upon processing in the University of Maine (United States) laboratories, these samples were analyzed for their size and concentration of particles using the Counter Coulter technique in a laboratory at the University of Milano-Bicocca (Italy). The results indicate the seasonality marked by particle concentration over the ice core during the 2003–2017 period. Furthermore, this study investigated the variability of the annual particle concentration, grouped by distinct size intervals, correlating them to variations in the atmospheric condition in the Southeast Pacific Ocean. Additionally, variability of particles was identified in the ice core when compared to the variation of the concentration of suspended sediment of the Madeira River in the wet seasons, both records under a similar precipitation pattern. A total of 14 samples (7 samples grouped by two different size intervals) were selected for chemical analysis using the Neutron Activation Analysis technique to characterize the crustal and anthropogenic sources. The chemical results identified the crustal material associated with felsic rock source with continental signature. The chemical signatures indicate similarities between samples from Quelccaya and recent samples analyzed from Illimani glacier (Bolivia), which are near geographically, during the dry season. Thorium (Th) enrichment and iron (Fe) depletion were observed during the wet season. The chemical results also indicated that the anthropogenic influences are marked by antimony (Sb) increases during the wet season. This increase is attributed to the industrial processes and urbanization increase in Peru in recent decades.

Keywords: tropical glacier, Quelccaya; geochemical signature; Amazon Basin.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. TEMPO DE RESIDÊNCIA DO AEROSSOL NA ATMOSFERA EM FUNÇÃO DO SEU DIÂMETRO. ADAPTADO DE TEGEN & FUNG (1994).	17
FIGURA 2. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA MOSTRANDO O IMPACTO DA PARTÍCULAS NOS SISTEMAS DA TERRA. (1) NA RADIAÇÃO SOLAR. (2) NA FORMAÇÃO DE NUVENS. (3) NA PRECIPITAÇÃO. (4) REDUÇÃO DO ALBEDO E POTENCIAL DERRETIMENTO DE GELO. (5) FERTILIZAÇÃO NOS ECOSISTEMAS MARINHOS. (6) ECOSISTEMAS TERRESTRES. (7) FERTILIZAÇÃO NO ECOSISTEMA MARINHO NAS REGIÕES DE ALTA CLOROFILA (HLNC). MODIFICADO DE MARX <i>ET AL.</i> (2018).	20
FIGURA 3. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE PARTÍCULAS. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ARRASTAMENTO DE PARTÍCULAS PELO BOMBARDEAMENTO DE SALTAÇÃO.. MODIFICADO DE HUA (1999).	21
FIGURA 4. MODOS DE TRANSPORTE DE PARTÍCULAS PELO VENTO. INTERVALOS DE TAMANHO DE PARTÍCULAS INDICADOS SÃO AQUELES TÍPICAMENTE ENCONTRADOS DURANTE TEMPESTADES DE VENTO MODERADAS. MODIFICADO DE PYE (1987).....	24
FIGURA 5. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO MOSTRANDO DIFERENTES MECANISMOS DE TRANSPORTE DE POEIRA NA ATMOSFERA DE ALTO E BAIXO NÍVEL. MODIFICADO DE PYE & ZHOU (1989).....	25
FIGURA 6. LOCALIZAÇÃO DE CAMPANHAS DE PERFURAÇÃO DE TESTEMUNHOS DE GELO NA GROENLÂNDIA E ANTÁRTICA.	38
FIGURA 7. DADOS DE CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS NOS TESTEMUNHOS DE VOSTOK E DO DOMO C COMPARADOS A MUDANÇAS DE TEMPERATURA OBTIDAS NOTESTEMUNHO DO DOMO C.	39
FIGURA 8. DADOS DE CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS E ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE OXIGÊNIO DO TESTEMUNHO NGRIP. MODIFICADO DE RUTH <i>ET AL.</i> 2003.	43
FIGURA 9. TAXA MÉDIA DE PRECIPITAÇÃO DE SUPERFÍCIE DURANTE O PERÍODO 2003–2018. CÍRCULO PRETO INDICA A LOCALIZAÇÃO DA CALOTA DE GELO QUELCCAYA. A) PERÍODO DE DEZEMBRO A FEVEREIRO, ESTAÇÃO ÚMIDA. B) PERÍODO DE JUNHO A AGOSTO, ESTAÇÃO SECA.	49
FIGURA 10. BARRACAS INSTALADAS NA GELEIRA QUELCCAYA PARA PERFURAÇÃO DO TESTEMUNHO.....	52
FIGURA 11. COLETA DE AMOSTRAS EM LOCAIS PRÓXIMO AO TESTEMUNHO. A) AMOSTRAGEM EM TRINCHEIRA. B) AMOSTRAGEM EM OUTROS PONTOS DA GELEIRA. .	53
FIGURA 12. PROCESSOS DA FASE DE LABORATÓRIO PARA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS. A) CORTE LONGITUDINAL DA SEÇÃO DO TESTEMUNHO. B) RASPAGEM DA PARTE EXTERNA DA AMOSTRA. C) AMOSTRA ARMAZENADA APÓS PROCESSOS ANTERIORES. D) EQUIPAMENTO BECKMAN MULTIZER 4E PERTENENCENTE AO LABORATÓRIO EUROCOLD.	55

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1. Considerações iniciais	12
1.2. Objetivos	13
1.3. Estrutura da tese.....	14
2. AEROSSOL: CONCEITOS E DEFINIÇÕES.....	15
2.1. O conteúdo de micropartículas da atmosfera terrestre e seu papel climático	17
2.2. Formação de micropartículas	20
2.3. Transporte e deposição	23
2.4. Efeitos diretos	27
2.5. Efeitos Indiretos	30
2.6. Efeitos semi-diretos	32
2.7. Outros efeitos.....	32
3. ÍNDICES OCEÂNICOS DO PACÍFICO.....	33
3.1. El niño oscilação sul	33
3.2. Oscilação decadal do pacífico	36
4. O ESTUDO DE MICROPARTÍCULAS EM TESTEMUNHOS DE GELO....	36
4.1. Micropartículas em testemunhos de gelo polares: da variabilidade climática continental ao ciclos glaciais e inter-glaciais	37
4.2. Micropartículas em testemunho de gelo não-polares: registros continentais e locais.....	43
5. ÁREA DE ESTUDO	46
5.1. Principais registros em testemunhos de gelo da América do Sul.....	48
5.2. Registros ambientais em testemunhos da calota de gelo Quelccaya ..	48
5.3. Expedição à calota de gelo Quelccaya.....	52
6. METODOLOGIAS E TÉCNICAS APLICADAS	53
6.1. Etapas pré-análise:	53
6.2. Técnica <i>Coulter Counter</i>	54
6.3. Técnica: Análise por Ativação de Nêutrons	55
7. RESULTADOS.....	59
7.1. The Recent Relationships Between Andean Ice-Core Dust Records and Madeira River Suspended Sediments on the Wet Season.....	59
7.2. Source and Crustal Footprint in Dust Samples from the Quelccaya Ice Cap	83
7.3. Impact of Air Pollution on Peruvian Tropical Glacier over the 21 st Century.....	103
8. CONCLUSÕES.....	125
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127

1. INTRODUÇÃO

O entendimento sobre a dinâmica do clima e o comportamento da circulação atmosférica estão dentre os principais objetivos dos estudos de paleoclimatologia. O conhecimento obtido em registros glaciológicos é uma ferramenta de grande importância para observação das variações climáticas do passado e entendimento das alterações atuais. Em conjunto, tais observações resultam no desenvolvimento de modelos climáticos que também auxiliam na compreensão de cenários e projeções climáticas futuras. Durante as últimas décadas os estudos sobre o clima se intensificaram devido aos esforços e colaborações internacionais, principalmente, com objetivo do entendimento do cenário climático atual e previsões futuras.

Enquanto as regiões polares possuem arquivos que registram o clima por centenas de milhares de anos com arquivos de mais de 3km de espessura, as regiões tropicais possuem arquivos paleoclimáticos maiores do que 100 metros de espessura e registram até aproximadamente 20.000 anos. Em geleiras localizadas na cordilheira dos Andes, há registros com resolução anual dos últimos 1.000 anos aproximadamente (Vimeux *et al.*, 2009). Informações paleoclimáticas das geleiras são obtidas através dos estudos em testemunhos de gelo. Os testemunhos de gelo são perfurações verticalmente coletadas nas camadas de neve e de gelo. A pesquisa com testemunhos de gelo fornece registros diretos sobre a variação de temperatura, da composição atmosférica no passado, acessando também informações sobre as concentrações de parâmetros atmosféricos tais como: elementos-traço, aerossóis solúveis e insolúveis, compostos vulcânicos, entre outros.

As geleiras localizadas na América do Sul correspondem a 99% das geleiras tropicais (Kaser e Osmaston, 2002). Localizadas principalmente no Peru e Bolívia, os testemunhos de gelo obtidos na região andina arquivam informações sobre este ambiente tropical. Além desse aspecto, o gelo contido nas montanhas andinas funcionam como recurso de água doce para esta região, especialmente durante as estações de baixa precipitação. As evidências do rápido recuo das geleiras tropicais sugerem seu desaparecimento até o fim desse século (Yarleque *et al.*, 2018) o que pode impactar o suprimento de água dos habitantes dessa região no futuro.

Os impactos da recente mudança climática são observados também nos

testemunhos de gelo da região. Um exemplo disso é perda da preservação da sazonalidade de dados derivados de $\delta^{18}\text{O}$ nas camadas superficiais da calota de gelo Quelccaya, em inglês conhecida como *Quelccaya Ice Cap* (QIC), localizada no sul do Peru (13°56' S, 70°50' W) a 5670 metros acima do nível do mar. Entretanto, as últimas pesquisas indicaram que o registro de micropartículas de poeira permanece intacto, o que permite inferir que este é o último *proxy* confiável para informações mais recentes registradas em testemunhos de gelo do local (Yarleque et al., 2018, Thompson et al., 2017).

As geleiras andinas estão diretamente ligadas a região Amazônica. Essas conexões se dão pela ligação entre as ocorrências de precipitação (neve) e pelas nascentes dos rios da amazônia. A presente tese parte da hipótese de que partículas depositadas ao longo do tempo nas camadas de *firn* e gelo da geleira Quelccaya, responde à variabilidade de condições atmosféricas e refletem na variabilidade da carga de sedimentos suspensos do Rio Madeira, pertencente à bacia Amazônica, conectando a região com o oceano Pacífico, o oceano Atlântico e os Andes tropicais. Ao longo desta tese, será investigado o registro de micropartículas, ligados a condições atmosféricas do seu registro, e sua composição química. Adicionalmente, esta tese investiga a hipótese da influência local e regional de fontes naturais e antropogênicas que influenciam a composição química das micropartículas presentes em amostras do testemunho de gelo analisado.

1.1. Considerações iniciais

O estudo de micropartículas é de grande importância, pois é fundamental para o entendimento dos ciclos globais de energia e carbono. As micropartículas podem ser levantadas a grandes alturas e transportadas por milhares de quilômetros. Quando no ar, afetam diretamente processos químicos e são arquivos importantes de mudanças ambientais passadas (Knippertz e Stuut, 2014). As micropartículas são um componente importante dos aerossóis atmosféricos e por consequência no ciclo hidrológico. O termo aerossol refere-se à suspensão de partículas em meio gasoso. Sendo a parte insolúvel dos aerossóis, as micropartículas afetam diretamente nos processos de absorção de radiação e na modificação no processo de formação de nuvens (Highwood e Ryder, 2014).

A partícula transportada pelo ar tem grande parte origem emitida principalmente dos solos de regiões áridas e semi-áridas, sendo um constituinte atmosférico importante de fonte natural. Tais partículas tem origem da desintegração por mecanismos químicos ou físicos e em razão da sua introdução direta da fonte para atmosfera, sem sofrer processos de alteração durante o transporte, são considerados aerossóis primários.

Os testemunhos de gelo (*ice cores*) são resultados da acumulação de precipitações em forma sólida, ano após ano, que foram posteriormente soterradas e compactadas pelo peso da neve sobrejacente. Os testemunhos são obtidos pela perfuração vertical das camadas de neve/gelo e é considerado como um dos registros diretos de mudanças físico-químicas da atmosfera. A idade do testemunho de gelo varia de acordo com a taxa de acumulação anual de neve no local e com a profundidade máxima perfurada. Desta forma, os testemunhos de gelo fornecem contribuições únicas para a reconstrução climática do passado. As informações contidas através deste acúmulo contínuo permite o acesso aos dados de diversas variáveis do clima.

Nas últimas décadas, diversos estudos que contemplam a temática da variabilidade de micropartículas em testemunhos de gelo, tem sido realizados do manto de gelo da Groenlândia, Antártica e geleiras em montanhas não-polares. As interpretações proporcionam importantes informações para o entendimento do mecanismo do sistema climático global. Uma vantagem na utilização de micropartículas como parâmetro climático com relação a alguns métodos é que, de acordo com Hammer (1977), micropartículas podem ser utilizadas na identificação de camadas anuais com a vantagem de não estarem sujeitas à difusão, como ocorre com a razão de isótopos estáveis da água. O estudo de micropartículas permite não apenas a investigação de sua concentração ou composição, mas também da sua distribuição de tamanho. Espera-se que a distribuição de tamanho seja modificada pelo transporte e deposição de partículas (Ruth, 2002). Portanto, o registro desse material permite inferências de longo alcance sobre as propriedades do transporte atmosférico passado.

1.2. Objetivos

O objetivo geral da investigação foi a interpretação ambiental de um testemunho de 22,7 metros recuperado durante a expedição a calota de gelo

Quelccaya (Peru) em 2018. Para isso, a proposta da pesquisa visa a caracterização da variabilidade temporal por meio da concentração e variação da distribuição granulométrica de micropartículas minerais do testemunho de gelo e também da análise química das estações seca e úmida do mesmo material, extraído durante a expedição de 2018.

Objetivos específicos:

- Aplicar a técnica *Counter Coulter* para determinação da distribuição e concentração de micropartículas ao longo do testemunho em 256 classes;
- Caracterizar a concentração sazonal das micropartículas ao longo do testemunho de gelo;
- Estabelecer a dinâmica climática ambiental regional a partir da caracterização de concentração de micropartículas e suas relações com as regiões da bacia do rio Madeira e Andes orientais do sul do Peru;
- Identificar e caracterizar as diferenças químicas do conteúdo de micropartículas utilizando a técnica de análise por ativação com nêutrons;
- Identificar as áreas fontes potenciais das micropartículas minerais através da sua caracterização química;
- Caracterizar potencial influência antropogênica ao longo do testemunho do gelo a partir da identificação da concentração de elementos químicos ligados a processos industriais;

1.3. Estrutura da tese

A estrutura desta tese de doutorado está dividida em sete capítulos. No primeiro capítulo (Introdução), são apresentadas as considerações iniciais sobre a relevância do estudo de testemunhos de gelo nos Andes tropicais, bem como os objetivos deste trabalho. No capítulo 2 (Aerossol: Conceitos e definições) é apresentada uma revisão sobre os principais efeitos que as micropartículas influenciam na atmosfera em diversos ambientes. No capítulo 3 são apresentados os índices oceânicos que marcam a influência da variação da temperatura de superfície do mar e pressão atmosférica no clima da região Andina e da Bacia Amazônica. No capítulo 4 (O estudo de micropartículas em testemunhos de gelo) é apresentada uma revisão sobre os principais estudos e

informações paleoclimáticas obtidas a partir do estudo de testemunhos de gelo polar e não-polar. No capítulo 5 (Área de estudo) é caracterizada a área geográfica deste estudo, apresentando os seus principais aspectos climáticos e glaciológicos. O capítulo 6 (Metodologia) apresenta os métodos utilizados para a execução desta tese, como a execução da parte de pré-análise e das técnicas empregadas na análise das amostras. O capítulo 7 (Resultados) é composto por três artigos submetidos em periódicos internacionais. O primeiro artigo (*The Recent Relationships Between Andean Ice-Core Dust Records and Madeira River Suspended Sediments on the Wet Season*) apresenta uma caracterização detalhada da poeira depositada no recente testemunho coletado na calota de gelo Quelccaya e suas relações com os sedimentos suspensos do rio Madeira na estação úmida. O segundo artigo (*Source and Crustal Footprint in Dust Samples From the Quelccaya Ice Cap*) investiga detalhadamente a composição das partículas depositadas, na calota de gelo Quelccaya, através da utilização da técnica analítica de Ativação por Neutrons. Além disso, o trabalho busca investigar as potenciais áreas fontes comparando os resultados com rochas do altiplano e da cordilheira oriental andina. Os resultados também são comparados com o recente registro da composição química da poeira depositada sob a geleira Illimani (Bolívia). Por fim, o terceiro artigo (*Impact of Air Pollution on Peruvian Tropical Glacier over 21st century*) investiga o impacto recente da contribuição antrópica no registro observando o alto nível do elemento antimônio nas últimas décadas potencialmente associados com o crescimento industrial da região e urbanização. O fechamento da tese é realizada com a integração dos três artigos no capítulo 8 (Conclusões).

2. AEROSSOL: CONCEITOS E DEFINIÇÕES

A denominação aerossol refere-se à um sistema em que partículas, sólidas e/ou líquidas, estejam em suspensão em um gás. Os aerossóis exercem um papel importante no clima participando do balanço radiativo, espalhando e/ou absorvendo a radiação solar e terrestre. Em um contexto global, os aerossóis possuem um papel de resfriamento no balanço climático, já que sua forçante radiativa líquida é negativa (Solomon *et al.*, 2007).

Dentre a variedade de partículas, os aerossóis presentes na atmosfera tem origem em fontes naturais e antrópicas. Como fontes naturais, podem-se

citar os aerossóis marinhos, a poeira de solo, emissões vulcânicas e biogênicas, entre outras. Quanto a suas características físicas, as dimensões de diâmetro das partículas de aerossóis definem quatro modas (valor das partículas na distribuição *log-normal*). A moda nucleação (diâmetro de partículas menor que 10 nm), a moda *Aitken* (diâmetro de partículas entre 10 nm e 0,1 μm), moda acumulação (diâmetro de partículas entre 0,1 μm e 2,5 μm) e moda grossa (diâmetro de partículas acima de 2,5 μm). O diâmetro dos aerossóis é um importante fator para o tempo de residência na atmosfera, que também varia dependendo da sua forma, massa e composição. De maneira geral, quanto maior o tempo de residência de uma partícula, maior é a chance de se ter uma mobilidade pela atmosfera e depositar longe da sua emissão. Partículas com diâmetros menores tendem a ter maior tempo de residência na atmosfera (Figura 1)

Outra definição importante quanto aos aerossóis corresponde a sua formação. Quando emitida diretamente da fonte, é denominado aerossol primário. Entretanto, quando formado a partir da conversão de um estado gasoso para sólido, ou a partir do processo de coagulação contendo aglomeração de aerossóis primários de tamanho pequeno, é denominado aerossol secundário.

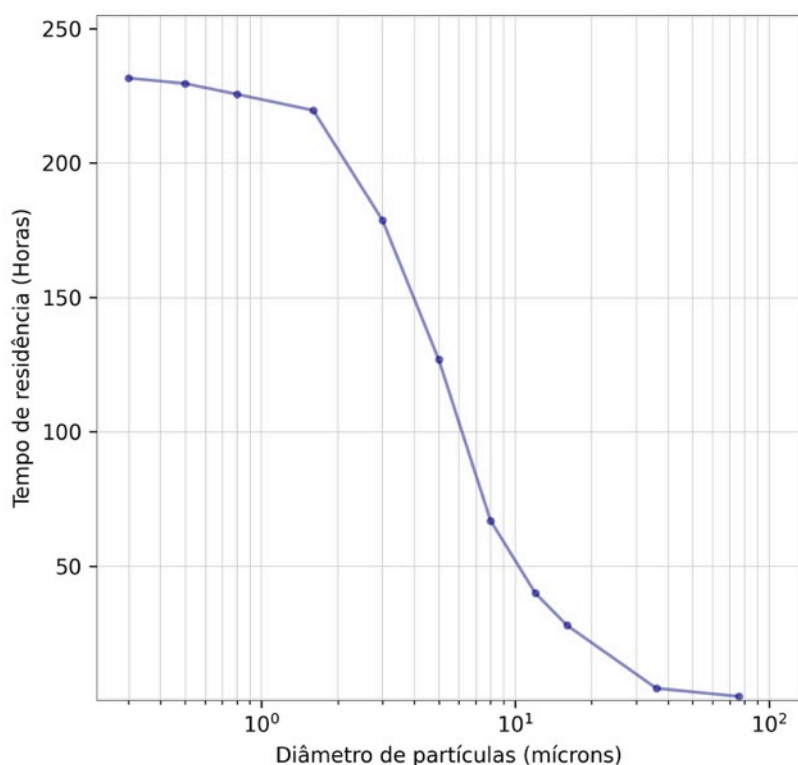


Figura 1. Tempo de residência do aerossol na atmosfera em função do seu diâmetro. Adaptado de Tegen & Fung (1994).

Durante esta tese, utiliza-se também no texto a denominação “micropartícula” para referir-se a aerossóis primários, principalmente de poeira de solo com moda grossa.

2.1. O conteúdo de micropartículas da atmosfera terrestre e seu papel climático

As micropartículas estão em suspensão em forma de partículas sólidas e são transportadas na atmosfera da Terra através da direção e intensidade de ventos da circulação atmosférica. De maneira geral, as micropartículas tem seu tamanho menor do que 100 μm . As partículas maiores que possuem cerca de 20 μm voltam à superfície terrestre muito rapidamente quando a turbulência associada a fortes ventos diminui. Porém, partículas menores podem permanecer suspensão por dias ou mesmo semanas, a menos que seja depositada em superfície pela chuva. O material que é transportado por longas distâncias na atmosfera da Terra tem tamanho menor que 10 μm e por vezes muito menor que 2 μm , como o material encontrado na Antártica e no Ártico.

Já, os depósitos de loess são compostos principalmente de partículas na faixa de tamanho 10–50 μm que não foram transportados por grandes distâncias, enquanto depósitos eólicos nos oceanos são compostos principalmente de material de origem mais distante, menor que 10 μm . O termo aerossol aplica-se estritamente às fases do gás e das partículas num sistema, mas é amplamente utilizado para se referir apenas à fase de partículas (Prospero *et al.*, 1983). Micropartículas de origem industrial são geralmente compostas de partículas menores que podem ser abaixo de 1 μm .

As micropartículas minerais estão presentes em todas as massas de ar. Pye (1987) estimou que a parte insolúvel do aerossol em termos de massa deve estar em torno de 15%. A maioria da parte insolúvel tem origem das áreas continentais onde a erosão pelo vento e a deflação dos solos são dominantes. Estudos mineralógicos de partículas, como por exemplo o de Maggi (1997), apontam a variabilidade mineralógica e sua frequência nos registros em testemunho de gelo.

As variações na concentração, distribuição de tamanho e composição de micropartículas são alvos de estudos desde o século passado. Para Delmonte (2002), a concentração, além da composição, das micropartículas em testemunhos de gelo depende da ação sinérgica de quatro categorias de fatores: a intensidade da fonte, o transporte atmosférico, o ciclo hidrológico (relativo a intensidade de deposição úmida) e a taxa de acumulação de neve no testemunho de gelo.

O estudo de micropartículas fornece uma das mais preservadas fontes de informação paleoclimática, em particular, o registro de eventos e as condições da área de origem (Svensson, 1998). As micropartículas minerais, em uma escala global, tem sua fonte oriunda majoritariamente de regiões áridas e semi-áridas dos continentes, como o Saara e a região do Sahel, a Península Arábica, o Gobi e Taklamakan, os desertos da Ásia e da Austrália, além dos desertos da América do Sul (Prospero *et al.*, 2002). A maior parte das partículas minerais contidas dentro da atmosfera global são emitidas pelos desertos norte-africanos (50-70%) e asiáticos (10–25%). A presença de crostas pode reduzir a emissão de partículas da superfície, bem como a perda de material de granulometria finas pela deflação eólica pode resultar em um decréscimo de produção de partículas de uma determinada área com o passar do tempo. Por outro lado, distúrbios na superfície em consequência do cultivo

de solos em regiões secas podem levar a uma maior emissão de material (Tegen, 2013). Em decorrência desse motivo, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, sigla em inglês) do ano de 2001 estimou que o aumento de contribuição de partículas seria de até 50% do conteúdo global de partículas. Entretanto, o estudo de Tegen *et al.* (2004) concluiu que contribuição é muito menor, provavelmente <10% em uma escala global.

As micropartículas minerais são provavelmente o tipo de aerossol mais abundante em massa na atmosfera (Kok *et al.*, 2017). Seu efeito no sistema climático ocorre de diferentes formas incluindo o espalhamento e absorção de radiação solar, além de atuar como um núcleo para formação de nuvens e ajudar na fertilização de ecossistemas após sua deposição (Figura 2). As mudanças de volume na carga atmosférica de micropartículas propiciam a hipótese da produção dos efeitos na radiação solar do sistema climático. O ciclo global da presença de micropartículas é também altamente sensível a mudanças no clima. Tal evidencia é verificada pela deposição global maior de micropartículas durante os máximos glaciais do que durante os períodos interglaciais (Lambert *et al.*, 2008), e a grande variabilidade do ciclo de poeira global observado nos últimos 50 anos (Kok *et al.*, 2018).

Sabe-se que as micropartículas são arrastadas na atmosfera pela erosão eólica dos solos com pouca vegetação ou por sedimentos superficiais soltos (Shao *et al.*, 2011). A composição é formada principalmente por silicatos, carbonatos e óxidos metálicos, na faixa dimensional de tamanho argila e siltes finos. A composição, a forma e o tamanho da poeira se combinam para determinar as propriedades ópticas intrínsecas que determinam a interação da poeira com a radiação. As micropartículas minerais puras podem ser consideradas quase insolúveis. Tal característica, faz desse parâmetro um traçador estável que pode ser preservado em diferentes ambientes, o que permite uma potencial reconstrução dos registros em vários arquivos naturais. Por exemplo, nos registros de testemunho de gelo, sedimentos marinhos ou em sequências de paleossolos (Albani *et al.*, 2018).

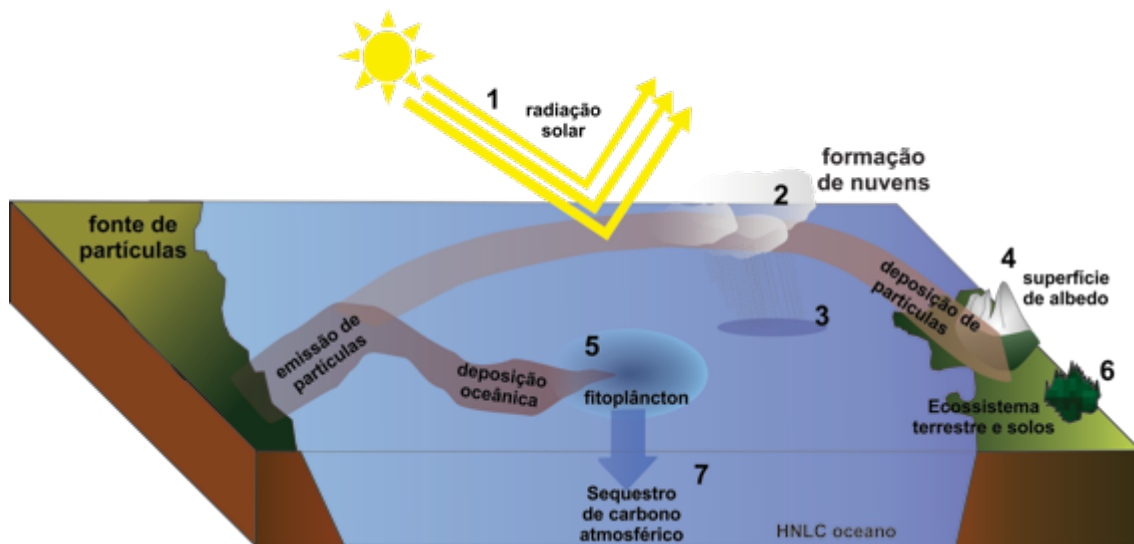


Figura 2. Ilustração esquemática mostrando o impacto das partículas nos sistemas da Terra. (1) Na radiação solar. (2) Na formação de nuvens. (3) Na precipitação. (4) Redução do albedo e potencial derretimento de gelo. (5) Fertilização dos ecossistemas marinhos. (6) Ecossistemas terrestres. (7) Fertilização no ecossistema marinho nas regiões de alta clorofila (HNLC). Modificado de Marx *et al.* (2018).

2.2. Formação de micropartículas

Para se entender a origem das micropartículas, é importante considerar o processo que gera a partícula e sua distinta variabilidade de tamanho. A formação das partículas minerais do tamanho micrométrico que podem ser transportadas de diferentes formas são classificadas em grupos de origem: (1) vulcanogênicos, (2) mecanismos físicos de redução de partículas maiores, (3) mecanismos químicos de redução de partículas maiores, e (4) produto de rochas de grãos com tamanho finos (Muhs *et al.*, 2014). Para Pye (1987), os processos de formação de micropartículas possuem ainda outros refinamentos de definição como: intemperismo por ação do sal, insolação ou geada, abrasão eólica, entre outros. Suas distinções das diversas formas de intemperismo, e por consequência formação de micropartículas, demonstram que todos esses mecanismos não são mutuamente exclusivos, mas podem ocorrer em combinações entre si.

Dentre os mecanismos físicos, o conteúdo e o processo de produção de micropartículas são iniciados quando a velocidade de atrito do vento na superfície de uma região excede um valor limite que depende das propriedades da superfície, tal como: tamanho e distribuição dos elementos de rugosidade, a textura do solo, e umidade do solo (Marticorena e Bergametti, 1995). A ação do intemperismo físico provoca o desgaste e quebra do material cristalino devido

ao aumento da tensão mecânica. Este tipo de intemperismo tende a prevalecer nas regiões de climas frios e áridos.

Durante o processo intempérico, as partículas finas de solo, com diâmetros menores que 10 mm, são liberadas da matriz do solo e continuam seu processo de produção liberando partículas menores por meio do processo de saltação (Figura 3). As emissões de poeira são particularmente fortes nas áreas que contêm sedimentos finos e soltos. A resistência da emissão de poeira em uma região potencial depende da rugosidade da superfície e de elementos estruturais como rochas ou vegetação que podem fazer aumentar o transporte por meio da energia eólica para a superfície, mas também absorver esta energia, aumentando a velocidade de atrito do vento limiar que é necessária para a emissão de poeira (Marticorena e Bergametti, 1995).

O intemperismo químico causa a desintegração do material parental pela dissolução ao longo das linhas de fraqueza do material cristalino através de reações químicas. Muitas vezes, o CO₂ ou os ácidos orgânicos presentes no solo aumentam esse processo. Os diferentes tipos de intemperismo estão associados com as diferentes composições mineralógicas. Muitos estudos documentam redução progressiva no tamanho das partículas durante o desenvolvimento do solo em áreas úmidas. Em parte, isso se deve à alteração química dos silicatos instáveis e à formação de minerais de argila autigênicos.

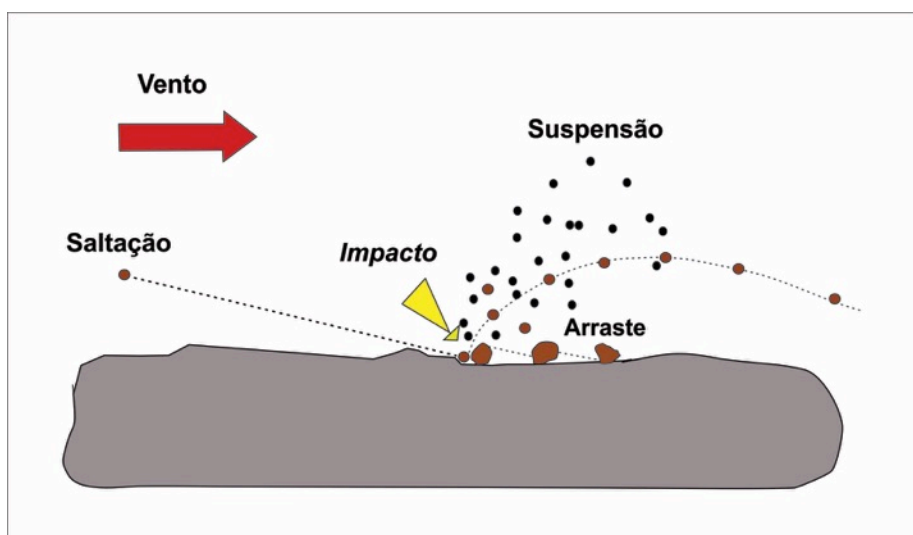


Figura 3. Mecanismos de formação de partículas. Ilustração esquemática do arraste de partículas pelo bombardeamento de saltação. Modificado de Hua (1999).

Partículas maiores que 2 µm, consistem em grande parte de minerais primários formadores de rocha, produzidos pela formação de rochas ígneas. Esses incluem quartzo, plagioclásio, feldspato-K, anfibólio, biotita e muscovita.

As rochas metamórficas influenciam na formação de micropartículas de tamanhos inferiores pois, além de contribuem com muitos desses mesmos minerais, contribuem com a formação de outros como filossilicatos ou aluminossilicatos. Minerais incomuns de rochas não cristalinas incluem calcita e dolomita de terrenos carbonáticos e minerais evaporativos, como halita e ocasionalmente argilas não filossilicáticas tais como paligorskita ou sepiolita (Muhs *et al.*, 2014).

Somados aos processos intempéricos e material parental de granulometria fina, é necessário considerar outras contribuições naturais como de origem vulcânica e cosmogênica. As partículas cósmicas são formadas principalmente pela desintegração de meteoritos que entram na atmosfera da Terra e ocorre, em sua maioria de 2 a 60 microns, enquanto que as erupções vulcânicas fornecem um suprimento importante, embora eventual de micropartículas. A quantidade de micropartículas produzidas variam com o tipo de erupção. As erupções explosivas tendem a gerar grandes quantidades, enquanto as erupções efusivas não produzem uma quantidade elevada de partículas. Pye (1987) ressalta que a presença de crostas pode reduzir a emissão de poeira de um solo da superfície. Além disso, a perda de material de solo fino pela deflação do vento pode levar a uma diminuição da produção de poeira de uma área específica ao longo do tempo. Por outro lado, distúrbios de superfície como consequência de cultivo de solos em regiões secas podem levar ao aumento de emissões de poeira. A contribuição desta emissão de partículas para a carga de conteúdo global pode ser considerável em regiões semiáridas, embora a magnitude seja ainda incerta na escala global.

A importância dos diferentes mecanismos de formação de partículas finas diferem de área para área e refletem os efeitos do clima, relevo, litologia e história geomorfológica. Em climas frios, a abrasão glacial, a ação das geadas e a abrasão fluvioglacial são os processos dominantes de formação de silte, enquanto nos trópicos úmidos o desgaste químico e, possivelmente, a absorção de umidade parecem ser os mais importantes. Nos desertos, o intemperismo salino é significativo, mas seu papel em relação à abrasão eólica e outros processos de intemperismo ainda precisa ser estabelecido (Muhs *et al.*, 2014).

2.3. Transporte e deposição

Quando as micropartículas são injetadas em altos níveis atmosféricos pela suspensão, elas podem ser transportadas pelo vento até vários quilômetros em distâncias horizontais e por milhares de quilômetros através da circulação atmosférica (Ruth, 2002). As partículas podem ser transportadas por advecção, convecção e difusão turbulenta e depositadas por via seca ou úmida. O processo de suspensão do material pode ser muito eficiente em células convectivas, entretanto a deposição por via úmida também pode ser intensa nesses casos (Pye, 1987). Com a tecnologia atual e a instrumentação do sensoriamento remoto, estudos baseados em imagens de satélite indicam que nos baixos topográficos há grandes acumulações de partículas finas, que são facilmente erodidas pelo vento (Prospero *et al.*, 2002). Estas são as principais fontes de micropartículas hoje. Muitos desses depósitos de sedimentos foram formados durante o final do Pleistoceno ou Holoceno, e a maioria é encontrada em regiões de baixa a média latitude como o norte da África, a Ásia Central e a Austrália, com maior latitude no sul da América do Sul e na África Austral (Prospero *et al.*, 2002).

Os trópicos, com a zona de convergência tropical interna e com altas taxas de precipitação se assemelham a uma barreira efetiva contra o transporte de micropartículas através do Equador. Como resultado, tais ciclos são separados nos hemisférios norte e sul. O transporte de longo alcance ocorre na forma de plumas de poeira ou em neblinas nas camadas mais altas da atmosfera. Por exemplo, na Groenlândia o transporte de partículas ocorre devido aos sistemas de baixa pressão que se desenvolvem ao longo da frente polar e seu material original provém de áreas da Ásia Oriental (Ruth, 2002). Quanto à América do Sul, os testemunhos de gelo revelam diferentes fontes do seu material dependendo da latitude de sua localização. Os testemunhos de gelo tropical contém informações sobre a variabilidade da Zona de Convergência Intertropical, Células Hadley e ENOS no oceano Pacífico. Os Andes, de onde são extraídos os testemunhos de gelo que são alvo desta pesquisa de estudo de micropartículas, é uma área específica nos trópicos onde há tanto a influência atlântica quanto a pacífica nas variações climáticas passadas. Isso é principalmente devido a circulação atmosférica que pode ser dividida em dois componentes (Montecinos *et al.*, 2000): (a) ao norte de 20°S,

ventos de origem leste tropicais ou ventos alísios transportam a umidade do oceano Atlântico sobre a bacia Amazônica para os Andes, (b) ao sul de 20°S, a umidade do oceano Pacífico é diretamente transportada por ventos de oeste. As entradas polares frontais também podem influenciar na parte sul dos Andes.

O processo de transporte das partículas inicia-se devido a natureza do fluxo de ar presente na área da fonte. O modo como uma partícula é transportada depende de suas características físicas individuais e da velocidade e estrutura turbulenta do vento. A força do vento em contato com o material é o que permite, em toda ampla gama de tamanhos de grãos, os diferentes modos de transporte das partículas (Figura 4). A intensidade do vento e as direções de fluxo (se a corrente de ar é unidirecional ou possui mais de uma direção) influencia na distância em que a partícula pode alcançar. Há de ser ressaltado que outras variáveis podem influenciar na eficácia da realização do transporte das partículas, como sua densidade, pois influencia na velocidade de assentamento e por consequência na sua deposição, além de sua forma, que pode ser esférica ou lamelar como no caso dos minerais filossilicáticos.

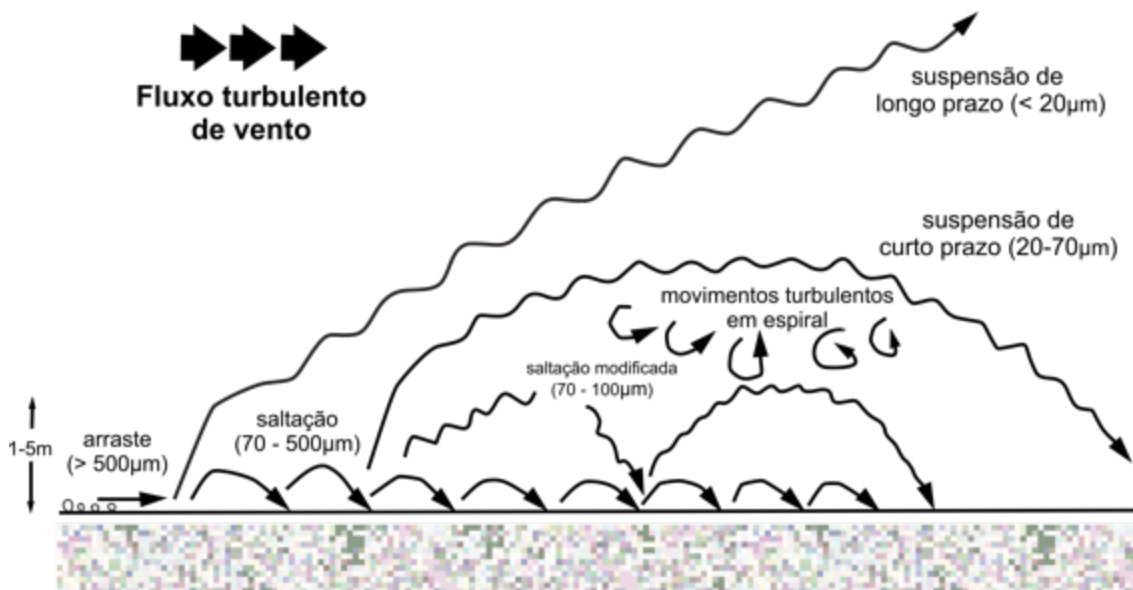


Figura 4. Modos de transporte de partículas pelo vento. Intervalos de tamanho de partículas indicados são aqueles tipicamente encontrados durante tempestades de vento moderadas. Modificado de Pye (1987)

Após o transporte, as micropartículas são removidas da atmosfera por deposição úmida (isto é, a eliminação através da precipitação na fase de água ou gelo) ou por deposição à seco, que é um processo gravitacional estabelecendo-se além da mistura turbulenta em direção à superfície (Figura 5).

Nas regiões próximas de fontes de partículas, como o deserto, a sedimentação gravitacional é responsável pela maior parte da deposição de partículas.

O fluxo de partículas pode ser descrito matematicamente através da fórmula:

$$F_d = V_d(Z)C_a(Z)$$

Onde F_d representa o fluxo de deposição por via seca ($\text{g}/\text{cm}^2\text{sec}$), V_d é a velocidade de deposição por via seca (cm/sec) e C_a é a concentração de partículas no ar (g/cm^3). V_d e C_a são funções de altura, embora o fluxo seja assumido como uniforme próximo ao solo (Davidson *et al.*, 1996). Para o caso da deposição por via úmida o fluxo pode ser definido como:

$$F_w = PC_n$$

Onde F_w é o fluxo de deposição por via úmida, P taxa de precipitação e C_n concentração de partículas na neve.

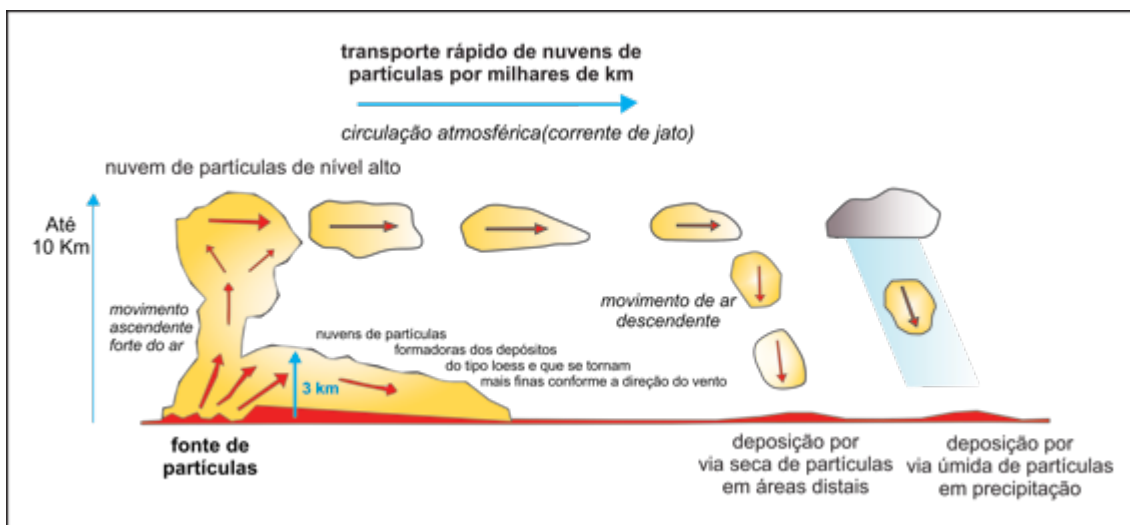


Figura 5. Diagrama esquemático mostrando diferentes mecanismos de transporte de poeira na atmosfera de alto e baixo nível. Modificado de Pye & Zhou (1989)

O termo deposição úmida inclui todos os processos deposicionais pelos quais as partículas são removidas da atmosfera devido à presença de água, isto é, principalmente nuvem, neve, e nevoeiro. A deposição úmida domina a remoção de poeira em áreas oceânicas remotas (Jickells *et al.*, 2005). A eficiência da remoção de partículas da atmosfera pode aumentar com a distância das regiões de origem, quando componentes solúveis que revestem

sua superfície torna a partícula cada vez mais higroscópica. Se, como já mencionado, a deposição à seco é de longe o processo de remoção dominante de partículas minerais atmosféricas na vizinhança de áreas de fontes de poeira, a importância dos processos de lavagem úmida aumenta com a distância da fonte regiões (Bergametti e Forêt, 2014).

Para partículas atmosféricas, existem duas formas distintas de remoção por via úmida. Uma delas ocorre pela precipitação das partículas que foram absorvidas para o interior da nuvem, seja como núcleos de condensação ou congelamento, por colisão ou difusão browniana (que ocorre quando pequenas partículas se movem para gotículas de nuvem ou gelo já existentes) ou também pelo chamado fluxo de Stefan, que é uma corrente de ar e vapor de água em direção a uma gota de nuvem condensadora (Ruth, 2002; Bergametti e Forêt, 2014).

Além do processo de deposição das partículas no interior da nuvem por precipitação, há o processo de deposição de partículas abaixo da nuvem. Tal processo é conhecido como “*wash-out*” e ocorre através do impacto das partículas durante o processo de precipitação. O processo *wash-out* é muito mais eficiente na remoção de partículas maiores enquanto que o processo por precipitação de partículas do interior é mais eficiente para partículas menores ou submicrométricas (Bergametti e Forêt, 2014). Considerando que as partículas, em sua composição inicial sejam hidrofóbicas, o processo de deposição *wash-out* é o mais importante para a deposição de partículas puras, que não sofreram adsorção de nenhum material. Estudos recentes mostram a capacidade das partículas atuarem como núcleos de condensação de nuvens ou na formação de núcleos de gelo e os parâmetros que influenciam esse comportamento.

A deposição por via seca, ocorre continuamente durante o transporte. No entanto, os mecanismos de deposição dependem diretamente do tamanho das partículas. A sedimentação é o assentamento gravitacional de partículas na atmosfera. Este mecanismo é mais eficaz em partículas de maior tamanho, como nas partículas maiores do que 5 µm. A sedimentação é um processo regido pela lei de Stokes que é definida por:

$$V_{stk} = \left(\frac{\rho}{18 \nu g} \right) d^2$$

Onde, V_{stk} é a velocidade de sedimentação, ρ é massa específica da partícula, ν é a viscosidade do ar, g aceleração gravitacional e d é o diâmetro da partícula.

Em partículas que possuem tamanho considerado intermediário entre 0,1 e 5 μm , os mecanismos de deposição predominantes são de processos turbulentos, como a interceptação e a impactação (Bergametti e Forêt, 2014). Para tais processos turbulentos a velocidade deste processo (V_d) pode ser definida através da equação:

$$V_d = \mu C_d$$

onde as variáveis μ se refere a velocidade do vento na superfície e C_d refere-se ao coeficiente de arrasto, que é dependente da forma da partícula.

2.4. Efeitos diretos

Dentre os efeitos diretos no clima que ocorrem em função da influência das micropartículas, a radiação solar é, de fato, de grande relevância. Durante o processo, a radiação solar recebida é parcialmente refletida e/ou parcialmente absorvida pelas partículas de poeira na atmosfera (Figura 2). Com diâmetros medianos de 2 μm ou maiores essas partículas também absorvem e emitem radiação terrestre de saída (Tegen, 2013). O efeito da radiação causada pelas partículas depende diretamente de suas propriedades óticas. As propriedades de radiação são fortemente influenciadas pela presença de black carbon e também pelo conteúdo de hematita (principal material terrígeno) que controlam principalmente a absorção da radiação solar recebida pelas partículas (Tegen, 2013). No entanto, para a análise do teor de Fe elementar numa dada amostra, a abundância de hematita/goethita geralmente fica abaixo do limite de detecção de análise de difração de raios-X. Neste caso, outros métodos devem ser aplicados para analisar a quantidade e a especiação de fases.

Para entender um pouco mais profundamente o processo de forçamento radiativo causado pela presença de micropartículas na atmosfera, é necessário compreender as diferenças no espectro das ondas da radiação solar. Na parte de ondas curtas (SW - *Short Waves*) do espectro (também chamadas de comprimentos de onda "solares"), as partículas influenciam de tal

forma que um aumento na quantidade resulta normalmente em um aumento na radiação solar espalhada de volta ao espaço e uma diminuição no feixe que alcança a superfície. No entanto, há uma pequena absorção de ondas curtas pelas partículas que deve ser considerado. Este efeito é modificado pela superfície subjacente, por exemplo, onde mais ondas curtas adicionais são espalhadas de volta ao espaço por micropartículas sobre o oceano em comparação com a superfície do deserto, que em si já espalha uma boa proporção das ondas de volta para o espaço (Highwood & Ryder, 2014).

Na parte de onda longa do espectro (LW - *Long Waves*), a micropartícula pode absorver radiação infravermelha (IR), emitir radiação pela superfície quente e reemitir esta radiação em todas as direções, incluindo de volta para a superfície (Tegen & Lacis, 1996). Dessa forma, o fluxo de onda longa é diminuído e deixa o topo da atmosfera (TOA) enquanto que o fluxo de LW que chega à superfície é aumentado (Miller *et al.*, 2004). O processo que ocorre na superfície é o semelhante ao do efeito estufa gerado com o aumento do dióxido de carbono. O efeito TOA é aprimorado se a camada de micropartículas estiver elevada e numa temperatura fria enquanto que o efeito de superfície é reduzido nessas mesmas condições (Highwood & Ryder, 2014).

A fim de quantificar os impactos radiativos, é necessário que se conheça as propriedades ópticas em função do comprimento de onda que são: o coeficiente de extinção, o espalhamento único de albedo e a função de fase. Tais características são dependentes do tamanho, forma e composição das partículas, que, por sua vez, dependem da fonte de poeira e dos processos de transporte (Highwood & Ryder, 2014). Esses são os parâmetros principais utilizados para calcular as frações de radiação absorvida e transmitida passando por uma camada de micropartículas. Para determinação desses, usa-se a teoria de Mie que é a teoria que determina a dispersão radiação eletromagnética de uma partícula esférica (Bohren & Huffman, 1983).

O coeficiente de extinção determina a atenuação da luz e depende da fração de tamanho. As partículas podem espalhar a radiação em diferentes direções e absorvê-la, reemitindo-a como energia térmica. A soma do espalhamento e a absorção de energia em um determinado comprimento de onda é conhecida como extinção. Já o espalhamento único de albedo (SSA – *single scattering albedo*) é a razão entre espalhamento e extinção total da radiação solar. A razão de espalhamento para extinção em um determinado

comprimento de onda nos diz sobre qual fração da radiação extinta é espalhado pela partícula (Highwood & Ryder, 2014). Inversamente, o co-albedo ($1 - \omega_0$) nos diz qual fração é absorvida e, portanto, aquece o ar carregado de partícula. Isso pode ser importante na determinação do sinal de forçamento radiativo devido a partícula no topo da atmosfera e para as mudanças na circulação atmosférica (Miller *et al.*, 2004). As partículas minerais tem um SSA relativamente baixo comparado a outros aerossóis, como o sulfato por exemplo.

A função de fase é a distribuição angular da intensidade da luz espalhadas pela partícula. A direção em que a radiação é espalhada quando interage com uma partícula é importante também na determinação da magnitude do impacto radiativo. O conhecimento da função de fase também é de importância crítica para aplicações em estudos por satélite. Vários parâmetros, mais comumente relatados, podem ser derivados da função de fase, incluindo o parâmetro assimetria (g) que quantifica a proporção de dispersão. As partes de transferência radiativa de modelos climáticos são cada vez mais capazes de usar a função de fase g , definida como intensidade ponderada média do cosseno do ângulo de espalhamento. Um valor de $g=1$ denota dispersão puramente progressiva, enquanto um valor de $g=-1$ denota dispersão de luz completamente no sentido contrário (Highwood & Ryder, 2014).

Outro parâmetro relacionado é a função de fase que é a razão de retroespalhamento hemisférico reverso (b). Representa a fração da intensidade dispersada que é redirecionada para o hemisfério contrário do espalhamento da partícula. A razão desse retroespalhamento pode ser medido diretamente por um nefelômetro e pode ser relacionado em alguns casos diretamente com g (McConnell *et al.*, 2007).

Um outro fator importante no impacto do forçamento radiativo é a superfície sobre a qual está ocorrendo o processo. Sobre superfícies brilhantes do deserto, o efeito radiativo como se sabe, depende de suas propriedades ópticas, e pode ser positivo para partículas fortemente absorventes. Se partículas altamente dispersivas estiverem presentes em um oceano escuro terá grande impacto no balanço de radiação no topo da atmosfera (Tegen, 2013), enquanto que com as mesmas propriedades sobre os mares reflexivos de areia do Saara, por exemplo, terão um efeito muito menor nas ondas curtas (Weaver *et al.*, 2002).

2.5. Efeitos Indiretos

Outros efeitos da presença de micropartículas, conhecidos como efeitos indiretos, estão associados à sua capacidade de fornecer superfícies para a nucleação das gotículas de nuvens ou cristais de gelo. As micropartículas minerais são uma das principais fontes naturais das partículas atmosféricas e são observadas mesmo nas regiões mais remotas do mundo. Análises de composição de partículas na região do Mediterrâneo revelam que o sulfato é encontrado na maioria das partículas. Entre estes, também estão partículas minerais que são revestidas com sulfato (Yin *et al.*, 2002). A deposição de material altamente solúvel na superfície da partícula altera significativamente a higroscopicidade e, portanto, aumenta sua capacidade de atuar como núcleos de condensação de nuvens (NCN). Estudos experimentais e de campo revelaram que as partículas minerais e especialmente a calcita podem atuar como NCN (Gibson *et al.* 2006). Assim, a atividade NCN de uma partícula mineral pura pode depender em grande parte do seu conteúdo de carbonato (ou Ca).

Na formação de cristais de gelo (NG), as partículas são prontamente ativadas como núcleos de gelo, no entanto, um revestimento solúvel adquirido durante o processo atmosférico e no transporte pode suprimir o início da formação de gelo ao mesmo tempo em que melhoram sua ação como NCN (Yin *et al.*, 2002). Uma alta carga de partículas na atmosfera, bem como a composição, disponível para as formações seja por NCN ou NG têm um impacto significativo nos processos de formação de nuvem, embora seus processos de formação sejam distintos. Logo, a concentração de micropartículas desempenha um papel considerável. As micropartículas podem atuar como NG por congelamento por imersão a temperaturas de aproximadamente - 30°C a - 9°C dependendo da composição química das partículas de poeira, por congelamento de contato a temperaturas - 8°C, e por nucleação de deposição a -15°C (Pruppacher e Klett, 2010). O revestimento com material solúvel pode reduzir a temperatura de congelamento devido à diminuição da temperatura da solução se as gotas forem muito pequenas, além disso, a presença de materiais orgânicos pode agir como surfactante que reduz a capacidade de congelamento da gota, mas este efeito é insignificante nos tamanhos maiores de gota (Yin *et al.*, 2002).

Além da concentração e composição, o tamanho, e a forma das partículas afetam as propriedades das nuvens. O tamanho e forma da partícula e a afinidade química pela água (chamada de “higroscopicidade” se a afinidade estiver relacionada com absorção de água e “hidrofilicidade” se envolver a adsorção de água sobre a superfície da partícula) eventualmente determina a pressão de vapor de equilíbrio das partículas e sua capacidade de atuar como um NCN. A capacidade das partículas de agirem como NCN e formar gotículas nas nuvens envolve o efeito da curvatura superficial. Quando o tamanho de uma gota diminui, sua curvatura é aumentada e isso promove a pressão de vapor de equilíbrio da água na superfície, pois há menos moléculas disponíveis para interação na fase condensada (isto é conhecido como o “efeito Kelvin”). Além disso, a pressão de vapor de equilíbrio de água pode diminuir a partir da dissolução de solutos na fase aquosa em que se forma na NCN. Essa diminuição é conhecida como "efeito Raoult" (Pruppacher e Klett, 2010). A introdução das partículas em nuvens quentes ou frias pode ter dois efeitos concorrentes sobre a precipitação: a supressão de grandes concentrações de NCN que competem pela água disponível, e a produção de grandes gotas coletoras que coletam pequenas gotas através de grandes partículas minerais. Como resultado, essas gotas aceleram e melhoram a precipitação (Kelly *et al.* 2007). Tais mudanças alteram o número de concentração de gotículas nas nuvens e sua distribuição de tamanho resultam na alteração do brilho, do tempo de vida e na extensão de uma nuvem.

O processo de NG das partículas ocorre através dos diferentes modos de nucleação (deposição, imersão, condensação e congelamento de contato) e ainda não é totalmente compreendido. Na imersão, congela-se um núcleo de gelo dentro de uma gota de nuvem super-resfriada e a partir disso inicia-se o processo de congelamento enquanto, durante o congelamento de contato, uma gota super-resfriada colide com um núcleo de gelo, de tal forma que o processo de congelamento é iniciado a partir do exterior. A deposição refere-se ao crescimento direto de gelo a partir do vapor em um núcleo de gelo seco, enquanto que para condensação o congelamento inicia-se em uma camada líquida que condensa em um partícula, que subseqüentemente congela (Hoose *et al.*, 2006).

Nuvens do tipo *Cirrus* e *Cirrostratus* são compostas inteiramente de gelo e formam-se na troposfera superior abaixo da temperatura de congelação

homogênea (-37C°). Algumas dessas nuvens se formam *in situ*, enquanto outras se formam a partir do fluxo da convecção profunda. Na alta troposfera, os cristais de gelo tendem a formar-se bem abaixo da saturação da água. Se núcleos de gelo IN estão presentes, a nucleação pode ocorrer com supersaturação de gelo muito menor (Nenes *et al.*, 2014). Nos locais de deposição de neve, as micropartículas carregadas através das nuvens ficam registradas no testemunho de gelo coletado em campo.

2.6. Efeitos semi-diretos

O forçamento radiativo causado pelas micropartículas não só afeta o equilíbrio de radiação da terra diretamente, mas também influencia a distribuição de energia dentro da atmosfera. Na superfície abaixo de uma nuvem de poeira, a radiação solar incidente é reduzida, o que causa principalmente diminuição do aquecimento latente e, portanto, um enfraquecimento do ciclo hidrológico (Miller *et al.*, 2004). Juntamente com aquecimento atmosférico na presença de uma nuvem de micropartículas, isso pode levar a uma redução na cobertura de nuvens. A absorção de micropartículas além de diminuir a cobertura de nuvens e aquecer o ar, reduz a umidade relativa. Isso leva a um forçamento radiativo positivo, denominado "efeito semidireto", que amplifica a influência do aquecimento dos aerossóis absorventes. Este processo é distinto do efeito direto de espalhamento e absorção, e do efeito indireto que aumentam o albedo da nuvem e vida útil através de interações microfísicas, levando a um forçamento radiativo negativo. A absorção de aerossóis também diminui a radiação solar absorvida na superfície e aumenta a estabilidade estática de baixo nível, levando a menores fluxos de umidade. Isso também poderia reduzir a cobertura de nuvens, ou a probabilidade de formação de nuvens. Logo, o impacto pode ser significativo no clima global. (Hansen *et al.* 1997; Johnson *et al.*, 2004; Tegen, 2013).

2.7. Outros efeitos

A presença de partículas depositadas em diferentes ambientes causam efeitos biogeoquímicos importantes, pois elas tem a capacidade de adicionar nutrientes para os ecossistemas terrestres e marinhos. Uma vez que removidos da atmosfera, os materiais são adicionados a terra ou o oceano e afetam os ciclos biogeoquímicos.

O efeito das micropartículas nos ciclos biogeoquímicos é semelhante ao efeito indireto nas nuvens, porém, o efeito indireto nos ciclos biogeoquímicos ocorrem em uma escala de tempo maior do que o efeito indireto nas nuvens. Estudos sobre o aumento da produtividade de microorganismos oceânicos por adição de ferro indicam que microorganismos usam ferro em uma variedade de sistemas enzimáticos, incluindo os de fotossíntese e fixação de nitrogênio. Os solos contêm em média 3,5% de ferro, embora o conteúdo deste em micropartículas seja variável. A adição de ferro pode melhorar a produção primária, a composição de espécies, e absorção de CO₂. Vários estudos de campo mostram que a produtividade de plâncton e a redução de CO₂ são melhoradas em regiões ricas em ferro (Tegen, 2013). Outros nutrientes como nitrogênio, carbono e fósforo, tem origem antrópica ou da vegetação, e são comparados por Mahowald (2011) como equivalente a um efeito de forçamento radiativo.

A presença de micropartículas também afeta a química atmosférica, pode contribuir para as variações climáticas e influenciar o comportamento de alguns gases traço troposféricos, alterando a capacidade oxidante da atmosfera (Arimoto, 2001) influenciando as concentrações de ozônio troposférico e os ciclos atmosféricos de sulfato e nitrato. Bonasoni *et al.* (2004) observou que no Mediterrâneo a região de menor concentração de ozônio de superfície ocorreu na presença de partículas grossas, indicando uma importante influência para a química do ozônio.

3. ÍNDICES OCEÂNICOS DO PACÍFICO

3.1. El niño oscilação sul

Eventos climáticos que ocorrem na América do Sul tem relação direta com a variação de temperatura de superfície no oceano Pacífico. Os eventos conhecidos como *El Niño* e *La Niña* estão diretamente ligados a mudanças de circulação atmosférica e de temperatura de superfície do oceano. O *El Niño* Oscilação Sul (ENOS) é um fenômeno que ocorre na região do Oceano Pacífico Equatorial e que afeta o tempo e o clima em diversos locais do Globo Terrestre. O ENOS é constituído de dois componentes: um oceânico e outro atmosférico. O componente oceânico é caracterizado por anomalias da temperatura das águas da superfície do Oceano Pacífico Equatorial junto a

costa oeste da América do Sul. O monitoramento desse componente se dá a partir da Temperatura da Superfície do Mar (TSM). O componente atmosférico, também conhecido como Oscilação Sul (OS), foi registrado na década de 20, pelo matemático Sir Walker. A OS expressa a correlação inversa existente entre a pressão atmosférica nos extremos leste e oeste do Oceano Pacífico. Quando a pressão é alta a leste usualmente é baixa a oeste e vice e versa. A variação dessa componente é monitorada pelo Índice de Oscilação Sul (IOS) que caracteriza as anomalias de pressão atmosférica no norte da Austrália, Taiti e da Polinésia Francesa. (Philander, 1990; Glantz, 2001).

O ENOS apresenta duas fases: a fase quente/positiva e a fase fria/negativa. A fase quente/positiva é chamada de *El Niño* que se caracteriza por um aquecimento das águas simultaneamente com a diminuição da pressão atmosférica no leste do Pacífico. A fase fria/negativa, chamada de *La Niña*, é quando ocorre um resfriamento das águas e um aumento na pressão atmosférica na região leste do Pacífico (Grimm et al., 1998, Hoffman et al., 2003, Hurley et al., 2015)

Em anos de *El Niño*, ocorre um enfraquecimento dos ventos alísios na região do Pacífico Equatorial resultando no deslocamento do ramo ascendente da célula de Walker para a parte central do Oceano Pacífico. Nesta fase, as águas anormalmente quentes do Oceano Pacífico Tropical chegam a atingir a costa da América do Sul, na altura do Peru e do Equador. Em condições de *La Niña*, há uma intensificação nas condições normais do oceano e da atmosfera na região tropical do Oceano Pacífico, a célula de Walker se intensifica, os ventos alísios sopram com mais intensidade, causando um aumento no carregamento das águas quentes para oeste (Garreud, 2009). Em condições normais, no Oceano Pacífico, a TSM é mais baixa no setor leste, próximo à costa oeste da América do Sul, e mais elevada desde a parte central até o setor oeste, próximo ao continente australiano e a região da Indonésia.

A dinâmica sazonal do ENOS é uma característica marcante do fenômeno (Rasmusson e Carpenter, 1982). Os eventos relacionados ao ENOS iniciam-se em meados do inverno austral, intensificam-se durante a primavera atingindo a fase madura durante o verão austral, chegando ao final do ciclo em meados do outono austral. A maior intensidade destes eventos coincide com a fase madura do Sistema de Monção da América do Sul (SMAS) e a estação chuvosa da região Andina e Bacia Amazônica. Como resultado, implica que os

episódios de *El Niño (La Niña)* estão fortemente associados a menor (maior) volume de chuvas e ocorrência de secas (cheias) na região. Tipos de ENOS foram denominados como: Canônico, onde o padrão espacial é mais concentrado no Pacífico Leste, e Modoki, quando o padrão é mais concentrado no Pacífico Central (Ashok et al., 2007), mostrando a complexidade da dinâmica do ENOS e impactos no clima global (Timmermann et al., 2018).

O comportamento paleoclimático do ENOS pode ser estimado através de *proxies* localizados ao longo do Pacífico tropical (testemunhos de corais e registros fósseis de moluscos ou por regiões remotas que são atingidas por sua dinâmica através de teleconexões atmosféricas), exemplo dos testemunhos de gelo (Cobb et al., 2013, Li et al., 2013). As variações interanuais do sinal isotópico de testemunhos de gelo na geleira de Quelccaya (Thompson et al., 2013) refletem em grande parte a influência dos eventos de ENOS na região, apesar da dominância da variabilidade do SMAS na precipitação da Bacia Amazônica (Hurley et al., 2019), sendo um dos únicos *proxies* provenientes de geleiras tropicais confiável com essas características.

Na Bacia Amazônica, o ciclo anual de precipitação é dominado pelo SMAS (Zhou e Lau, 1998; Vera et al., 2006) e pela migração sazonal da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT). A estação chuvosa da bacia configura-se durante a fase ativa do SMAS, entre o verão e outono austrais. O grande volume de precipitação está associado ao deslocamento para posições mais ao sul da ZCIT. Os eventos de ENOS ao longo da Bacia ocorre por meio das mudanças na circulação zonal de Walker. O *El Niño (La Niña)* favorece movimentos anômalos subsidentes (ascendentes) sobre parte da região (Garreaud et al., 2009; Andreoli et al., 2012; Andreoli et al., 2017). O forte *El Niño* de 2015-2016 causou grande aumento de temperaturas além de diminuição da precipitação na Bacia durante a estação chuvosa, proporcionando condições severas de seca (Jiménez-Muñoz et al., 2016) e intensa queima de biomassa associadas a incêndios florestais (Ribeiro et al., 2018; Silva Junior et al., 2019). Com a perda do registro sazonal do sinal isotópico recente da geleira Quelccaya observado em estudos recentes, torna-se fundamental a busca por novos meios de investigação para relacionar os registros recentes da geleira e as variações observadas na Bacia Amazônica.

Os diferentes índices de TSM são monitorados da costa da América do Sul e do Pacífico Equatorial. As diferentes região são usualmente denominadas

como Niño 1+2, 3, 3.4, 4. Os índices Niño 1 e 2 registram informações da TSM mais costais à América do Sul, enquanto que Niño 3, 3.4 e 4 dão informações sobre áreas mais ocidentais do oceano, progressivamente. A periodicidade dos eventos ENOS pode ser modulada pela variabilidade climática.

3.2. Oscilação decadal do pacífico

Além do ENOS, outro fenômeno que afeta a variabilidade climática global, é a Oscilação Decadal do Pacífico (ODP). Enquanto o fenômeno ENOS possui duração de alguns meses, são restritos à região do Pacífico Equatorial e possuem a acoplagem TSM + pressão atmosférica, a ODP é basicamente observada por meio da TSM e abrange tanto o Pacífico Tropical quanto o Extratropical (Mantua, 1997). A sobreposição dos modos de variabilidade climática de baixa frequência (em escalas decadal e multidecadal, como a ODP), e dos modos de variabilidade de alta frequência (em escalas interanuais, como o ENOS) representam avanços na identificação de teleconexões climáticas na observação de alterações climáticas em algumas regiões do globo (Kayano e Andreoli, 2006).

Na fase ODP positiva, a ocorrência *El Niño* (fase quente/positiva do ENOS) é favorecida, enquanto que em ODP negativa a tendência de *La Niña* (fase fria/negativa do ENOS) é maior. Da mesma forma, durante a fase inversa a intensidade dos eventos é menor, sendo eles mais curtos ou rápidos. (Kayano e Andreoli, 2006). Logo, quando o ENOS e ODP estão na mesma fase (fase oposta), um atua construtivamente (desconstrutivamente) contra o outro, mas não se eliminam (Kayano e Andreoli, 2007). Em termos de circulação atmosférica, a ODP possui relação com a Célula de Walker e o Sistema de Monções da América do Sul (SMAS) a qual pode configurar com intensidades diferentes e com os seus centros ligeiramente deslocados na fase negativa e positiva da oscilação (Garcia 2006). Para o SMAS é importante salientar que as variações da TSM do oceano Atlântico são importantes para circulação atmosférica da região Amazônica.

4. O ESTUDO DE MICROPARTÍCULAS EM TESTEMUNHOS DE GELO

Os testemunhos de gelo das montanhas de gelo não-polares, Groenlândia e Antártica possuem a mais alta resolução temporal e a maioria dos arquivos paleoambientais diretos disponíveis sobre o período Quaternário. As partículas removidas da atmosfera pela deposição por precipitação de neve compreendem um registro detalhado da variabilidade que tal parâmetro pode demonstrar ao longo dos ciclos e sazonalidades.

Enquanto os testemunhos de gelo polares podem alcançar aproximadamente 4 km de espessura e prover dados representativos do registro climático de 800.000 anos (Lambert *et al.*, 2008), os testemunhos de geleiras não polares podem alcançar 300 m de espessura e fornecer dados de algumas centenas a milhares de anos.

4.1. Micropartículas em testemunhos de gelo polares: da variabilidade climática continental ao ciclos glaciais e inter-glaciais

Ao longo das últimas cinco décadas diversas campanhas foram realizadas na Antártica e na Groenlândia (Figura 6) visando o entendimento da circulação atmosférica e sua evolução ao longo do tempo, bem como a interpretação das oscilações climáticas por razões antropogênicas.

As campanhas que obtiveram os primeiros testemunhos de gelo na Antártica começaram, ainda no final da década de 60, na estação Byrd no manto de gelo da Antártica Ocidental. Foi através desta campanha que Thompson *et al.* (1975) reportou a concentração de micropartículas no testemunho de gelo e sua correlação entre temperatura (obtido pela razão de isótopos de oxigênio) e micropartículas.

No trabalho citado acima, foi constatado que as partículas menores que 1 μm eram de origem vulcânica e aumentos de até 4 vezes na concentrações durante o Último Máximo Glacial (UMG) que compreende o período entre 12 e 21 mil anos atrás ainda eram uma incógnita. As campanhas posteriores nos anos seguintes produziram registros do Domo C de 905 metros de profundidade e o primeiro testemunho de Vostok (De Angelis *et al.*, 1984). Durante a década de 80 ainda, Vostok, em um testemunho com 2.200 metros de comprimento e 160.000 anos de registro, comprovou a relação direta entre a temperatura e o fluxo de partículas ao longo do tempo, além de apresentar seu picos mais altos do fluxo de partículas correlacionado aos períodos mais frios dos máximos

glaciais, bem como fluxos menores em estágios glaciais iniciais (De Angelis *et al.*, 1987). O registro de Vostok atingiu 420.000 anos em um testemunho de 3.623 metros e demonstrou tais relações de picos de concentração de partículas dos últimos quatro glaciais máximos que o registro cobriu (Fig. 6), mostrando equidade em sua magnitude (Petit *et al.*, 1999).

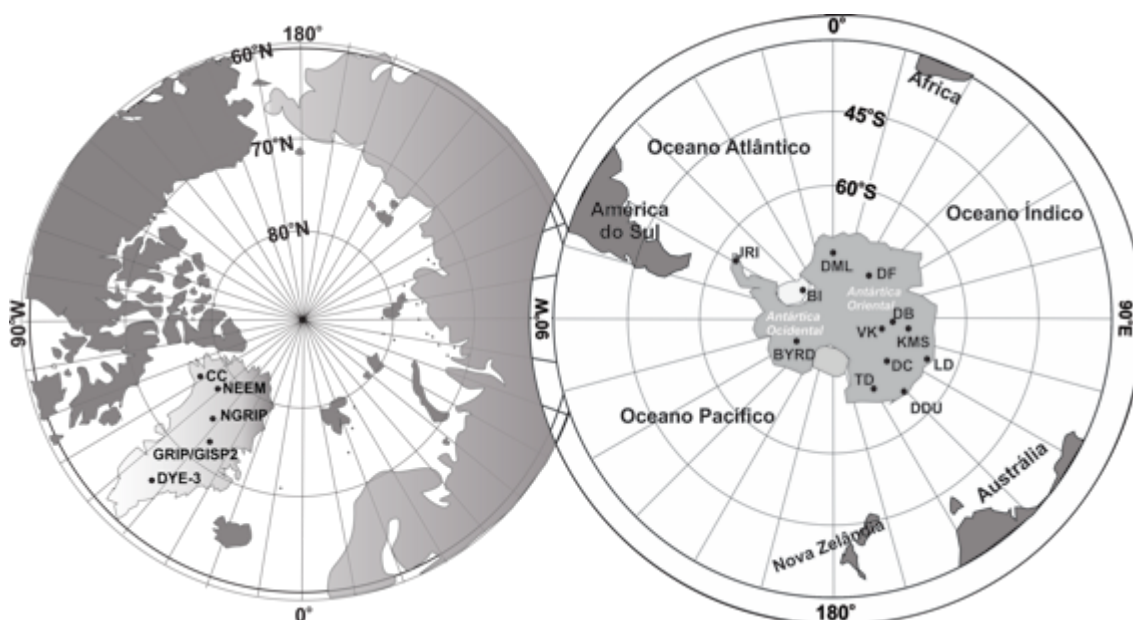


Figura 6. Localização de campanhas de perfuração de testemunhos de gelo na Groenlândia e Antártica. Modificado de (Vallelonga e Svensson, 2014).

O projeto Europeu EPICA (*European Project Ice Coring in Antarctica*) no Domo C ($75^{\circ}06'S$; $123^{\circ}21'E$), na Antártica Oriental extraiu-se um testemunho cobrindo 8 ciclos glaciais com idade até 800 mil anos aproximadamente (Lambert *et al.*, 2008). Tal registro proporcionou informações comparativas entre os 4 últimos glaciais e os 4 anteriores (Figura 7), demonstrando que o nível de concentração de partículas foi maior nos últimos 4 glaciais do que os anteriores. O fluxo de partículas decresce em 25 vezes entre condições glaciais plenas até os períodos interglaciais. O aumento do fluxo nas condições glaciais é explicado pelo tempo de residência da partícula na atmosfera, assim como menor deposição úmida durante o processo (Lambert *et al.*, 2012).

No perfil do testemunho do Domo C, as variações de fluxo de micropartículas estão relacionadas a mudanças de temperaturas com uma correlação forte, principalmente nos períodos glaciais. No entanto, as correlações entre fluxo de partículas e paleotemperaturas são maiores entre os períodos mais frios do que nos períodos quentes. Tais diferenças foram atribuídas a um transporte mais eficiente de partículas oriundas do sul da

América do Sul até os depósitos da Antártica (Vallelonga e Svensson, 2014).

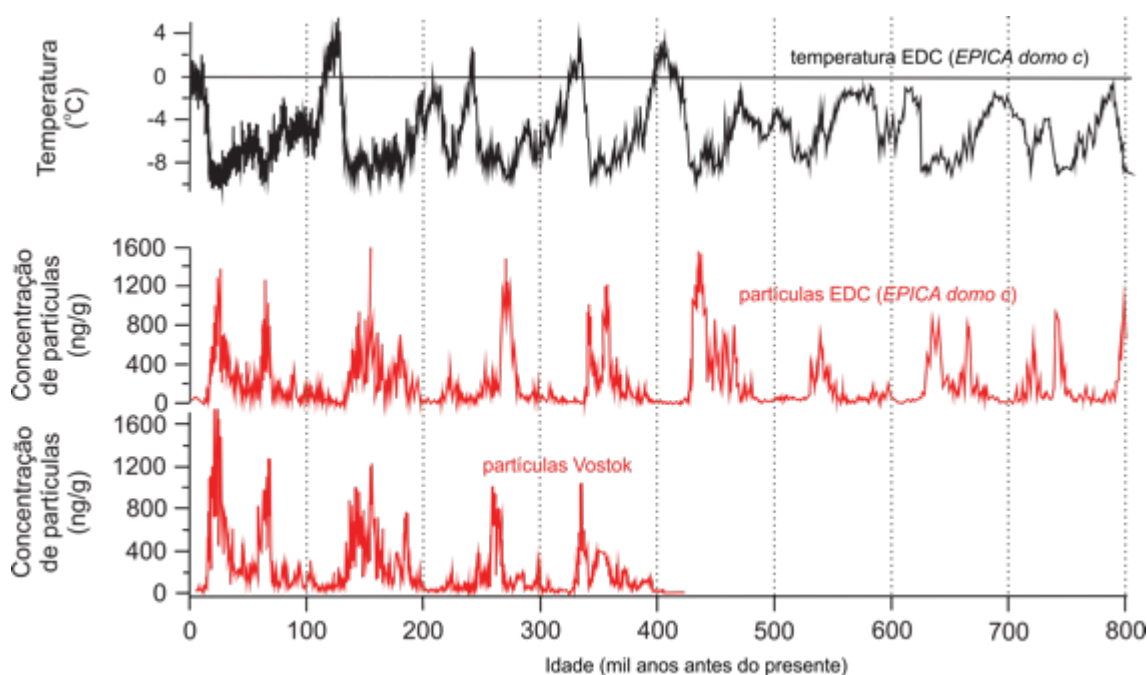


Figura 7. Dados de concentração de partículas nos testemunhos de Vostok e do Domo C comparados a mudanças de temperatura obtidas pelo testemunho do Domo C. Dados extraídos do repositório do website: <https://www.ncei.noaa.gov/access/paleo-search/>

Os fluxos de concentração de partículas nos testemunhos do Domo C (EPICA), Vostok e Domo F, que cobre os últimos 3 ciclos glaciais (Fuji *et al.*, 2003), apresentam forte similaridade entre si, sendo consideravelmente uniforme. Entretanto, tal uniformidade não se reproduz no tamanho das partículas.

A perfuração de testemunhos de gelo em diferentes locais da Antártica também permitiu a comparação entre os registros e sua variabilidade regional. Delmonte *et al.* (2004a) identificou oscilações no tamanho das micropartículas entre os registros: Domo B, Domo C e Komsomolskaya (KMS), durante o período do UMG. Para tais diferenças, foi atribuída uma diferença das massas de ar da atmosfera superior nos locais mais costeiros do Domo C e KMS em razão de graduais mudanças na excentricidade do vórtice polar. No registro do Domo Talos, ocorreram maiores concentrações no Holoceno, atribuída à exposição das áreas fontes mais proximais após o UMG (Delmonte *et al.*, 2010).

Quanto à distribuição de tamanhos das micropartículas, o primeiro estudo da região foi realizado por Petit *et al.* (1981). O estudo indicou que, no testemunho do Domo C, as partículas tinham uma distribuição de tamanho

entre 1–2 μm e tamanhos maiores nas amostras que representam o UMG. A ausência de partículas com diâmetros superiores a 10 μm são considerados indicativos de que a fonte se encontra muito distante do local de testemunhagem. Estudos com a temática da variabilidade do tamanho de partículas indicaram uma mudança na transição do UMG para Holoceno. Delmonte *et al.* (2002) demonstra, no estudo do Domo C, tais modificações onde o $\sigma_{\text{UMG}} = 1,60 \pm 0,03 \mu\text{m}$ enquanto que $\sigma_{\text{Holoceno}} = 1,80 \pm 0,15 \mu\text{m}$. Para essas alterações os autores atribuíram uma mudança nos padrões de transporte atmosférico de vento mais zonal, durante o Holoceno, para mais meridional, durante o UMG. Estudo no Domo B, mostrou oscilações claras no tamanho modal das partículas de 2,0 μm para 2,7 μm durante o MIS 2 (*Marine Isotope Stage 2*), que consiste no intervalo entre aproximadamente 19–30 mil anos atrás, além de uma subsequente diminuição até o Holoceno onde as partículas possuíam tamanho modal de aproximadamente 1,8 μm (Delmonte *et al.*, 2004b). Tais tendências opostas entre os locais foram atribuídas a um transporte de partículas mais finas na atmosfera superior e a longa distância além das mudanças de localização de subsidência das massas de ar (Delmonte *et al.*, 2004a).

Delmonte *et al.* (2007) apontam que durante o final dos cinco últimos períodos glaciais, o testemunho do Domo C registra alteração sistemática no tamanho das micropartículas, evidenciado pelo aumento de partículas grossas (diâmetros entre 3 e 5 μm), no começo dos períodos quentes que, em média, geralmente é maior nos períodos interglaciais. Nos períodos glaciais registra-se uma tendência de diminuição no tamanho das micropartículas, no final do período alcançando um valor mínimo no início da transição climática. A similaridade de tais ocorrências de mesmo padrão nos últimos 400.000 anos sugere que nas últimas transições climáticas o parâmetro reflete as condições do oceano Austral, como a extensão do gelo marinho e sua distribuição ao redor da Antártica bem como os padrões de circulação atmosférica. Há de ser salientado que com relação ao fluxo de partículas anterior ao evento geomagnético de Brunhes médio (430.000 anos) existiam poucas ocorrências de fluxo muito baixos, além deste evento marcar a transição de interglaciais mais frios para interglaciais mais quentes (Lambert *et al.*, 2008).

Estudos mais detalhados sobre micropartículas ainda apontam um

aumento da concentração e fluxo de micropartículas nos últimos dois séculos em comparação com um fluxo estável entre os anos 1500 e 1900 E.C. (Thompson *et al.*, 1994) bem como o aumento de aluminossilicatos nos últimos dois séculos (McConnell *et al.*, 2007). Na Antártica, o projeto *WAIS divide* (79°28'S, 112°06'W) registrou o aumento de uma ordem de magnitude na concentração de partículas durante o período entre o último glacial e o ACR (*Antartic Cold Reversal*), que ocorreu em 14.700–13.000 anos atrás (Sigl *et al.*, 2016). Registram-se ainda, o aumento de partículas grossas (4,5–15 µm) durante o intervalo de 1.250-1.300 E.C. e nos últimos 50 anos, causado por uma anomalia climática medieval durante os 950 a 1.250 E.C. (Koffman *et al.*, 2014) onde os fluxos de vento circumpolar oeste estavam mais ao sul, condições similares aos dos últimos 50 anos. Uma queda no aporte de partículas é encontrado no Mount Johns (79°33'S, 94°13'W) como resposta a depleção de ozônio estratosférico (Cataldo *et al.*, 2013).

Quanto a proveniência, os estudos isotópicos tem um foco maior do que estudos mineralógicos e indicam fontes do sul da América do Sul como o da região do pampa argentino, loess de Córdoba e da Patagônia do Sul nos últimos quatro períodos glaciais. Entretanto, a assinatura isotópica dos 2 últimos interglaciais indica uma mistura de fontes, possivelmente incluindo a Austrália (Delmonte *et al.*, 2007). Um estudo das partículas do Domo B com a técnica Raman e de microscopia eletrônica, apontam origem sul-americana durante o MIS 2 (*Marine Isotope Stage 2*) baseado na presença de aragonita e diatomáceas de água doce bem preservadas, provavelmente de origem do sul da patagônia (Delmonte *et al.*, 2017). Gaudichet *et al.*, (1986) identificou pela primeira vez a ocorrência de argilas no testemunho do Domo C, através do estudo de micropartículas por microscopia eletrônica de transmissão, iniciando os primeiros passos para os indicativos das fontes da América do Sul, como Patagônia e Andes. A predominância de illita sobre outras argilas, sugeriu uma influência maior da fonte da América do Sul para o testemunho de Vostok nos últimos 160 mil anos (Gaudichet *et al.*, 1988).

No norte, na Groenlândia, foi o local onde se obteve o primeiro estudo, demonstrando as variações anuais dos ciclos de partículas em um testemunho de gelo raso, por Hamilton e Langway(1967). Os testemunhos de gelo *Camp Century*, do noroeste da Groenlândia, e o *Dye-3*, no sul, com 1.387 m e 2.037 m de espessura, respectivamente, apresentaram perfis de concentração de

micropartículas desde o último período glacial e dos últimos 40 mil anos (Hammer *et al.*, 1978; 1985). Outros testemunhos foram obtidos durante a década de 90 como o GISP-2 e o GRIP com 3.053 m e 3.029m de espessura, respectivamente.

A Groenlândia registra taxa de acumulação mais elevada do que a Antártica ocidental e o testemunho da região central da Groenlândia NGRIP (*North Greenland Ice Core Project*, 75°06'N; 42°18'E) mostra um aumento de até cem vezes na concentração de partículas no Holoceno em relação ao UMG (Ruth *et al.*, 2003). O mesmo registro apresenta a correlação entre a concentração de partículas e o *proxy* $\delta^{18}\text{O}$ bem como algumas singularidades na concentração de partículas marcadas nos eventos *Daansgard / Oeschger* (D/O) (no último estágio glacial, onde ocorreram mudanças nas concentrações de partículas), *Bølling / Allerød* (B/A) (marcando mudanças abruptas de condições glaciais para moderadas) e o *Young Dryas* (durante a última transição climática, com um rápido retorno das concentrações de partículas em condições glaciais). No período interglacial pertencente ao Holoceno (últimos 11,7 mil anos) e o período entre 115–130 mil anos atrás, as concentrações de partículas foram muito baixas (Figura 8). Os níveis mais altos de concentração, durante o período glacial, nos estágios mais frios do MIS 2 e 4. Nos períodos de tempo mais curtos, como séculos ou milênios, as concentrações de poeira mais alta estão ligadas aos períodos mais frios (chamado estadiais), enquanto que os mais baixos ligados a períodos mais amenos do clima (chamado interstadianos). Logo, os padrões seguem o padrão típico das impurezas químicas da Groenlândia (Mayewski *et al.*, 1997).

O tamanho modal no testemunho NGRIP apresenta variabilidade considerável que também ocorre durante os eventos citados. Entretanto, a variabilidade no seu tamanho modal é mais evidente nas condições de climas mais quentes onde seu tamanho tende a diminuir (Ruth *et al.*, 2003). Os autores, utilizaram o contador de partículas a laser que determinou tamanho modal 1,6–1,7 μm durante o UMG nos períodos estadiais, enquanto que o tamanho modal nos períodos interstadianos eram de 1,2–1,5 μm . Para os autores, a variabilidade nas partículas maiores deve ter origem de fontes próximas enquanto que o tamanho modal ligados a um processo de transporte atmosférico mais rápido durante o UMG.

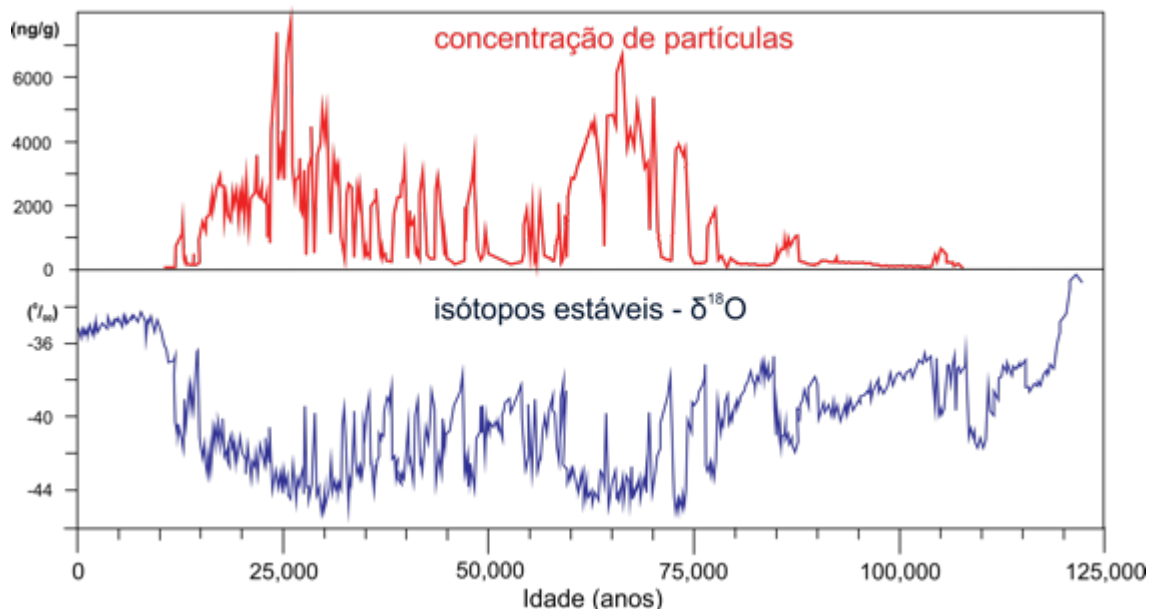


Figura 8. Dados de concentração de partículas e isótopos estáveis de oxigênio do testemunho NGRIP. Modificado de Ruth *et al.* 2003.

A variabilidade da concentração nos testemunhos da Groenlândia ocorre em razão da sua fonte, que pode variar em extensão e produtividade ao longo do tempo, em razão da eficiência do transporte durante o período mais frios através de ventos de maior intensidade e massas de ar mais secas com menor remoção de partículas durante o transporte, e também, das diferenças na quantidade de precipitação durante os períodos mais frios e mais quentes (Fuhrer *et al.*, 1999; Fischer *et al.*, 2007).

Quanto à proveniência, Svensson *et al.* (2000), sugere que as micropartículas depositadas na Groenlândia durante períodos frios, *Young Dryas* e UMG, têm como principal fonte o leste da Ásia. Tais fontes seriam principalmente os desertos de Gobi e de Taklimakan. O estudo demonstra a mineralogia das argilas presentes nas micropartículas e mostram uma fraca dependência climática, enquanto a composição isotópica das micropartículas não apresenta correlação com a variabilidade do clima.

4.2. Micropartículas em testemunho de gelo não-polares: registros continentais e locais.

Das geleiras não-polares, as informações sobre micropartículas refletem principalmente as condições hidrológicas locais e suas mudanças relativas de fluxo de acordo com as latitudes e a circulação atmosférica. Dentre as principais fontes de tais informações e alvos de estudos no continente sul-americano tem-se as principais geleiras: Quelccaya e Huascarán (Peru),

Sajama e Illimani (Bolívia), Chimborazo (Equador) e Cerro Tapado (Chile). Nos outros continentes, as geleiras dos Alpes, na Europa, Monte Kilimanjaro, na África, além do platô Tibetano e Himalayas, na Ásia, são os principais alvos de investigação.

As geleiras Sajama (Thompson *et al.*, 1998) e Huascarán (Thompson *et al.*, 1995) na América do Sul são as que refletiram os maiores registros de fluxo de micropartículas da região andina cobrindo entre 20–25 mil anos. Tais registros mostram uma maior concentração de partículas durante o Holoceno e entre 13 a 16 mil anos atrás. Em uma perspectiva temporal mais recente, a geleira Quelccaya, a primeira a ser explorada da região, apresenta maior quantidade de micropartículas pela sua localização mais próxima do altiplano e latitude de 14°S, enquanto que a geleira de Huascarán que tem uma elevação abrupta e se localiza na latitude 9°S, mais distante das áreas fontes (Thompson *et al.*, 1995).

Os registros de Huascarán, no norte do Peru, Sajama e Illimani na Bolívia se estendem até o último estágio glacial e confirmam que o UMG foi muito mais frio nos trópicos do que nos subtropicais (Thompson *et al.*, 1995; 1998, Ramirez *et al.*, 2003) como se acreditava anteriormente. No entanto, no registro de micropartículas nos testemunhos andinos de Huascarán e Sajama indicam umidade efetiva variável ao longo do eixo das cordilheiras dos Andes durante o UMG devido às altas concentrações de poeira na parte inicial do registro de Huascarán (condições mais secas) do que no registro do Sajama que apresenta baixas concentrações. Um evento registrado pelas concentrações de partículas é observado entre 4.200 e 4.500 anos atrás no registro de Huascarán. Tal anomalia ocorreu em outros registros na Ásia e África e é atribuído a um prolongado período de frequência ou intensidade das condições do ENOS (El Niño-Oscilação Sul), segundo Davis e Thompson (2006). No registro do testemunho de Sajama eventos de curto período de seca são registrados após 5.500 anos atrás. O registro de Sajama mostra um aumento de oito vezes na concentração de partículas no Holoceno em relação ao UMG, ao contrário do registro de Huascarán que apresenta até 200 vezes acima as concentrações no UMG comparadas ao Holoceno. Thompson *et al.* (1998) associam a condição local de aridez predominante durante o Holoceno com um aumento da linha de equilíbrio das geleiras na região.

O testemunho de Quelccaya apresentou camadas visíveis de partículas associadas com altas concentrações e períodos secos devido à intensa radiação solar acompanhada de menor acumulação, ventos dominantes do oeste ao noroeste transportando material do altiplano além da maior facilidade de transporte e formação de partículas que os períodos secos proporcionam (Thompson *et al.*, 1986). A campanha de 1983 recuperou dois testemunhos contendo 1350 e 1500 anos de história climática. O evento mais significativo registrado foi a Pequena Idade de Gelo (PIG) que marca o aumento da concentração de material insolúvel (partículas) e solúvel bem como variação de acumulação de neve e valores mais negativos do isótopo de oxigênio. Outros eventos presentes foram a Anomalia Climática Medieval (ACM) e o Período Corrente de Aquecimento (PCA) onde nota-se um aumento na concentração de partículas nas últimas décadas como mostra Thompson *et al.* (2013). Estudos por microscopia eletrônica identificaram as cinzas do evento vulcânico de 1600 E.C. de Huaynaputina (Thompson *et al.*, 1986), além da ocorrência de nanomateriais carbônicos derivados da queima de combustíveis fósseis e a caracterização de diatomáceas (Fritz *et al.*, 2015).

As regiões do Monte Kilimanjaro, na África, e Himalaia e o Planalto Tibetano, na Ásia central, possuem registros importantes confiáveis de testemunhos de gelo. O registro da geleira no Tibet apresenta a variabilidade e intensidade das mudanças das partículas causadas pelas monções Asiáticas e o aumento constante devido à atividade antrópica (Thompson *et al.*, 2000) a qual foi questionada por um registro de alta resolução do Monte Everest (Kaspari *et al.*, 2009). O registro de Dunde demonstra maiores concentrações de partículas durante o período glacial entre 10.000 e 25.000 anos, que é aproximadamente o dobro do nível médio do registro no Holoceno (Thompson *et al.*, 1989). Enquanto os testemunhos obtidos do Kilimanjaro, Tanzânia demonstram maiores concentrações em períodos distintos nos últimos 12.000 anos (Thompson *et al.*, 2002). O mesmo registrou alta concentração no período conhecido como "Idade das Trevas" aproximadamente 4.000 anos atrás. Wu *et al.*, (2004) apresentaram o registro de micropartículas do testemunho de gelo Guliya e a história do conteúdo das micropartículas no noroeste tibetano, onde reflete as mudanças ambientais das áreas fontes do Platô e da Ásia central. Os Alpes suíços, em geral, registram eventos ligados à partículas de origem do

centro-norte e noroeste do Saara a partir de estudos mineralógicos e de composição isotópica (Thevenon *et al.*, 2009; 2012).

Estudos de identificação mineralógica e morfológica foram realizados no Platô tibetano identificando quartzo e aluminossilicatos oriundos da troposfera superior das partículas asiáticas (Wu *et al.*, 2016). Estudos como este objetivam o entendimento do impacto radiativo do derretimento das geleiras. Malek *et al.* (2019) utilizou a combinação das técnicas de microscopia eletrônica infra vermelha (FTIR) para estudos de identificação das assinaturas de cinzas vulcânicas em camadas da geleira Rongbuk leste dos Himalaias.

5. ÁREA DE ESTUDO

Os Andes se estendem ao longo de cerca de 7.000 km na América do Sul em um transecto norte-sul que inicia desde as baixas latitudes do hemisfério norte (Colômbia, 5°N) para o sul do hemisfério nas altas latitudes (sul do Chile, 55°S). Ao longo desse transecto, há um grande número de picos que atingem entre 5.000 m a 7.000 m e são cobertos com geleiras. Entretanto, apenas alguns deles localizados no Equador, Peru, Bolívia, Chile e Argentina são adequados para uma investigação paleoclimática. Os Andes tropicais são uma área específica, onde há tanto a influência Atlântica quanto a Pacífica nas variações climáticas passadas. Isso é, principalmente, devido a circulação atmosférica que pode ser dividida em dois componentes (Montecinos *et al.*, 2000): (a) ao norte de 20°S, ventos de origem leste ou ventos alísios transportam a umidade do oceano Atlântico sobre a bacia Amazônica para os Andes, (b) ao sul de 20°S, a umidade do oceano Pacífico é diretamente transportado por ventos de oeste. As entradas polares frontais também podem influenciar na parte sul dos Andes. Os testemunhos de gelo tropical também contém informações sobre o Zona de Convergência Intertropical e células Hadley e sobre o fenômeno ENOS (El Niño Oscilação Sul) no Pacífico Oceano.

O clima Peruano na região da Cordilheira Vilcanota, local da geleira Quelccaya, possui padrão característico de precipitação e de circulação atmosférico interanual marcado pela variação do ENOS, monções de verão da América do Sul (SMAS) e ainda por incursões de massas de ar frio extratropicais (Hurley, 2015). A calota de gelo Quelccaya está no sul do

Peru, a 335 km do oceano Pacífico e a cerca de 100 km da Bacia Amazônica, e registra os aspectos climáticos de ambas as regiões. Quelccaya recebe quase toda a sua precipitação durante o verão austral (dezembro-janeiro-fevereiro) em associação com a SMAS.

Os ventos troposféricos superiores de leste favorecem o influxo da umidade do leste que são intensificados durante as condições de La Niña, enquanto o padrão oposto (fortes anomalias de oeste) é favorecido durante as condições do El Niño. A intensidade do SMAS é influenciada pela convecção reforçada por um sistema profundo de baixa pressão que se forma no verão sobre a região do Chaco (leste da Bolívia, oeste do Paraguai e norte da Argentina) (Thompson *et al.*, 2013; Hurley, 2015). A maior parte da precipitação de neve no local ocorre em conjunto com o SMAS durante a estação chuvosa e em conjunto com as camadas de partículas depositadas durante a estação seca permite a datação visual dos testemunhos de gelo de Quelccaya (Thompson *et al.*, 1985). As incursões extratropicais de ar frio durante a primavera austral influenciam o início da estação chuvosa SMAS (Li e Fu, 2006). As concentrações dos parâmetros NO_3^- e NH_4^- refletem condições hidrológicas na bacia Amazônica a nordeste de Quelccaya com a umidade advectada para o local pelos ventos de nordeste. O que não ocorre nas geleiras próximas de Huascarán e Illimani, o que demonstra a complexidade do clima da região Andina (Thompson *et al.*, 2013).

De junho a setembro (inverno), os ventos no Quelccaya são predominantemente do oeste ou noroeste (Thompson *et al.*, 1984) o baixo nível de calor é substituído por uma pequena célula de alta pressão. Os ventos de oeste predominam fortemente acima de 5.000 m na crista dos Andes, ao sul de 10°S. Esses ventos bloqueiam o fluxo de ar da bacia Amazônica para Quelccaya (Grootes *et al.*, 1989).

Estudos recentes vem demonstrando o parcial derretimento da geleira em função do aquecimento e mudanças climáticas. A ocorrência de El Niños fortes também são responsáveis pelo aquecimento anômalo de até 4°C na troposfera média nos trópicos, o que tem impactos significativos nas alturas do nível de congelamento (Diaz *et al.*, 2014). Sem esses fortes El Niños, o registro climático do Quelccaya ainda seria alterado em toda a parte superior da coluna de gelo e suas margens ainda estariam em recuo, mas é evidente

que essas mudanças são muito intensificadas por esses grandes eventos intermitentes (Thompson *et al.*, 2017).

5.1. Principais registros em testemunhos de gelo da América do Sul

Nos Andes o estudo com micropartículas é realizado desde a década de 1970 e importantes eventos foram determinados pela análise deste parâmetro. Thompson *et al.* (1995;1998) e Ramirez *et al.* (2003) mostraram as condições paleoclimáticas por estudos nas geleiras de Huascarán (Peru), Sajama (Bolívia), Illimani (Bolívia) que possuem registros temporais mais longos onde estudos mostraram a variabilidade da concentração de micropartículas ao longo de até 25.000 anos. Entretanto, a geleira Quelccaya (Peru), localizada na coordenada 13°56'S, 70°50'W, a 5.670 m acima do nível do mar, a pioneira nos estudos nos Andes, proporciona uma concentração de partículas maiores ao longo do seu registro devido sua localização, que pode chegar até 1.800 anos aproximadamente (Thompson *et al.*, 2013).

5.2. Registros ambientais em testemunhos da calota de gelo Quelccaya

O programa de perfuração de gelo dos EUA, que havia iniciado na década de 1950 focado nas regiões polares, deu os primeiros passos para a pesquisa nos testemunhos de gelo em latitudes menores. Diversas expedições subsequentes, na mesma década, deram início aos primeiros trabalhos da região. De 1974 a 2016, 24 expedições à calota de gelo Quelccaya (Figura 9) foram realizadas, incluindo um segundo programa de perfuração profunda em 2003. A investigação preliminar de 1974 mostrou os primeiros resultados sobre a investigação da variação sazonal de micropartículas e dos isótopos de oxigênio (Thompson & Dansgaard, 1975).

Entre 1976 e 1978, durante a estação seca (junho-julho), foram realizadas novas expedições para transporte de equipamento e instalação de estações meteorológicas automáticas para medição de parâmetros como: temperatura, direção e velocidade de vento, duração de intensidade solar, além de novas perfurações rasas no topo da geleira (Thompson, 1980). Nos

estudos dessas perfurações rasas (acumulação de 1976–1977) no topo da geleira, observou-se grandes concentrações de micropartículas na superfície e a 2 m de profundidade correspondendo à estação seca (maio-agosto). Nessa época do ano, a precipitação de neve é leve e favorece a concentração de micropartículas. Um índice determinado a partir da granulometria das partículas (*coarseness factor*) indica que as partículas que caem durante a última parte da estação chuvosa (janeiro-abril) tendem a ser maiores do que as partículas que caem durante a estação seca. Isso se deve ao fato de que há maior deposição de partículas locais durante os períodos chuvosos (Thompson, 1980).

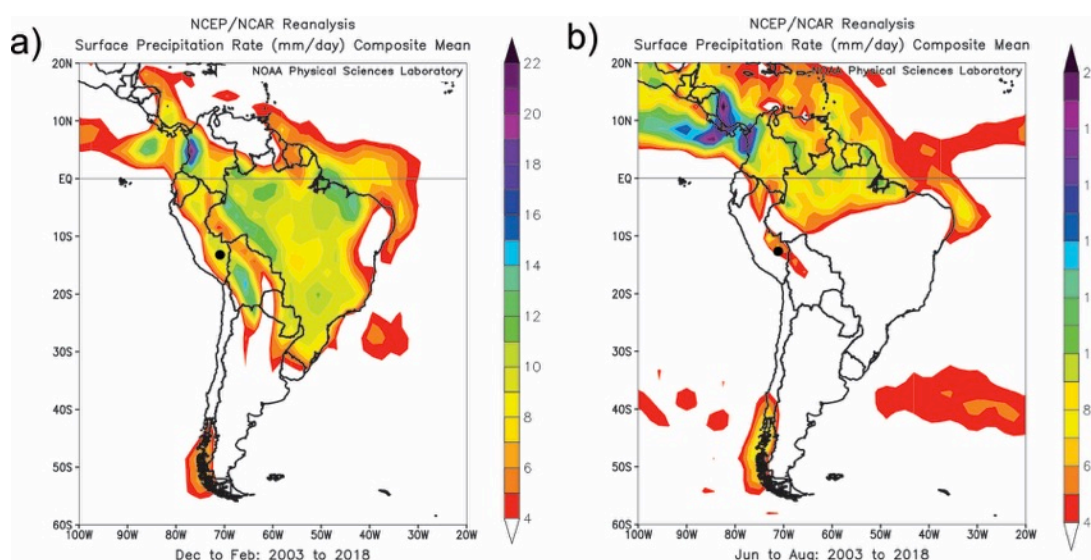


Figura 9. Taxa média de precipitação de superfície durante o período 2003–2018. Círculo preto indica a localização da calota de gelo Quelccaya. a) Período de dezembro a fevereiro, estação úmida. b) Período de junho a agosto, estação seca.

A variação anual de concentração de micropartículas é mais evidente nas partículas de menor diâmetro (0,63-0,80 μm). As maiores diferenças na concentração de micropartículas depositadas nos períodos de inverno e verão também estão nas partículas de mesma granulometria. Desse modo, as partículas menores são melhores indicadoras das sazonalidades que partículas maiores nos trabalhos que utilizam micropartículas para datação dos testemunhos de gelo de Quelccaya (Thompson, 1980).

Thompson *et al.* (1984) ressaltam que a associação de altas concentrações de micropartículas com a estação seca é uma função dos seguintes variáveis:

- a) alta recepção de radiação com pouca acumulação (menor

sublimação aumenta a concentração de partículas na superfície).

b) direção do vento dominante do material (de sudeste para noroeste transportando material de origem do altiplano alto e seco).

c) vento de maior velocidade durante essa temporada (facilitando transporte).

Durante os anos de 1982 e 1983, as investigações mostraram que o acúmulo de neve foi 70% da média quando comparado a acumulação de neve entre os anos de 1975 e 1983. Além disso, as medições do acúmulo de neve entre 1964 e 1983 revelou que tal decréscimo de 30% da acumulação acontecia nos anos de ocorrência de eventos El-Niño (Thompson *et al.*, 1984).

Nos anos de 1978 e 1979 utilizaram-se técnicas geofísicas de rádio ecossondagem para estimar a profundidade da geleira Quelccaya. A espessura máxima medida pela técnica foi de 180 ± 10 m. Os cálculos de profundidade de estudo baseado na acumulação de neve conhecida, indicavam que a geleira poderia fornecer de ao menos 600 a até 1.300 anos de informações (Thompson *et al.*, 1982).

Em 1983, um sistema de perfuração movido a energia solar foi usado para recuperar dois testemunhos de gelo de Quelccaya. Embora o registro se estenda por algumas centenas de anos, produziu-se um registro anual de dados climáticos e variações ambientais em uma área relativamente pobre em dados. Foram recuperados dois testemunhos, um com 163,6 m e outro com 154,8 m, indicando gelo a partir de 1500 e 1350 E.C. anos respectivamente (Thompson *et al.*, 1985).

Nessa expedição, registraram-se camadas de poeira visivelmente distintas, o que tornou possível uma boa acurácia na datação desses testemunhos. As principais revelações do projeto Quelccaya incluíram a primeira evidência da Pequena Idade do Gelo (PIG) no Hemisfério Sul (Thompson *et al.*, 1986). As altas concentrações de micropartículas nas camadas visíveis nos testemunhos de gelo são características da estação seca bem como os índices mais negativos de $\delta^{18}\text{O}$ e da alta condutividade. A datação dos testemunhos foi melhor identificada por partículas de cinzas vulcânicas da erupção de Huaynaputina ($16^{\circ}35'S$, $70^{\circ}52'W$) ocorrida durante o período de 19 de fevereiro a 06 de março de 1600 E.C. Este evento foi identificado pela alta concentração micropartículas maiores

($\geq 1,59 \mu\text{m}$) e foi analisado através de microscopia eletrônica (Thompson *et al.*, 1986).

Em razão da correlação entre o perfil de $\delta^{18}\text{O}$ e temperatura de Quelccaya e o Hemisfério Norte, associou-se o período de baixos valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre 1530 e 1900 D.C com a Pequena Idade do Gelo (PIG). Durante a maior parte da PIG, as concentrações de micropartículas e condutividade foram de 20 a 30% acima das respectivas médias durante os séculos XIV, XV e XX. Esses aumentos de partículas podem ser resultado de aumento de impurezas atmosféricas, diminuição de acumulação, ou ambos (Thompson *et al.*, 1986). Historicamente, a acumulação no Quelccaya sugere que o aumento de partículas no início da PIG podem decorrer do aumento do carregamento atmosférico de impurezas, não pela diminuição de acumulação (Thompson *et al.*, 1986).

Identificou-se nesses estudos que o intervalo dos anos 1500–1720 E.C. foi o mais chuvoso no registro de 1.000 anos, enquanto o intervalo de 1720-1860 E.C. foi muito seco. A concentração de micropartículas de período seco e valores de condutividade são semelhantes aos aqueles do período úmido anterior. Durante esse período ocorreu:

(a) aumento das concentrações de partículas (solúveis e insolúveis) com início em 1490 E.C. e com fim abrupto por volta de 1880 E.C.;

(b) Aumento inicial de acumulação durante o período de 1500–1720 E.C.

(c) valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}$ no início de 1520 com fim por volta de 1880 E.C.

A expedição de 2003 recuperou dois testemunhos de 160,68 e 128,57 m os quais permitiram uma reconstrução climática de 1.800 anos (Thompson *et al.*, 2013). Com o início do Período Quente Corrente (PQC, 1880 E.C. até o presente). As concentrações de partículas permaneceram baixas em grande parte do PQC. Nos últimos 30 anos, a maioria das concentrações aumentaram várias vezes principalmente devido à fusão de superfície pós-deposição e percolação através do pacote de firn (Thompson *et al.*, 2013)

5.3. Expedição à calota de gelo Quelccaya.

A expedição para a calota de gelo Quelccaya foi organizada e liderada pelos professores: Dr. Jefferson C. Simões (CPC- UFRGS) e o Prof. Dr. Paul A. Mayewski (CCI-Universidade do Maine, EUA). A expedição também contou com a contribuição conjunta do Instituto Nacional de Investigación en Glaciares y Ecosistemas de Montaña (INAIGEM) do Peru, e com a participação de um cientista do Chile e um da China. O financiamento foi do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – Processos 404002/2013-7 e 465680/2014-13) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS – Processo 17/2551- 0000518-0) no âmbito do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia da Criosfera – INCT da Criosfera. O CCI financiou a participação da equipe dos EUA e dos pesquisadores do Chile e China, além do transporte (no estado sólido em câmaras frigoríficas) de todas as amostras de neve e gelo coletadas no Peru para os EUA.

A expedição teve duração de 30 dias e incluiu um período de aclimação da equipe técnica devido à altitude de 5.670 m (Figura 10).

Figura 10. Barracas instaladas na geleira Quelccaya para perfuração do testemunho.

A perfuração estava inicialmente programada para atingir no mínimo

130 m de profundidade. Porém, devido ao alto derretimento do pacote superficial de neve, o nível freático da geleira foi encontrado a aproximadamente 25 m de profundidade. O registro ambiental do testemunho foi prejudicado pelo derretimento parcial e percolação, e resultados preliminares mostraram a homogeneização da variação sazonal do registro de isótopos estáveis (δD e $\delta^{18}O$). As seções do testemunho foram transportadas em estado sólido para CCI e lá foram subamostradas e derretidas para as seguintes análises: ICP-MS (elementos principais e traços), cromatografia iônica (íons dissolvidos), conteúdo de micropartículas que foram enviadas para o Centro Polar e Climático da UFRGS. O testemunho de gelo possui Coordenadas: 13°55'48.9"S, 70°49'25.8"W (UTM 0302954/8459233) e o equipamento utilizado foi a perfuradora de firn e gelo Stampfli (Suíça). Foi realizada também uma trincheira de 2 m onde se obteve amostras da superfície nas proximidades do poço de perfuração do testemunho (Figura 11A). Outras amostragens foram realizadas na frente da calota em vários sítios (Figura 11B) para análises de cromatografia e ICP-MS.

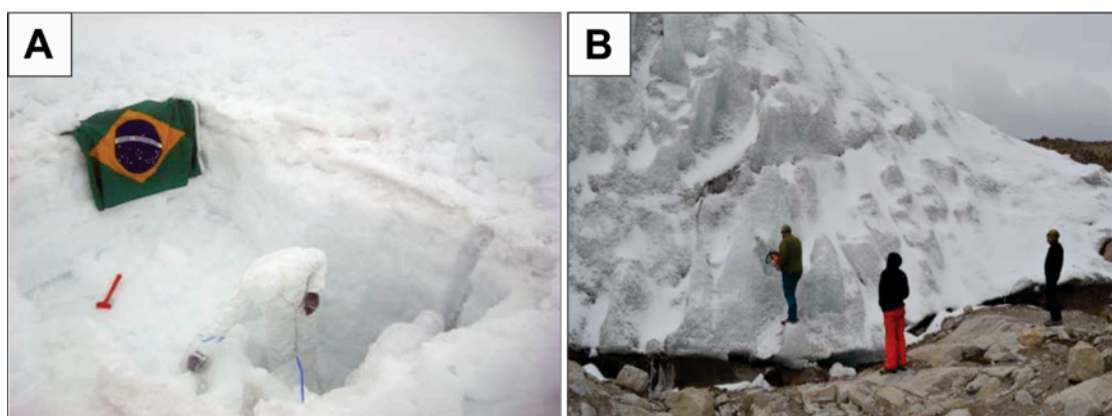


Figura 11. Coleta de amostras em locais próximo ao testemunho. A) Amostragem em trincheira. B) Amostragem em outros pontos da geleira.

6. METODOLOGIAS E TÉCNICAS APLICADAS

6.1. Etapas pré-análise:

Após a extração do testemunho de gelo *in loco* o material, dividido em 34 seções, foi transportado para a instituição estadunidense onde foi pesado para determinação das densidades e cortado longitudinalmente ao

meio. Posteriormente, foi realizado o procedimento de raspagem utilizando facas de cerâmica e novamente cortado ao meio para armazenamento das amostras em frascos para posterior determinação da concentração e distribuição de partículas (Figuras 12A,12B,12C). Após transporte para o CPC-UFRGS, parte das amostras foram separadas em frascos previamente limpos e selados para posterior análise e envio até o laboratório EUROCOLD da Universidade Milano-Bicocca para utilização em equipamento apropriado para a técnica *Coulter Counter*.

6.2. Técnica *Coulter Counter*

Durante esta etapa da tese, as análises foram realizadas durante visita científica de 40 dias na Instituição do EUROCOLD da Universidade Milano-Bicocca, na cidade de Milão (Itália), sob supervisão da Prof. Dra. Bárbara Delmonte.

O uso do contador de partículas (*Counter Coulter*) é bastante comum para análise deste tipo de material oriundo de testemunho de gelo e possui bastante confiabilidade para a interpretação dos dados. Bader *et al*, 1965 foram os primeiros a utilizar os princípios da técnica de William Coulter para determinar medidas de partículas individuais em testemunhos de gelo.

A técnica foi aprimorada nos estudos de Hamilton (1967; 1969) e por Thompson (1975). O procedimento no manuseio das amostras para análise requer um ambiente limpo, no mínimo de classe 100, e com roupas adequadas para evitar qualquer contaminação. Para a utilização da técnica, a amostra é transformada numa solução eletrolítica a partir da adição de cloreto de sódio. O equipamento faz a leitura a partir da alteração da impedância entre dois eletrodos localizados em cada lado de um orifício por onde a amostra é conduzida em fluido.

Para o desenvolvimento deste trabalho, um total de 183 amostras foram selecionadas para análise de concentração de micropartículas. A fusão das amostras ocorreu em temperatura ambiente por 2 horas. Em estado líquido, cada amostra foi transferida manualmente para um novo recipiente previamente higienizado seguindo protocolos de limpeza. Após, o recipiente é pesado em balança de precisão e adiciona-se uma gota para cada grama de amostra de solução contendo NaCl, que é a solução eletrolítica necessária

para a medição de impedância na técnica *Counter Coulter*. A amostra é colocada em agitador automático por cinco minutos e depois analisada pelo equipamento. O equipamento (Figura 12D) foi ajustado para analisar o tamanho e o volume de partículas entre 2 e 60 μm de diâmetro. As amostras foram analisadas de forma randômica, interrompida pela análise do padrão a cada cinco medições. O equipamento foi ajustado para utilizar 500 μL de amostra em cada medição individual. Em cada amostra foram realizadas três medições independentes, com agitação prévia para evitar a decantação de partículas. Para as interpretações dos dados, foi considerado como resultado final para cada amostra, a média das três medições realizadas. O resultado de cada medição apresentou a distribuição de tamanho em 256 classes no intervalo selecionado entre 2 e 60 μm de diâmetro.

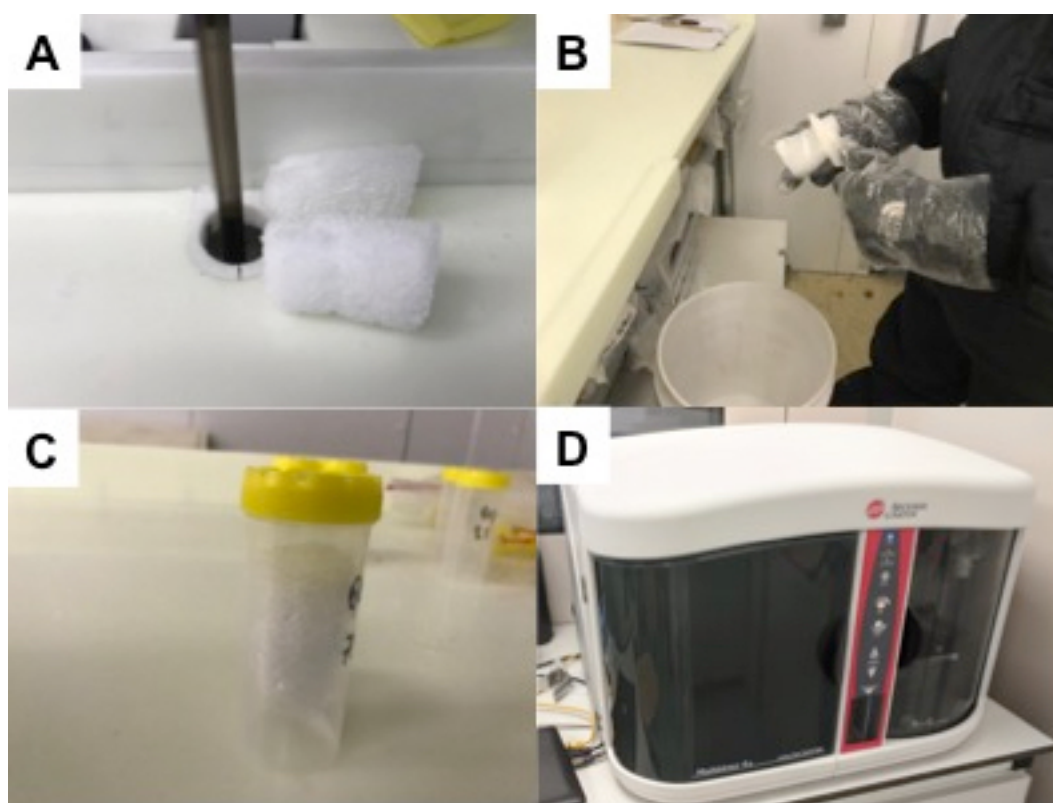


Figura 12. Processos da fase de laboratório para preparação das amostras. A) Corte longitudinal da seção do testemunho. B) Raspagem da parte externa da amostra. C) Amostra armazenada após processos anteriores. D) Equipamento Beckman Multizer 4e pertencente ao laboratório EUROCOLD.

6.3. Técnica: Análise por Ativação de Nêutrons

É uma técnica analítica que baseia-se na caracterização de elementos químicos a partir da capacidade dos núclídeos capturarem nêutrons quando

expostos a um fluxo. A técnica consiste em submeter uma amostra a um fluxo de nêutrons gerado por uma fonte, que pode ser um reator, por exemplo. A amostra, exposta a esse fluxo, interage com o núcleo de cada elemento que torna-se com mais energia, tendendo a se transformar e emitir partículas gama. Cada elemento possui uma característica própria de interação a esse fluxo de nêutrons. Após esse estado de excitação de energia, o material é exposto a técnica de espectrometria gama para detecção dos espectros produzidos durante o decaimento, possibilitando a quantificação da composição de diversos elementos químicos.

Para o desenvolvimento desta análise, iniciou-se o procedimento a partir da descontaminação das seções de firm e fusão em tubos de plástico limpos sobre um bancada em ambiente classe 100. A parte remanescente posterior análise de micropartículas foi filtrada, em série, passando por um filtro de membrana de polietileno com poro de 10 μm e uma membrana com tamanho de 0,6 μm . Assim, cada amostra representa uma alíquota composta por duas classes de partículas de poeira: uma superior a 10 μm e entre 0,6 e 10 μm .

Cada filtro foi armazenado em frascos de plástico limpos e irradiados no reator nuclear do Laboratório de Energia Nuclear Aplicada (LENA) da Universidade de Pavia. O processo de irradiação foi realizado duas vezes em cada amostra. O intervalo de tempo da primeira irradiação variou entre 400 a 600 segundos dependendo da quantidade total de poeira de cada filtro. Usando um detector de germânio hiperpuro adquiriram-se os espectros gama de cada amostra determinando a concentração de radionuclídeos de vida curta. A segunda irradiação durou 30 horas e foi utilizada para medir a concentração de vida longa. Para a segunda parte os espectros gama foram adquiridos usando detectores disponíveis na Universidade de Milano-Bicocca. A quantificação das concentrações foi realizada seguindo um método comparativo comparando a taxa de ativação de padrão de referência e da amostra.

A massa elementar para cada elemento foi determinada a partir do cálculo da atividade específica (A_{spec}) a partir dos espectrogramas obtidos conforme a equação 1:

$$A_{spec} = \frac{\frac{A}{t_{acq}} \cdot e^{\lambda - t_c} \cdot K}{(m_{el})RM} \quad (1)$$

Onde A é a integral da área do pico do elemento no espectrograma, t_{acq} refere-se ao tempo de aquisição, λ corresponde a constante de decaimento do radionuclídeo, t_c refere-se ao tempo de resfriamento e $(m_{el})RM$ é a quantidade conhecida do elemento obtido por padrão de referência (em gramas).

O K representa um fator corretivo aplicado para levar em consideração o decaimento radioativo que ocorre durante o processo de aquisição e torna-se mais relevante para elementos com tempo de meia vida curtos. O K é determinado conforme equação 2:

$$K = \frac{\lambda \cdot t_{acq}}{1 - e^{-\lambda \cdot t_{acq}}} \quad (2)$$

A atividade das amostras ($A_{amostra}$) foi determinada conforme equação 3:

$$A_{amostra} = \frac{A}{t_{acq}} \cdot e^{\lambda \cdot t_{acq}} \cdot K \quad (3)$$

Com isso, calculou-se a massa elementar das amostras a partir da equação 4:

$$(m_{el})_{amostra} = \frac{A_{amostra}}{A_{spec}} \quad (4)$$

Uma correção adicional foi aplicada nas amostras cujo tempo de irradiação foi diferente do tempo do padrão de referência. Tal correção é obtida a partir da equação 5:

$$(A_{spec})_{corr.} = A_{spec} \cdot \left(\frac{1 - e^{-\lambda \cdot (t_i)_{amostra}}}{1 - e^{-\lambda \cdot (t_i)_{RM}}} \right) \quad (5)$$

Durante o procedimento, vários brancos foram considerados para subtrair o sinal elementar associado aos reagentes utilizados, tal como membranas e ácidos da limpeza.

7. RESULTADOS

7.1. The Recent Relationships Between Andean Ice-Core Dust Records and Madeira River Suspended Sediments on the Wet Season

Artigo aceito e publicado na revista *Frontiers in Environmental Sciences*. O e-mail de aceite está no anexo I. Artigo foi publicado em 05 de Abril de 2022 e pode ser localizado pelo endereço: DOI: [10.3389/fenvs.2022.840884](https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.840884)

The Recent Relationships Between Andean Ice-Core Dust Record and Madeira River Suspended Sediments on the Wet Season

Rafael S. dos Reis^{1*}, Rafael da Rocha Ribeiro¹, Barbara Delmonte², Edson Ramirez³, Norberto Dani¹, Paul A. Mayewski⁴ and Jefferson C. Simões^{1,4*}

¹Centro Polar e Climático, Universidade Federal Do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil, ²Environmental and Earth Sciences Department, University Milano-Bicocca, Milan, Italy, ³Instituto de Hidráulica e Hidrología, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, ⁴Climate Change Institute, University of Maine, Orono, ME, United States

Dust particle studies in ice cores from the tropical Andes provide important information about climate dynamics. We investigated dust concentrations from a 22.7 m ice-core recovered from the Quelccaya Ice Cap (QIC) in 2018, representing 14 years of snow accumulation. The dust seasonality signal was still preserved with homogenization of the record due to surface melting and percolation. Using a microparticle counter, we measured the dust concentration from 2 to 60 μ m and divided the annual dust concentration into three distinct groups: fine particle percentage (FPP, 2–10 μ m), coarse particle percentage (CPP, 10–20 μ m), and giant particle percentage (GPP, 20–60 μ m). Increased dust was associated with the warm stage of the Pacific Decadal Oscillation index (PDO) after 2013 with significant increases in FPP and a relative decrease in CPP and GPP. There was a positive correlation between PDO and FPP ($r = 0.70$, p -value < 0.005). CPP and GPP were dominant during the mainly PDO cold phase (2003–2012). The FPP increase record occurs during the positive phase of PDO and snow accumulation decrease. We also revealed a potential link between QIC record and Madeira River during the wet season through two relationships: between QIC snow accumulation and runoff during transitional season, QIC dust, and suspended sediments during high-water discharge. The snow accumulation (during September-November) and runoff (during November-January) relationship present similar variability using a time-lag (60days) while total dust and FPP group are associated with average suspended sediments concentration during February-April. Assessing dust record variability by distinct size groups can help to improve our knowledge of how the Pacific ocean influence dust record in the QIC. In addition, the association of snow accumulation and dust variability with dynamic changes in suspended sediments load and runoff in the Madeira River system demonstrates the potential for future investigation of linkages between QIC record and Amazon basin rivers.

Keywords: ice-core, quelccaya, dust, andes, Amazon

INTRODUCTION

Dust particles, the most abundant aerosol type in the atmosphere, significantly influence climate. This can occur both directly, through scattering

and absorption of solar radiation (Kok et al., 2017; Di Biagio et al., 2020), and indirectly, as cloud condensation nuclei and ice nuclei along with biogeochemical cycling of nutrients to marine phytoplankton (Ansmann, 2005; Jickells, 2005; Stevens and Feingold, 2009; Carslaw et al., 2010).

Particles archived in Peruvian ice cores preserve the region's climate history, but insufficient knowledge of their size distribution hinders a better understanding of climate dynamics, which can be retrieved by measuring the absolute levels (i.e., total number), size distribution, and composition. Variability in the particle concentration and size distributions is usually directly correlated with changes in climate dynamics along the ice-core record (Delmonte et al., 2002; Ruth, 2002; Wegner et al., 2015; Delmonte et al., 2017; Li et al., 2019). While absolute concentration depends on many factors (e.g., snow accumulation rate, dust source, and transport processes), the size distribution and relative proportion of particles within a given grain size depends primarily on transport conditions (Delmonte et al., 2004; Delmonte et al., 2017). Atmospheric dust transport occurs through advection, convection, and turbulent diffusion, while removal occurs through dry and wet deposition (Tegen and Fung, 1994; Li et al., 2008).

South American mountain glaciers function as a buffer for freshwater resources, especially during low-precipitation seasons in countries such as Bolivia and Peru (Vuille et al., 2008). The Andes host >99% of all tropical glaciers on Earth (Kaser, 1999), providing dust archives that reveal seasonality, allow dry/wet season differentiation, and enable annual layer counting (Ramirez et al., 2003; Kutuzov et al., 2019). South America encompasses many temperature and precipitation zones, with the central Andes being affected by both Atlantic and Pacific atmospheric circulation patterns in the north and south, respectively (Sagredo and Lowell, 2012).

Over the last 50 years, the tropical glacier retreat is slightly faster than the global scale (Rabatel et al., 2013). Model projections of future climate change in the tropical Andes indicate a continued warming of the tropical troposphere throughout the 21st century, with a temperature increase that is enhanced at higher elevations. As consequence, the tropical Andes may experience a massive warming scenario on the order of 4.5–5°C by the end of the 21st century (Vuille et al., 2008). Recent warming in the latter half of the 20th century has impacted the preservation of $\delta^{18}\text{O}$ -derived seasonality data in Quelccaya Ice Cap (QIC, 13°56' S, 70°50' W, 5,670 m above sea level) ice cores, while dust records remain well preserved (Vuille et al., 2015; Yarleque et al., 2018) and offer more reliable data on climate dynamics.

Recent changes have also been observed over the Madeira River basin in the Amazon-Andean region (Espinoza Villar et al., 2009; Molina-Carpio et al., 2017), which is the largest contributor of suspended sediments to the Amazon River (Vauchel et al., 2017; Ayes Rivera et al., 2019). Erosion of the Andean Cordillera (Ayes Rivera et al., 2019) means that suspended sediment transport from the Amazon basin to the Atlantic Ocean is mainly driven by rivers (Filizola and Guyot, 2011). The junction of the Beni and Mamoré rivers forms the Madeira River (Figure 1) and connects it to the main suspended

sediment source in the Andes (Vauchel et al., 2017). As the Madeira River has a significant impact on Amazonian suspended sediment balance (Ayes Rivera et al., 2019), understanding potential connections between QIC variability and Amazon rivers could help improve our understanding of this complex climate region.

In this study, we present total dust and density data derived from recent expedition QIC and use this to investigate 1) the large-scale influence of Pacific Decadal Oscillation (PDO) and Niño 3.4 index in the QIC dust groupings, and 2) the dynamic relationship between QIC dust, snow accumulation and the Amazon region using suspended sediment and precipitation data from the Madeira River at the Porto Velho gauge station, which has a complete data series during 2003–2017 period. Considering the importance of both dynamic for the Amazon system, the relationships between the QIC and Madeira river can improve the contemporaneous knowledge about the dynamic involving the Andean ice cores and Amazon rivers.

THE STUDY AREA

Tropical Andean glaciers belong to two distinct continental climate zones (Kaser, 2001) with clear differences in temperature, precipitation, and humidity (Sagredo and Lowell, 2012; Veettil et al., 2016; Kozhikkodan Veettil and de Souza, 2017). The outer tropics (Peru, Bolivia, and northern Chile) are characterized by a tropical climate during the austral summer (high precipitation) and subtropical conditions during the austral winter (little to no precipitation).

The QIC is located at the northern edge of the Altiplano in the Cordillera Vilcanota (CV) of southern Peru (Figure 1). This is the world's largest tropical ice cap (median area of 50.2km² (Hanshaw and Bookhagen, 2014), from which a previous deep core campaign recovered 1800years of climate information (Thompson et al., 2013). Located between the Pacific Ocean and the Amazon Basin, during the wet season (austral summer) it is influenced by the South American summer monsoon (SASM), when most precipitation occurs (Garreaud, 2009). The Bolivian High and the northward extension of the low-level jet are associated with precipitation over the Andes between 20° S and 8° S from December-March. Extreme wet monthly events on interannual time scales are related to convection over the western Amazon during this period (Segura et al., 2019). Extratropical cold air incursions influence the wet season initiation (Li and Fu, 2006) which are responsible for trigger the most snowfall at QIC (Hurley et al., 2015). Observations using micro rain radar characterize the afternoon precipitation maxima as primarily convective, whereas the nighttime precipitation was largely stratiform at Cordillera Vilcanota (Perry et al., 2017). In the dry season (austral winter), westerly flow predominates (Vuille et al., 2000; Garreaud and Aceituno, 2001) and higher dust concentrations are attributed to dominant higher wind speeds from the west and northwest, which facilitate entrainment and transport of dust from the high, dry Altiplano. Still, during this season intense radiation receipt accompanied by little accumulation (with minor sublimation), which

leaves the insoluble particles concentrated at the surface (Thompson et al., 1986). Dust peaks events (920 and 600 CE) analyzed by microscopy indicate as source particles derived by wind-blown dust with minor amounts of diatoms and volcanic particles. Between these peaks was observed bimodal volume with fine fraction dominant (0.63–1.6 μm) suggesting a lake sediment source, while coarser particles (8–16 μm) fraction is dominant during other sections (Thompson et al., 1988). The diatoms species indicates origin from dilute freshwater lake or wetland with excellent valve preservation suggesting a local source rather than long-transport distance of dust, such Altiplano (Fritz et al., 2015). At Illimani (Bolivia), giant dust particles ($\varnothing > 20 \mu\text{m}$) increase was associated with oscillations of stable isotope records. In addition, the geochemical and mineralogy study indicates dust attributed to the regional sources (Lindau et al., 2021).

The net annual increase during a hydrologic year is about 1.8 m on average (~ 0.85 m water equivalent per year 2003–2014) is positively correlated with snow accumulation season (wet season). Recently, during the 2013–2014 hydrologic year the snow increased by more than 2.6 m (Hurley et al., 2015). The backward air trajectories for precipitation events in Quelccaya suggest that Amazon air parcels originating to the northwest and north of the Cordillera Vilcanota is associated with the majority of the precipitation events during the 2014–2015 wet season, nonetheless, the trajectories ending at 6,000m and 8,000 m (at the Cusco precipitation) were more varied, with several originating over the Pacific Ocean (Perry et al., 2017). For the QIC, the most important terms able to significantly influence the surface energy balance of a tropical glacier are: net solar radiation and net longwave radiation. On tropical high-elevation glaciers, there are different factors that can modify albedo, including changes in precipitation in relation with air temperature (rain or snow) and factors like debris cover, dust, and soot (Salzmann et al., 2013).

The PDO, a pattern of climatic variability over the North Pacific, has warm and cold phases. During the former, the eastern Pacific exhibits above average temperatures that coincide with wet periods in south-central South America. Two types of pressure anomalies occur during this phase: low pressure over the North Pacific causes wind to flow counterclockwise, and high pressure in the northern subtropical Pacific causes winds to flow clockwise (Mantua and Hare, 2002; Guevara-Guillén et al., 2015).

Atmospheric circulation over the Amazon basin is influenced by the tropical Atlantic Ocean and is the main source of precipitation (snow) for tropical Andean glaciers. Tropical North Atlantic (TNA) is an indicator of surface temperatures in the eastern tropical North Atlantic Ocean (Enfield et al., 1999).

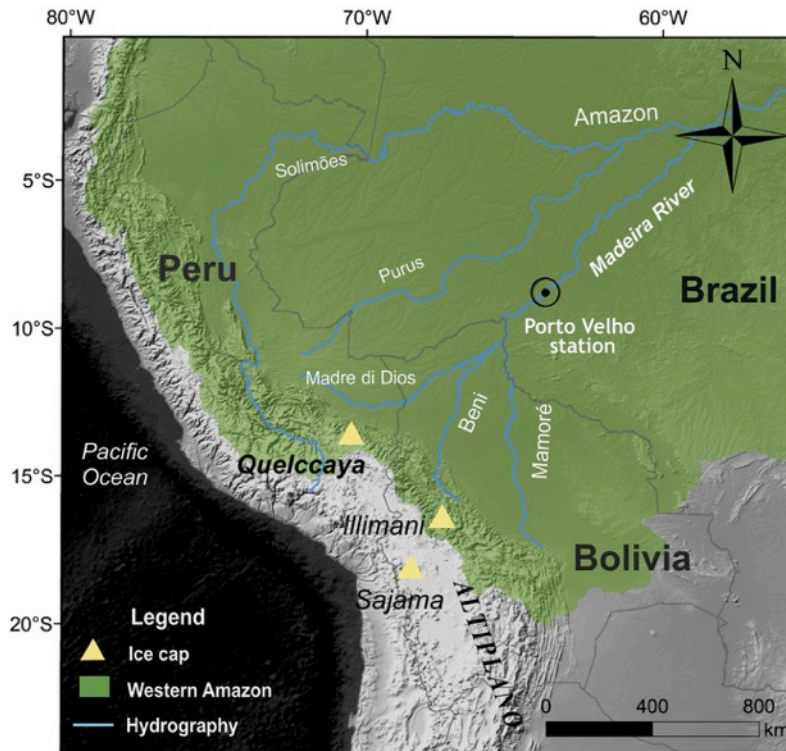


FIGURE 1 | Ice-core sites and main rivers from Upper Madeira Basin in the western Amazon region; map layers were extracted from www.naturalearthdata.com and <http://terrabrasilis.dpi.inpe.br>

Rainfall increases in the Amazon basin are related to increased water vapor transport from the Atlantic. In addition, droughts in this basin are associated with El Niño or northern tropical Atlantic warming (da Rocha Ribeiro et al., 2018). Severe droughts in 2005 and 2010 over the Amazon basin were associated with warmer TNA conditions, under which an anomalously northward displacement of the Intertropical Convergence Zone leads to weaker northeasterly Atlantic trade winds and rainfall reduction over the Amazon basin (Marengo and Espinoza, 2016).

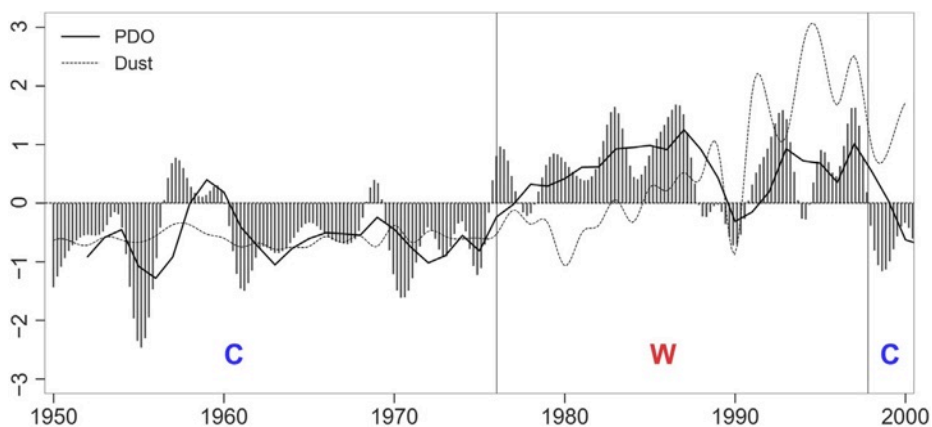


FIGURE 2 | Dust record and Pacific Multidecadal Oscillations since 1950. Annual dust concentration profile of QIC (1950–2000 period) derived from past study (Thompson et al., 2013) for particles between 0.63 and 20 μm . The data were extracted from <https://www.ncdc.noaa.gov/>. Annual PDO index (solid line) extracted from <https://psl.noaa.gov/>. C marks periods dominantly cold observed between 1950 and 2003, whereas W marks the warm periods. The dust concentrations values are normalized.

The El Niño Southern Oscillation (ENSO) has environmental and economic impacts on a global scale (McPhaden et al., 2006). Very strong El Niño events (Oceanic Niño Index > +2.0) occurred in 1982–1983, 1997–1998, and 2015–2016, during which QIC margin retreat was greatly enhanced (Thompson et al., 2017). Nonetheless, there is no clear relation to ENSO events visible for the glacier ice reduction in the CV area. But, an increase of specific humidity for the area of CV is very likely, which may explain part of the observed substantial ice loss. In addition, with the increased humidity the longwave energy loss would generally be small (Salzmann et al., 2013). The QIC experiences an increase in westerly wind strength under El Niño conditions and easterly enhancement during La-Niña (Vuille et al., 2000; Garreaud and Aceituno, 2001). Tropical Pacific sea-surface temperatures and the associated ENSO provide a strong influence on the interannual variability of precipitation in the outer tropical Andes (Perry et al., 2017). In general, tropical Andes experiences below-normal precipitation and higher temperatures during El-Niño (Vuille et al., 2003). During this phase, there is a less snow accumulation at QIC and austral summer precipitation has an earlier onset than it does during La Niña with less middle to late summer snowfall. Also, the warmer sea surface temperature in the eastern tropical Pacific correspond with higher $\delta^{18}O$ ratios at QIC, while anomalous convective activity over the Amazon Basin corresponds with lower $\delta^{18}O$ ratios (Hurley et al., 2019).

The PDO and TNA influence precipitation in the Amazon region and the accumulation rate of tropical Andean glaciers during warm and cold phases (da Rocha Ribeiro et al., 2018). In Peru, ENSO and PDO influence precipitation. The country has at least three climatic regions: the west coast, the Andes Cordillera, and the east, with the Cordillera acting as a natural barrier that greatly affects precipitation patterns (Tapley and Waylen, 1990; Mohammadi et al., 2020). When ENSO occurs in phase with PDO, the influence on glacial snowline is stronger and more visible than ENSO events during neutral periods or opposite PDO phases. Due to geography, the Pacific influence primarily determines most of the climate in the Cordillera Blanca (western Peru), which influences the surface energy balance and surface mass balance. However, during El Niño, these events do not significantly affect air temperature trends in the eastern cordilleras, which include glaciers in the Cordillera Vilcanota (Salzmann et al., 2013; Veettil et al., 2016).

In the second half of the 20th century, annual QIC dust grew during the warm PDO phases (Figure 2), but did not change significantly otherwise. The warm and cold TNA phases did not appear to have a significant effect on overall dust concentration. During 1950-2000 period PDO and annual QIC dust presents a moderate correlation ($r = 0.42$, p -value < 0.01). High total dust concentration level was observed during period El-Niño event (1997/1998).

The Madeira River is the second-largest tributary of the Amazon Basin, with a mean annual discharge at the Porto Velho station of $18,500\text{m}^3/\text{s}$ from 1967 to 2013 (Molina- Carpio et al., 2017). The Upper Madeira River drainage basin extends over three countries, with 11% in Peru, 73% in Bolivia, and 16% in Brazil (Molina-Carpio et al., 2017). The Madeira River basin at Porto Velho

station consists of four main tributaries: Madre de Dios arriving from the Peruvian Andes, Beni and Mamoré from the central Bolivian Andes, and the Guaporé River from the southeastern part of the basin (Brazilian Shield). In the upper Madeira Basins, the wet season coincides with the mature phase of the SASM from December to March (Vera et al., 2006; Marengo et al., 2012) with mean rainfall values higher than 6mm/day over the 1982–2017 period (Espinoza et al., 2019a). ~50% of its annual precipitation occurs during the wet season from December to February (DJF) (Espinoza Villar et al., 2009). Over the upper part of the Madre de Dios, Beni and Mamoré basins, during January and February occurs the maximum daily rainfall (more than 16 mm/day) characterized by the presence of rainfall “hotspot” regions. In absence of the SASM, a marked dry season predominates during the austral winter from June until August (Espinoza et al., 2019b).

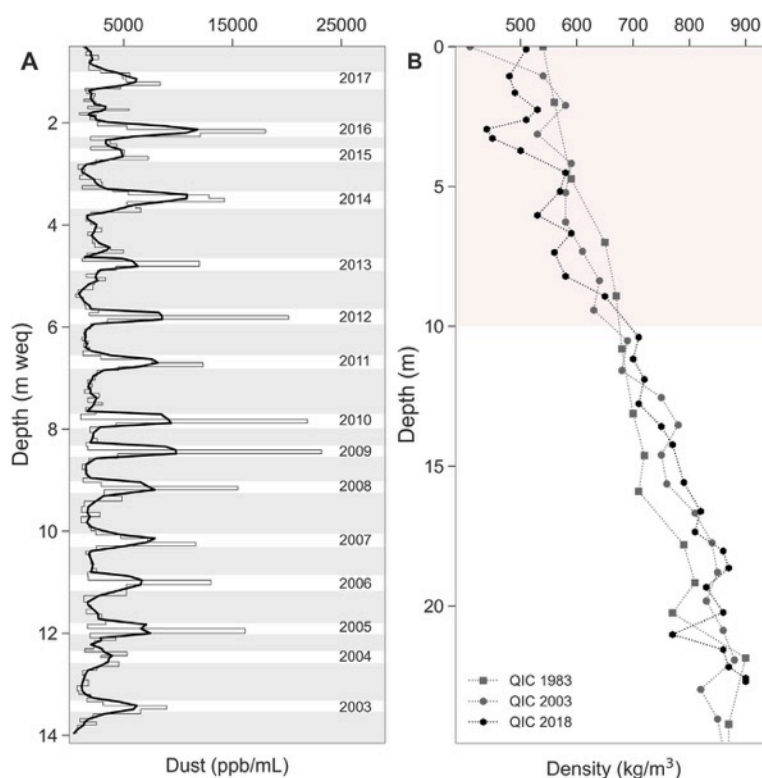


FIGURE 3 | 22.7 m ice-core profile recovered in September 2018 from the Quelccaya Ice Cap, Peru. (A) 13.96 m ice-core dust profile (in water equivalent); grey and white shading marking wet and dry seasonality, respectively. The calibration was based on snow accumulation data available from Hurley et al., 2019. (B) 2018 density profile compared with 1983 and 2003 ice cores (Thompson et al., 2017); red shading marks the first 10 m with observable density alterations between the three cores.

At annual scale, the rainfall over the middle Madre de Dios, Beni and Mamoré basins (northern part) has stronger influence on runoff variability at annual scale and is mostly related to the wet season pattern, while rainfall over the southern part of the basin (south of 14°) shows low or no significant correlation with runoff at Porto Velho and more influential to runoff variability during low-water discharge (dry season) (Espinoza Villar et al., 2009; Molina-Carpio et al., 2017; Espinoza et al., 2019b). In overall scenario, the runoff decrease in recent decades is associated with an increase in the frequency of dry days and decreased rainfall south of 14° S, compared to a rainfall

increase north of 14° S (Espinoza et al., 2019b).

MATERIALS AND METHODS

In September 2018, an expedition led by researchers from the Climate and Polar Center at the Federal University of Rio Grande do Sul (CPC-UFRGS) and the Climate Change Institute at the University of Maine (CCI-Maine) recovered a 22.7 m ice-core from the QIC (Figure 1) using an electro-mechanical Stampfli drill. Frozen ice-core sections were transported to CCI for ICP-MS and ion chromatographic analysis as well as to the Eurocold laboratory (Milan, Italy) for dust concentration analysis.

We selected 183 samples, representing 13.96 m water equivalent, for dust particle analysis. Measurements were performed in random order using a microparticle counter (Coulter Counter Multisizer IV, 400-channels) set up in a class 100 clean room at the Eurocold laboratory (Milan, Italy). The instrument was calibrated with 2.07 μm latex and set to detect particles with equivalent spherical diameters from 2 to 60 μm . Each concentration and size distribution value represented the average of at least three independent measurements in the same sample. The total mass of insoluble dust was calculated from the volume size distribution, assuming an average density of 2.5 g/cm^3 . A standard was set using ultrapure water and checked after five sample analyses with an average value of ~ 1 ppb.

Annual dating was defined from the start of the dry season until the end of the wet season for each year (Figure 3A) and seasons were calibrated using QAnalysis software based on snow accumulation data during period. We smoothed the dust concentration profile with a moving average calculated using three samples for the total dust concentration to characterize seasonality. For statistical correlations, we used the mean dust concentration for each year. All correlations given here were significant at the 95% level. We defined three groups with distinct ranges: fine particle percentage (FPP, 2–10 μm), coarse particle percentage (CPP, 10–20 μm), and giant particle percentage (GPP, 20–60 μm). We defined a year as the period from June to the following May for PDO and ENSO indexes oscillations, following the recent studies observations from Hurley et al., 2019.

The study of hydrosedimentological processes involves the determination of suspended load (Q_{ss}), bed load and total solid discharge, which depends on many variables. In general, suspended sediment represents, for most cases, most of total sediment discharge (Carvalho et al., 2000). Among the several methods and approaches for this specific theme, we selected Eq. 1 that synthesizes the suspended solid discharges calculation due to variables available at station. The Q_{ss} values (tons/months) in the Madeira River are based on the simplified method presented by (Carvalho et al., 2000), which represent the suspended solid discharge measured. We considered the month water discharge (Q , m^3/s) and suspended sediment concentration (C , mg/L) data, which were extract of Porto Velho station from website (hybam.obs-mip.fr).

$$Q_{ss} = 0.0864 * Q * C \quad (1)$$

We applied the average for the February, March and April month's data during each hydrological year. The runoff during November, December and January months (NDJ) values were extracted from Espinoza et al., 2019b during 2003–2016 hydrological year. The precipitation during December, January and February were extracted from recent study from Ayes Rivera et al., 2021 using the Porto Velho station values.

RESULTS

We assessed 14 years of dust accumulation concentrations in the QIC. The profile clearly delineated dry and wet seasons, represented by high and low concentrations, respectively (Figure 3A). The dust concentration measured in the samples ranged from 617 to 23,176 ppb/ml. The mean seasonal value of dust concentrations during dry and wet seasons was 6,807 (± 1786) ppb/ml and 2,181 (± 456) ppb/ml, respectively. From 2015 to 2016, there was a 55% increase above average during the wet season. The short snow accumulation during 2015–2016 years occurs due to very strong El-Niño when a snow accumulation decrease was observed. The thinner annual layer, as reported during 2015–2016 El-Niño year, might be a product of enhanced ablation resulting from increased insolation and higher temperatures (Perry et al., 2014). The high accumulation during 2013–2014 is compatible with above average snow-height at QIC during this wet season year observed by Hurley et al., 2015.

Recent atmospheric warming in the QIC has resulted in changing depth of the firn/ice transition (Thompson et al., 2017). Comparing with two previous ice cores recovered from QIC, we observed a density alteration in the first 10 m between ice cores over time (Figure 3B). For the 1983 and 2003 cores, the firn/ice transition occurred at ~21–22 and ~18–19m depth, respectively, compared with our core at ~17–18 m.

In ice core recovered in 2018, the annual total dust concentration increase coincided with the recent inversion from the PDO cold phase (2005–2013) to the PDO warm phase (2014–2017). Different group dominates the highest concentrations over the years (Figure 4). CPP and GPP dominated from 2003 to 2012 (PDO cold phase dominant) with a significant increase in FPP starting in 2013, concomitantly with the PDO warm phase began (Jan-2014). Up to 2012, the annual mean dust of the FPP group was 952 (± 171) ppb/ml, while CPP and GPP had average concentrations of 1,231 \pm 301 and 1,436 \pm 266 ppb/ml, respectively. From 2013, FPP became the dominant group with a concentration increase of 54.7%, while CPP and GPP showed decreases of 5.62 and 21.8%, respectively. The dominance inversion occurs during the highest snow accumulation year, already observed in the profile.

The direct relationship between fine particles and PDO index is supported by a positive correlation, at the 95% level, between the annual mean dust concentration of FPP and this annual index ($r = 0.70$, $p < 0.005$) in 2018. Exploring the relationship between FPP dust and snow accumulation (Figure 5) we observed inverse relationship between them. During the high

accumulation period we observed lower concentration and negative PDO values, whereas during lower snow accumulation was noted high FPP concentration and positive values for PDO. This hypothesis needs to be explored during a long-record using this specific dust group. For the QIC, El Niño often results in arid conditions and low accumulation on the ice cap, as recorded in the ice stratigraphy (Thompson et al., 1985; Thompson, 2000; Thompson et al., 2013). However, there is no correlation significance between FPP and Niño 3.4, but is observed high FPP concentrations during El-Niño events (2009–2010 and 2015–2016, red arrows). Also, in opposite, is noted lower FPP concentration during La-Niña events (2007–2008 and 2010–2011, blue arrows). The relative CPP group and GPP group, apparently, did not show direct relationship during ENSO oscillations. However, it is observed a relative content increase (Figure 4) during El-Niño event (2009–2010).

TNA did not show significant phase alterations, remaining largely in the positive phase from 2003 to 2017. Potentially, drought conditions are associated to the TNA warm phase (Marengo and Espinoza, 2016) and may have led to dry deposition of large dust groups (i.e., by gravitational settling (Tegen and Fung, 1994)) from the source area during PDO cold phase dominant.

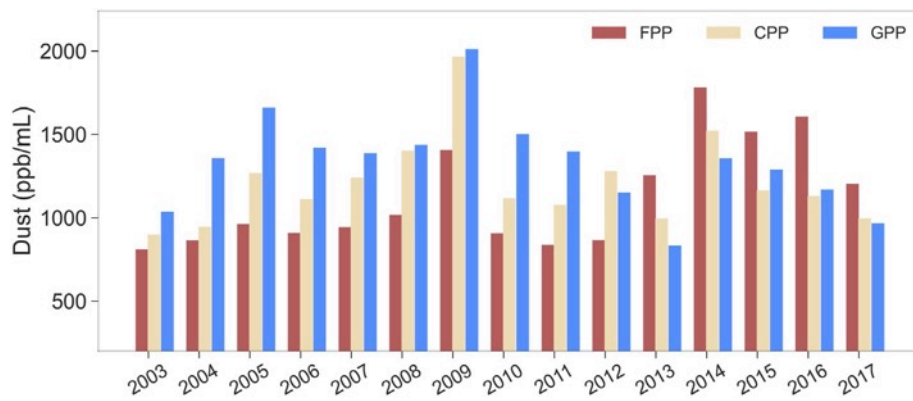


FIGURE 4 | Annual mean concentration of ice-core dust-size groups from 2003 to 2017 period for FPP (fine, 2–10 μm), CPP (coarse, 10–20 μm), and GPP (giant, 20–60 μm).

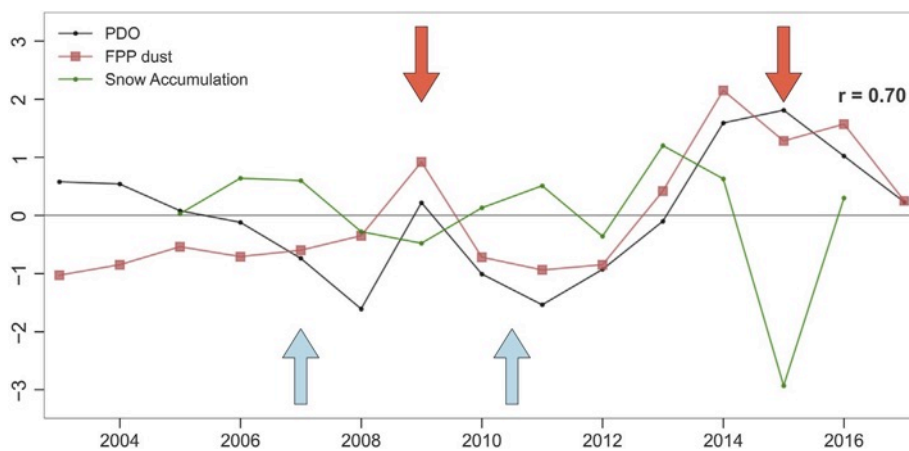


FIGURE 5 | The annual PDO index (June-May) and QIC FPP dust during 2003–2017 period. Annual snow accumulation data from AWS station (Hurley et al., 2019). Index is derived from <https://psl.noaa.gov/data/climateindices>. Correlation in the figure is related to PDO and FPP dust

concentration. PDO index, FPP dust and Snow accumulation values are normalized. The arrows represent moderate or strong ENSO events (red = El-Niño, blue = La-Niña).

We investigated the relationship of QIC data and Madeira river during the period observed. Assessing the snow accumulation data and dust grouping content we compared with Madeira river dynamic using the precipitation, runoff and suspended sediments data. The connection between snow accumulation and precipitation during wet seasons is more evidential during January month (Figure 6A). In addition, the dynamic relationship is observed during the transitional period by snow accumulation during September–November months (SON) at QIC and runoff at Porto Velho station with 60 days time-lag (Figure 6B). Furthermore, the link between them is noted for the dust content and suspended sediments using the similar delay mentioned. The higher correlation observed between dust groupings and riverine suspended sediments occur with FPP group (Figure 6C).

DISCUSSION

Large-Scale Atmospheric Circulation Patterns Over the Central Andes

During recent decades, the snowline altitude of Bolivian glaciers has fluctuated between the warm and cold PDO phases when combined with the ENSO warm and cold phases, respectively (Veetil et al., 2016). In Ecuador, the strong connection between PDO and ENSO is evident mainly in the warm phase, when rainfall is above average. This influence is also observable during drought periods, with ~70% of droughts developing in the negative PDO phase (Oñate-Valdivieso et al., 2020). The similar influence of PDO also occurs for the Niño 1 + 2 index. When Warm PDO and index are in phase, high rainfall is produced in the coast of Ecuador, meanwhile drought are expected during opposite conditions (Campozano et al., 2020).

The QIC's moisture source is mainly the tropical Atlantic via the Amazon basin (Thompson et al., 2013), but during the positive PDO phase, westerly flow is enhanced (Vuille et al., 2003) over central South America. As dry seasons, this westerly flow can facilitate dust transport from the Altiplano to the QIC region, promoting an increase in the amount of dust recorded during warm PDO periods. In addition, recent studies have documented abnormal precipitation over Peruvian regions caused by Pacific Ocean oscillations when PDO and ENSO are in their positive phases (Kayano and Andreoli, 2007; Rodríguez- Morata et al., 2019; Mohammadi et al., 2020; Vaheddoost, 2020) which could favor increases in FPP relative to other groups due to turbulent mixing or wet deposition. This direct association of the PDO index (Figure 5) with dust concentration was corroborated by significant correlations at the 95% level, such as %FPP ($r = 0.66$, p -value < 0.01) and %CPP ($r = -0.57$, p -value < 0.05) from 2003 to 2017. The relative higher FPP concentration observed during moderate El-Niño in 2009 (Figure 5) is not representative for an effective increase of fine particles in size distribution as observed (Figure 4). In addition, it is not observed an importance decrease in FPP during La-

Niña during the period. This implies that FPP increase or decrease is more related to the PDO influence than ENSO occurrences for the period studied but such influence is not discard in long record for this group.

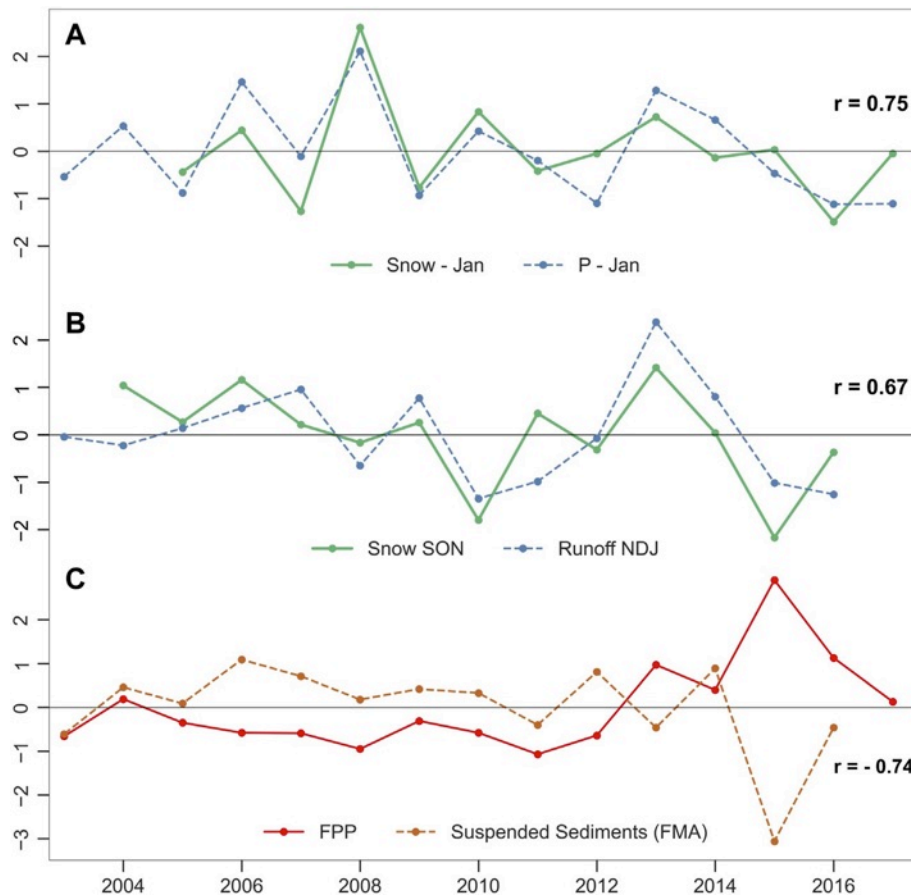


FIGURE 6 | Comparison of wet season records from the Madeira River data at the Porto Velho station (hybam.obs-mip.fr) and recent QIC data during 2003–2016 wet seasons period. All values are normalized. (A) Rainfall precipitation (Ayes Rivera et al., 2021) and snow accumulation (AWS station at QIC) during January. (B) Snow accumulation during Setember-November from AWS station (Hurley et al., 2019) and Runoff (NDJ) values (Espinoza et al., 2019b) from 2003 to 2016; (C) The FPP group concentration during 2003–2017 wet seasons and average suspended sediments load (tons/month) during high water discharge months (FMA) during the wet season hydrological period.

Madeira River Dynamic and Connections to QIC

The precipitation (snow) occurrences in the Andes primarily originate over the Atlantic Ocean and undergoes recycling due to convective precipitation and evapotranspiration over the Amazon (Grootes et al., 1989). Previous study showed that coherent isotopic profiles from four Andean glaciers (including Quelccaya) appear to relate to precipitation variability over the Amazon basin (Hoffmann et al., 2003).

Exploring the relationships during the wet season, we clearly notes a highly connection during mainly January month (Figure 6A). The high correlation

between precipitation and snow accumulation at QIC during January ($r = 0.75$, p -value < 0.01) depicts a potential link of the hotspots occurrences in the Upper part of tributaries rivers (Espinoza et al., 2019b) and snow. However, a low correlation occurs during February months over the period analyzed.

Glaciers in the tropical Andes are the headwaters for the Amazon rivers and examine changes in their record can be helpful to understand environmental process changes in the Amazon context. In order to explore the connection between Madeira basin and QIC, we investigated the relationship snow accumulation during transition season September-November (SON) at QIC and runoff at Porto Velho station during November-January (NDJ, Figure 6B) over 2003-2016 period. A time-lag of 60 days between precipitation and runoff is estimated as more appropriate to general dynamic in this part of the Amazon context by (Espinoza et al., 2019b). The results indicate that the runoff dynamic coincides with the high and low snow accumulation values at QIC ($r = 0.67$, p -value < 0.05), when the precipitation (northern part) majority contributes to water discharge dynamic at Porto Velho station. These results provide information about similar dynamic variability of snow accumulation and runoff during the transitional period. Also indicates that the similar time-lag estimated between the precipitation of northern part basin and runoff during initial wet season is also validated for this relationship.

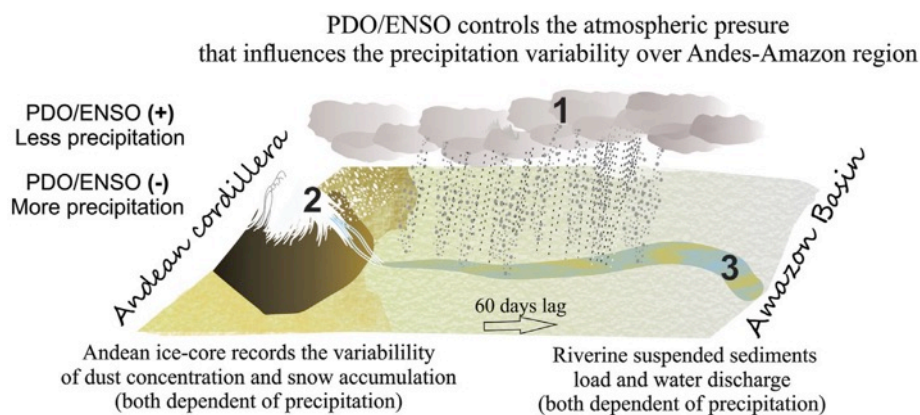


FIGURE 7 | A representative model showing the relationships in the three stages between QIC and Madeira river. The stage one indicates precipitation (rainfall/ snow), the stage two the ice core record, stage three the gauge station. The 60 days time-lag represents the delay between QIC record and Madeira River suspended sediments load.

The average sediment production of the Andean stretch of the Upper Madeira was estimated at 640 Mt year^{-1} (2002–2011 (Vauchel et al., 2017)). In the Amazon context, the recent observations point out that temporal rainfall variability is well related to the fine suspended sediment (Armijos et al., 2020). The Beni River provides nearly 80% of suspended sediment at Porto Velho, primarily originated from the Beni River itself (47%), secondly from its main tributary (32%) the Madre de Dios River (Vauchel et al., 2017). In the Upper Madeira Basin, the suspended sediment concentration in recent years revealed a concentration decrease attributed to the depletion of suspended sediments from the Beni River (Ayes Rivera et al., 2019). The sediment yield in Bolivia (the main source of Beni and Madeira river suspended sediments) is directly controlled by climate variability with precipitation seasonality (present

in the outer tropics) as the principal factor in high denudation rates (Pepin et al., 2013). In addition, suspended sediments depletions during December wet season recently was attributed to the reduction of rainfall in the Madre de Dios sub-basin since October, whereas during subsequent months were associated to a rainfall magnitude increase in the Andean region after 2008. These results indicates the importance of the processes upstream in the Andean part of the basin (Ayes Rivera et al., 2021).

We investigated the relationship during 2003–2016 between FPP dust concentration during wet seasons period and the suspended sediments concentrations (Figure 6C). Our findings present that the dust at QIC and Madeira river suspended sediments load is well related during the high-water discharge months (February-April, FMA) when northern part is more influent in the Madeira River than low-water discharge (dry and transitional seasons). In spite of the inverse tendency, our results show that the relationship dust wet seasons and suspended sediments load (tons/months) present similarity in dynamic variability during the wet season. Due to direct association of suspended sediments and precipitation (Armijos et al., 2020), clearly, the suspended sediment concentration decreases over the years is influenced by the precipitation decrease in the southern part of Madeira basin. The fine dust and suspended sediments present strong correlation ($r = -0.74$, $p\text{-value} < 0.005$), while total dust and CPP dust group present a moderate correlation ($r = -0.60$, $p\text{-value} < 0.05$) and ($r = -0.70$, $p\text{-value} < 0.01$), respectively. The GPP group did not show relations with suspended sediment concentrations during November-January, December-February and February-April periods. Although dry- days increases (in the south 14°) can affect directly the runoff and suspended sediments concentration, the influence of hotspot rainfalls in the northern part also contributes to record at Porto Velho station, which shows the complexity of record variability and link of the Andes-Amazon connection.

Our findings presents that dust concentration (fine group mainly) present sensible differences during PDO phase alteration, which involves drier conditions during positive phase. The PDO/ENSO controls the atmospheric pressure over the Andes-Amazon, which tends to block the precipitation from east over the eastern Andes during warm periods (Hoffmann et al., 2003; Hurley et al., 2015). During this phase, our hypothesis suggests that westerly wind intensifies the regional transport of dust based on fine particles content increase, since drier conditions over the Altiplano leads to higher dust availability (Lindau et al., 2021). Indirectly, the Amazon precipitation and riverine suspended sediments load are under control by these atmospheric oscillations.

We developed a model of these connections (Figure 7) indicating three phases relationships. First, the PDO/ENSO controls the atmospheric conditions over Andes–Amazon region. This controls the precipitation (snow) influencing the snow accumulation and dust content over the Andes. In addition, the precipitation variability influences indirectly the suspended sediment load and discharge over the river. Second, the tropical glacier accumulation (ice-core) where is the headwater for the tributaries rivers.

Three, the gauge station where it is possible evaluate the discharge and suspended sediment concentrations.

From the second to the third phase, a time-lag considered is the suggested for the Amazon context (Espinoza et al., 2019b). The physical mechanism that controls the variability of precipitation presented in the model depends on the atmospheric pressure conditions over the Andes- Amazon region.

We suggest that fine particles is more reliable group to represent the dynamic variability related to suspended sediment riverine due to dynamic observed with snow accumulation in recent record at QIC. Still, further investigations using a long-period record are necessary to improve knowledge about these relationships between snow accumulation and runoff during high-water discharge and QIC dust grouping and suspended sediments load over the year.

CONCLUSION

We investigated a shallow ice-core (22.7 m) recovered from the QIC in 2018 and found that seasonal signals were preserved even after seasonal surface melting. There was an increase in total dust content during the 21st century, coinciding with a warm PDO phase and the dominance of FPP from 2013 to 2017. The PDO index is well related with FPP ($r = 0.70$, $p < 0.005$) at the 95% level from 2003 to 2017. The dominance inversion occurs during the highest snow accumulation year and during the subsequent years of positive phase of Pacific index. In the positive phase, previous studies indicate that PDO and eastern pacific index induces strong westerly winds, inhibiting easterly air flow and facilitating dust transport from the high Altiplano. This condition could facilitate the fine dust content increase during less accumulation year. The CPP and GPP dust groups were dominant during the mainly cold PDO phase (2003–2012) and TNA warm phase. Potentially, under these two phases (TNA- positive and PDO-negative), the dominant groups are dust particles $>10\mu\text{m}$. These observations need to be explored using a dust grouping record in long period.

This study provides a potential link between dynamic of QIC records via snow accumulation and dust content with the Madeira River via precipitation, suspended sediment concentration and runoff data. The precipitation in the Madeira basin and snow accumulation at QIC relationship, we verify a highly connection during January month (wet season). The snow accumulation and runoff we note a better relationship considering 60 days time-lag (similar to northern part of upper Madeira basin). Our findings observed that the snow accumulation during SON season presents similar dynamic with runoff NDJ at Porto Velho station during the transitional season. The similar behavior implies SON snow accumulation is indicative of tributaries discharge variability for the Madeira basin during this period of year. This relationship is helpful to examine about dynamic of melt water variability and effects in the drainage in the headwater basin during the rest of year.

We observed inverse tendency of the dust content during wet season at QIC and decreasing suspended sediment concentration at the Porto Velho station

during high-water discharge (February-April). Our findings present the negative correlation between FPP and suspended sediment ($r = -0.74$, p -value <0.005) at the 95% level from 2003 to 2016. We understand that this group is more reliable for this connection due to wetter condition mechanism for the record along suspended sediments load and precipitation association in the Amazon context.

In conclusion, examining distinct particle-size groups in the QIC dust record can improve our understanding of how the Pacific ocean influence dust particle variability in this region. We determined the dynamic similarities between dust content variability, snow accumulation, suspended sediment concentration, precipitation and runoff for the Madeira River, demonstrating the potential for future investigations of the relationship between QIC dust content and Amazon Basin Rivers in a long period record.

DATA AVAILABILITY STATEMENT

The original contributions presented in the study are included in the article/Supplementary Material, further inquiries can be directed to the corresponding author.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

RR, RdaR, ND and JS wrote the original manuscript. RR, RdaR, JS and BD designed the research. JS and PM designed and led the drilling campaign. RR and BD conducted dust analyses. ER, PM, and BD advice on data collection and interpretation and provided comments to the original manuscript.

FUNDING

The 2018 international fieldwork in the Quellcaya Ice Cap was a joint operation organized by the Centro Polar e Climático (UFRGS/Brazil) and Climate Change Institute (UMaine/ME, United States), supported by the US National Science Foundation P2C2 1600018 and Appalachian State University (Boone, NC, United States) in collaboration with the Instituto Nacional de Investigación en Glaciares y Ecosistemas de Montaña (INAIGEM, Peru), and the Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco (Peru). This research was supported by the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development—CNPq (Process 465680/2014-3—INCT da Criosfera).

ACKNOWLEDGMENTS

RR thanks CNPq for his scholarship (Process 141081/2018-0).

SUPPLEMENTARY MATERIAL

The Supplementary Material for this article can be found online at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenvs.2022.840884/full#supplementary-material>

REFERENCES

Ansmann, A. (2005). Ice Formation in Saharan Dust over central Europe Observed with Temperature/humidity/aerosol Raman Lidar. *J. Geophys. Res.* 110, D18S12. doi:10.1029/2004JD005000

Armijos, E., Crave, A., Espinoza, J. C., Filizola, N., Espinoza-Villar, R., Ayes, I., et al. (2020). Rainfall Control on Amazon Sediment Flux: Synthesis from 20 Years of Monitoring. *Environ. Res. Commun.* 2, 051008. doi:10.1088/2515-7620/ab9003

Ayes Rivera, I., Armijos Cardenas, E., Espinoza-Villar, R., Espinoza, J., Molina- Carpio, J., Ayala, J., et al. (2019). Decline of Fine Suspended Sediments in the Madeira River Basin (2003-2017). *Water* 11, 514. doi:10.3390/w11030514

Ayes Rivera, I. E., Molina-Carpio, J., Espinoza, J. C., Gutierrez-Cori, O., Cerón, W. L., Frappart, F., et al. (2021). The Role of the Rainfall Variability in the Decline of the Surface Suspended Sediment in the Upper Madeira Basin (2003-2017). *Front. Water*, 116. doi:10.3389/frwa.2021.738527

Campozano, L., Robaina, L., and Samaniego, E. (2020). The Pacific Decadal Oscillation Modulates the Relation of ENSO with the Rainfall Variability in Coast of Ecuador. *Int. J. Climatol.* 40, 5801–5812. doi:10.1002/joc.6525

Carslaw, K. S., Boucher, O., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Rae, J. G. L., Woodward, S., et al. (2010). A Review of Natural Aerosol Interactions and Feedbacks within the Earth System. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 1701–1737. doi:10.5194/acp-10-1701-2010

Carvalho, N. de. O., Filizola, N., Santos, P. M. C., and Lima, J. (2000). *Sedimentometric Practices Guide*. Brasilia, Brazil.

da Rocha Ribeiro, R., Simões, J. C., Ramirez, E., Taupin, J.-D., Assayag, E., and Dani, N. (2018). Accumulation Rate in a Tropical Andean Glacier as a Proxy for Northern Amazon Precipitation. *Theor. Appl. Climatol.* 132, 569–578. doi:10.1007/s00704-017-2108-7

Delmonte, B., Paleari, C. I., Andò, S., Garzanti, E., Andersson, P. S., Petit, J. R., et al. (2017). Causes of Dust Size Variability in central East Antarctica (Dome B): Atmospheric Transport from Expanded South American Sources during Marine Isotope Stage 2. *Quat. Sci. Rev.* 168, 55–68. doi:10.1016/j.quascirev.2017.05.009

Delmonte, B., Petit, J. R., Andersen, K. K., Basile-Doelsch, I., Maggi, V., and Ya Lipenkov, V. (2004). Dust Size Evidence for Opposite Regional Atmospheric Circulation Changes over East Antarctica during the Last Climatic Transition. *Clim. Dyn.* 23, 427–438. doi:10.1007/s00382-004-0450-9

Delmonte, B., Petit, J. R., and Maggi, V. (2002). LGM-holocene Changes and Holocene Millennial-Scale Oscillations of Dust Particles in the EPICA Dome C

Ice Core, East Antarctica. *Ann. Glaciol.* 35, 306–312. doi:10.3189/172756402781816843

Di Biagio, C., Balkanski, Y., Albani, S., Boucher, O., and Formenti, P. (2020). Direct Radiative Effect by Mineral Dust Aerosols Constrained by New Microphysical and Spectral Optical Data. *Geophys. Res. Lett.* 47, 1–12. doi:10.1029/2019GL086186

Enfield, D. B., Mestas-Nuñez, A. M., Mayer, D. A., and Cid-Serrano, L. (1999). How Ubiquitous Is the Dipole Relationship in Tropical Atlantic Sea Surface Temperatures? *J. Geophys. Res.* 104, 7841–7848. doi:10.1029/1998JC900109

Espinoza, J. C., Ronchail, J., Marengo, J. A., and Segura, H. (2019a). Contrasting North-South Changes in Amazon Wet-Day and Dry-Day Frequency and Related Atmospheric Features (1981-2017). *Clim. Dyn.* 52, 5413–5430. doi:10.1007/s00382-018-4462-2

Espinoza, J. C., Sörensson, A. A., Ronchail, J., Molina-Carpio, J., Segura, H., Gutierrez-Cori, O., et al. (2019b). Regional Hydro-Climatic Changes in the Southern Amazon Basin (Upper Madeira Basin) during the 1982-2017 Period. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 26, 100637. doi:10.1016/j.ejrh.2019.100637

Espinoza Villar, J. C., Ronchail, J., Guyot, J. L., Cochonneau, G., Naziano, F., Lavado, W., et al. (2009). Spatio-temporal Rainfall Variability in the Amazon basin Countries (Brazil, Peru, Bolivia, Colombia, and Ecuador). *Int. J. Climatol.* 29, 1574–1594. doi:10.1002/joc.1791

Filizola, N., and Guyot, J. L. (2011). Fluxo de sedimentos em suspensão nos rios da Amazônia. *Rbg* 41, 566–576. doi:10.25249/0375-7536.2011414566576

Fritz, S. C., Brinson, B. E., Billups, W. E., and Thompson, L. G. (2015). Diatoms at >5000 Meters in the Quelccaya Summit Dome Glacier, Peru. *Arctic, Antarctic, Alpine Res.* 47, 369–374. doi:10.1657/AAAR0014-075

Garreaud, R., and Aceituno, P. (2001). Interannual Rainfall Variability over the South American Altiplano. *J. Clim.* 14, 2779–2789. doi:10.1175/1520-0442(2001)014<2779:irvots>2.0.co;2

Garreaud, R. D. (2009). The Andes Climate and Weather. *Adv. Geosci.* 22, 3–11. doi:10.5194/adgeo-22-3-2009

Grotes, P. M., Stuiver, M., Thompson, L. G., and Mosley-Thompson, E. (1989). Oxygen Isotope Changes in Tropical Ice, Quelccaya, Peru. *J. Geophys. Res.* 94, 1187. doi:10.1029/JD094iD01p01187

Guevara-Guillén, C., Shirasago-Germán, B., and Pérez-Lezama, E. L. (2015). The Influence of Large-Scale Phenomena on La Paz Bay Hydrographic Variability. *Ojms* 05, 146–157. doi:10.4236/ojms.2015.51012

Hanshaw, M. N., and Bookhagen, B. (2014). Glacial Areas, lake Areas, and

Snow Lines from 1975 to 2012: Status of the Cordillera Vilcanota, Including the Quelccaya Ice Cap, Northern central Andes, Peru. *The Cryosphere* 8, 359–376. doi:10.5194/tc-8-359-2014

Hoffmann, G., Ramirez, E., Taupin, J. D., Francou, B., Ribstein, P., Delmas, R., et al. (2003). Coherent Isotope History of Andean Ice Cores over the Last century. *Geophys. Res. Lett.* 30, 1–4. doi:10.1029/2002GL014870

Hurley, J. V., Vuille, M., Hardy, D. R., Burns, S. J., and Thompson, L. G. (2015). Cold Air Incursions, δ 18 O Variability, and Monsoon Dynamics Associated with Snow Days at Quelccaya Ice Cap, Peru. *J. Geophys. Res. Atmos.* 120, 7467–7487. doi:10.1002/2015JD023323

Hurley, J. V., Vuille, M., and Hardy, D. R. (2019). On the Interpretation of the ENSO Signal Embedded in the Stable Isotopic Composition of Quelccaya Ice Cap, Peru. *J. Geophys. Res. Atmos.* 124, 131–145. doi:10.1029/2018JD029064

Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., et al. (2005). Global Iron Connections between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. *Science* 308, 67–71. doi:10.1126/science. 1105959

Kaser, G. (1999). A Review of the Modern Fluctuations of Tropical Glaciers. *Glob. Planet. Change* 22, 93–103. doi:10.1016/S0921-8181(99)00028-4

Kaser, G. (2001). Glacier-climate Interaction at Low Latitudes. *J. Glaciol.* 47, 195–204. doi:10.3189/172756501781832296

Kayano, M. T., and Andreoli, R. V. (2007). Relations of South American Summer Rainfall Interannual Variations with the Pacific Decadal Oscillation. *Int. J. Climatol.* 27, 531–540. doi:10.1002/joc.1417

Kok, J. F., Ridley, D. A., Zhou, Q., Miller, R. L., Zhao, C., Heald, C. L., et al. (2017). Smaller Desert Dust Cooling Effect Estimated from Analysis of Dust Size and Abundance. *Nat. Geosci* 10, 274–278. doi:10.1038/ngeo2912

Kozhikkodan Veetil, B., and de Souza, S. F. (2017). Study of 40-year Glacier Retreat in the Northern Region of the Cordillera Vilcanota, Peru, Using Satellite Images: Preliminary Results. *Remote Sensing Lett.* 8, 78–85. doi:10.1080/ 2150704X.2016.1235811

Kutuzov, S., Legrand, M., Preunkert, S., Ginot, P., Mikhalenko, V., Shukurov, K., et al. (2019). The Elbrus (Caucasus, Russia) Ice Core Record - Part 2: History of Desert Dust Deposition. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 14133–14148. doi:10.5194/ acp-19-14133-2019

Li, F., Ginoux, P., and Ramaswamy, V. (2008). Distribution, Transport, and Deposition of mineral Dust in the Southern Ocean and Antarctica: Contribution of Major Sources. *J. Geophys. Res.* 113, 1–15. doi:10.1029/ 2007JD009190

Li, P., Wu, G., Zhang, X., Yan, N., and Zhang, X. (2019). Variation in Atmospheric Dust since 1950 from an Ice Core in the Central Tibetan Plateau and its Relationship to Atmospheric Circulation. *Atmos. Res.* 220, 10–19. doi:10.1016/j.atmosres.2018.12.030

Li, W., and Fu, R. (2006). Influence of Cold Air Intrusions on the Wet Season Onset over Amazonia. *J. Clim.* 19, 257–275. doi:10.1175/JCLI3614.1

Lindau, F. G. L., Simões, J. C., Delmonte, B., Ginot, P., Baccolo, G., Paleari, C. I., et al. (2021). Giant Dust Particles at Nevado Illimani: a Proxy of Summertime Deep Convection over the Bolivian Altiplano. *The Cryosphere* 15, 1383–1397. doi:10.5194/tc-15-1383-2021

Mantua, N. J., and Hare, S. R. (2002). The Pacific Decadal Oscillation. *J. Oceanogr.* 58, 35–44. doi:10.1023/A:1015820616384

Marengo, J. A., and Espinoza, J. C. (2016). Extreme Seasonal Droughts and Floods in Amazonia: Causes, Trends and Impacts. *Int. J. Climatol.* 36, 1033–1050. doi:10.1002/joc.4420

Marengo, J. A., Liebmann, B., Grimm, A. M., Misra, V., Silva Dias, P. L., Cavalcanti, I. F. A., et al. (2012). Recent Developments on the South American Monsoon System. *Int. J. Climatol.* 32, 1–21. doi:10.1002/joc.2254

McPhaden, M. J., Zebiak, S. E., and Glantz, M. H. (2006). ENSO as an Integrating Concept in Earth Science. *Science* 314, 1740–1745. doi:10.1126/science.1132588

Mohammadi, B., Vaheddoost, B., and Danandeh Mehr, A. (2020). A Spatiotemporal Teleconnection Study between Peruvian Precipitation and Oceanic Oscillations. *Quat. Int.* 565, 1–11. doi:10.1016/j.quaint.2020.09.042

Molina-Carpio, J., Espinoza, J. C., Vauchel, P., Ronchail, J., Gutierrez Caloir, B., Guyot, J.-L., et al. (2017). Hydroclimatology of the Upper Madeira River basin: Spatio-Temporal Variability and Trends. *Hydrological Sci. J.* 62, 911–927. doi:10.1080/02626667.2016.1267861

Oñate-Valdivieso, F., Uchuari, V., and Oñate-Paladines, A. (2020). Large-Scale Climate Variability Patterns and Drought: A Case of Study in South - America. *Water Resour. Manage.* 34, 2061–2079. doi:10.1007/s11269-020-02549-w

Pepin, E., Guyot, J. L., Armijos, E., Bazan, H., Fraizy, P., Moquet, J. S., et al. (2013). Climatic Control on Eastern Andean Denudation Rates (Central Cordillera from Ecuador to Bolivia). *J. South Am. Earth Sci.* 44, 85–93. doi:10.1016/j.jsames.2012.12.010

Perry, L. B., Seimon, A., Andrade-Flores, M. F., Endries, J. L., Yuter, S. E., Velarde, F., et al. (2017). Characteristics of Precipitating Storms in Glacierized Tropical Andean Cordilleras of Peru and Bolivia. *Ann. Am. Assoc. Geogr.* 107, 309–322. doi:10.1080/24694452.2016.1260439

Perry, L. B., Seimon, A., and Kelly, G. M. (2014). Precipitation Delivery in the Tropical High Andes of Southern Peru: New Findings and Paleoclimatic Implications. *Int. J. Climatol.* 34, 197–215. doi:10.1002/joc.3679

Rabatel, A., Francou, B., Soruco, A., Gomez, J., Cáceres, B., Ceballos, J. L., et al. (2013). Current State of Glaciers in the Tropical Andes: A Multi-century Perspective on Glacier Evolution and Climate Change. *The Cryosphere* 7, 81–102. doi:10.5194/tc-7-81-2013

Ramirez, E., Hoffmann, G., Taupin, J. D., Francou, B., Ribstein, P., Caillon, N., et al. (2003). A New Andean Deep Ice Core from Nevado Illimani (6350 M), Bolivia. *Earth Planet. Sci. Lett.* 212, 337–350. doi:10.1016/S0012-821X(03)00240-1

Rodríguez-Morata, C., Díaz, H. F., Ballesteros-Canovas, J. A., Rohrer, M., and Stoffel, M. (2019). The Anomalous 2017 Coastal El Niño Event in Peru. *Clim. Dyn.* 52, 5605–5622. doi:10.1007/s00382-018-4466-y

Ruth, U. (2002). Concentration and Size Distribution of Microparticles in the NGRIP Ice Core (Central Greenland) during the Last Glacial Period. Reports; Berichte zur Polar-und Meeresforsch. Available at: <http://epic.awi.de/26607/1/BerPolarforsch2002428.pdf> (Accessed June, 2021).

Sagredo, E. A., and Lowell, T. V. (2012). Climatology of Andean Glaciers: A Framework to Understand Glacier Response to Climate Change. *Glob. Planet. Change* 86-87, 101–109. doi:10.1016/j.gloplacha.2012.02.010

Salzmann, N., Huggel, C., Rohrer, M., Silverio, W., Mark, B. G., Burns, P., et al. (2013). Glacier Changes and Climate Trends Derived from Multiple Sources in the Data Scarce Cordillera Vilcanota Region, Southern Peruvian Andes. *The Cryosphere* 7, 103–118. doi:10.5194/tc-7-103-2013

Segura, H., Junquas, C., Espinoza, J. C., Vuille, M., Jauregui, Y. R., Rabatel, A., et al. (2019). New Insights into the Rainfall Variability in the Tropical Andes on Seasonal and Interannual Time Scales. *Clim. Dyn.* 53, 405–426. doi:10.1007/s00382-018-4590-8

Stevens, B., and Feingold, G. (2009). Untangling Aerosol Effects on Clouds and Precipitation in a Buffered System. *Nature* 461, 607–613.

doi:10.1038/nature08281 Tapley, T. D., and Waylen, P. R. (1990). Spatial Variability of Annual Precipitation and ENSO Events in Western Peru.

Hydrological Sci. J. 35, 429–446. doi:10.1080/02626669009492444

Tegen, I., and Fung, I. (1994). Modeling of mineral Dust in the Atmosphere: Sources, Transport, and Optical Thickness. *J. Geophys. Res.* 99, 22897.

doi:10.1029/94jd01928 Thompson, L. G., Davis, M. E., Mosley-Thompson, E., Beaudon, E., Porter, S. E.,

Kutuzov, S., et al. (2017). Impacts of Recent Warming and the 2015/2016 El Niño on Tropical Peruvian Ice Fields. *J. Geophys. Res. Atmos.* 122 (12), 688. doi:10.1002/2017JD026592

- Thompson, L. G., Davis, M. E., Mosley-Thompson, E., and Liu, K.-b. (1988). Pre-Incan Agricultural Activity Recorded in Dust Layers in Two Tropical Ice Cores. *Nature* 336, 763–765. doi:10.1038/336763a0
- Thompson, L. G. (2000). Ice Core Evidence for Climate Change in the Tropics: Implications for Our Future. *Quat. Sci. Rev.* 19, 19–35. doi:10.1016/S0277-3791(99)00052-9
- Thompson, L. G., Mosley-Thompson, E., Bolzan, J. F., and Koci, B. R. (1985). A 1500-Year Record of Tropical Precipitation in Ice Cores from the Quelccaya Ice Cap, Peru. *Science* 229, 971–973. doi:10.1126/science.229.4717.971
- Thompson, L. G., Mosley-Thompson, E., Dansgaard, W., and Grootes, P. M. (1986). The Little Ice Age as Recorded in the Stratigraphy of the Tropical Quelccaya Ice Cap. *Science* 234, 361–364. doi:10.1126/science.234.4774.361
- Thompson, L. G., Mosley-Thompson, E., Davis, M. E., Zagorodnov, V. S., Howat, I. M., Mikhailenko, V. N., et al. (2013). Annually Resolved Ice Core Records of Tropical Climate Variability over the Past ~1800 Years. *Science* 340, 945–950. doi:10.1126/science.1234210
- Vaheddoost, B. (2020). A Spatiotemporal Classification of the Peruvian Precipitations between 1990 and 2015. *Pure Appl. Geophys.* 177, 4509–4520. doi:10.1007/s00024-020-02454-8
- Vauchel, P., Santini, W., Guyot, J. L., Moquet, J. S., Martinez, J. M., Espinoza, J. C., et al. (2017). A Reassessment of the Suspended Sediment Load in the Madeira River basin from the Andes of Peru and Bolivia to the Amazon River in Brazil, Based on 10 Years of Data from the HYBAM Monitoring Programme. *J. Hydrol.* 553, 35–48. doi:10.1016/j.jhydrol.2017.07.018
- Veetil, B. K., Bremer, U. F., de Souza, S. F., Maier, É. L. B., and Simões, J. C. (2016). Influence of ENSO and PDO on Mountain Glaciers in the Outer Tropics: Case Studies in Bolivia. *Theor. Appl. Climatol.* 125, 757–768. doi:10.1007/s00704-015-1545-4
- Vera, C., Higgins, W., Amador, J., Ambrizzi, T., Garreaud, R., Gochis, D., et al. (2006). Toward a Unified View of the American Monsoon Systems. *J. Clim.* 19, 4977–5000. doi:10.1175/JCLI3896.1
- Vuille, M., Bradley, R. S., Werner, M., Healy, R., and Keimig, F. (2003). Modeling $\delta^{18}\text{O}$ in Precipitation Over the Tropical Americas: 1. Interannual Variability and Climatic Controls. *J. Geophys. Res.* 108 (D6). doi:10.1029/2001jd002039
- Vuille, M., Bradley, R. S., and Keimig, F. (2000). Climate Variability in the Andes of Ecuador and its Relation to Tropical Pacific and Atlantic Sea Surface Temperature Anomalies. *J. Clim.* 13, 2520–2535. doi:10.1175/1520-0442(2000)013<2520:cvitao>2.0.co;2

Vuille, M., Francou, B., Wagnon, P., Juen, I., Kaser, G., Mark, B. G., et al. (2008). Climate Change and Tropical Andean Glaciers: Past, Present and Future. *Earth- Science Rev.* 89, 79–96. doi:10.1016/j.earscirev.2008.04.002

Vuille, M., Franquist, E., Garreaud, R., Lavado Casimiro, W. S., and Cáceres, B. (2015). Impact of the Global Warming Hiatus on Andean Temperature. *J. Geophys. Res. Atmos.* 120, 3745–3757. doi:10.1002/2015JD023126

Wegner, A., Fischer, H., Delmonte, B., Petit, J. R., Erhardt, T., Ruth, U., et al. (2015). The Role of Seasonality of mineral Dust Concentration and Size on Glacial/ interglacial Dust Changes in the EPICA Dronning Maud Land Ice Core. *J. Geophys. Res. Atmos.* 120, 9916–9931. doi:10.1002/2015JD023608

Yarleque, C., Vuille, M., Hardy, D. R., Timm, O. E., De la Cruz, J., Ramos, H., et al. (2018). Projections of the Future Disappearance of the Quelccaya Ice Cap in the Central Andes. *Sci. Rep.* 8, 1–11. doi:10.1038/s41598-018-33698-z

Conflict of Interest: *The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.*

Publisher's Note: *All claims expressed in this article are solely those of the authors and do not necessarily represent those of their affiliated organizations, or those of the publisher, the editors and the reviewers. Any product that may be evaluated in this article, or claim that may be made by its manufacturer, is not guaranteed or endorsed by the publisher.*

Copyright © 2022 Reis, da Rocha Ribeiro, Delmonte, Ramirez, Dani, Mayewski and Simões. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC BY). The use, distribution or reproduction in other forums is permitted, provided the original author(s) and the copyright owner(s) are credited and that the original publication in this journal is cited, in accordance with accepted academic practice. No use, distribution or reproduction is permitted which does not comply with these terms.

7.2. Source and Crustal Footprint in Dust Samples from the Quelccaya Ice Cap

Artigo submetido para a revista Journal of Geophysical Research - Atmospheres. O e-mail de submissão para esta revista está inserida no anexo II.

Source and crustal footprint in dust samples from the Quelccaya Ice Cap

Rafael S. dos Reis¹, Rafael da Rocha Ribeiro¹, Barbara Delmonte², Giovanni Baccolo^{2,3}, Elena Di Stefano^{2,3}, Filipe G. L. Lindau¹, Norberto Dani¹, Paul A. Mayewski⁴, Jefferson C. Simões^{1,4}

¹Centro Polar e Climático, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 91501-970, Brazil

²Environmental and Earth Sciences Department, University Milano-Bicocca, Milan, 20126, Italy

³INFN section of Milano-Bicocca, Milan, 20126, Italy

⁴Climate Change Institute, University of Maine, Orono, ME 04469, USA

Correspondent author: Jefferson Simões (jefferson.simoes@ufrgs.br)

Key points:

- Seasonal dust signature of recent ice core from Quelccaya Ice Cap (Peru)
- Source investigation indicates felsic rocks from Eastern Cordillera as potential provenance
- Dust signature comparison between Quelccaya (Peru) and Illimani (Bolivia) shows similarities during dry season and differences in the wet season

Abstract

We investigated the potential dust sources of the Quelccaya Ice Cap (Peruvian Andes) from an ice core drilled in September 2018. We analyzed 14 different samples from the dry and wet seasons. Samples were prepared in two aliquots, one consisting of dust between 0.6 and 10 μm (fine) and the second that was larger than 10 μm (coarse). We applied instrumental neutron activation analysis to explore the dust composition, and we quantified 14 crustal elements to define a geochemical signature. During the wet season a thorium-enrichment and iron-depleted with respect to a typical crustal composition, while it is manganese-rich in the dry season were observed. The lanthanum/scandium ratio was slightly higher in the dry season than in the wet season, particularly during La Niña events. A higher thorium/cobalt ratio was observed for the fine dust in both seasons. The geochemical ratios indicate a dominant continental source related to felsic lithologies for both seasons, matching granite and granodiorite rocks from the Eastern Cordillera. Geochemical similarities between Quelccaya and Illimani (Bolivia) dust during the dry season were observed, whereas wet seasons showed dispersion of fine and coarse dust. Our results suggest that other sources contribute to geochemical dust signatures during wet seasons.

Plain Language Summary

The dust particle is valuable proxy to source investigations, which is helpful to better understanding the atmospheric circulation. Using the Instrumental

neutron activation analysis we assessed a set of fourteen samples from recent ice core recovered at Quelccaya Ice Cap (Peru). This technique allowed the chemical identification of fourteen crustal elements from dry and wet season samples. The results provided a dust signature and the potential sources were investigated using the database from rocks indicated by wind trajectory backward. Our results suggest felsic rocks from Eastern Cordillera as mainly dust source for dry and wet seasons. Particularly, fine dust particles during wet season indicate contribution from distinct sources. The dust signature comparison between Quelccaya (Peru) and Illimani (Bolivia) shows similarities during dry and differences during wet season. Our findings also explored the differences of dust signature during a La Niña event in the region through a selected sample. We understand that our investigation improve the knowledge about recent atmospheric circulation and can be a base for future investigations in a long records of Quelccaya Ice Cap.

1 Introduction

Ice cores provide a well-preserved multi-parameter archive of atmospheric signals, including precise past temperatures, precipitation, atmospheric circulation, and atmospheric chemistry (Kaspari et al., 2009). Dust archived in ice cores represents a valuable proxy for assessing variations in environmental and atmospheric circulations, which helps evaluate past atmospheric trajectories by identifying the dust source in ice cores (Biscaye et al., 1997; Delmonte et al., 2010; Ruth et al., 2008; Anna Wegner et al., 2015).

Tropical glaciers are highly sensitive to variations in climate, with the Andes region accounting for > 99% of the remaining tropical glaciers (Kaser, 1999). South American mountain glaciers function as buffers for freshwater resources, particularly during the low-precipitation seasons in Bolivia and Peru (Mathias Vuille et al., 2008). Therefore, the retreat of the tropical Andes during the last decades has directly affected water resources and caused water availability issues (Soruco et al., 2015). In the past 50 years, the rate of tropical glacier retreat is slightly higher than the global scale (Rabatel et al., 2013). Climate change in the tropical Andes indicates continued warming of the tropical troposphere throughout the 21st century, with an increase in temperature at higher elevations. Consequently, the tropical Andes may experience a massive warming scenario on the order of 4.5–5 °C (Mathias Vuille et al., 2008).

Owing to rising temperatures, high-elevation Andean glaciers are more frequently subject to melting and percolation of meltwater through the firn, happening phenomena that is also occurring at the Quelccaya Ice Cap (QIC, 13°56' S, 70°50' W, 5670 m a.s.l.). As a consequence of recent climate change, such processes attenuate the seasonal variation of stable isotope and ion signals along with the snow/ice stratigraphy, particularly in the upper part, corresponding to the latter half of the 20th century and the 21st century till date. However, dust seasonality is still preserved at this site, confirming the robustness of this proxy for meltwater percolation (Festi et al., 2021). In contrast, firn/ice density has been affected over decades (Reis et al., 2022; Thompson et al., 2017). In the QIC, future scenarios project the

disappearance of this climate archive by the end of the 21st century (Yarleque et al., 2018).

Several methods have been used to study dust provenance in ice cores, such as Sr-Nd-Pb isotopic systematic (Delmonte et al., 2008), rare earth elements (REE) through proton-induced X-ray emission (PIXE) (Marino et al., 2009), inductively coupled plasma sector-field mass spectrometry (ICP-SFMS) (A. Wegner et al., 2012), and synchrotron X-ray fluorescence (G. Baccolo et al., 2018). Instrumental neutron activation analysis (INAA) has recently emerged as a powerful tool for multi-elemental analysis of ice core samples (Giovanni Baccolo et al., 2015, 2016; Lindau et al., 2021) because of its low mass requirement. In this study, INAA was used to explore dust characteristics through 14 elements detected by this technique in a recent ice core recovered in the QIC. To evaluate the transport of dust from long-range and local dust sources, two groups of samples were analyzed to separate fine (0.6–10 μm) and coarse ($> 10 \mu\text{m}$) dust particles associated with ice core sections related to specific dry and wet seasons. We evaluated the geochemical differences in dust during recent La Niña events using one sample from dry and one from wet season. In addition, we explored the potential rock sources of dust by comparing our results with compositional data concerning rocks from the Altiplano and Eastern Cordillera (EC) regions, which surround the Quelccaya area. We also compared our results with dust in the Illimani ice core (Bolivia), located approximately 430 km from the QIC. The geochemical patterns retrieved from elemental data were then combined with air-mass trajectories to explore the potential source areas based on our results. Here, we introduce an investigation of crustal elements to improve the knowledge about source of the dust record in the QIC.

1.1 Central Andes records

The QIC is located at the northern edge of the Altiplano in the Cordillera Vilcanota (southern Peru, Figure 1) and is the world's largest tropical ice cap, with an average area of 50.2 km² (Hanshaw & Bookhagen, 2014). This region belongs to the outer tropics (Kaser, 2001), which is characterized by a tropical climate during the austral summer (high precipitation, wet season) and subtropical conditions during the austral winter (little to no precipitation, dry season). Dust records from ice cores from the tropical Andes were also studied in Illimani (Bolivia). The Illimani and Quelccaya sites are located in the EC of the Central Andes, and their snow layers record similar variability in regional atmospheric circulation (Guy et al., 2019; Hoffmann et al., 2003). In Illimani, the comparison between dust deposited in dry and wet seasons revealed that during wet seasons, dust concentrations in snow and ice are two orders of magnitude less concentrated than in dry seasons, with a higher proportion of coarse particles due to increased turbulence in summer storms and slightly different geochemistry, mainly related to stronger scavenging caused by heavy precipitation episodes (Lindau et al., 2021).

The wet season is influenced by the South American summer monsoon when most precipitation occurs (Garreaud, 2009). The intense solar radiation heats the high Peruvian-Bolivian Altiplano and the lower atmosphere during minimal cloudiness during the day. Moist air masses are advected from the

east and northeast at lower levels, resulting in intense convection and precipitation (Thompson et al., 1985). The Bolivian High and northward extension of the low-level air mass jet are associated with precipitation over the Andes between 20° S and 8° S from December to March. During this period, atmospheric air masses over the Amazon Basin originate from the tropical Atlantic Ocean. These are the sources for the central precipitation (snow) over the tropical Andean glaciers (da Rocha Ribeiro et al., 2018). Extratropical cold air incursions influence the initiation of the wet season (Li & Fu, 2006), which corresponds to the period when most snowfall occurs at QIC (John V. Hurley et al., 2015). The $\delta^{18}\text{O}$ history recorded in the QIC reflects this scenario, being dominated by the signal of snow deposited in the wet season when 70%–80% of the total precipitation occurs at this site (Thompson et al., 2013).

In the dry season (austral winter), westerly flow is predominant (Garreaud & Aceituno, 2001; M. Vuille et al., 2000), and higher dust concentrations are attributed to higher wind speeds from the west and northwest (Thompson et al., 1986). In addition, during this season, intense solar radiation is accompanied by little accumulation (with minor sublimation and melting) and dryness, which results in insoluble particles concentrated at the surface (Thompson et al., 1986). The permanence of seasonality and high dust concentrations during the dry season was observed in the recent dust profile obtained during a recent expedition to the QIC (Figure 1).

Annually, the net annual ice cap increase during a hydrologic year is approximately 1.8 m on average (~0.85 m water equivalent per year 2003–2014) at the summit area and is positively correlated with the snow accumulation season (wet season). During the 2013–2014 hydrologic year, the net annual ice cap snow accumulation increased by more than 2.6 m (John V. Hurley et al., 2015). Tropical Pacific sea surface temperatures are associated with the El Niño Southern Oscillation (ENSO), which strongly influences interannual precipitation variability in the outer tropical Andes (Perry et al., 2017). During ENSO, the QIC experiences an increase in westerly wind strength under El Niño conditions and an easterly enhancement during La Niña (Garreaud & Aceituno, 2001; M. Vuille et al., 2000). The QIC retreat was substantially enhanced by strong *El Niño* events (Oceanic Niño Index > +2.0) that occurred in 1982–1983, 1997–1998, and recently in 2015–2016 (Thompson et al., 2017). In general, tropical Andes experiences below-normal precipitation and higher temperatures during El Niño, which accelerates ice loss (M. Vuille et al., 2003). During this phase, there is less snow accumulation at the QIC, and the austral summer precipitation has an earlier onset than that during La Niña, with less middle to late summer snowfall. In addition, the warmer sea surface temperature in the eastern tropical Pacific corresponds to higher $\delta^{18}\text{O}$ ratios at the QIC, whereas anomalous convective activity over the Amazon Basin corresponds to lower $\delta^{18}\text{O}$ ratios (J. V. Hurley et al., 2019). The warm period of the Pacific Ocean affects the atmospheric pressure over the Andean region and the grain size distribution of dust found in ice cores, with an increase in finer particles (up to 10 μm), as observed in recent years (Reis et al., 2022).

At the QIC, micro-analyses indicated that particles found in snow and ice consist of wind-blown mineral dust with minor amounts of diatoms and

volcanic particles. The bimodal volume distribution of particles indicates a dominant range-size volume for fine (0.63–1.6 μm) and coarse (8–16 μm) particles over the dust record (Thompson et al., 1988). The diatom species indicate diluted freshwater lakes or wetlands as the origin, with their excellent valve preservation suggesting a local source rather than a long transport distance of dust, such as Altiplano (Fritz et al., 2015).

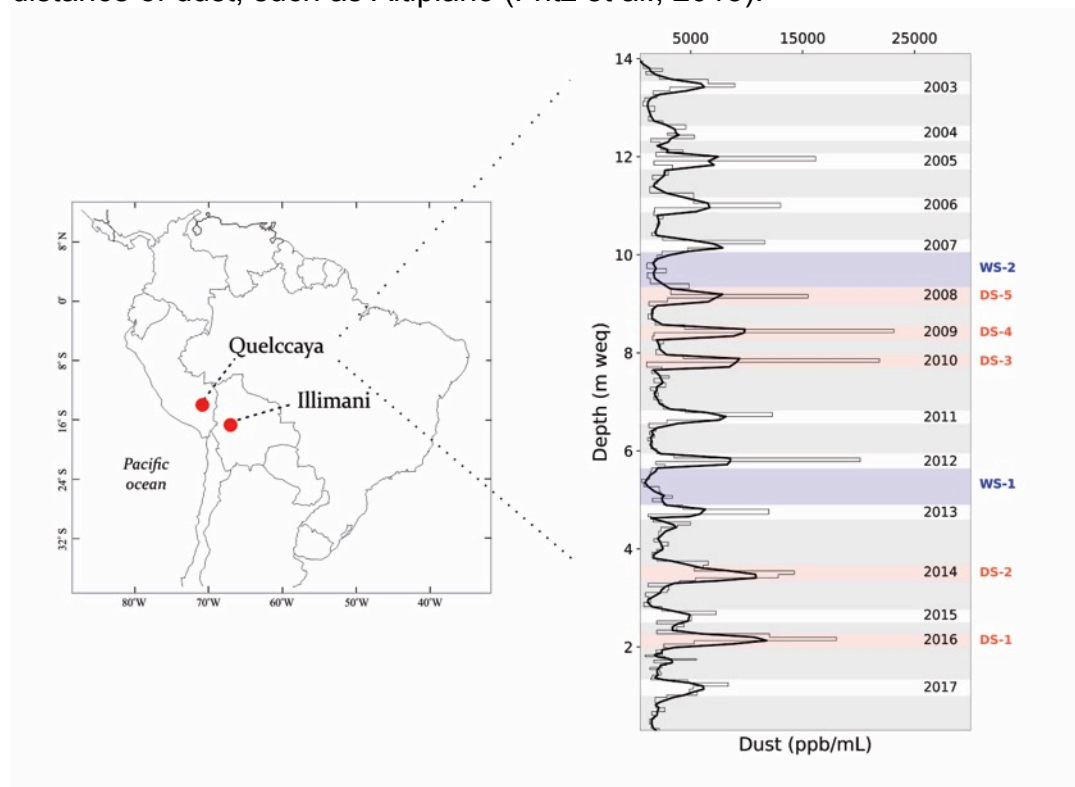


Figure 1. Dust ice core record recovered in 2018 from QIC. Gray bands mark wet seasons (dust minima) and white bands represent dry seasons (dust maxima). Blue and red bands correspond to the wet and dry seasons considered in this study for the INAA analysis with samples identified in the profile.

1.2. Peruvian Andes Geological settings

The South American Andes induces a significant orographic effect and separates the Amazon rainforest from the *Atacama* desert. This scenario is a result of different tectonic processes over the region and active volcanism (Pffifner & Gonzalez, 2013).

There are three main structural domains in southern Peru: the Western Cordillera, Altiplano, and EC. The Western Cordillera and Altiplano are separated by the NW-trending Cusco-Lagunillas-Mañazo fault system. In contrast, the Cusco-Vilcanota fault system (CVFS) is located between the Western Altiplano (WA) and Eastern Altiplano (EA) and the EC (Carlier et al., 2005).

Altiplano in southern Peru displays a broad spectrum of Cenozoic potassic and ultrapotassic mafic rocks. In the WA block, the presence of a younger metasomatized Iherzolitic mantle provides leucitites, leucite-bearing tephrites, olivine, and diopside trachybasalts. In the EA block, K-UK rocks from the early Miocene (25–23 Ma) are present as sanidine- and orthopyroxene-phlogopite lamproites, and from the late Miocene (7.5 Ma) as

olivine minettes. The CVFS block corresponds to trachybasalts, kersantites, and lamproites. The K-UK rocks that occur proximal to the fault system are Quaternary in age (0–2 Ma) (Carrier et al., 2005).

The EC represents one of the longest (> 1200 km) Paleozoic metamorphic and magmatic exposed belts on the western Andean margin of South America (Chew et al., 2016). It also consists of a series of Paleozoic metasedimentary rocks, named the Marañón Complex, north of 11° S, and the *Huaytapallana* Complex south of 11° S (Pfiffner & Gonzalez, 2013). Several suites intruded the metasedimentary basement, including a series of Ordovician-Early Silurian granitoids, Carboniferous-Early Permian I-type granitoids and diorites, and Late Permian-Triassic granodiorites and S-type granites (Mišković et al., 2009). Over the northeastern Peru and Amazon regions, various tropical soil types are present and are highly affected by high temperatures and high precipitation, which promotes intense chemical weathering (Gardi et al., 2015).

2. Material and Methods

2.1. Ice core and dust samples analysis

The samples used in this study belong to the set of samples from the recent firn/ice core recovered during a campaign at the QIC in September 2018 (Reis et al., 2022). The particle concentration content and size distribution were obtained using a microparticle counter (Coulter Counter Multisizer IV, 400-channels) set up in a class 100 cleanroom at the Eurocold laboratory (Milan, Italy). The instrument was calibrated with 2.07 µm latex beads and set to detect particles with equivalent spherical diameter from 2 to 60 µm. The dry and wet seasons along the ice core were defined by high and low concentrations, respectively, and calibrated using QAnalysis software based on snow accumulation (see Figure 1, (Reis et al., 2022)). Due to high concentration, for the dry season one single sample has enough concentration for INAA analysis, whereas for the wet season is necessary a sum of samples belonging to the same season. More details about concentrations can be checked in supplementary material.

Fourteen samples were prepared for the INAA analysis. The samples were divided by season (five samples representing dry seasons and two samples representing wet seasons, see Figure 1), and arranged in two groups using range-size dust: fine (0.6–10 µm) and coarse (> 10 µm).

Dust particles were extracted from the meltwater obtained from firn sections that were decontaminated using ceramic knives to remove the outer part of each sample. All the preparation steps were performed in an ISO6 clean room equipped with an ISO5 laminar flow bench. The firn sections were decontaminated and melted in clean plastic tubes under a flow bench. Once melted, part of the meltwater was used for Coulter counter analysis to measure the dust grain size and concentration. The remnant part was filtered using two polyethylene membrane filters mounted in series. Meltwater first passed through a membrane filter with a 10 µm pore size, and then through a membrane with a pore size of 0.6 µm. For each sample, we obtained an aliquot consisting of dust particles exceeding 10 µm and one between 0.6 and 10 µm. We evaluated the recovery of the filtration procedure and its ability to

separate the two fractions using an NIST standard reference material (NIST 2709a).

We then applied INAA to the filters that held the dust. Each filter was stored in clean plastic vials and irradiated twice in the nuclear reactor of the University of Pavia (Laboratory for Applied Nuclear Energy, LENA). Filters were first irradiated individually for a time interval ranging from 400 to 600 s, depending on the total amount of dust deposited on each filter. A few minutes after irradiation, we acquired the gamma spectra of each sample using a hyper-pure germanium detector available at LENA. This first irradiation allowed for the determination of the concentration of short-lived radionuclides. The second irradiation lasted 30 h and was used to measure the concentrations of long-lived radionuclides. In the second irradiation, gamma spectra were acquired using the detectors available at the University of Milano-Bicocca. The elemental concentrations were quantified following a relative method, comparing the activation rate of the standard reference materials (six standards were used) with one of the samples.

We used several blanks to subtract the elemental signals associated with our materials (membranes and acids used for cleaning) and procedures. For further details, please refer to (Giovanni Baccolo et al., 2015, 2016). In total, 14 elements were identified in the dust samples: Cs, Rb, Th, Ta, Ce, Sm, Ti, Sc, Co, La, Fe, Mn, Na, and V (Supplementary Material, Table S1). The standard deviation for Ta, Sc, and Rb was < 20%; Fe, La, Na, Th, Ti, and Sm was 20%–30%; Ce, Cs, Mn, and V was 30%–40%; and was ~51% for Co. The upper continental crust (UCC) reference (Rudnick & Gao, 2003) was used for normalization.

2.2. Geochemical samples database

We explored potential dust sources by comparing our results with data on the composition of rock samples in the WA and EA, granite, and granodiorite from the EC (Carrier et al., 2005; Mišković et al., 2009). For our analysis, we used 11 samples from WA, 9 from EA, 83 representing the granite group, and 20 representing the granodiorite group from EC. We also used dust information from Illimani (Bolivia), where dust deposited during 1999–2016 was recently investigated using INAA (Lindau et al., 2021). From Illimani, we used eight samples, five representing the dry season and three representing the wet season.

2.3. Back-trajectory analysis

The National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) website was used to simulate the air mass back-trajectories using the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) Model. The coordinate location of the QIC was used as the trajectory ending location, and each trajectory was developed using an ending elevation of 5670 m a.s.l. The trajectories were calculated with a propagation time of 720 h for each month during the 2003–2013 period, every 6 h.

3. Results

3.1. Geochemical patterns

The distribution of elements in geological samples follows specific patterns related to the genetic process of the considered material or successive fractionation. Therefore, when considering multi-elemental data, it is possible to define geochemical fingerprints and signatures that allow distinguishing between samples and recognizing potential similarities. In this type of analysis, a multi-element diagram provides patterns that typically indicate anomalies or similarities between the considered elements.

The geochemical patterns of the elements in Figure 2 show the compositional differences between samples corresponding to the dry and wet seasons and fine and coarse dust. In the fine particles (Figure 2a), Th was enriched during the wet season (3.59 on average) with a moderate depletion of Sm (0.09), Sc (0.06), Co (0.04), and Fe (0.11). High Mn concentrations were observed during the dry season. In the large particles (Figure 2b), Th was moderately enriched in the wet season (as seen in the fine particles) and Fe-depleted. The dry season pattern of coarse particles was very similar to that of fine particles, except for the Co-enriched samples.

During a La Niña event, the dry season presents a geochemical pattern for fine particles, similar to the other dry seasons, denoted in Figure 2a by the shaded red area, except for a high depletion in the Co content. For this group, the La Niña event pattern (blue squares) in the wet season was similar to regular wet seasons (blue lines).

In Figure 2b, for the large particle groups in the dry season, we observed that Th, Sm, and La were slightly enriched (red squares) compared to the typical dry season range (shaded red area). Otherwise, we observed Th and Co depletion during the wet season of the event (blue squares).

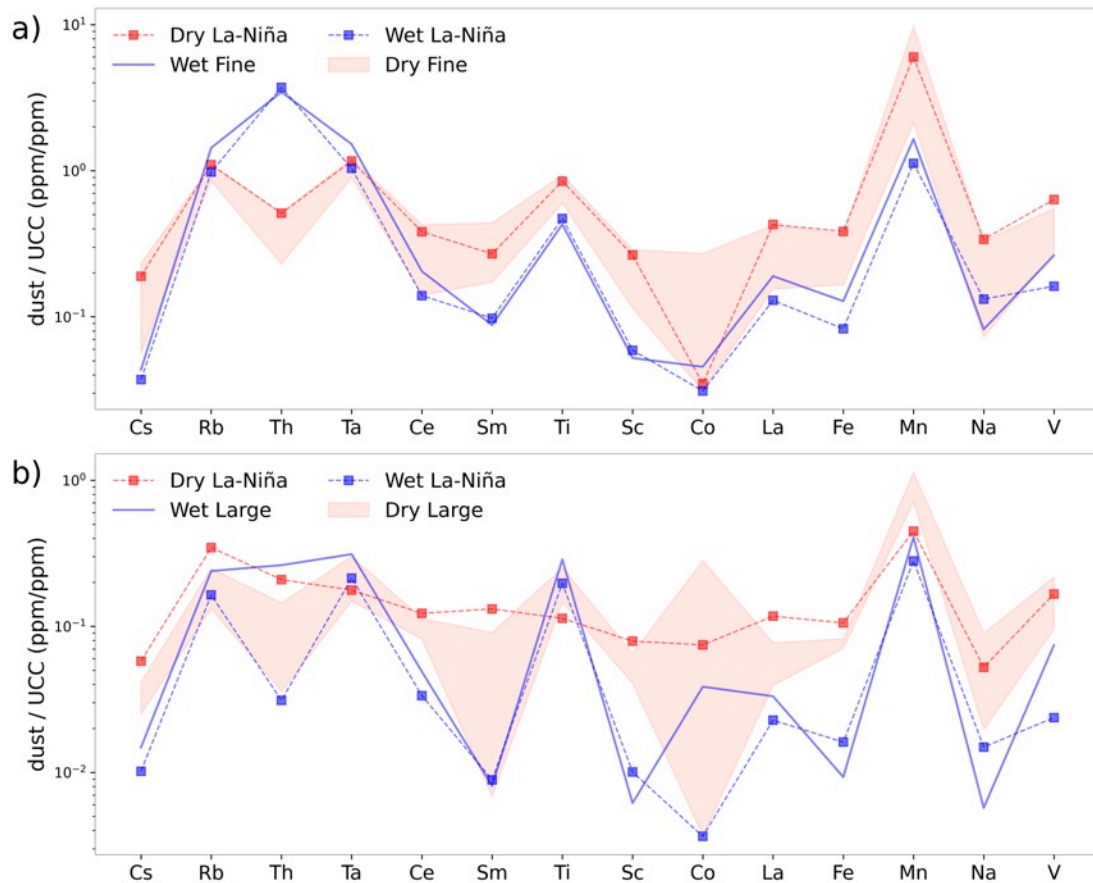


Figure 2. The spider diagram was normalized using the UCC rock. The red fields were defined by the minimum and maximum values of dry season samples (without La Niña event samples). The La Niña samples (dotted lines) correspond to the dry season in 2010 and the wet season during 2007–2008. **a)** The blue and red lines correspond to fine group’s wet and dry samples, respectively. **b)** The blue and red lines correspond to the wet and dry periods of the larger group samples.

We compared the La/Sc, Th/Sc, La/Co, and Th/Co ratios with those of mafic and felsic rocks from continental crustal references (Table 1). The La/Sc ratio ranged from 3.00 to 3.58 and 2.14 to 3.29 for the dry season fine (DSF) and dry season large (DSL) samples, respectively, while for wet season fine (WSF) and wet season large (WSL) samples the ranges were 4.86–8.05 and 5.01–11.93, respectively, pointing to a relative enrichment of La concerning Sc in coarse dust.

For the Th/Sc ratio, the dry season samples ranged between 1.34–1.85 and 0.66–1.98 for the DSF and DSL groups, respectively. The wet season samples showed high Th/Sc values in the WSF group with a range of 47.28–49.66, while WSL arranged between 2.32–31.93. These ratios indicate that most of the samples were compatible with a felsic composition. Generally, the continental source is enriched in incompatible elements (La and Th). A potential felsic source is endorsed by Th/Sc > 1, which is also associated with the continental signature (Totten et al., 2000).

The La/Co values ranged between 1.73–21.99 and 0.25–35.63 for the DSF and DSL groups, respectively. The WSF group showed similar values of approximately 7.48, while the WSL group values ranged between 1.54 and 11.18. The Th/Co ranged between 0.87–8.91 for the DSF group and 0.08–

13.76 for the DSL group. On the other hand, in the wet seasons, Th/Co ranged between 46.12–72.71 in the WSF group and 4.13–5.18 in the WSL group. It is important to highlight that high values indicate felsic sources of La/Co and Th/Co (R. L. Cullers & Berendsen, 1998).

Table 1. The ratios of dry and wet dust samples were analyzed. The elemental ratios for comparison are sediments derived from felsic and mafic rocks (R. Cullers, 2000; R. L. Cullers et al., 1988). * Identifies La Niña event samples

Sample	Year	Season	Group	La/Sc	Th/Sc	La/Co	Th/Co
DS-1	2016	Dry	Large	3.16	1.22	35.63	13.76
			Fine	3.03	1.62	3.43	1.84
DS-2	2014	Dry	Large	2.14	0.66	0.25	0.08
			Fine	3.00	1.50	1.73	0.87
*DS-3	2010	Dry	Large	3.29	1.98	2.81	1.70
			Fine	3.58	1.45	21.99	8.91
DS-4	2009	Dry	Large	2.33	1.18	12.89	6.57
			Fine	3.15	1.85	11.08	6.53
DS-5	2008	Dry	Large	2.74	1.74	3.29	2.09
			Fine	3.27	1.34	2.81	1.15
WS-1	2012–2013	Wet	Large	11.93	31.93	1.54	4.13
			Fine	8.05	49.66	7.48	46.12
*WS-2	2007–2008	Wet	Large	5.01	2.32	11.18	5.18
			Fine	4.86	47.28	7.48	72.71
Mafic rocks	–	–	–	0.43–	0.05–	0.14–	0.04–
				0.86	0.22	0.38	1.40
Felsic rocks	–	–	–	2.50–	0.84–	1.80–	0.67–
				16.3	20.5	13.8	19.4

For the La Niña event, the elemental ratios indicated a slightly higher La/Sc ratio in the dry season, while a lower La/Sc ratio was observed in the wet season. In addition, we observed a characteristically higher Th/Co ratio for the fine group in both seasons.

3.2. Potential Geochemical Source

Geochemical signatures have been used in various geological contexts to infer the provenance of the considered geological material. We explored the dust signature samples, applied binary plots to evaluate the geochemical characteristics, and compared the results with samples from four potential source rocks: WA, EA, granite, and granodiorite rocks from the EC.

The binary diagram of La/Sc versus Th/Co is typically helpful for characterizing the derivation of a sample through basic and silicic fields (R. Cullers, 2000). Figure 3a suggests that our samples originated from rocks with silicic characteristics. Figure 3b shows the continental (silicic) signature for most samples ($Th/Sc > 1.0$). A high Th value was observed for fine group samples in the wet season, whereas low Th values corresponded to large group samples. A typical mafic signature (ratio near 0.6) tended to be

enriched in the compatible element Sc (Totten et al., 2000), which was not observed in our samples.

The Co/Th versus La/Sc ratios (Figure 3c) were proposed for geochemical analysis as a provenance indicator (Gu et al., 2002). Our samples fell below the Co/Th ratio threshold of 1.27, suggesting a felsic rock source. By analyzing the potential rock sources, we observed that the dry samples were similar to the EA sample and granodiorite rocks from the EC. In addition, granite from the EC was found to be a potential source, as shown in Figure 3d.

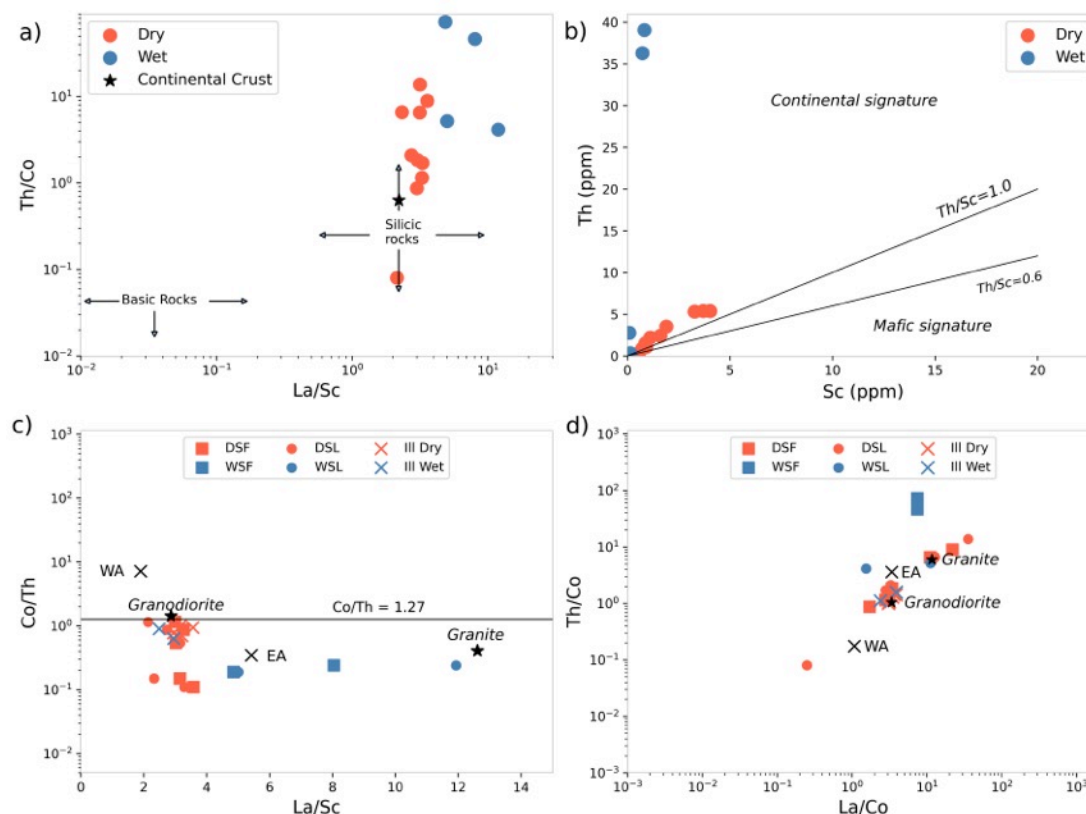


Figure 3. Results of the geochemical analysis shown through bivariate plots. **a)** Th/Co versus La/Sc diagram for the dust samples. Continental crust data from (Taylor & McLennan, 1985). **b)** Th vs. Sc plot with fields and trends from (Totten et al., 2000). **c)** The Co/Th versus La/Sc ratios. Co/Th = 1.27 field (Gu et al., 2002). **d)** Dust season discrimination diagram for QIC in relation to average values of granites, granodiorite from Eastern Cordillera (Mišković et al., 2009), and average values of the western and eastern Altiplano (Carrier et al., 2005). The Illimani (Bolivia) samples (III) from the wet and dry season were extracted from Lindau et al., 2021.

The wet season samples were located close to the EA rock and granite sources in the plots (Figure 3c, 3d).

The geochemical parameters defined so far for the Quelccaya dust samples were similar with those in the data from the Illimani ice core (Figure 3c, 3d). During the dry season, dust from both ice cores exhibited similar signatures. However, wet season samples from Quelccaya showed larger variability for both fine and large particles. In Illimani, differences in geochemical and mineralogical signatures have been attributed to changes in

deposition mechanisms (Lindau et al., 2021). During dry winters, aerodynamic platy-like phyllosilicates can remain in the atmosphere for extended periods and are only partially deposited.

In contrast, strong scavenging is associated with heavy precipitation during the wet summer, enhancing the removal of mineral particles from the atmosphere, including phyllosilicates, which could explain the Th-rich conditions during this season. In Quelccaya, the changes were more significant (Th was approximately 7.6 times more enriched during the wet season than during the dry season) and seemed to be related to reasons other than depositional mechanisms. We propose that dust sources other than the Central Andes may have contributed to the geochemical dust signature during the wet season. We understand that the dust sources subject to intense mineral weathering eastward from Quelccaya may contribute to the differences observed in geochemical fingerprints between wet and dry seasons, particularly for Th. The abundant Th characteristics in the fine group could reflect a more selected natural dust as low-density minerals, such as micas or clay minerals, during the wet season. The warm and humid rainforest conditions provide intense chemical weathering over northeastern Peru and the western Amazon, giving rise to a variety of soil occurrences such as acidic Ferralsols, Acrisols, and Cambisols (the latter being predominant in the foothills of the Andes). Additionally, the presence of Acrisols and Luvisols denotes a clay-rich subsoil. In contrast, Cambisols are present in more superficial layers over the region (Gardi et al., 2015), which provides higher clay mineral availability for transport toward the QIC. Th enrichment was indirectly observed in dry La Niña events through a slightly higher Th/Co ratio (Table 1).

3.3. Air masses backward trajectories

We analyzed the 720 h backward trajectories (Figure 4) and observed a significant influence of the north and northwestern air masses throughout the year. These observations mainly point to the EC and Western Amazon origin, matching our geochemical observations in the dust samples. Particularly, June, July, and August (dry season) showed a spread higher intensity of air masses with a northwestern origin, which could reflect the similar characteristics of the EC observed in the dry samples (fine and large groups). During December, January and February (wet season) a higher density was noted for the shorter distance backward trajectories. Accordingly previous study, this result indicate a higher potential of the local source compared to long distance transport (Fritz et al., 2015). With less intensity, the long distance contribution could be attributed to the geochemical characteristics of fine particles, mainly during the wet season months. This characteristic reflects the high Th values observed in the WSF samples and suggests distinct source contribution for this group.

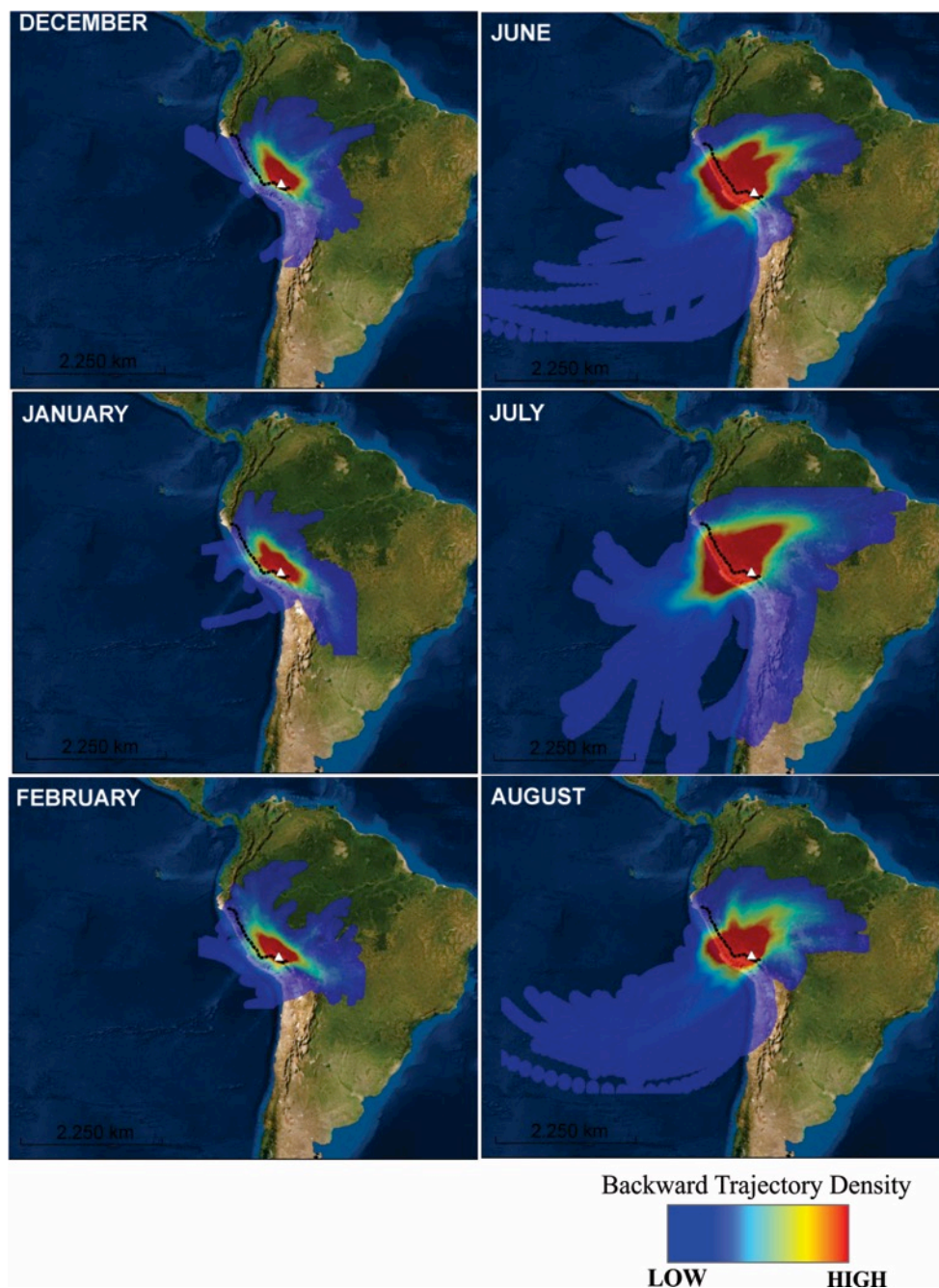


Figure 4. The monthly Backward Trajectory Density during 2003–2013 period using HYSPLIT analysis. The run of 720 h backward air trajectories ended at 2300 UTC at the last day of every month, starting the new trajectory every 6 h. The simulations were created online using REANALYSIS (Global, 1948-present) at <https://www.ready.noaa.gov/hypub-bin/trajasrc.pl>. The QIC location is represented by the white triangle.

4. Conclusions

We applied the INAA technique to investigate the geochemical characteristics of dust content in selected samples from recent ice cores recovered at the QIC. In this study, we focused on the characterization of the dry and wet seasons through 14 elements analysis. In addition, we analyzed the geochemical differences in the dust during the La Niña event in each season (wet and dry).

Over the regular seasons, the geochemical pattern shows Th enrichment and Fe depletion during the wet season, while Co-enrichment is observed in the dry season. During La Niña events, the dry sample showed Co depletion (fine dust), whereas La, Th, and Sm were moderately enriched in the large group, which depicts a felsic source influence. This hypothesis was supported by a slightly higher value for the La/Sc (fine and large groups) and Th/Co (fine) ratios. In the wet season sample, an increase in the Th/Co ratio was also observed in fine dust.

Comparisons between our samples and reference data show that dust deposited at the QIC is compatible with a mixture of dust provided by felsic sources for the dry samples, potentially related to EA, and dust produced from rocks in the EC. The geochemical signature of Illimani dust is similar to that of Quelccaya dust, mainly during the dry season, which was not observed during the wet season. This can be attributed to the fact that the signal during the dry season is spatially wide, whereas it is more local in the wet season. Backward air mass trajectory analysis indicated a high intensity during June, July, and August in the dry season from the EC. The high density during these months indicates similar characteristics between the fine and large dust groups. The wet season samples were located close to the EA and granite from the EC. As opposed to the dry season, the high density of the closer source observed in the air mass backward trajectories could distinguish the large group dust characteristics. The high Th observed in the WSF samples could be attributed to a long-transport contribution from tropical soil sources characterized by intense weathering in the tropical region (Amazon and northeastern Peru).

In conclusion, our findings provide a characterization of dry and wet season dust and explore their subtle differences using a low mass requirement technique. This technique could be a powerful tool for identifying dust sources over past records in tropical ice cores. Furthermore, the source identification, and geochemical characterization of specific events are helpful for better understanding the intensities, and changes in source area over the years in paleoclimate reconstructions.

Acknowledgments

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest. R.S. Reis thanks CNPq for scholarship (Process 141081/2018-0). We gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for providing access to the HYSPLIT transport and dispersion model. The 2018 international fieldwork in the Quelccaya Ice Cap was a joint operation organized by the Centro Polar e Climático (UFRGS/Brazil) and Climate Change Institute (UMaine/ME, USA), supported by the US National Science Foundation P2C2 1600018 and Appalachian State University (Boone, NC, USA) in collaboration with the Instituto Nacional de Investigación en Glaciares y Ecosistemas de Montaña (INAIGEM, Peru) and the Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco (Peru). This research was supported by the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq; Process 465680/2014-3 – INCT da Criosfera).

Data availability

The supplementary material of this article can be found in link:

<https://doi.org/10.5281/zenodo.6468185>

References

- Baccolo, G., Delmonte, B., Albani, S., Baroni, C., Cibin, G., Frezzotti, M., et al. (2018). Regionalization of the Atmospheric Dust Cycle on the Periphery of the East Antarctic Ice Sheet Since the Last Glacial Maximum. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *19*(9), 3540–3554. <https://doi.org/10.1029/2018GC007658>
- Baccolo, Giovanni, Maffezzoli, N., Clemenza, M., Delmonte, B., Prata, M., Salvini, A., et al. (2015). Low-background neutron activation analysis: a powerful tool for atmospheric mineral dust analysis in ice cores. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *306*(3), 589–597. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4206-2>
- Baccolo, Giovanni, Clemenza, M., Delmonte, B., Maffezzoli, N., Nastasi, M., Previtali, E., et al. (2016). A new method based on low background instrumental neutron activation analysis for major, trace and ultra-trace element determination in atmospheric mineral dust from polar ice cores. *Analytica Chimica Acta*, *922*, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.04.008>
- Biscaye, P. E., Grousset, F. E., Revel, M., Van Der Gaast, S., Zielinski, G. A., Vaars, A., & Kukla, G. (1997). Asian provenance of glacial dust (stage 2) in the Greenland Ice Sheet Project 2 Ice Core, Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *102*(C12), 26765–26781. <https://doi.org/10.1029/97JC01249>
- Carlier, G., Lorand, J. P., Liégeois, J. P., Fornari, M., Soler, P., Carlotto, V., & Cárdenas, J. (2005). Potassic-ultrapotassic mafic rocks delineate two lithospheric mantle blocks beneath the southern Peruvian Altiplano. *Geology*, *33*(7), 601–604. <https://doi.org/10.1130/G21643.1>
- Chew, D. M., Pedemonte, G., & Corbett, E. (2016). Proto-Andean evolution of the Eastern Cordillera of Peru. *Gondwana Research*, *35*, 59–78. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2016.03.016>
- Cullers, R. (2000). Geochemistry of the Mesoproterozoic Lakhanda shales in southeastern Yakutia, Russia: implications for mineralogical and provenance control, and recycling. *Precambrian Research*, *104*(1–2), 77–93. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(00\)00090-5](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(00)00090-5)
- Cullers, R. L., & Berendsen, P. (1998). The provenance and chemical variation of sandstones associated with the Mid-continent Rift System, U.S.A. *European Journal of Mineralogy*, *10*(5), 987–1002.
- Cullers, R. L., Basu, A., & Suttner, L. J. (1988). Geochemical signature of provenance in sand-size material in soils and stream sediments near the Tobacco Root batholith, Montana, U.S.A. *Chemical Geology*, *70*(4), 335–348. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90123-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90123-4)
- Delmonte, B., Andersson, P. S., Hansson, M., Schöberg, H., Petit, J. R., Basile-

- Doelsch, I., & Maggi, V. (2008). Aeolian dust in East Antarctica (EPICA-Dome C and Vostok): Provenance during glacial ages over the last 800 kyr. *Geophysical Research Letters*, 35(7), 2–7. <https://doi.org/10.1029/2008GL033382>
- Delmonte, B., Baroni, C., Andersson, P. S., Schoberg, H., Hansson, M., Aciego, S., et al. (2010). Aeolian dust in the Talos Dome ice core (East Antarctica, Pacific/Ross Sea sector): Victoria Land versus remote sources over the last two climate cycles. *Journal of Quaternary Science*, 25(8), 1327–1337. <https://doi.org/10.1002/jqs.1418>
- Festi, D., Schwikowski, M., Maggi, V., Oeggli, K., & Jenk, T. M. (2021). Significant mass loss in the accumulation area of the Adamello glacier indicated by the chronology of a 46 m ice core. *The Cryosphere*, 15(8), 4135–4143. <https://doi.org/10.5194/tc-15-4135-2021>
- Fritz, S. C., Brinson, B. E., Billups, W. E., & Thompson, L. G. (2015). Diatoms at >5000 Meters in the Quelccaya Summit Dome Glacier, Peru. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 47(2), 369–374. <https://doi.org/10.1657/AAAR0014-075>
- Gardi, C., Angelini, M., Barceló, S., Comerma, J., Cruz Gaistardo, C., Encina Rojas, A., et al. (2015). *Soil Atlas of Latin America and the Caribbean* (European C). Luxembourg: Publications Office of the European Union, L-2995. <https://doi.org/10.2788/853468>
- Garreaud, R. D. (2009). The Andes climate and weather. *Advances in Geosciences*, 22, 3–11. <https://doi.org/10.5194/adgeo-22-3-2009>
- Garreaud, R. D., & Aceituno, P. (2001). Interannual rainfall variability over the South American Altiplano. *Journal of Climate*, 14(12), 2779–2789. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2001\)014<2779:IRVOTS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2001)014<2779:IRVOTS>2.0.CO;2)
- Gu, X. X., Liu, J. M., Zheng, M. H., Tang, J. X., & Qi, L. (2002). Provenance and Tectonic Setting of the Proterozoic Turbidites in Hunan, South China: Geochemical Evidence. *Journal of Sedimentary Research*, 72(3), 393–407. <https://doi.org/10.1306/081601720393>
- Guy, H., Seimon, A., Perry, L. B., Konecky, B. L., Rado, M., Andrade, M., et al. (2019). Subseasonal Variations of Stable Isotopes in Tropical Andean Precipitation. *Journal of Hydrometeorology*, 20(5), 915–933. <https://doi.org/10.1175/JHM-D-18-0163.1>
- Hanshaw, M. N., & Bookhagen, B. (2014). Glacial areas, lake areas, and snow lines from 1975 to 2012: Status of the cordillera vilcanota, including the Quelccaya Ice Cap, northern central Andes, Peru. *Cryosphere*, 8(2), 359–376. <https://doi.org/10.5194/tc-8-359-2014>
- Hoffmann, G., Ramirez, E., Taupin, J. D., Francou, B., Ribstein, P., Delmas, R., et al. (2003). Coherent isotope history of Andean ice cores over the last century. *Geophysical Research Letters*, 30(4), 1–4. <https://doi.org/10.1029/2002GL014870>
- Hurley, J. V., Vuille, M., & Hardy, D. R. (2019). On the Interpretation of the ENSO Signal Embedded in the Stable Isotopic Composition of Quelccaya Ice Cap, Peru. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124(1), 131–145.

<https://doi.org/10.1029/2018JD029064>

- Hurley, John V., Vuille, M., Hardy, D. R., Burns, S. J., & Thompson, L. G. (2015). Cold air incursions, $\delta^{18}\text{O}$ variability, and monsoon dynamics associated with snow days at Quelccaya Ice Cap, Peru. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120(15), 7467–7487. <https://doi.org/10.1002/2015JD023323>
- Kaser, G. (1999). A review of the modern fluctuations of tropical glaciers. *Global and Planetary Change*, 22(1–4), 93–103. [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(99\)00028-4](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(99)00028-4)
- Kaser, G. (2001). Glacier-climate interaction at low latitudes. *Journal of Glaciology*, 47(157), 195–204. <https://doi.org/10.3189/172756501781832296>
- Kaspari, S., Mayewski, P. A., Handley, M., Kang, S., Hou, S., Sneed, S., et al. (2009). A high-resolution record of atmospheric dust composition and variability since A.D. 1650 from a Mount Everest ice core. *Journal of Climate*, 22(14), 3910–3925. <https://doi.org/10.1175/2009JCLI2518.1>
- Li, W., & Fu, R. (2006). Influence of Cold Air Intrusions on the Wet Season Onset over Amazonia. *Journal of Climate*, 19(2), 257–275. <https://doi.org/10.1175/JCLI3614.1>
- Lindau, F. G. L., Simões, J. C., Delmonte, B., Ginot, P., Baccolo, G., Paleari, C. I., et al. (2021). Giant dust particles at Nevado Illimani: a proxy of summertime deep convection over the Bolivian Altiplano. *The Cryosphere*, 15(3), 1383–1397. <https://doi.org/10.5194/tc-15-1383-2021>
- Marino, F., Castellano, E., Nava, S., Chiari, M., Ruth, U., Wegner, A., et al. (2009). Coherent composition of glacial dust on opposite sides of the East Antarctic Plateau inferred from the deep EPICA ice cores. *Geophysical Research Letters*, 36(23), 2–6. <https://doi.org/10.1029/2009GL040732>
- Mišković, A., Spikings, R. A., Chew, D. M., Košler, J., Ulianov, A., & Schaltegger, U. (2009). Tectonomagmatic evolution of Western Amazonia: Geochemical characterization and zircon U-Pb geochronologic constraints from the Peruvian Eastern Cordilleran granitoids. *Bulletin of the Geological Society of America*, 121(9–10), 1298–1324. <https://doi.org/10.1130/B26488.1>
- Perry, L. B., Seimon, A., Andrade-Flores, M. F., Endries, J. L., Yuter, S. E., Velarde, F., et al. (2017). Characteristics of Precipitating Storms in Glacierized Tropical Andean Cordilleras of Peru and Bolivia. *Annals of the American Association of Geographers*, 107(2), 309–322. <https://doi.org/10.1080/24694452.2016.1260439>
- Pfiffner, O. A., & Gonzalez, L. (2013). Mesozoic-cenozoic evolution of the western margin of South America: Case study of the Peruvian Andes. *Geosciences (Switzerland)*, 3(2), 262–310. <https://doi.org/10.3390/geosciences3020262>
- Rabatel, A., Francou, B., Soruco, A., Gomez, J., Cáceres, B., Ceballos, J. L., et al. (2013). Current state of glaciers in the tropical Andes: A multi-century perspective on glacier evolution and climate change. *Cryosphere*, 7(1), 81–102. <https://doi.org/10.5194/tc-7-81-2013>
- Reis, R. S. dos, da Rocha Ribeiro, R., Delmonte, B., Ramirez, E., Dani, N.,

- Mayewski, P. A., & Simões, J. C. (2022). The Recent Relationships Between Andean Ice-Core Dust Record and Madeira River Suspended Sediments on the Wet Season. *Frontiers in Environmental Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.840884>
- da Rocha Ribeiro, R., Simões, J. C., Ramirez, E., Taupin, J. D., Assayag, E., & Dani, N. (2018). Accumulation rate in a tropical Andean glacier as a proxy for northern Amazon precipitation. *Theoretical and Applied Climatology*, 132(1–2), 569–578. <https://doi.org/10.1007/s00704-017-2108-7>
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2003). Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry* (pp. 1–64). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
- Ruth, U., Barbante, C., Bigler, M., Delmonte, B., Fischer, H., Gabrielli, P., et al. (2008). Proxies and measurement techniques for mineral dust in antarctic ice cores. *Environmental Science and Technology*, 42(15), 5675–5681. <https://doi.org/10.1021/es703078z>
- Soruco, A., Vincent, C., Rabatel, A., Francou, B., Thibert, E., Sicart, J. E., & Condom, T. (2015). Contribution of glacier runoff to water resources of La Paz city, Bolivia (16° S). *Annals of Glaciology*, 56(70), 147–154. <https://doi.org/10.3189/2015AoG70A001>
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: Its composition and evolution*. Oxford: Blackwell science. <https://doi.org/doi.org/10.1002/gj.3350210116>
- Thompson, L. G., Mosley-Thompson, E., Bolzan, J. F., & Koci, B. R. (1985). A 1500-Year Record of Tropical Precipitation in Ice Cores from the Quelccaya Ice Cap, Peru. *Science*, 229(4717), 971–973. <https://doi.org/10.1126/science.229.4717.971>
- Thompson, L. G., Mosley-Thompson, E., Dansgaard, W., & Grootes, P. M. (1986). The Little Ice Age as Recorded in the Stratigraphy of the Tropical Quelccaya Ice Cap. *Science*, 234(4774), 361–364. <https://doi.org/10.1126/science.234.4774.361>
- Thompson, L. G., Davis, M. E., Mosley-Thompson, E., & Liu, K. -b. (1988). Pre-Incan agricultural activity recorded in dust layers in two tropical ice cores. *Nature*, 336(6201), 763–765. <https://doi.org/10.1038/336763a0>
- Thompson, L. G., Mosley-Thompson, E., Davis, M. E., Zagorodnov, V. S., Howat, I. M., Mikhalenko, V. N., & Lin, P. N. (2013). Annually Resolved Ice Core Records of Tropical Climate Variability over the Past 1800 Years. *Science*, 340(6135), 945–950. <https://doi.org/10.1126/science.1234210>
- Thompson, L. G., Davis, M. E., Mosley-Thompson, E., Beaudon, E., Porter, S. E., Kutuzov, S., et al. (2017). Impacts of recent warming and the 2015/2016 EL Niño on tropical Peruvian ice fields. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(23), 12,688–12,701. <https://doi.org/10.1002/2017JD026592>
- Totten, M. W., Hanan, M. A., & Weaver, B. L. (2000). Beyond whole-rock geochemistry of shales: The importance of assessing mineralogic controls for revealing tectonic discriminants of multiple sediment sources for the Ouachita

- Mountain flysch deposits. *Geological Society of America Bulletin*, 112(7), 1012–1022. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(2000\)112<1012:BWGOST>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(2000)112<1012:BWGOST>2.0.CO;2)
- Vuille, M., Bradley, R. S., & Keimig, F. (2000). Climate variability in the Andes of Ecuador and its relation to tropical Pacific and Atlantic Sea Surface temperature anomalies. *Journal of Climate*, 13(14), 2520–2535. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2000\)013<2520:CVITAO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2000)013<2520:CVITAO>2.0.CO;2)
- Vuille, M., Bradley, R. S., Healy, R., Werner, M., Hardy, D. R., Thompson, L. G., & Keimig, F. (2003). Modeling $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation over the tropical Americas: 2. Simulation of the stable isotope signal in Andean ice cores. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(6). <https://doi.org/10.1029/2001jd002039>
- Vuille, Mathias, Francou, B., Wagnon, P., Juen, I., Kaser, G., Mark, B. G., & Bradley, R. S. (2008). Climate change and tropical Andean glaciers: Past, present and future. *Earth-Science Reviews*, 89(3–4), 79–96. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.04.002>
- Wegner, A., Gabrielli, P., Wilhelms-Dick, D., Ruth, U., Kriews, M., De Deckker, P., et al. (2012). Change in dust variability in the Atlantic sector of Antarctica at the end of the last deglaciation. *Climate of the Past*, 8(1), 135–147. <https://doi.org/10.5194/cp-8-135-2012>
- Wegner, Anna, Fischer, H., Delmonte, B., Petit, J., Erhardt, T., Ruth, U., et al. (2015). The role of seasonality of mineral dust concentration and size on glacial/interglacial dust changes in the EPICA Dronning Maud Land ice core. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120(19), 9916–9931. <https://doi.org/10.1002/2015JD023608>
- Yarleque, C., Vuille, M., Hardy, D. R., Timm, O. E., De la Cruz, J., Ramos, H., & Rabatel, A. (2018). Projections of the future disappearance of the Quelccaya Ice Cap in the Central Andes. *Scientific Reports*, 8(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-33698-z>

7.3. Impact of Air Pollution on Peruvian Tropical Glacier over the 21st Century

Artigo submetido para a revista Atmospheric Environment. O e-mail de submissão para esta revista está inserida no anexo III.

Impact of Air Pollution on Peruvian Tropical Glacier over the 21st century

Rafael S. dos Reis¹, Rafael da Rocha Ribeiro¹, Jefferson C. Simões^{1,2}, Barbara Delmonte³, Elena Di Stefano³, Giovanni Baccolo³, Norberto Dani¹, Paul A. Mayewski²

¹ Centro Polar e Climático, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 91501-970, Brazil

² Climate Change Institute, University of Maine, Orono, ME 04469, USA

³ Environmental and Earth Sciences Department, University Milano-Bicocca, Milan, 20126, Italy

Correspondence to: jefferson.simoese@ufrgs.br

Abstract

The Instrument Neutron Activation Analysis (INAA) technique was applied to 14 samples from a recent ice core recovered from the Quelccaya Ice Cap (QIC, Peru). The samples represented the dry (ten samples) and wet (four samples) seasons. This study focuses on anthropogenic antimony (Sb), arsenic (As), zinc (Zn), and chromium (Cr) elements and their concentrations separated by fine (0.6–10 µm) and coarse (> 10 µm) particle sizes. Observations from previous studies in the Central Andes point to level increases in anthropogenic elements over the last decades of the past century. The enrichment factor (EF) by Sc demonstrates that fine and coarse particles are moderately enriched ($10 < EF < 100$) in Sb and Zn during the dry season. EF levels increased in the wet season samples for all four elements. For As, this enrichment was evidenced by the contrast level in wet seasons (moderate) compared to the dry season (light level, $EF < 10$) in both size groups. Low EF values indicate a dust composition closer to that of natural soil during the dry season. Anthropogenic influence was more evident during the wet season, as observed at the QIC and Illimani (Bolivia). The very high EF heavy level ($EF > 100$) for Sb during the wet season is attributed to increasing urbanization and industrial processes over northeastern Peru during the 21st century.

Keywords: dust; ice–core; Quelccaya; anthropogenic elements

1. Introduction

Dust entrapped in ice and snow layers provides important information on past climate variables. Using chemical identification techniques, dust is a powerful tool for paleoclimatic reconstruction (Baccolo et al., 2016). Ice cores have

provided an important baseline for understanding changes observed in the atmosphere over recent centuries. The important archives observed in ice cores include natural variability and anthropogenic activities. Among human activities, industrial processes, mining, and metallurgy records are accompanied by an increase in the concentration of various elements. Atmospheric levels of trace elements, including toxic metals (e.g., Hg, Pb, and Cd), have dramatically increased since the 19th century owing to human activities (Roxana Sierra-Hernández et al., 2019). The northern hemisphere records anthropogenic activities through concentrations of Pb and copper (Cu) in Greenland (Hong et al., 1996, 1994), antimony (Sb), arsenic (As), and bismuth (Bi) in the Canadian Arctic (Krachler et al., 2009, 2008), and cadmium (Cd), zinc (Zn), and Cu in French-Italian alps (Van de Velde et al., 2000) among others archives.

Andean ice cores also record anthropogenic impacts on the regional atmospheric chemistry in the Southern Hemisphere. The black carbon record from biomass burning in the Amazon basin is generally more apparent during the winter (dry season), while elevated concentrations of anthropogenic sources of metals (e.g., Cu, As, and Cd) can be found during the austral summer months. (Correia et al., 2003). Recently, black carbon has been identified as a prominent biomass-burning indicator and a potential paleo-fire proxy during the Holocene in the Illimani ice core record (Bolivia) study (Osmont et al., 2019). In addition, the Central Andes ice cores indicate long-term pollution, including Pb and Cu from a 2000-year-old Illimani ice core (Eichler et al., 2017, 2015). In the Quelccaya ice core (QIC), enrichment of As, Bi, Mo, Pb, and Sb was observed after 800 years (Uglietti et al., 2015).

Over the last few decades, a constant mass loss in tropical glaciers has been observed worldwide, with potential chances of some of them disappearing during this century due to continuous rates of retreat. In the past 50 years, the continual retreat of tropical glaciers has been slightly faster than the global scale (Rabatel et al., 2013). In South America, mountain glaciers function as buffers for freshwater. This occurs particularly during the low-precipitation seasons in Bolivia and Peru (Vuille et al., 2008). Therefore, the retreat of the

Andean glaciers directly affects water resources, causing water availability issues (Soruco et al., 2015). Atmospheric warming and precipitation patterns are considered the main drivers of changes in stream flow and water quality, which impact the South American cryosphere (Molina et al., 2015).

Climate change in the tropical Andes indicates continued warming of the tropical troposphere throughout the 21st century, with an increase in temperature at higher elevations. The tropical Andes may experience a massive warming scenario on the order of 4.5–5 °C by the end of the 21st century (Vuille et al., 2008). At the QIC, such impacts were observed by the surface area decrease (46%) since 1976; this is attributed to the air temperature increase impact. The air temperature increase scenario points to the disappearance of glaciers in this region until the end of the century (Yarleque et al., 2018). In the QIC, recent ice core archives have dampened seasonal variations in stable isotope signals due to melting and percolation in the firn (Thompson et al., 2017). Therefore, it is imperative to investigate the recent anthropogenic influence of this glacier.

A recent ice core recovered by us at QIC (QIC–2018) shows that dust seasonality is still preserved, which allows the analysis of dry and wet season concentrations individually (Reis et al., 2022). Here, we assess the variability of Sb, As, Zn, and Cr elements using the instrument neutron activation analysis (INAA) technique in fine (0.6–10 µm) and coarse (> 10 µm) dust from QIC–2018. The INAA technique provides multi-elemental chemical analysis using µg-sized samples (Baccolo et al., 2016). We randomly analyzed 14 sets of samples representing fine and coarse dust from seven different seasons over 15 years (2003–2018). The presence of chemical elements in our analysis can improve our understanding of anthropogenic influence. Furthermore, our results provide the possibility of accompanying and comparing previous records obtained in the Andes.

2. The study area

2.1 The Quelccaya ice core site

The QIC is the world's largest tropical ice cap, located at the northern edge of the Altiplano in the Cordillera Vilcanota (southern Peru) (Hanshaw and Bookhagen, 2014). This area belongs to the outer tropic of South America (Kaser, 2001), characterized by a tropical climate during the austral summer (high precipitation) and subtropical conditions during the austral winter (little or no precipitation). In the QIC, seasonality of the dry and wet seasons was marked by high and low dust concentrations. The wet season is influenced by the South American summer monsoon, when most precipitation occurs (Garreaud, 2009, Figure 1a). Atmospheric circulation over the Amazon Basin originates from the tropical Atlantic Ocean. It is the primary source of precipitation (snow) in tropical Andean glaciers (da Rocha Ribeiro et al., 2018). Extratropical cold air incursions influence the initiation of the wet season (Li and Fu, 2006), triggering the most snowfall at the QIC (Hurley et al., 2015). The $\delta^{18}\text{O}$ history at the QIC primarily reflects the wet season when 70–80% of precipitation occurs (Thompson et al., 2013). In the dry season (austral winter, Figure 1b), westerly flow predominates (Garreaud and Aceituno, 2001; Vuille et al., 2000), and higher dust concentrations are attributed to dominantly higher wind speeds from the west and northwest (Thompson et al., 1986). In addition, during this season, intense radiation is received along with little accumulation (due to sublimation and melting), which leaves insoluble particles concentrated at the surface (Thompson et al., 1986).

Tropical Pacific sea surface temperatures and the associated El Niño Southern Oscillation (ENSO) strongly influence interannual precipitation variability in the outer tropical Andes (Perry et al., 2017). During ENSO, the QIC experiences an increase in westerly wind strength under El Niño conditions and an easterly enhancement during La Niña (Garreaud and Aceituno, 2001; Vuille et al., 2000). Extreme El Niño events (Oceanic Niño Index > +2.0) occurred during 1982–1983, 1997–1998, and 2015–2016, during which the QIC margin retreat increased the field (Thompson et al., 2017) greatly. In general, tropical Andes experience below-normal precipitation and higher temperatures during El Niño (Vuille et al., 2003). During the ENSO phase, there was less snow accumulation in the QIC.

Austral summer precipitation has an earlier onset than La Niña, with less middle to late summer snowfall. In addition, a warmer sea surface temperature in the eastern tropical Pacific corresponds with higher $\delta^{18}\text{O}$ ratios at the QIC, while anomalous convective activity over the Amazon Basin results in lower $\delta^{18}\text{O}$ ratios (Hurley et al., 2019).

Dust emissions from source areas in the northern Andes of Argentina, Chile, and Peru (Altiplano) were potentially recorded by ice cores extracted from the QIC (Hooper and Marx, 2018). The high altitude of South American Altiplano is cited as a factor restricting dust deposition and transport in the Andes (Thompson et al., 1995). The QIC site generally experiences prevailing easterly winds from the tropical Amazon basin lowlands. Dust transport events occur predominately during the Austral winter and are associated with southerly and westerly winds, and dust entrainment is mainly considered local (Thompson et al., 2013). Recently, it was observed that an increase in fine dust concentration is linked to the warm phase of the Pacific Ocean Oscillation (PDO), which modifies the atmospheric pressure over the Andes-Amazon region, affecting precipitation over the Andean region (Reis et al., 2022).

2.2. Peruvian and Bolivian signatures of anthropogenic impact

Tropical ice cores are a well-preserved archive of dust signatures, allowing investigations of anthropic influence over the last century. In this region, Peruvian and Bolivian lake sediments record increased trace-element deposition during periods of intensive metallurgy (Abbott and Wolfe, 2003; Cooke et al., 2009, 2007). During the 20th century, in the central Andes, concentrations increased in several trace species of anthropic origin in the Nevado Illimani (6,350 m, Bolivia) and Quelccaya ice cores. The wet season elemental concentrations at the two sites were lower and had higher enrichment factors than those during the dry season.

The QIC is located far from the most important historical centers of mining and metallurgy in South America (830 km from Potosí and 693 km from Cerro

de Pasco). The enrichment factor (EF) in the QIC core is several-fold higher than during the 1450–1900 CE: Ag (2.7 times), As (2.6 times), Bi (7.4 times), Cd (2.5 times), Cr (1.6 times), Cu (2.0 times), Mo (2.2 times), Pb (2.3 times), and Sb (2.3 times) (Uglietti et al., 2015).

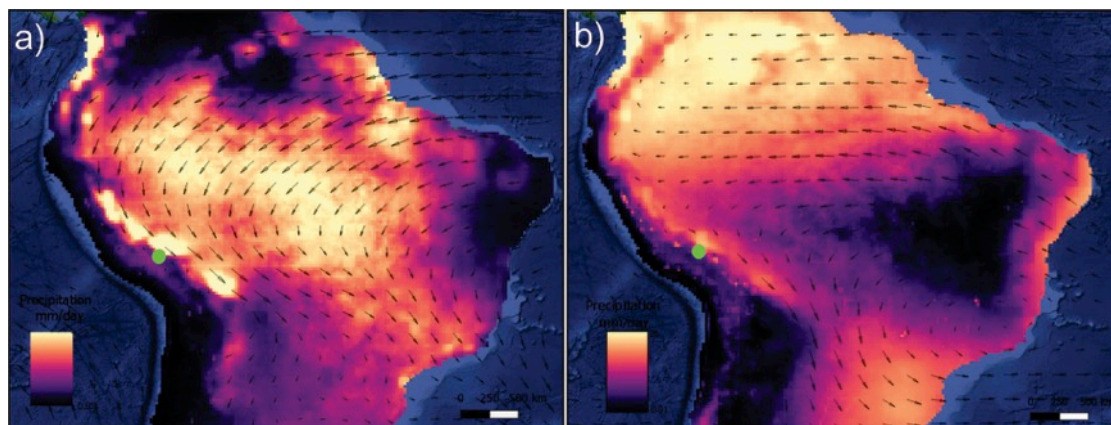


Figure 2. Precipitation and lower tropospheric winds in tropical South America. a) DJF precipitation (shaded). b) JJA precipitation and lower troposphere (850 hPa) winds (vectors) during the 2003–2018 period. DJF=December–February months, JJA=June–August. A green circle indicates the location of QIC. Precipitation extracted from the website (<https://giovanni.gsfc.nasa.gov/giovanni/>) and vectors provided by ERA-Interim reanalysis.

Trace element increases in the QIC have also been observed during the 20th century, and three distinct phases have been identified in the past century (Figure 2). In the first phase, 1900–1930, high EF peaks occurred for Cu (27.4), Ag (14.2), As (1.8), Sb (2.8), Cd (24.25), Mo (33.1), Cr (9.35), and Pb (8.0) during the wet season (Figure 2a, b, c, d, e, f, g, and h, respectively). The second phase, 1930–1955, was noted as a period of relative minimum EF for many trace elements. However, a new increasing trend was observed during the third phase, after 1955, for most trace elements. On top of that, it is possible to notice that the highest EF value from most elements occurred after the 1980 decade (Figure 2).

The high EF values reflect larger quantities of ore extraction and consequent environmental pollution during the process. The second phase denotes a decrease in South American mining activities during World War II productivity stagnation. The third phase shows long transport atmospheric element (i.e., Pb, As, and Sb) differences during the wet season, which might be related to the humid eastern air mass contribution advecting from the inner part of South America. This phase contrasts with the beginning of the 20th century when

these elements show the same level during both seasons. Additionally, in the third phase, Mo increases were related to mining operations after 1970 in Toquepala, located only 140 km from the Quelccaya site (Uglietti et al., 2015).

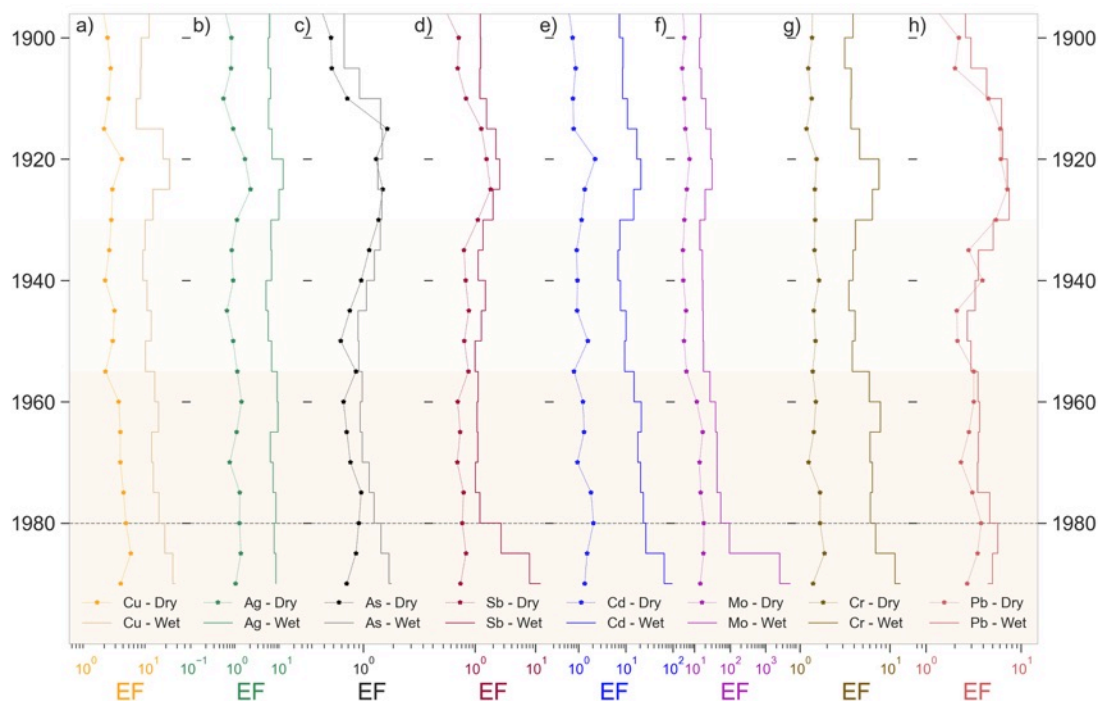


Figure 3. The enrichment factor (EF) of anthropogenic elements in samples from the Quelccaya ice core during the 20th century. The bands are divided into three periods: a) Cu, b) Ag, c) As, d) Sb, e) Cd, f) Mo, g) Cr, h) Pb. Values extracted from Uglietti et al. (2015).

In Bolivian records, in Sajama, ice cap enrichments were observed for As (5 times), Bi (7 times), Cu (2 times), Ag (5 times), and Cd (5 times) (Hong et al., 2004). In Illimani, were observed increases of Cu (2–6 times), Cd (2–4 times), As (2 times), Cr (2–5 times), and Co (2–15 times) were detected in the 1919–1999 period (Correia et al., 2003). In Illimani, for the EF values, wet seasons are notably higher than dry seasons (Figure 3), as observed mainly in the third phase of the QIC. In the case of Cu, Ag, and Zn, the concentration values at Illimani were always higher than those recorded at Sajama. Heavily enriched elements ($EF > 100$) are often associated with other sources, mainly anthropogenic pollution (Correia et al., 2003).

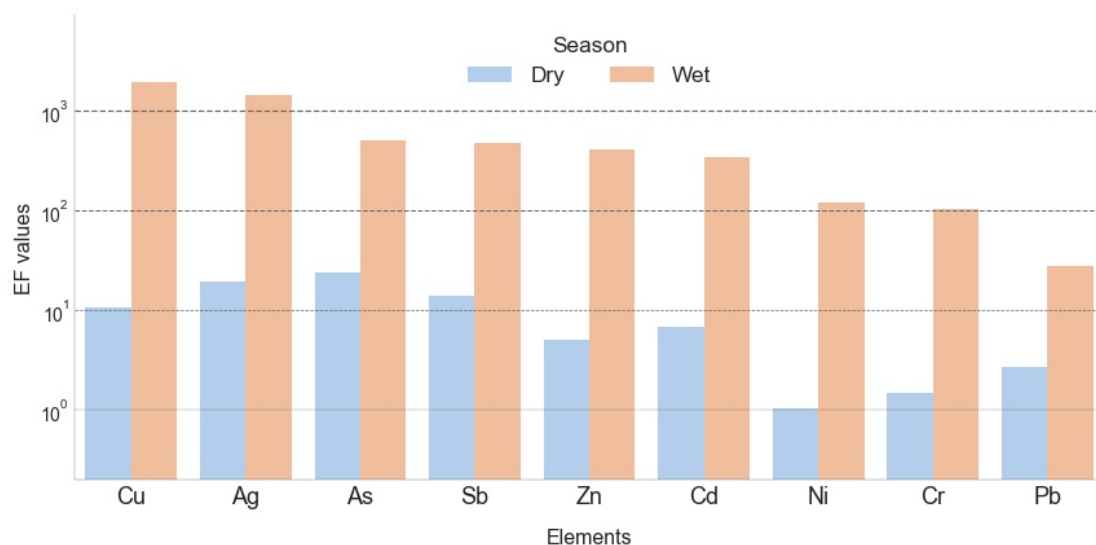


Figure 4. EF values for anthropogenic elements in the Illimani (Bolivia) ice core in 1919–1999, divided by season (wet and dry) during the 1919–1999 period. The enrichment values were extracted from Correia et al. (2003).

3. Material and methods

3.1. General information

The samples used in this study belong to the set of samples from a recent firn/ice core recovered during the QIC campaign in September 2018. The particle concentration and size distribution were obtained using a microparticle counter (Coulter Counter Multisizer IV, 400-channels) set to detect particles with spherical diameters from 2 μm to 60 μm . The measurements were obtained in a class 100 clean room at the Eurocold laboratory (Milan, Italy). The profile calibration and seasonality details were described in a previous study by Reis et al. (2022). For INAA analysis, we assessed 14 sets of dust samples (ten samples representing dry seasons and four samples representing wet seasons) arranged range-size from 0.6 μm to 10 μm (fine group) and from 10 μm to 60 μm (coarse group).

3.2. Laboratory procedures

The firn sections were decontaminated and melted in clean plastic tubes under a flow bench. Once melted, part of the meltwater was used for Coulter

counter analysis to measure the dust concentration and grain size. The remaining part was filtered with two polyethylene membrane filters mounted in series, passing through a membrane filter with a 10 μm pore size and a membrane with a pore size of 0.6 μm . As a result, each sample represents an aliquot consisting of two classes of dust particles: one exceeding 10 μm , the other between 0.6 and 10 μm (fine). The recovery of the filtration procedure and its ability to separate the two fractions were evaluated using NIST standard reference material (NIST 2709a). Subsequently, INAA was applied to the filters that held the dust. Each filter was stored in clean plastic vials and irradiated in the nuclear reactor of the University of Pavia (Laboratory for Applied Nuclear Energy, LENA). Each sample was irradiated twice. Filters were first irradiated individually for a time interval ranging from 400 to 600 s, depending on the total amount of dust deposited on each filter. A few minutes after irradiation, we acquired the gamma spectra of each sample using a hyper-pure germanium detector available at LENA. The first irradiation allowed the determination of the concentration of short-lived radionuclides, while the second irradiation lasted 30 h and was used to measure the concentration of long-lived radionuclides. In the second case, gamma spectra were acquired using the detectors available at the University of Milano-Bicocca.

The elemental concentrations were quantified following a comparative method, comparing the activation rate of the standard reference materials (six standards were used) and one of the samples. Several blanks were considered to subtract the elemental signals associated with our reagents (membranes and acids used for cleaning) and procedures. For further details, refer (Baccolo et al., 2016, 2015).

A total of 18 elements were determined: (a) 14 crustal elements (Cs, Rb, Th, Ta, Ce, Sm, Ti, Sc, Co, La, Fe, Mn, Na, and V) and (b) four anthropogenic elements (As, Cr, Zn, and Sb). The standard deviation errors for Ta, Sc, and Rb were <20%; Fe, La, Na, Th, Ti; Sm was 20–30%; Ce, Cs, Mn, and V were 30–40%, and 51 %, respectively. The standard deviation error for As and Zn was <30%, and that for Cr and Sb was 30–40%.

3.3. The Enrichment Factor

The upper continental crust (UCC) reference (Rudnick and Gao, 2003) was used for enrichment factor calculation. Enrichment factor (EF) calculations have been used in an extensive study involving snow and ice cores as indicators of anthropogenic contributions to aerosol loading (Correia et al., 2003; Hong et al., 2004; Eichler et al., 2015, 2017; Uglietti et al., 2015). To investigate sources and distinguish rock and soil dust from anthropogenic contributions, we calculated the enrichment factor by taking the ratio of a selected element to Scandium, normalized to the mean upper continental crust ratio of the selected element to Scandium (Equation 1). Scandium is an element that is poorly affected during biogeochemical cycles and is almost unaffected by anthropogenic activities (Sen and Peucker-ehrenbrink, 2012). Recently, Sc was chosen as a crustal reference because of its easy and precise determination through the INAA technique (Lindau et al., 2021).

$$EF(x) = \left[\frac{x}{Sc} \right]_{sample} / \left[\frac{x}{Sc} \right]_{UCC} \quad (1)$$

Here, we adopted the EF classification of three groups to distinguish the enrichment intensity, as previously described by Correia et al. (2003): (a) heavily enriched elements with $EF > 100$, (b) moderately enriched elements with $100 > EF > 10$, and (c) lightly enriched elements with $EF < 10$.

4. Results and discussions

Our results indicate different behaviors in the dry and wet seasons. Anthropogenic elements had lower concentrations in all the samples during the dry season (Table 1). In the dry seasons' samples (DS), the antimony EF was moderately enriched, ranging from 15.2 to 41.4 for samples from the fine range-size group and 12.4–79.8 for the samples from the coarse group. The arsenic element EF ranges from 5.2 to 10.0 for the fine group and 1.7–5.8 for the coarse one, while the zinc EF ranges from 17.5 to 61.9 for the fine group

and 3.0–89.4 for the coarse one. Chromium has EF values from 0.8 to 2.2 in the fine group and 1.2–5.5 interval for the coarse group.

In general, our findings showed that both size groups presented similar enrichment levels during the dry seasons for antimony (Figure 4b), arsenic (Figure 4c), and chromium (Figure 4e). In contrast, for zinc (Figure 4d), the fine group showed, on average, a higher level of enrichment (44.8) than the coarse group (29.9).

The values are considerably higher for Sb (Figure 4b) in the wet seasons, at 329.0 and 994.0 for the two samples analyzed in the fine group. Furthermore, we observed a slight enrichment of As (Figure 4c) in the wet season–1 (WS–1), with an EF value of 22.3. Zn (Figure 4d) presents a moderate-heavy enrichment level for both groups, except for the fine group in the WS-2 sample. Also, in the wet seasons, the chromo element gives at least two times enrichment compared to dry season average values with EF of 6.1 (WS–1) and 3.7 (WS–2) for the samples (Figure 4e).

Table 2. The enrichment factor (EF) values for the elements in the Quelccaya ice core (QIC) samples.

Sample	Season	Groups	Sb	As	Zn	Cr
DS-1	Dry	Fine	41.4 (±8.0)	5.2 (±0.9)	54.6 (±6.7)	0.8(–)
		Coarse	13.0 (5.3)	3.4 (–)	13.6 (–)	5.5 (±2.0)
DS-2	Dry	Fine	35.2 (±11.5)	6.0 (±1.4)	61.6 (±11.0)	2.0 (–)
		Coarse	20.7 (7.9)	5.8(–)	36.4 (±7.3)	5.4 (±3.3)
DS-3	Dry	Fine	32.5 (±6.5)	10.0 (±1.2)	17.5 (±2.9)	0.9 (–)
		Coarse	79.8 (55.9)	1.7 (–)	7.2 (1.5)	1.2 (±0.8)
DS-4	Dry	Fine	36.1 (±10.0)	6.7 (±1.2)	61.9 (±9.7)	2.2 (±3.4)
		Coarse	12.4 (3.3)	3.8 (±0.8)	3.0 (±1.0)	3.2 (±1.2)
DS-5	Dry	Fine	15.2 (±4.6)	9.0 (±2.0)	28.2 (±4.2)	0.9 (–)
		Coarse	38.7 (7.4)	3.5(±1.1)	89.4 (±9.0)	3.2 (±1.5)
WS-1	Wet	Fine	994.0 (±164.4)	22.3 (±9.8)	255.7 (±40.1)	6.1 (–)
		Coarse	72.1 (–)	55.5 (–)	56.9 (±32.9)	29.1 (±27.7)
WS-2	Wet	Fine	329.0 (±56.2)	8.1 (±5.6)	7.5 (–)	3.7 (–)
		Coarse	177.3 (–)	23.3 (–)	240.4 (±45.1)	125.3 (±35.9)

Beyond the higher concentrations during wet seasons, the greatest increase in EF was observed in the WS-1 season, 2012–2013, a regular year without any El Niño or La Niña events. WS-2 corresponds to the 2007–2008 season, a La Niña event year, and shows a relatively lower EF for all elements in the fine group. Regardless of the wet season, elemental concentrations were lower than that for the dry season; their enrichment factors were always higher for all measured elements. This indicates that dust tends to be closer to the soil during the dry season because of its dryness. During the wet summer, coarse soil dust aerosols are more efficiently removed by wet deposition processes than fine ones originating from other sources. (Correia et al., 2003).

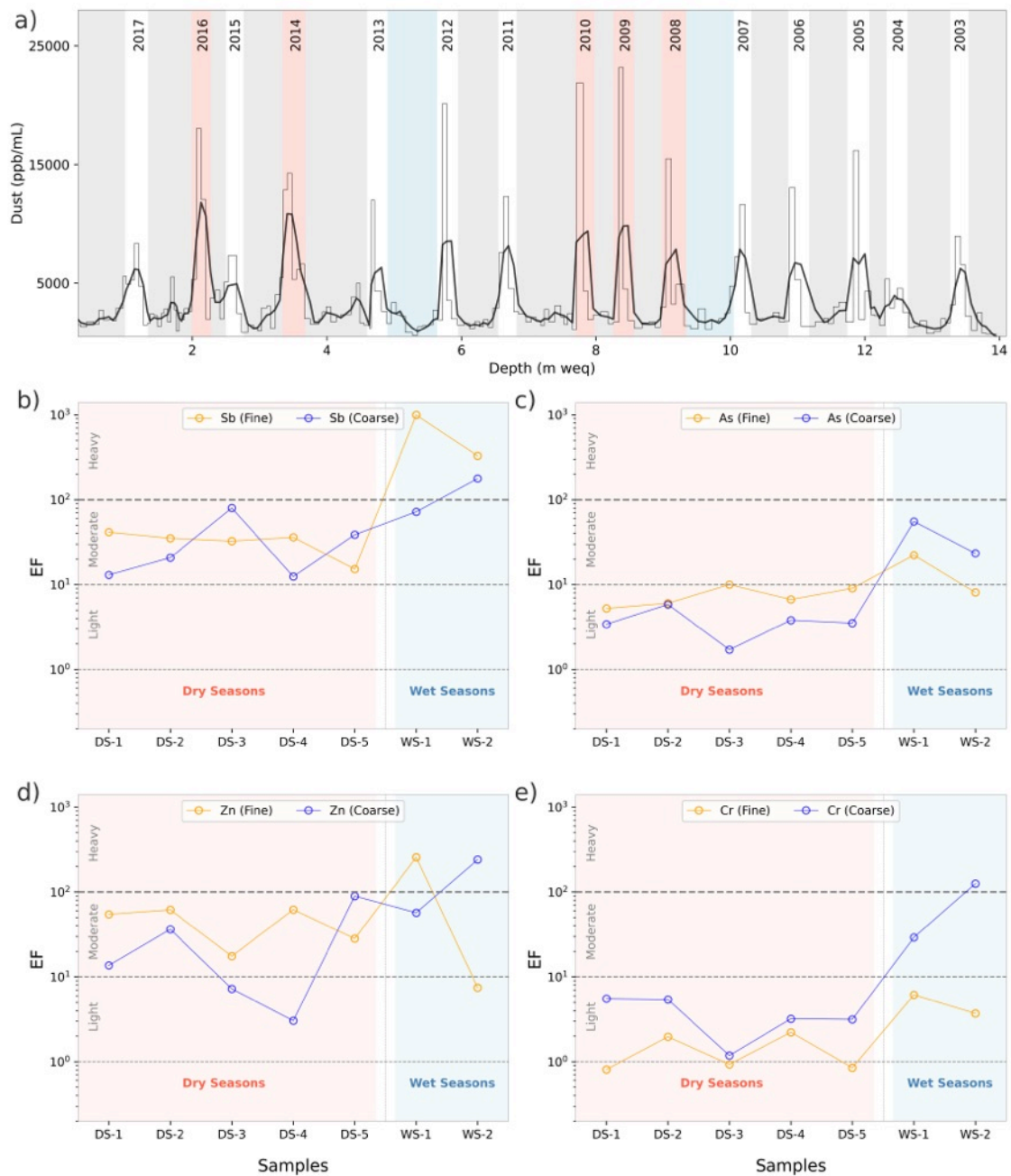


Figure 5. The enrichment values (EFs) results of INAA analysis in the Quellcaya ice core: a) Dust concentration profile with dry (red bands) and wet seasons (blue bands) group samples analyzed. b) Antimony (Sb) element with EF results. c) Arsenic (As) element results. D) Zinc (Zn) element Ef values result. E) Chromium (Cr) EF values results. All the elements are divided into fine (orange line) and coarse groups (blue line).

4.1. The Antimony case

Many toxic trace elements are released by various natural and high-temperature industrial processes. These elements can disperse through the atmosphere over long distances, causing large-scale environmental and

human health risks. Antimony is widely used in industrial processes, and its modern uses include the manufacture of flame retardants (2/3 of worldwide production) for plastics and textiles and the production of polyesters. It is also used in PET bottles and fleece garments. Incineration of these materials yields aerosols with particles less than 1 μm in diameter (Krachler et al., 2008, 2005). In large cities, the presence of antimony in dust can be associated with vehicle exhaust emissions, such as tire and brake wear (Vanegas et al., 2021). We observed an extremely large increase in samples for this particular element between the end of the past century and the beginning of the 21st-century. Furthermore, moderate to heavy Sb enrichment was observed during both seasons (Figure 4b).

The air pollutant increase in Peru since the 1980s is evidenced mainly by the power industry's production of nitrogen oxides (NO_x), and carbon monoxide by road transport NO_x and particulate matter (PM₁₀ - inhalable particles, diameter 10 μm or smaller), and their contributions (Figure 5). The rapid economic growth experienced by Peru has contributed to the increased consumption of non-renewable resources in recent decades (Zambrano-Monserrate et al., 2018). The high Sb record indicates a large number of industrial processes over the Brazilian northwestern region and the Peruvian northeastern region in recent decades. However, the increase in the dry season record could be attributed to large areas (e.g., Lima) affected by urbanization growth and greater vehicular volume (Figure 5).

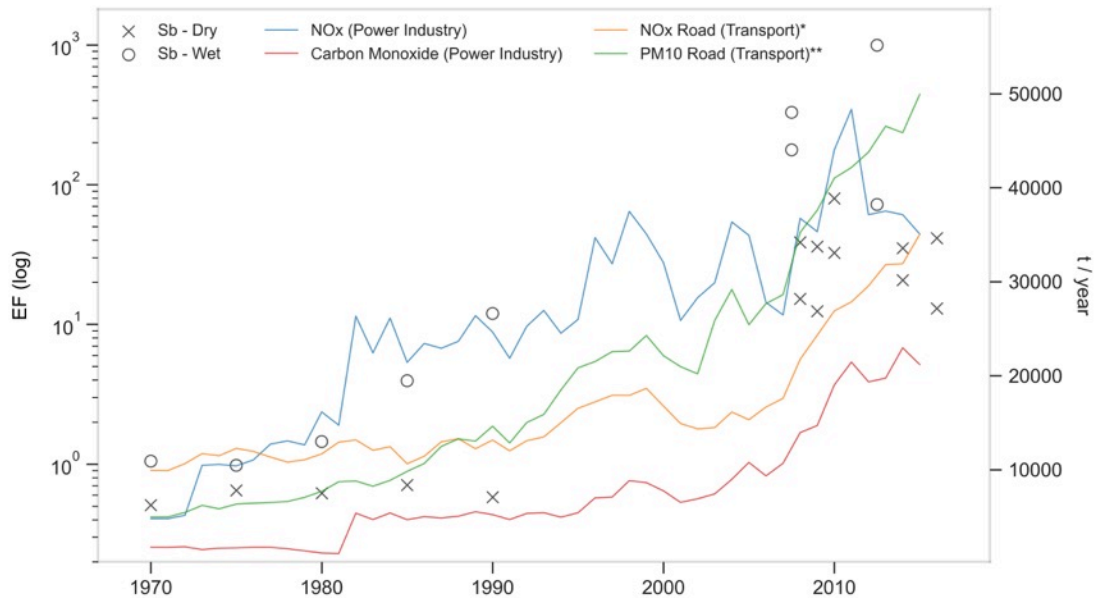


Figure 6. Antimony annual EF variation compared to air pollutants from the Power industry and transport during 1970-2015 in Peru (Crippa et al., 2020). * Values divided by five. ** Values multiplied by five. Data EDGARv5.0 from the website (<https://data.jrc.ec.europa.eu/collection/EDGAR>).

5. Conclusions

The measurement of four anthropogenic elements (Sb, As, Zn, and Cr) in the QIC samples using the INAA technique in samples from dry and wet seasons made punctual observations and evaluated the enrichment of these elements possible over time the first two decades of the 20th century. Our findings show that wet season samples were slightly more enriched than dry season samples. Fine particles show extremely high Sb levels ($EF > 100$) during the wet season and Zn during the regular wet season. However, the coarse particles reached this level ($EF > 100$) in Sb, Zn, and Cr. In addition, we noted a relatively higher enrichment of Cr in coarse particles (moderate to heavy enrichment) than in fine particles (light enrichment).

The higher EF levels indicate the anthropogenic contribution over recent decades, observed particularly by Sb in wet seasons; this could be attributed to increasing urbanization (road transport) and industrial processes (power industry).

Acknowledgments

The 2018 international fieldwork in the Quellcaya Ice Cap was a joint operation organized by the Centro Polar e Climático (UFRGS/Brazil) and Climate Change Institute (UMaine/ME, USA), supported by the US National Science Foundation P2C2 1600018 and Appalachian State University (Boone, NC, USA) in collaboration with the Instituto Nacional de Investigación en Glaciares y Ecosistemas de Montaña (INAIGEM, Peru) and the Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco (Peru). The Brazilian National Council for Scientific and Technological Development supported this research (CNPq (Processes 465680/2014-3 – INCT da Criosfera and 422695/2021-1). R.S. Reis thanks CNPq for the scholarship (Process 141081/2018-0).

References

- Abbott, M.B., Wolfe, A.P., 2003. Intensive Pre-Incan Metallurgy Recorded by Lake Sediments from the Bolivian Andes. *Science* (80-.). 301, 1893–1895. <https://doi.org/10.1126/science.1087806>
- Baccolo, G., Clemenza, M., Delmonte, B., Maffezzoli, N., Nastasi, M., Previtali, E., Prata, M., Salvini, A., Maggi, V., 2016. A new method based on low background instrumental neutron activation analysis for major, trace and ultra-trace element determination in atmospheric mineral dust from polar ice cores. *Anal. Chim. Acta* 922, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.04.008>
- Baccolo, G., Maffezzoli, N., Clemenza, M., Delmonte, B., Prata, M., Salvini, A., Maggi, V., Previtali, E., 2015. Low-background neutron activation analysis: a powerful tool for atmospheric mineral dust analysis in ice cores. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 306, 589–597. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4206-2>
- Cooke, C.A., Abbott, M.B., Wolfe, A.P., Kittleson, J.L., 2007. A millennium of metallurgy recorded by lake sediments from Morococha, Peruvian Andes. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3469–74. <https://doi.org/10.1021/es062930+>
- Cooke, C.A., Wolfe, A.P., Hobbs, W.O., 2009. Lake-sediment geochemistry reveals 1400 years of evolving extractive metallurgy at Cerro de Pasco, Peruvian Andes. *Geology* 37, 1019–1022. <https://doi.org/10.1130/G30276A.1>
- Correia, A., Freydier, R., Delmas, R.J., Simões, J.C., Taupin, J.-D., Dupré, B.,

- Artaxo, P., 2003. Trace elements in South America aerosol during 20th century inferred from a Nevado Illimani ice core, Eastern Bolivian Andes (6350 m asl). *Atmos. Chem. Phys.* 3, 1337–1352.
<https://doi.org/10.5194/acp-3-1337-2003>
- Crippa, M., Solazzo, E., Huang, G., Guizzardi, D., Koffi, E., Muntean, M., Schieberle, C., Friedrich, R., Janssens-Maenhout, G., 2020. High resolution temporal profiles in the Emissions Database for Global Atmospheric Research. *Sci. Data* 7, 121. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-0462-2>
- da Rocha Ribeiro, R., Simões, J.C., Ramirez, E., Taupin, J.D., Assayag, E., Dani, N., 2018. Accumulation rate in a tropical Andean glacier as a proxy for northern Amazon precipitation. *Theor. Appl. Climatol.* 132, 569–578.
<https://doi.org/10.1007/s00704-017-2108-7>
- Eichler, A., Gramlich, G., Kellerhals, T., Tobler, L., Rehren, T., Schwikowski, M., 2017. Ice-core evidence of earliest extensive copper metallurgy in the Andes 2700 years ago. *Sci. Rep.* 7, 1–11.
<https://doi.org/10.1038/srep41855>
- Eichler, A., Gramlich, G., Kellerhals, T., Tobler, L., Schwikowski, M., 2015. Pb pollution from leaded gasoline in South America in the context of a 2000-year metallurgical history. *Sci. Adv.* 1.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1400196>
- Garreaud, R.D., 2009. The Andes climate and weather. *Adv. Geosci.* 22, 3–11. <https://doi.org/10.5194/adgeo-22-3-2009>
- Garreaud, R.D., Aceituno, P., 2001. Interannual rainfall variability over the South American Altiplano. *J. Clim.* 14, 2779–2789.
[https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2001\)014<2779:IRVOTS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2001)014<2779:IRVOTS>2.0.CO;2)
- Hanshaw, M.N., Bookhagen, B., 2014. Glacial areas, lake areas, and snow lines from 1975 to 2012: Status of the cordillera vilcanota, including the Quelccaya Ice Cap, northern central Andes, Peru. *Cryosphere* 8, 359–376. <https://doi.org/10.5194/tc-8-359-2014>
- Hong, S., Barbante, C., Boutron, C., Gabrielli, P., Gaspari, V., Cescon, P., Thompson, L., Ferrari, C., Francou, B., Maurice-Bourgoin, L., 2004. Atmospheric heavy metals in tropical South America during the past 22 000 years recorded in a high altitude ice core from Sajama, Bolivia. *J.*

- Environ. Monit. 6, 322–326. <https://doi.org/10.1039/B314251E>
- Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C.C., Boutron, C.F., 1996. History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in Greenland Ice. *Science* (80-.). 272, 246–249. <https://doi.org/10.1126/science.272.5259.246>
- Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C.C., Boutron, C.F., 1994. Greenland Ice Evidence of Hemispheric Lead Pollution Two Millennia Ago by Greek and Roman Civilizations. *Science* (80-.). 265, 1841–1843. <https://doi.org/10.1126/science.265.5180.1841>
- Hooper, J., Marx, S., 2018. A global doubling of dust emissions during the Anthropocene? *Glob. Planet. Change* 169, 70–91. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2018.07.003>
- Hurley, J. V., Vuille, M., Hardy, D.R., 2019. On the Interpretation of the ENSO Signal Embedded in the Stable Isotopic Composition of Quelccaya Ice Cap, Peru. *J. Geophys. Res. Atmos.* 124, 131–145. <https://doi.org/10.1029/2018JD029064>
- Hurley, J. V., Vuille, M., Hardy, D.R., Burns, S.J., Thompson, L.G., 2015. Cold air incursions, $\delta^{18}\text{O}$ variability, and monsoon dynamics associated with snow days at Quelccaya Ice Cap, Peru. *J. Geophys. Res. Atmos.* 120, 7467–7487. <https://doi.org/10.1002/2015JD023323>
- Kaser, G., 2001. Glacier-climate interaction at low latitudes. *J. Glaciol.* 47, 195–204. <https://doi.org/10.3189/172756501781832296>
- Krachler, M., Zheng, J., Fisher, D., Shotyk, W., 2009. Global atmospheric As and Bi contamination preserved in 3000 year old Arctic ice. *Global Biogeochem. Cycles* 23, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2009GB003471>
- Krachler, M., Zheng, J., Fisher, D., Shotyk, W., 2008. Atmospheric Sb in the Arctic during the past 16,000 years: Responses to climate change and human impacts. *Global Biogeochem. Cycles* 22, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007GB002998>
- Krachler, M., Zheng, J., Koerner, R., Zdanowicz, C., Fisher, D., Shotyk, W., 2005. Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: Snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. *J. Environ. Monit.* 7, 1169–1176. <https://doi.org/10.1039/b509373b>
- Li, W., Fu, R., 2006. Influence of Cold Air Intrusions on the Wet Season Onset

- over Amazonia. *J. Clim.* 19, 257–275. <https://doi.org/10.1175/JCLI3614.1>
- Lindau, F.G.L., Simões, J.C., Delmonte, B., Ginot, P., Baccolo, G., Paleari, C.I., Di Stefano, E., Korotkikh, E., Introne, D.S., Maggi, V., Garzanti, E., Andò, S., 2021. Giant dust particles at Nevado Illimani: a proxy of summertime deep convection over the Bolivian Altiplano. *Cryosph.* 15, 1383–1397. <https://doi.org/10.5194/tc-15-1383-2021>
- Molina, L.T., Gallardo, L., Andrade, M., Baumgardner, D., Borbor-Córdova, M., Bórquez, R., Casassa, G., Cereceda-Balic, F., Dawidowski, L., Garreaud, R., Huneus, N., Lambert, F., McCarty, J.L., Mc Phee, J., Mena-Carrasco, M., Raga, G.B., Schmitt, C., Schwarz, J.P., 2015. Pollution and its Impacts on the South American Cryosphere. *Earth's Futur.* 3, 345–369. <https://doi.org/10.1002/2015EF000311>
- Osmont, D., Sigl, M., Eichler, A., Jenk, T.M., Schwikowski, M., 2019. A Holocene black carbon ice-core record of biomass burning in the Amazon Basin from Illimani, Bolivia. *Clim. Past* 15, 579–592. <https://doi.org/10.5194/cp-15-579-2019>
- Perry, L.B., Seimon, A., Andrade-Flores, M.F., Endries, J.L., Yuter, S.E., Velarde, F., Arias, S., Bonshoms, M., Burton, E.J., Winkelmann, I.R., Cooper, C.M., Mamani, G., Rado, M., Montoya, N., Quispe, N., 2017. Characteristics of Precipitating Storms in Glacierized Tropical Andean Cordilleras of Peru and Bolivia. *Ann. Am. Assoc. Geogr.* 107, 309–322. <https://doi.org/10.1080/24694452.2016.1260439>
- Rabatel, A., Francou, B., Soruco, A., Gomez, J., Cáceres, B., Ceballos, J.L., Basantes, R., Vuille, M., Sicart, J.E., Huggel, C., Scheel, M., Lejeune, Y., Arnaud, Y., Collet, M., Condom, T., Consoli, G., Favier, V., Jomelli, V., Galarraga, R., Ginot, P., Maisincho, L., Mendoza, J., Ménégos, M., Ramirez, E., Ribstein, P., Suarez, W., Villacis, M., Wagnon, P., 2013. Current state of glaciers in the tropical Andes: A multi-century perspective on glacier evolution and climate change. *Cryosphere* 7, 81–102. <https://doi.org/10.5194/tc-7-81-2013>
- Reis, R.S. dos, da Rocha Ribeiro, R., Delmonte, B., Ramirez, E., Dani, N., Mayewski, P.A., Simões, J.C., 2022. The Recent Relationships Between Andean Ice-Core Dust Record and Madeira River Suspended Sediments

- on the Wet Season. *Front. Environ. Sci.* 10.
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.840884>
- Roxana Sierra-Hernández, M., Beaudon, E., Gabrielli, P., Thompson, L.,
2019. 21st-century Asian air pollution impacts glacier in northwestern
Tibet. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 15533–15544.
<https://doi.org/10.5194/acp-19-15533-2019>
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust, in:
Treatise on Geochemistry. Elsevier, pp. 1–64. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
- Sen, I.S., Peucker-ehrenbrink, B., 2012. Anthropogenic Disturbance of
Element Cycles at the Earth ' s Surface.
<https://doi.org/doi.org/10.1021/es301261x>
- Soruco, A., Vincent, C., Rabatel, A., Francou, B., Thibert, E., Sicart, J.E.,
Condom, T., 2015. Contribution of glacier runoff to water resources of La
Paz city, Bolivia (16° S). *Ann. Glaciol.* 56, 147–154.
<https://doi.org/10.3189/2015AoG70A001>
- Thompson, L.G., Davis, M.E., Mosley-Thompson, E., Beaudon, E., Porter,
S.E., Kutuzov, S., Lin, P.N., Mikhalenko, V.N., Mountain, K.R., 2017.
Impacts of recent warming and the 2015/2016 EL Niño on tropical
Peruvian ice fields. *J. Geophys. Res. Atmos.* 122, 12,688-12,701.
<https://doi.org/10.1002/2017JD026592>
- Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E., Dansgaard, W., Grootes, P.M., 1986.
The Little Ice Age as Recorded in the Stratigraphy of the Tropical
Quelccaya Ice Cap. *Science (80-.)*. 234, 361–364.
<https://doi.org/10.1126/science.234.4774.361>
- Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E., Davis, M.E., Lin, P.-N., Henderson,
K.A., Cole-Dai, J., Bolzan, J.F., Liu, K. -b., 1995. Late Glacial Stage and
Holocene Tropical Ice Core Records from Huascarán, Peru. *Science (80-
.)*. 269, 46–50. <https://doi.org/10.1126/science.269.5220.46>
- Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E., Davis, M.E., Zagorodnov, V.S.,
Howat, I.M., Mikhalenko, V.N., Lin, P.N., 2013. Annually Resolved Ice
Core Records of Tropical Climate Variability over the Past 1800 Years.
Science (80-.). 340, 945–950. <https://doi.org/10.1126/science.1234210>
- Uglietti, C., Gabrielli, P., Cooke, C.A., Vallelonga, P., Thompson, L.G., 2015.

- Widespread pollution of the south american atmosphere predates the industrial revolution by 240 y. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 112, 2349–2354. <https://doi.org/10.1073/pnas.1421119112>
- Van de Velde, K., Boutron, C.F., Ferrari, C.P., Moreau, A.-L., Delmas, R.J., Barbante, C., Bellomi, T., Capodaglio, G., Cescon, P., 2000. A two hundred years record of atmospheric cadmium, copper and zinc concentrations in high altitude snow and ice from the French-Italian Alps. *Geophys. Res. Lett.* 27, 249–252. <https://doi.org/10.1029/1999GL010786>
- Vanegas, S., Trejos, E.M., Aristizábal, B.H., Pereira, G.M., Hernández, J.M., Murillo, J.H., Ramírez, O., Amato, F., Silva, L.F.O., Rojas, N.Y., Zafra, C., Pachón, J.E., 2021. Spatial distribution and chemical composition of road dust in two high-altitude latin american cities. *Atmosphere (Basel)*. 12. <https://doi.org/10.3390/atmos12091109>
- Vuille, M., Bradley, R.S., Healy, R., Werner, M., Hardy, D.R., Thompson, L.G., Keimig, F., 2003. Modeling $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation over the tropical Americas: 2. Simulation of the stable isotope signal in Andean ice cores. *J. Geophys. Res. Atmos.* 108. <https://doi.org/10.1029/2001jd002039>
- Vuille, M., Bradley, R.S., Keimig, F., 2000. Climate variability in the Andes of Ecuador and its relation to tropical Pacific and Atlantic Sea Surface temperature anomalies. *J. Clim.* 13, 2520–2535. [https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2000\)013<2520:CVITAO>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0442(2000)013<2520:CVITAO>2.0.CO;2)
- Vuille, M., Francou, B., Wagnon, P., Juen, I., Kaser, G., Mark, B.G., Bradley, R.S., 2008. Climate change and tropical Andean glaciers: Past, present and future. *Earth-Science Rev.* 89, 79–96. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.04.002>
- Yarleque, C., Vuille, M., Hardy, D.R., Timm, O.E., De la Cruz, J., Ramos, H., Rabatel, A., 2018. Projections of the future disappearance of the Quelccaya Ice Cap in the Central Andes. *Sci. Rep.* 8, 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-33698-z>
- Zambrano-Monserrate, M.A., Silva-Zambrano, C.A., Davalos-Penafiel, J.L., Zambrano-Monserrate, A., Ruano, M.A., 2018. Testing environmental Kuznets curve hypothesis in Peru: The role of renewable electricity, petroleum and dry natural gas. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82, 4170–4178. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.11.005>

8. CONCLUSÕES

A preservação da sazonalidade das micropartículas no testemunho coletado na calota de gelo Quelccaya (Peru) indica que este parâmetro ainda é confiável para estudos sobre os registros recentes deste local. A análise de distribuição e concentração de tamanho indicou que as partículas mais finas (2 a 10 μm) estão suscetíveis a modulações do oceano Pacífico, que controla o processo de precipitação da região, com um aumento proporcional do grupo fino durante os períodos de fase quente (positiva) dos índices de oscilação. Durante o estudo, verificou-se que o registro deste grupo de partículas na estação úmida está conectado ao registro de sedimentos suspensos do rio Madeira durante o período de 2003–2016, ambos sob o mesmo regime de precipitação. A associação entre o registro de micropartículas e os sedimentos do rio Madeira indica que este parâmetro necessita ser explorado em um registro mais longo.

A aplicação de técnica de análise por Ativação por Nêutrons permitiu a analisar individualmente as características químicas de fontes naturais e antrópicas de cinco estações secas e duas estações úmidas. Ao longo das estações regulares o padrão geoquímico mostra um enriquecimento no elemento tório e depleção do elemento ferro em relação a crosta continental durante a estação úmida. Na estação seca, o padrão geoquímico indica enriquecimento no elemento cobalto. Durante os eventos de *La-Niña*, a estação seca apresenta cobalto depletado, nas partículas finas, enquanto que os elementos La, Th e Sm se apresentam moderadamente enriquecidos nas partículas maiores ($> 10 \mu\text{m}$). A caracterização geoquímica aponta que as amostras de partículas do testemunho tem origem de rocha continental e sugere a proveniência de rochas félsicas. Quando comparadas a geoquímica das rochas da região da Cordilheira oriental andina e do Altiplano as amostras da estação seca apresentam afinidade com rochas do Altiplano leste e com granodioritos da Cordilheira Oriental. As amostras da estação úmida também apresentam afinidade com rochas da porção leste do Altiplano, além dos granitos da Cordilheira leste. A análise de trajetória das massas de ar indica uma maior intensidade local durante a estação úmida. Essa característica da estação sugere que as partículas finas tem

contribuição de longo transporte com presença minerais com baixa densidade, tais como argilominerais e micas, o que reflete no enriquecimento do elemento Tório observado nesse grupo.

Os elementos antropogênicos observados (antimônio, arsênio, zinco e cromo) demonstram um enriquecimento moderado a alto durante principalmente a estação úmida. Como observado nas últimas décadas do século passado, o aumento de elementos antrópicos indicam uma contribuição que tende a aumentar durante os anos recentes. Enquanto que zinco e arsênio estão ligados a atividades de exploração do Peru, cromo e principalmente antimônio, refletem o crescente aumento de poluição atmosférico causado pelas atividades industriais e dos processos de urbanização das décadas recentes do país.

Algumas questões abordadas no presente trabalho requerem um detalhamento maior de investigação. Para a avaliação sobre as fontes potenciais do material particulado, um estudo mineralógico detalhado contribuiria para uma melhor definição do tipo de rocha e características físicas do solo das áreas fontes. A associação entre as concentrações de partículas e parâmetros dos rios pertencentes a bacia amazônica necessitam de investigação durante um período mais amplo para validação desta relação.

Com a perspectiva de uma nova expedição do grupo ao local, certamente os resultados obtidos nesta tese servirão como base para investigações mais detalhadas das partículas auxiliando na compreensão da variabilidade deste parâmetro e na dinâmica climática registrada na geleira Quelccaya.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBANI, S., BALKANSKI, Y., MAHOWALD, N., WINCKLER, G., MAGGI, V., & DELMONTE, B.(2018). Aerosol-climate interactions during the last glacial maximum. *Current Climate*.
- ANDREOLI, RITA VALÉRIA, RODRIGO AUGUSTO FERREIRA DE SOUZA, MARY TOSHIE KAYANO E LUIZ ANTÔNIO CANDIDO (2012). “Seasonal anomalous rainfall in the central and eastern Amazon and associated anomalous oceanic and atmospheric patterns”. *International Journal of Climatology* 32.8, pp. 1193–1205.
- ANDREOLI, RITA VALÉRIA ET AL. (2017). “The influence of different El Niño types on the South American rainfall”. *International Journal of Climatology* 37.3, pp. 1374–1390
- ARIMOTO, R. 2001. Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition. *Earth-Science Reviews*, v. 54, n. 1-3, p. 29-42. DOI: 10.1016/S0012-8252(01)00040-X.
- ASHOK, KARUMURI, SWADHIN K BEHERA, SURYACHANDRA A RAO, HENGYI WENG E TOSHIO YAMAGATA (2007). “El Niño Modoki and its possible teleconnection”. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 112.C11.
- BADER H., HAMILTON W.L., BROWN P.L. 1965. Natural particulate fallout onto high polar ice sheets, Part I, Laboratory techniques for counting particles less than 5 microns and first results. **U.S . Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Research Report** 139.
- BERGAMETTI, G. FORÊT, G. 2014 Dust Deposition. In: Knippertz, P; Stuut, J.B.W. (eds.). *Mineral Dust: a Key Player in the Earth System*. Springer, Dordrecht, p. 179 – 196.
- CATALDO, M., EVANGELISTA, H., SIMÕES, J. C., GODOI, R. H. M., SIMMONDS, I., HOLLANDA, M. H., WAINER, I., AQUINO, F. GRIEKEN, R. V. 2013. Mineral dust variability in central West Antarctica associated with ozone depletion. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v.13,n.4, p.2165-2175.
- COBB, KIM M ET AL. (2013). “Highly variable El Niño–Southern Oscillation throughout the Holocene”. *Science* 339.6115, pp. 67–70.
- DAVIS, M. E., THOMPSON, L. G. 2006. An Andean ice-core record of a Middle Holocene mega-drought in North Africa and Asia. **Annals of Glaciology**, v. 43, p. 34-41.

- DE ANGELIS M, BARKOV NI, PETROV VN (1987) Aerosol concentrations over the last climatic cycle (160 kyr) from an Antarctic ice core. *Nature* 325:318–321
- DE ANGELIS M, LEGRAND M, PETIT JR, BARKOV NI, KOROTKEVITCH YS, KOTLYAKOV VM (1984) Soluble and insoluble impurities along the 950 m deep Vostok ice core (Antarctica) – climatic implications. *J Atmos Chem* 1:215–239
- DELMONTE B, PETIT J-R, MAGGI V (2002) LGM-Holocene changes and Holocene millennial-scale oscillations of dust particles in the EPICA Dome C ice core, East Antarctica. *Ann Glaciol* 35:306–312
- DELMONTE B, PETIT JR, ANDERSEN KK, BASILE-DOELSCH I, MAGGI V, YA LIPENKOV V (2004A) Dust size evidence for opposite regional atmospheric circulation changes over east Antarctica during the last climatic transition. *Climate Dynamics*. V. 23, p.427–438
- DELMONTE B, BASILE-DOELSCH I, PETIT J-R, MAGGI V, REVEL-ROLLAND M, MICHARD A ET AL (2004B) Comparing the EPICA and Vostok dust records during the last 220,000 years: stratigraphic correlation and provenance in glacial periods. *Earth-Science Review*, v.66, p. 63–87
- DELMONTE B, PETIT JR, BASILE-DOELSCH I, JAGOUTZ E, MAGGI V (2007) Late quaternary interglacials in East Antarctica from ice core dust records. In: Sirocko F, Litt T, Claussen M (eds) *The climate of past interglacials*, v. 7. Elsevier, Amsterdam, pp 53– 73
- DELMONTE, B., PALEARI, C. I., ANDÒ, S., GARZANTI, E., ANDERSSON, P. S., PETIT, J. R., COSTA J., NARCISSI B., BARONI, C., SALVATORE, M. C., BACCOLO, G., MAGGI, V. 2017. Causes of dust size variability in central East Antarctica (Dome B): Atmospheric transport from expanded South American sources during Marine Isotope Stage 2. **Quaternary Science Reviews**. V.168, p.55-68.
- DELMONTE, B.; BARONI, C.; ANDERSSON, P. S.; SCHOBERG, H.; HANSSON, M.; ACIEGO, S.; PETIT, J. R.; ALBANI, S.; MAZZOLA, C.; MAGGI, V., FREZZOTTI, M. 2010. Aeolian dust in the Talos Dome ice core (East Antarctica, Pacific/Ross Sea sector): Victoria Land versus remote sources over the last two climate cycles. *Journal of Quaternary Science*, V. 25(8), p. 1327-1337.

- DELMONTE, B.; PETIT, J.; MAGGI, V. (2002). Glacial to Holocene implications of the new 27000-year dust record from the EPICA Dome C (East Antarctica) ice core. *Climate Dynamics*, v. 18, n. 8, p. 647-660
- DIAZ, H. F., BRADLEY, R. S., NING, L. (2014). Climatic changes in mountain regions of the American Cordillera and the Tropics: Historical changes and future outlook. **Arctic, Antarctic, and Alpine Research**, v. 46, n.4, p.735–743. <https://doi.org/10.1657/1938-4246-46.4.735>
- FISCHER, H., SIGGARD-ANDERSEN, M. L., RUTH, U. RÖTHLISBERGER, R., WOLFF, E. 2007. Glacial/Interglacial changes in mineral dust and sea-salt records in polar ice cores: sources, transport, and deposition. **Reviews of Geophysics**, v.45, RG1002, p. 1 – 26.
- FRITZ, S. C., BRINSON, B. E., BILLUPS, W. E., THOMPSON, L. G. 2015. Diatoms at > 5000 meters in the Quelccaya Summit Dome Glacier, Peru. **Arctic, antarctic, and alpine research**. V.47(2), p.369-374.
- FUHRER, K., WOLFF, E. W.; JOHNSEN, S. J. (1999). Timescales for dust variability in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core in the last 100,000 years. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 104, n. D24, p. 31043-31052.
- FUJII, Y.; KOHNO, M.; MATOBA, S.; MOTOYAMA, H.; WATANABE. 2003. A 320 k-year record of microparticles in the Dome Fuji, Antarctica ice core measured by laser-light scattering. *National Institute of Polar Research*, v. 57, p. 46 – 62.
- GARCIA, S. R. Variabilidade do Sistema de Monção da América do Sul: relações com a Oscilação Decadal do Pacífico. 2006. Dissertação (Mestrado em Meteorologia). CPTEC/ INPE. São José dos Campos. 142 p.
- GARREAUD, RENÉ D, MATHIAS VUILLE, ROSA COMPAGNUCCI E JOSÉ MARENGO (2009). “Present- day south american climate”. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 281.3-4, pp. 180–195.
- GAUDICHET, A. DE ANGELIS, M., LEFEVRE, R., PETIT, J. R., KOROTKEVITCH, Y. S., e PETROV, V. N. 1988. Mineralogy of insoluble particles in the Vostok Antarctic ice core over the last climatic cycle (150 kyr). **Geophysical Research Letters**,
- GAUDICHET, A. PETIT, J. R., LEFEVRE, R., e LORIUS, C. 1986. An investigation by analytical transmission electron microscopy of

individual insoluble microparticles from Antarctic (Dome C) ice core samples. **Tellus B**, v. 38, n. 3- 4, p. 250-261.

GIBSON, E. R.; HUDSON, P. K.; GRASSIAN, V. H. 2006. Aerosol chemistry and climate: Laboratory studies of the carbonate component of mineral dust and its reaction products. *Geophysical research letters*, v. 33, n. 13. DOI: 10.1029/2006GL026386

GLANDZ, M.H. *Currents of Change: Impacts of El Niño and La Niña on climate and society*. Second Edition. Cambridge, University Press, 2001. 252p.

GRIMM, A.; FERRAZ, S. E. T.; GOMES, J. Precipitation anomalies in southern Brazil associated with El Niño and La Niña events. *Journal of Climate*, Boston, v.11, p.2863-2880, NOV., 1998.

GROOTES, P. M., STUVIER, M., THOMPSON, L. G., MOSLEY-THOMPSON, E. (1989). Oxygen isotope changes in tropical ice, Quelccaya, Peru. **Journal of Geophysical Research**, 94(D1), 1187–1194. <https://doi.org/10.1029/JD094iD01p01187>

HAMILTON, W. L. 1967. Measurement of natural particulate fallout onto high polar ice sheets; Part II: Antarctic and Greenland cores: U.S. Army Material Command, Cold Regions Research and Engineering Laboratory research Report 139, 39 pp.

HAMILTON, W. L. 1969. Microparticle deposition on polar ice sheets. Ohio State University research Foundation, Institute of Polar studies, Report No 29. 77 pp.

HAMILTON, W. L., LANGWAY, C. C. 1967. A correlation of microparticle concentrations with oxygen isotope ratios in 700 year old Greenland ice. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 3, p. 363 – 366.

HAMMER, C. U. 1977. Dating of Greenland ice cores by microparticle concentration analyses. *Isotopes and Impurities in Snow and Ice*, n. 118, p. 297

HAMMER, C. U., CLAUSEN, H. B., DANSGAARD, W., GUNDESTRUP, N., JOHNSEN, S. J., & REEH, N. 1978. Dating of Greenland ice cores by flow models, isotopes, volcanic debris, and continental dust. **Journal of Glaciology**, v.20, n.82, p.3-26.

HAMMER, C. U., CLAUSEN, H. B., DANSGAARD, W., NEFTEL, A., KRISTINSDOTTIR, P., JOHNSON, E. 1985. Continuous impurity analysis along the Dye 3 deep core. **Greenland ice core: geophysics, geochemistry, and the environment**, 33, p.90-94.

- HANSEN, J.; SATO, Mki; RUEDY, R. Radiative forcing and climate response. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 102, n. D6, p. 6831-6864, 1997. DOI: 10.1029/96JD03436
- HIGHWOOD, E. J., RYDER, C. L. 2014. Radiative effect of Dust. In: Knippertz, P, Stuut, J. B. W. (2014). *Mineral dust: a Key player in the Earth System*. Springer, Dordrecht, p. 267-286.
- HOFFMANN, G., RAMIREZ, E., TAUPIN, J. D., FRANCOU, B., RIBSTEIN, P., DELMAS, R., ET AL. (2003). Coherent isotope history of Andean ice cores over the last century. *Geophysical Research Letters*, 30(4), 1–4. <https://doi.org/10.1029/2002GL014870>
- HUA, L., 1999. An integrated wind erosion modelling system with emphasis on dust emission and transport. Tese de Doutorado, University of New South Wales.
- HURLEY, J. V., VUILLE, M., HARDY, D. R., BURNS, S. J., & THOMPSON, L. G. (2015). Cold air incursions, $\delta^{18}\text{O}$ variability, and monsoon dynamics associated with snow days at Quelccaya Ice Cap, Peru. ***Journal of Geophysical Research: Atmospheres***, 120, p. 7467–7487. <https://doi.org/10.1002/2015JD023323>
- HURLEY, J. V., VUILLE, M., & HARDY, D. R. (2019). On the Interpretation of the ENSO Signal Embedded in the Stable Isotopic Composition of Quelccaya Ice Cap, Peru. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124(1), 131–145. <https://doi.org/10.1029/2018JD029064>
- JICKELLS, T. D. (2005). Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. *Science* (80). 308, 67–71. doi:10.1126/science.1105959.
- JIMÉNEZ-MUÑOZ, JUAN C ET AL. (2016). “Record-breaking warming and extreme drought in the Amazon rainforest during the course of El Niño 2015–2016”. *Scientific reports* 6, p. 33130.
- JOHNSON, B. T.; SHINE, K. P.; FORSTER, P. M. 2004. The semi-direct aerosol effect: Impact of absorbing aerosols on marine stratocumulus. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, v. 130, n. 599, p. 1407-1422. DOI: 10.1256/qj.03.61
- KASER, G. E OSMASTON, O. 2002. **Tropical Glaciers**. Cambridge University Press, Cambridge, 210p.

- KAYANO, M. T. ANDREOLI, R. V. Relations of South American summer rainfall interannual variations with the Pacific Decadal Oscillation. In: *Journal of Climate*, v. 27, 4, 2006, p. 531 – 540.
- KNIPPERTZ, P; STUUT, J.B.W. 2014. *Mineral Dust: a Key Player in the Earth System*. Springer, Dordrecht, p. 526.
- KOFFMAN, B. G., KREUTZ, K. J., BRETON, D. J., KANE, E. J., WINSKI, D. A., BIRKEL, S. D., KURBATOV, A. V., HANDLEY, M. J. 2014. Centennial- scale variability of the Southern Hemisphere westerly wind belt in the eastern Pacific over the past two millennia. ***Climate of the Past***, v. 10, p. 1125 – 1144.
- KOK, J. F. RIDLEY, D. A, ZHOU, Q., MILLER, R. L., ZHAO, C., HEALD, C. L., WARD, D. S., ALBANI, S., HAUSTEIN, K. Smaller desert dust cooling effect estimated from analysis of dust size and abundance. *Nature Geoscience*, v. 10, n. 4, p. 274, 2017.
- KOK, J.F., WARD, D.S., MAHOWALD, N.M., EVAN, A.T. 2018. Global and regional importance of the direct dust-climate feedback. *Nature Communications*, 9(241: p.1–11).
- LAMBERT, F., DELMONTE, B., PETIT, J. R., BIGLER, M., KAUFMANN, P. R., HUTTERLI, M. A., STOCKER, T. F., RUTH, U., STEFFENSEN, J. P., MAGGI, V. 2008. Dust-climate couplings over the past 800,000 years from EPICA Dome C ice core. ***Nature***, v. 452, p. 616 – 619.
- LAMBERT, F.; BIGLER, M.; STEFFENSEN, J. P.; HUTTERLI, M.; FISCHER, H. 2012. Centennial mineral dust variability in high-resolution ice core data from Dome C, Antarctica. *Climate of the Past*, v. 8, p. 609 – 623.
- LI, JINBAO ET AL. (2013). “El Niño modulations over the past seven centuries”. *Nature Climate Change* 3.9, pp. 822–826.
- MAGGI, V. 1997. Mineralogy of atmospheric microparticles deposited along the Greenland Ice Core Project ice core. *Journal of Geophysical research*. V.102(C12), p. 26,725– 26,734, DOI:10.1029/97JC00613.
- MAHOWALD, N. 2011. Aerosol indirect effect on biogeochemical cycles and climate. *Science*, v. 334, n. 6057, p. 794-796. DOI: 10.1126/science.1207374
- MALEK, M. A., EOM, H. J., HWANG, H., DO HUR, S., HONG, S., HOU, S., & RO, C. U. 2019. Single particle mineralogy of microparticles from

Himalayan ice- cores using SEM/EDX and ATR-FTIR imaging techniques for identification of volcanic ash signatures. **Chemical Geology**. V.504, p.205-215.

MANTUA, NATHAN J, STEVEN R HARE, YUAN ZHANG, JOHN M WALLACE E ROBERT C FRANCIS (1997). "A Pacific interdecadal climate oscillation with impacts on salmon produc- tion". *Bulletin of the American Meteorological Society* 78.6, pp. 1069–1080.

MARTICORENA B, BERGAMETTI G (1995) Modeling the atmospheric dust cycle: 1. Design of a soil- derived dust production scheme. *J Geophys Res* 100:16415–16430. DOI:10.1029/95JD00690

MAYEWSKI, P. A. E GOODWIN, D. 1997. International Trans-Antarctic Scientific Expedition (ITASE) – "200 years of past Antarctic and Environmental Change". Science and Implementation Plan. Workshop Report, Series 97–1, report from the ITASE workshop Cambridge, 2–3 agosto 1996, United Kingdon, 48 p.

MCCONNELL, J. R., ARISTARAIN, A. J., BANTA, J. R., EDWARDS, P. R., SIMÕES, J. C. 2007. 20th-Century doubling in dust archived in an Antarctic Peninsula ice core parallels climate change and desertification in South America. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.104, n.14, p.5743-5748.

MILLER, R. L.; TEGEN, I.; PERLWITZ, J. (2004). Surface radiative forcing by soil dust aerosols and the hydrologic cycle. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 109, n. D4. DOI: 10.1029/2003JD004085

MONTECINOS, A., DIAZ, A., ACEITUNO, P., 2000. Seasonal Diagnostic and Predictability of Rainfall in Subtropical South America Based on Tropical Pacific SST. *Journal of Climate*, v.13, p.746-758. DOI:10.1175/1520- 0442(2000)013<0746:SDAPOR>2.0.CO;2

MUHS, D. R.; PROSPERO, J. M.; BADDOCK, M. C.; GILL, T. E. 2014. Identifying sources of aeolian mineral dust: present and past. In: Knippertz, P; Stuut, J.B.W. (eds.). *Mineral Dust: a Key Player in the Earth System*. Springer, Dordrecht, p. 51 – 70.

NENES, A., MURRAY, B., BOUGIATIOTI, A. 2014. Mineral dust and its Microphysical Interactions with clouds. In: Knippertz, P; Stuut, J.B.W. 2014. *Mineral Dust: a Key Player in the Earth System*. Springer, Dordrecht, p. 287-326.

- PETIT, J.; BRIAT, M.; ROYER, A. (1981). Ice age aerosol content from East Antarctic ice core samples and past wind strength. *Nature*, v. 293, n. 5831, p. 391-394.
- PETIT, J.R., J. JOUZEL, D. RAYNAUD, N.I. BARKOV, J.M. BARNOLA, I. BASILE, M. BENDER, J. CHAPPELLAZ, J. DAVIS, G. DELAYGUE, M. DELMOTTE, V.M. KOTLYAKOV, M. LEGRAND, V. LIPENKOV, C. LORIUS, L. PÉPIN, C. RITZ, E. SALTZMAN, AND M. STIEVENARD. 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok Ice Core, Antarctica. *Nature*, vol.399, p. 429-436. DOI: 10.1038/20859
- PHILANDER, S.G. *El Niño, La Niña, and the Southern Oscillation*. New York, Academic Press, 1990. p. 293.
- PROSPERO, J. M.; GINOUX, P.; TORRES, O.; NICHOLSON, S. E. & GILL, T. E. 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the nimbus 7 total ozone mapping spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Reviews of Geophysics*. v. 40, p. 1-31.
- PRUPPACHER, Hans R.; KLETT, James D. *Microstructure of atmospheric clouds and precipitation*. In: *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Springer, Dordrecht, 2010. p. 10-73.
- PYE, K. 1987. *Aeolian dust and dust deposits*. Academic, San Diego, California. 334p.
- RAMIREZ, E., HOFFMANN, G., TAUPIN, J. D., FRANCOU, B., RIBSTEIN, P., CAILLON, N. F. A., FERRON, F. A., LANDAIS, A., PETIT, J. R., POUYAUD, B., SCHOTTERER, U., SIMOES, J. C., e STIEVENARD, M. (2003). A new Andean deep ice core from Nevado Illimani (6350m), Bolivia. ***Earth and Planetary Science Letters***. V. 212,p. 337–350.
- RASMUSSEN, EUGENE M E THOMAS H CARPENTER (1982). "Variations in tropical sea surface temperature and surface wind fields associated with the Southern Oscillation/El Niño". *Monthly Weather Review* 110.5, pp. 354–384.
- RIBEIRO, IO ET AL. (2018). "Biomass burning and carbon monoxide patterns in Brazil during the extreme drought years of 2005, 2010, and 2015". *Environmental pollution* 243, pp. 1008–1014.
- RUTH, U. 2002. Concentration and Size Distribution of Microparticles in the NGRIP Ice Core (Central Greenland) during the Last Glacial Period.

Tese de doutorado. Faculdade de Física e Astronomia - Instituto de Física Ambiental, Universidade de Heidelberg, Alemanha. DOI: 10.11588/heidok.00002291

RUTH, U., WAGENBACH, D., STEFFENSEN, J. P.; BIGLER, M. 2003. Continuous record of microparticle concentration and size distribution in central Greenland NGRIP ice core during the last glacial period. **Journal of Geophysical Research**, v. 108 (D3), p. 4098 – 4111.

SHAO Y, WYRWOLL K-H, CHAPPELL A, HUANG J, LIN Z, MCTAINSH G. H., MIKAMI, M., TANAKA, T. Y., WANG, X., YOON, S. 2011. Dust cycle: an emerging core theme in Earth system science. *Aeolian Research*.v.2(4), p. 181–204

SILVA JUNIOR, CELSO HL ET AL. (2019). “Fire responses to the 2010 and 2015/2016 Amazonian droughts”. *Frontiers in Earth Science* 7, p. 97

SOLOMON, S., D. QIN, M. MANNING, Z. CHEN, M. MARQUIS, K.B. AVERYT, M. TIGNOR AND H.L. MILLER (eds.). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

SVENSSON, A. Characterization of continental dust in the Greenland GRIP ice core back to 44kyr BP, Tese de Doutorado. Universidade de Copenhagen, Copenhagen, Dinamarca. 1998.

SVENSSON, A., BISCAYE, P. E., GROUSSET, F. E. 2000. Characterization of late glacial continental dust in the Greenland Ice Core Project ice core. **Journal of Geophysical Research**, v. 105 (D4), p. 4637 – 4656.

TEGEN, I., AND I. FUNG, 1994: Modeling of mineral dust transport in the atmosphere: Sources, transport, and optical thickness. *J. Geophys. Res.*, **99**, 22897-22914, doi:10.1029/94JD01928.

TEGEN, I.; LACIS, A. Modeling of particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 101, n. D14, p. 19237-19244, 1996.

TEGEN, I. et al. 2004. Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission. *Geophysical Research Letters*, v. 31, n.5, DOI:10.1029/2003GL019216

- TEGEN, I. 2013. Effect of atmospheric dust. In: ELIAS, S. A., MOCK, C. J. 2013. Encyclopedia of Quaternary Science. Elsevier, 2nd Edition, p.3888.
- THEVENON, F., ANSELMELTI, F. S., BERNASCONI, S. M., SCHWIKOWSKI, M. 2009. Mineral dust and elemental black carbon records from an Alpine ice core (Colle Gnifetti glacier) over the last millennium, **Journal Geophysical Research**, 114, D17102, doi:10.1029/2008JD011490.
- THEVENON, F., CHIARADIA, M., ADATTE, T., HUEGLIN, C., POTÉ, J. 2012. Characterization of Modern and Fossil Mineral Dust Transported to High Altitude in the Western Alps: Saharan Sources and Transport Patterns. **Advances in Meteorology**, 2012. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/674385>
- THOMPSON, L. G., DANSGAARD, W. 1975. Oxygen isotope and microparticle studies of snow samples from Quelccaya Ice Cap, Peru. **Antarctic Journal of the United States**, v.10(1), p.24-26.
- THOMPSON, L. G. (1980). Glaciological investigations of the tropical Quelccaya ice cap, Peru. **Journal of Glaciology**, 25(91), 69–84.
- THOMPSON, L. G., BOLZAN, J. F., BRECHER H. H., KRUSS, P. D., MOSLEY- THOMPSON, E., JEZEK, K. C. (1982). Geophysical investigations of the tropical Quelccaya ice cap, Peru. **Journal of Glaciology**, v.28,n.98, 57–69.
- THOMPSON, L. G., MOSLEY-THOMPSON, E., and ARNAO, B. M., 1984: El Niño- Southern Oscillation events recorded in the stratigraphy of the tropical Quelccaya ice cap, Peru. **Science**, 234: 361-364.
- THOMPSON, L. G., MOSLEY-THOMPSON, E., BOLZAN, J. F., KOCI, B. R. (1985). A 1500-year record of tropical precipitation in ice cores from the Quelccaya ice cap, Peru. **Science**, 229, p. 971–973. <https://doi.org/10.1126/science.229.4717.971>
- THOMPSON, L. G.; MOSLEY-THOMPSON, E.; DANSGAARD, W.; GROOTES, P. M. 1986. The Little Ice Age as recorded in the stratigraphy of the tropical Quelccaya ice cap. **Science**, v. 234, p. 361 – 364.
- THOMPSON, L. G., MOSLEY-THOMPSON, E., DAVIS, M. E., BOLZAN, J. F., DAI, J., KLEIN, L., YAO, T., WU, X., XIE, Z., GUNDESTRUP, N. 1989. Holocene— late Pleistocene climatic ice core records from

Qinghai-Tibetan Plateau. **Science**, v.246,n.4929,p.474-477.

THOMPSON, L. G., PEEL, D. A., MOSLEY-THOMPSON, E., MULVANEY, R., DAL, J., LIN, P. N., DAVIS, M. E., RAYMOND, C. F. (1994). Climate since AD 1510 on Dyer Plateau, Antarctic Peninsula: evidence for recent climate change. **Annals of Glaciology**, v.20, p.420-426.

THOMPSON, L. G.; MOSLEY-THOMPSON, E.; DAVIS, M. E.; LIN, P. N.; HENDERSON, K. A.; COLE-DAI, J.; BOLZAN, J. F.; LIU, K. B. 1995. Late Glacial Stage and Holocene tropical ice core records from Huascarán, Peru. **Science**, v. 269, p. 46 – 50.

THOMPSON, L. G.; DAVIS, M. E.; MOSLEY-THOMPSON, E.; SOWERS, T. A.; HENDERSON, K. A.; ZAGORODNOV, P.; LIN, P. N., MIKHALENKO, V. N.; CAMPEN, R. K.; BOLZAN, J. F.; COLE-DAI, J.; FRANCOU, B. 1998. A 25,000-year tropical climate history from Bolivian ice cores. **Science**, v. 282, p. 1858 – 1864.

THOMPSON, L. G., YAO, T., MOSLEY-THOMPSON, E., DAVIS, M. E., HENDERSON, K. A., LIN, P. N. 2000. A high-resolution millennial record of the South Asian monsoon from Himalayan ice cores. **Science**, v.289(5486), p.1916-1919.

THOMPSON, L. G., MOSLEY-THOMPSON, E., DAVIS, M. E., HENDERSON, K. A., BRECHER, H. H., ZAGORODNOV, V. S., MASHIOTTA, T. A., LIN, P. MIKHALENKO, V., HARDY, D. BEER, J. 2002. Kilimanjaro ice core records: evidence of Holocene climate change in tropical Africa. **Science**, v.298(5593), p.589-593.

THOMPSON, L. G., MOSLEY-THOMPSON, E., DAVIS, M. E., ZAGORODNOV, V. S., HOWAT, I. M., MIKHALENKO, V. N., & LIN, P. N. (2013). Annually resolved ice core records of tropical climate variability over the past ~1800 years. *Science*, v.340(6135), p.945-950. DOI:10.1126/science.1234210

THOMPSON, L. G., DAVIS, M. E., MOSLEY-THOMPSON, E., BEAUDON, E., PORTER, S. E., KUTUZOV, S., ET AL. (2017). Impacts of recent warming and the 2015/2016 EL Niño on tropical Peruvian ice fields. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(23), 12,688-12,701. <https://doi.org/10.1002/2017JD026592>

TIMMERMANN, AXEL ET AL. (2018). “El Niño–southern oscillation complexity”. *Nature* 559.7715, pp. 535–545.

- VALLELONGA, P., SVENSSON, A. (2014) Ice Core Archives of Mineral Dust. In: Knippertz, P; Stuut, J.B.W. 2014. Mineral Dust: a Key Player in the Earth System. Springer, Dordrecht, p. 463-486.
- VERA, CAROLINA ET AL. (2006). "Toward a unified view of the American monsoon systems". *Journal of climate* 19.20, pp. 4977–5000.
- VIMEUX, F., GINOT, P., SCHWIKOWSKI, M., VUILLE, M., HOFFMANN, G., THOMPSON, L.G., SCHOTTERER, U. 2009. Climate variability during the last 1000 years inferred from Andean ice cores: A review of methodology and recent results. **Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology**, v. 281, p. 229–241.
- WEAVER CJ, GINOUX P, HSU NC, CHOU M-D, JOINER J (2002) Radiative forcing of Saharan dust: GOCART model simulations compared with ERBE data. *J Atmos Sci* 59:736–747
- WU, G., YAO, T., THOMPSON, L. G., LI, Z. 2004. Microparticle record in the Guliya ice core and its comparison with polar records since the last interglacial. **Chinese Science Bulletin**, v.49 (6), p. 607-611.
- WU, G., ZHANG, X., ZHANG, C., XU, T. (2016). Mineralogical and morphological properties of individual dust particles in ice cores from the Tibetan Plateau. **Journal of Glaciology**, v.62(231), p.46-53.
- YARLEQUE, C., VUILLE, M., HARDY, D. R., TIMM, O. E., DE LA CRUZ, J., RAMOS, H., ET AL. (2018). Projections of the Future Disappearance of the Quelccaya Ice Cap in the Central Andes. *Sci. Rep.* 8, 1–11. doi:10.1038/s41598-018-33698-z
- YIN, Y., WURZLER, S., LEVIN, Z., REISIN, T. G. (2002). Interactions of mineral dust particles and clouds: Effects on precipitation and cloud optical properties. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v.107, n.(D23), p.AAC-19-1-AAC 19-14.DOI:
- ZHOU, JIAYU E KM LAU (1998). "Does a monsoon climate exist over South America?" *Journal of climate* 11.5, pp. 1020–1040.

ANEXO I

E-mail confirmando a publicação do artigo *“The Recent Relationships between Andean Ice-Core dust record and Madeira River suspended sediments on the Wet Season”* na revista *Frontiers*.

5/21/22, 4:13 PM

Gmail - Frontiers: Congratulations! Your article is published



Rafael dos Reis <sdosreis.rafael@gmail.com>

Frontiers: Congratulations! Your article is published

1 mensagem

Environmental Science Production Office

<environmentalscience.production.office@frontiersin.org>

11 de abril de 2022

06:25

Responder a: Environmental Science Production Office <environmentalscience.production.office@frontiersin.org>

Para: sdosreis.rafael@gmail.com

Dear Rafael Souza Dos Reis,

Environmental Science Production Office has sent you a message. Please click 'Reply' to send a direct response

Congratulations on the publication of your article: The recent relationships between Andean Ice-Core dust record and Madeira River suspended sediments on the Wet Season, by Rafael Souza Dos Reis, Rafael da Rocha Ribeiro, Barbara Delmonte, Edson Ramirez, Norberto Dani, Paul Mayewski, Jefferson Simões, published in *Frontiers in Environmental Science*, section *Interdisciplinary Climate Studies*.

To view the online publication, please click here:

http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fenvs.2022.840884/full?utm_source=Email_to_authors&utm_medium=Email&utm_content=T1_11.5e1_author&utm_campaign=Email_publication&field=&journalName=Frontiers_in_Environmental_Science&id=840884

This article is an open access publication accessible to readers anywhere in the world. Share the link with your network and track the impact of your research with our Article and Author Impact Metrics. This includes metrics on citations, views and downloads, as well as the social media attention your article receives.

If you have not done so already, please update your Loop profile to maximise your readership:

http://loop.frontiersin.org/people/me/?utm_source=WFPOFAut&utm_medium=Email&utm_campaign=WF11.5E-1

Authors with fully populated profiles receive 4X more profile views and 6X more publication views.

*** BE AWARE OF SCAM ATTEMPTS - PLEASE READ *****

There has been a recent surge in fraud attempts against Frontiers authors. Please be alert if someone contacts you from a fake email address that pretends to be a Frontiers Staff member providing you with a fake invoice or payment instructions.

- Frontiers will always contact you from a @frontiersin.org or @frontiersin.com email address.

- We never amend payment details via email.

- Scammers might try to contact the corresponding author and/or the payer to request a payment, or to request an additional payment. The accurate invoice is always available in the payer's account and in the corresponding author's account (if different) on our website. If you don't have one yet, please register with this email address. You will find the invoice in My Frontiers > My Invoices

If you have any doubt or believe to have followed the wrong instructions, please reach out to us at

accounting@frontiersin.org

We look forward to your future submissions!

Best regards,

Frontiers Environmental Science Production Office
environmentalscience.production.office@frontiersin.org
www.frontiersin.org

For technical issues, please contact our IT Helpdesk - support@frontiersin.org

Can you take 30 seconds to respond to a quick survey so that we can continue to improve our service:

https://frontiers.eu.qualtrics.com/jfe/form/SV_eyw2LQ7Y4RSSokt

ANEXO II

E-mail de confirmação de submissão do artigo “*Source and crustal Footprint in dust samples from the Quelccaya Ice Cap*” submetido para a revista Journal of Geophysical Research - Atmospheres.

5/21/22, 4:10 PM

Gmail - AGU journal submission 2022JD036977



Rafael dos Reis <sdosreis.rafael@gmail.com>

AGU journal submission 2022JD036977

1 mensagem

jgr-atmospheres@agu.org <jgr-atmospheres@agu.org>
Responder a: jgr-atmospheres@agu.org
Para: sdosreis.rafael@gmail.com

20 de abril de 2022 22:43

Dear Dr. Souza dos Reis:

We would like to inform you that you have been listed as an author on manuscript 2022JD036977, *Source and crustal footprint in dust samples from the Quelccaya Ice Cap*, which has been submitted for possible publication in Journal of Geophysical Research - Atmospheres.

The corresponding author, Mr. Souza dos Reis, has indicated that the submission has been made with the consent of all authors. Please note, manuscript communications are sent to the corresponding author. All authors may check the status of the manuscript at any time using this link: <https://jgr-atmospheres-submit.agu.org/cgi-bin/main.plex?el=A7Fd1GhJy5A3IAAv4F7A9ftdNJwUVcXvYLaogGTWtcx48AZ>

ORCIDs are **required** for all corresponding authors and strongly encouraged for coauthors.

AGU has officially joined with many other publishers in a [commitment](#) to include the [ORCID](#) (Open Researcher and Contributor ID) for authors of all papers published starting in 2016. Funding agencies are also asking for ORCID.

Including the ORCID as part of published author information in papers will better enable linking of content and accurate discovery across individuals, similar to the way DOIs have enabled reference linking across journals. Given a specific scientist's permission, AGU can also add published papers to his or her ORCID record. See our statement <https://eos.org/agu-news/agu-opens-its-journals-to-author-identifiers>. We can also provide credit to you through ORCID when you serve as a reviewer.

If you have not already created an ORCID or linked it to your GEMS profile, please do so as soon as possible. You can both create and link an ORCID from your user profile. From your homepage, under General Tasks, click Modify Profile/Password. Under the ORCID field, select "Click here" to register and/or link your ORCID.

We appreciate your contribution to Journal of Geophysical Research - Atmospheres, and we will make every effort to efficiently and fairly handle your submission.

Sincerely,

Journal of Geophysical Research - Atmospheres Editorial Office

ANEXO III

E-mail de confirmação de submissão do artigo *“Impact of Air Pollution on Peruvian Tropical Glacier over 21th glacier”* submetido para a revista Atmospheric Environment.

5/21/22, 4:09 PM

Gmail - Submission Confirmation



Rafael dos Reis <sdosreis.rafael@gmail.com>

Submission Confirmation

1 mensagem

Atmospheric Environment <em@editorialmanager.com> 20 de maio de 2022 16:20
Responder a: Atmospheric Environment <support@elsevier.com>
Para: Rafael Souza dos Reis <sdosreis.rafael@gmail.com>

Re: Impact of Air Pollution on Peruvian Tropical Glacier over the 21st century by Rafael Souza dos Reis; Rafael da Rocha Ribeiro; Jefferson C. Simões; Barbara Delmonte; Elena Di Stefano; Giovanni Baccolo; Norberto Dani; Paul A. Mayewski Research Paper

Dear Dr Reis,

Your submission entitled "Impact of Air Pollution on Peruvian Tropical Glacier over the 21st century" has been received by Atmospheric Environment

You may check on the progress of your paper by logging on to the Editorial Manager as an author. The URL is <https://www.editorialmanager.com/atmenv/>.

Your username is: rafael.reis

If you need to retrieve password details, please go to: <https://www.editorialmanager.com/atmenv/l.asp?i=730783&l=S42DCKCR>

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Editorial Manager
Atmospheric Environment


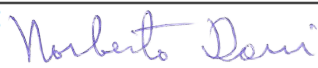

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EM via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

#AU_ATMENV#

To ensure this email reaches the intended recipient, please do not delete the above code

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/atmenv/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.

ANEXO IV

ANEXO I	
Título da Tese:	
“Micropartículas De Um Testemunho Da Geleira Quelccaya (Peru): Distribuição, Concentração E Geoquímica”	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: Rafael Souza dos Reis	
Orientador: Prof. Dr. Norberto Dani Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões	
Examinador: Prof. Dr. Rualdo Menegat	
Data: 06/07/2022	
Conceito: A (Excelente)	
PARECER:	
<p>A tese apresenta um estudo de grande envergadura. Trata-se de um exercício completo de investigação do paleoclima subrecente na Cordilheira Vilcanota, nos Andes Orientais do sul do Peru. Com base na caracterização de micropartículas finas e ultrafinas, o autor conseguiu realizar uma análise integrada das contribuições regionais do clima a leste - pela influência das Monções de Verão da América do Sul a partir da bacia do Amazonas -, e a oeste – pela influência do El Niño Oscilação Sul-La Niña Oscilação Sul e da Oscilação Decenal do Pacífico – na Calota de Gelo Quelccaya. Além disso, utilizou-se dessas partículas para analisar a proveniência e confirmar o sentido dos ventos em estações secas e úmidas. Mais além, avaliou a correlação entre a memória da geleira e a carga de suspensão do Rio Madeira. No mesmo compasso correlacionou a estratigrafia do testemunho de gelo dessa calota com fontes de atividades antropogênicas. Os estudos analíticos e amostragens foram feitos com a parceria de equipes internacionais (do Maine, EUA e de Milão, Itália), onde o autor fez estágio. Os resultados são consistentes, em especial modelo da relação entre micropartículas da geleira andina e material em suspensão no Rio Madeira. Trata-se assim de um trabalho robusto, inovador que integra dados em um campo complexo de modelos paleoclimáticos subrecentes, incluindo a ação humana, definidora do Antropoceno.</p>	
Assinatura:	 Assinado de forma digital por Rualdo Menegat Dados: 2022.07.12 17:13:10 -03'00'
Ciente do Orientador:	 Data: 06/07/2022
Ciente do Aluno:	

ANEXO I	
Título da Tese:	
“Micropartículas De Um Testemunho Da Geleira Quelccaya (Peru): Distribuição, Concentração E Geoquímica”	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: Rafael Souza dos Reis	
Orientador: Prof. Dr. Norberto Dani Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões	
Examinadora: Profa. Dra. Franciéle Schwanck Carlos	
Data: 06/07/2022	
Conceito: A (excelente)	
PARECER:	
<p>O tema é atual e de relevância. O trabalho apresenta novas contribuições e ferramentas para o entendimento do transporte de micropartículas para as geleiras tropicais nos Andes. A revisão bibliográfica foi bem desenvolvida, se apresenta clara e objetiva. A tese aborda o panorama geral sobre as mudanças ambientais pelas quais essas geleiras estão passando, além de detalhar em escala regional as mudanças que estão acontecendo na área da calota de gelo Quelccaya, o que é uma importante contribuição para uma região onde poucos trabalhos de detalhe foram desenvolvidos. A metodologia escolhida consegue atingir os objetivos propostos e fornece resultados de qualidade para o desenvolvimento do estudo. Os resultados estão bem descritos e interpretados. As figuras geradas são fundamentais no entendimento dos resultados obtidos. De maneira geral, são resultados novos e de qualidade que poderão contribuir na compreensão dos mecanismos que afetam a precipitação, circulação e a mobilização de aerossóis nessa área, bem como no entendimento dos processos ambientais que estão em curso, ocasionando retração dessas geleiras, mudança na disponibilidade dos recursos hídricos e escassez de água no futuro.</p>	
Assinatura: <i>Franciéle Schwanck Carlos</i>	Data: 06/07/2022
Ciente do Orientador: <i>Norberto Dani</i>	
Ciente do Aluno: <i>Rafael Souza dos Reis</i>	

ANEXO I
Título da Tese:
“Micropartículas De Um Testemunho Da Geleira Quelccaya (Peru): Distribuição, Concentração E Geoquímica”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Rafael Souza dos Reis
Orientador: Prof. Dr. Norberto Dani Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões
Examinador: Prof. Dr. Alexandre Lima Correia
Data: 06/Jul/2022
Conceito: A - Excelente
PARECER:
<p>Avalia-se a seguir a tese de doutorado do Sr. Rafael Souza dos Reis, intitulada “Micropartículas De Um Testemunho Da Geleira Quelccaya (Peru): Distribuição, Concentração E Geoquímica”. A tese descreve o trabalho de pesquisa elaborado pelo Sr. Reis em análises químicas e físicas de amostras de aerossóis armazenadas em testemunho de gelo coletado no Peru. O trabalho apresenta um artigo publicado e outros dois artigos submetidos a revistas científicas, tendo o Sr. Reis como primeiro autor.</p> <p>A tese apresenta uma introdução com o contexto geral do trabalho, indicando os objetivos do estudo, e discutindo alguns resultados anteriores sobre o tema. Seguem-se outros capítulos apresentando e detalhando o papel de aerossóis atmosféricos no contexto climático, a relação entre propriedades atmosféricas e a temperatura da superfície do oceano em seus vários modos de oscilação, o registro de aerossóis em testemunhos de gelo, e uma descrição física da área de estudo. Recomenda-se incluir uma discussão sobre o papel da temperatura do mar na região do Atlântico equatorial, como uma das fontes primárias de vapor de água transportado para a Bacia Amazônica, contribuindo de forma decisiva para a circulação atmosférica sobre a região. Ainda, cabe incluir uma breve discussão sobre duas potenciais fontes de aerossóis para a região: as queimadas na Amazônia, que ocorrem todos os anos, entre agosto e novembro, e a uma fonte de aerossóis de sal marinho devido à proximidade com o Oceano Pacífico.</p> <p>A metodologia discute os aspectos técnicos da análise em laboratório utilizando-se um contador de partículas insolúveis, e a análise química por ativação com nêutrons. A seção de resultados é composta por três artigos, dos quais um publicado e dois enviados para publicação, submetidos a revistas científicas com seletiva política de revisão por pares. No caso das avaliações de concentração de partículas em unidades de ppb/ml recomenda-se adicionar uma explicação sobre</p>

as hipóteses utilizadas na obtenção dessas estimativas. Por exemplo, o contador Coulter registra o número de partículas num determinado tamanho, e uma certa densidade volumétrica média deve ser assumida para o cálculo da concentração das partículas. Os passos envolvidos nesse cálculo devem ser explicitados. Recomenda-se ainda incluir uma discussão sobre a calibração do contador Coulter, uma vez que o mesmo é um instrumento central para a obtenção dos resultados experimentais.

Ressalto o admirável esforço demonstrado pelo Sr. Reis para a obtenção de medidas de qualidade no estudo desse registro de aerossóis insolúveis nos Andes, com três artigos submetidos para revistas científicas internacionais. Meu parecer é favorável, com conceito A – Excelente, para a tese de doutorado do Sr. Rafael Souza dos Reis.

Assinatura:

Alexandre Couesa

Data: 06/Jul/2022

Ciente do Orientador:

Norberto Doni

Ciente do Aluno:

Rafael Souza dos Reis

ANEXO I	
Título da Tese:	
“Micropartículas De Um Testemunho Da Geleira Quelccaya (Peru): Distribuição, Concentração E Geoquímica”	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: Rafael Souza dos Reis	
Orientador: Prof. Dr. Norberto Dani Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões	
Examinador: Prof. Dr. Rualdo Menegat	
Data: 06/07/2022	
Conceito: A (Excelente)	
PARECER:	
<p>A tese apresenta um estudo de grande envergadura. Trata-se de um exercício completo de investigação do paleoclima subrecente na Cordilheira Vilcanota, nos Andes Orientais do sul do Peru. Com base na caracterização de micropartículas finas e ultrafinas, o autor conseguiu realizar uma análise integrada das contribuições regionais do clima a leste - pela influência das Monções de Verão da América do Sul a partir da bacia do Amazonas -, e a oeste – pela influência do El Niño Oscilação Sul-La Niña Oscilação Sul e da Oscilação Decenal do Pacífico – na Calota de Gelo Quelccaya. Além disso, utilizou-se dessas partículas para analisar a proveniência e confirmar o sentido dos ventos em estações secas e úmidas. Mais além, avaliou a correlação entre a memória da geleira e a carga de suspensão do Rio Madeira. No mesmo compasso correlacionou a estratigrafia do testemunho de gelo dessa calota com fontes de atividades antropogênicas. Os estudos analíticos e amostragens foram feitos com a parceria de equipes internacionais (do Maine, EUA e de Milão, Itália), onde o autor fez estágio. Os resultados são consistentes, em especial modelo da relação entre micropartículas da geleira andina e material em suspensão no Rio Madeira. Trata-se assim de um trabalho robusto, inovador que integra dados em um campo complexo de modelos paleoclimáticos subrecentes, incluindo a ação humana, definidora do Antropoceno.</p>	
Assinatura:	Data: 06/07/2022
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	

ANEXO I
Título da Tese:
“Micropartículas De Um Testemunho Da Geleira Quelccaya (Peru): Distribuição, Concentração E Geoquímica”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Rafael Souza dos Reis
Orientador: Prof. Dr. Norberto Dani Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões
Examinador: Prof. Dr. Alexandre Lima Correia
Data: 06/Jul/2022
Conceito: A - Excelente
PARECER:
<p>Avalia-se a seguir a tese de doutorado do Sr. Rafael Souza dos Reis, intitulada “Micropartículas De Um Testemunho Da Geleira Quelccaya (Peru): Distribuição, Concentração E Geoquímica”. A tese descreve o trabalho de pesquisa elaborado pelo Sr. Reis em análises químicas e físicas de amostras de aerossóis armazenadas em testemunho de gelo coletado no Peru. O trabalho apresenta um artigo publicado e outros dois artigos submetidos a revistas científicas, tendo o Sr. Reis como primeiro autor.</p> <p>A tese apresenta uma introdução com o contexto geral do trabalho, indicando os objetivos do estudo, e discutindo alguns resultados anteriores sobre o tema. Seguem-se outros capítulos apresentando e detalhando o papel de aerossóis atmosféricos no contexto climático, a relação entre propriedades atmosféricas e a temperatura da superfície do oceano em seus vários modos de oscilação, o registro de aerossóis em testemunhos de gelo, e uma descrição física da área de estudo. Recomenda-se incluir uma discussão sobre o papel da temperatura do mar na região do Atlântico equatorial, como uma das fontes primárias de vapor de água transportado para a Bacia Amazônica, contribuindo de forma decisiva para a circulação atmosférica sobre a região. Ainda, cabe incluir uma breve discussão sobre duas potenciais fontes de aerossóis para a região: as queimadas na Amazônia, que ocorrem todos os anos, entre agosto e novembro, e a uma fonte de aerossóis de sal marinho devido à proximidade com o Oceano Pacífico.</p> <p>A metodologia discute os aspectos técnicos da análise em laboratório utilizando-se um contador de partículas insolúveis, e a análise química por ativação com nêutrons. A seção de resultados é composta por três artigos, dos quais um publicado e dois enviados para publicação, submetidos a revistas científicas com seletiva política de revisão por pares. No caso das avaliações de concentração de partículas em unidades de ppb/ml recomenda-se adicionar uma explicação sobre</p>

as hipóteses utilizadas na obtenção dessas estimativas. Por exemplo, o contador Coulter registra o número de partículas num determinado tamanho, e uma certa densidade volumétrica média deve ser assumida para o cálculo da concentração das partículas. Os passos envolvidos nesse cálculo devem ser explicitados. Recomenda-se ainda incluir uma discussão sobre a calibração do contador Coulter, uma vez que o mesmo é um instrumento central para a obtenção dos resultados experimentais.

Ressalto o admirável esforço demonstrado pelo Sr. Reis para a obtenção de medidas de qualidade no estudo desse registro de aerossóis insolúveis nos Andes, com três artigos submetidos para revistas científicas internacionais. Meu parecer é favorável, com conceito A – Excelente, para a tese de doutorado do Sr. Rafael Souza dos Reis.

Assinatura:



Data: 06/Jul/2022

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I	
Título da Tese:	
“Micropartículas De Um Testemunho Da Geleira Quelccaya (Peru): Distribuição, Concentração E Geoquímica”	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: Rafael Souza dos Reis	
Orientador: Prof. Dr. Norberto Dani Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões	
Examinadora: Profa. Dra. Franciéle Schwanck Carlos	
Data: 06/07/2022	
Conceito: A (excelente)	
PARECER:	
<p>O tema é atual e de relevância. O trabalho apresenta novas contribuições e ferramentas para o entendimento do transporte de micropartículas para as geleiras tropicais nos Andes. A revisão bibliográfica foi bem desenvolvida, se apresenta clara e objetiva. A tese aborda o panorama geral sobre as mudanças ambientais pelas quais essas geleiras estão passando, além de detalhar em escala regional as mudanças que estão acontecendo na área da calota de gelo Quelccaya, o que é uma importante contribuição para uma região onde poucos trabalhos de detalhe foram desenvolvidos. A metodologia escolhida consegue atingir os objetivos propostos e fornece resultados de qualidade para o desenvolvimento do estudo. Os resultados estão bem descritos e interpretados. As figuras geradas são fundamentais no entendimento dos resultados obtidos. De maneira geral, são resultados novos e de qualidade que poderão contribuir na compreensão dos mecanismos que afetam a precipitação, circulação e a mobilização de aerossóis nessa área, bem como no entendimento dos processos ambientais que estão em curso, ocasionando retração dessas geleiras, mudança na disponibilidade dos recursos hídricos e escassez de água no futuro.</p>	
Assinatura: <i>Franciéle Schwanck Carlos</i>	Data: 06/07/2022
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	