

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

**INTERPRETAÇÃO AMBIENTAL POR
CROMATOGRAFIA IÔNICA DE UM TESTEMUNHO
DE FIRN DA ANTÁRTICA**

DANIEL BAYER DA SILVA

ORIENTADOR – Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

BANCA EXAMINADORA: Dr. Alexandre Santos de Alencar – UERJ
Dra. Maria Lídia Medeiros Vignol - UFRGS
Dr. Norberto Dani - UFRGS

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

Porto Alegre – RS
2011

Silva, Daniel Bayer da

Interpretação ambiental por cromatografia iônica de um testemunho de firn da Antártica. / Daniel Bayer da Silvia. – Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2011.

[100 f.] il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS – BR, 2011.

Orientação: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

1. Testemunho de firn; 2. Glacioquímica; 3. Cromatografia iônica; 4. Antártica. I. Título.

Dedico esta dissertação...

Aos meus pais Vânia e Ednilson, minha
irmã Aline e toda a minha família.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu orientador Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões que sempre procurou me colocar no caminho certo de uma área que tinha pouco conhecimento. Mesmo com seus inúmeros, freqüentes e importantes compromissos, jamais me negou auxílio e sempre me estimulou a entender o que eu escrevia, sendo claro e objetivo.

A UFRGS e todos os professores que me suportaram durante minhas aparições no período de pós-graduação e à colega Daiane Flora Hammes pelo auxílio com a metodologia.

A todas as pessoas que estiveram envolvidas para a produção desta dissertação assim como todas as que participaram da minha vida durante este longo período, que direta ou indiretamente participaram da mesma. Em especial a todos os colegas de trabalho e de lazer da gerência de Geologia Marinha da Petrobras em Macaé e da gerência de Exploração de Santos, que com certeza me ajudaram a chegar aqui e passar por todas as dificuldades de início de carreira.

A todo o pessoal do Núcleo de Estudos de Corrente de Densidade (NECOD) do IPH/UFRGS por fazer parte do processo criativo desta dissertação, em especial para o colega Eduardo Puhl e ao Prof. Rogério Dornelles Maestri.

Uma pessoa que não esteve ligada diretamente com a dissertação, mas me ajudou a ser um geólogo em todos os seus aspectos foi o geólogo Renato Oscar Kowsmann, que me inspirou a aprender, questionar, entender, procurar, a se renovar e sorrir no trabalho. Além de ser uma pessoa maravilhosa e honesta em todos os sentidos. Obrigado.

Agradeço também a uma pessoa especial que surgiu na hora e lugar certo na minha vida, meu amor Silvia. Obrigado por me apoiar na fase mais difícil, existem pouquíssimas pessoas como você.

Aos meus pais Vânia e Ednilson que sempre lutaram muito para que eu seguisse um caminho correto sem esquecer a origem. Sabemos de todas as dificuldades que tivemos durante este caminho e mesmo lutando contra as adversidades, vencemos e seguimos juntos pelo caminho correto.

A meu Vô Táta pelo exemplo e por nos deixar as melhores coisas da vida: honra, respeito, humildade e amor. Obrigado

RESUMO

Esta dissertação analisa e interpreta dados geoquímicos dos principais íons de um testemunho de neve e firn coletado na Travessia Chileno-brasileira do verão de 2004/2005 na região central da Antártica, para isso utilizou-se a técnica de cromatografia iônica, realizada pela equipe do *Climate Change Institute* (CCI), da Universidade do Maine (EUA), usando um Dionex DX-500. O testemunho analisado (IC-5) possui 42,51 m e está a uma altitude de 950 m (82°30'30,8"S; 79°28'02,7"W), porém possui disponível 19 m de dados, com cerca de 596 amostras. Nestes 19 m foram obtidos os seguintes valores médios de cada elemento analisado: $\text{Na}^+ = 65,26 \pm 82,80 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{Ca}^{2+} = 22,13 \pm 13,02 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{Mg}^{2+} = 9,12 \pm 8,87 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{K}^+ = 3,34 \pm 3,56 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{Cl}^- = 133,90 \pm 145,98 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{MS}^- = 16,45 \pm 9,00 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{NO}_3^- = 57,11 \pm 26,93 \mu\text{g L}^{-1}$ e $\text{SO}_4^{2-} = 57,17 \pm 55,52 \mu\text{g L}^{-1}$. Para se obter um valor adequado de deposição dos 19 m de neve, calculou-se equivalente em água em cerca de 9,86 m. Nesta parte estão representados cerca de 29 ± 1 ano, perfazendo aproximadamente 34 cm de deposição média líquida anual. As análises dos perfis individuais de cada íon demonstraram que os sais marinhos (Na^+ , Cl^- e Mg^{2+}) têm sua concentração elevada nos períodos de inverno, quando há intensa circulação atmosférica e uma maior concentração dos mesmos no gelo marinho formado neste período (*frost flowers*). Comportamento oposto pôde ser visto nos perfis de SO_4^{2-} , com altas concentrações no verão, quando há maior atividade biogênica no oceano. A comparação dos dados dos sais marinhos com a altitude e distância da costa em outros testemunhos de diferentes regiões antárticas demonstraram a diminuição na concentração dos mesmos com o aumento da altitude e maior distância da costa. A análise do excesso de sulfato mostra picos que possivelmente se originam de erupções vulcânicas, como é o caso do Pinatubo (1991), Cerro Hudson (1991), Nevado Del Ruiz (1985), El Chichón (1982) e Galunggung (1982), porém nenhum deles pode ser confirmado por falta de análise de outros elementos traços (*e.g.*, Fe, Ti, Cr, etc). Alguns ciclos também foram observados, principalmente nos perfis dos sais marinhos e do NO_3^- , com periodicidades entre 2 e 5 anos. Este padrão pode estar associado ao fenômeno ENOS (*El Niño* – Oscilação Sul) que altera o padrão atmosférico nas redondezas do continente antártico, influenciando o padrão de transporte e acúmulo de aerossóis e poeiras.

ABSTRACT

This dissertation analyzes and interprets major ionic concentration derived from a firn core collected during a Chilean-Brazilian traverse over the West Antarctic Ice Sheet in summer of 2004–2005. We analysed the upper 19 m of a 42.51 m long firn core (IC-5) obtained from a site at 950 m above sea-level (82°30'30.8"S, 79°28'02.7"W). Totally 596 samples were analysed by liquid ionic chromatography at the Climate Change Institute (CCI), University of Maine (USA) using a Dionex DX-500, showing the following concentrations: $\text{Na}^+ = 65,26 \pm 82,80 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{Ca}^{2+} = 22,13 \pm 13,02 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{Mg}^{2+} = 9,12 \pm 8,87 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{K}^+ = 3,34 \pm 3,56 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{Cl}^- = 133,90 \pm 145,98 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{MS}^- = 16,45 \pm 9,00 \mu\text{g L}^{-1}$; $\text{NO}_3^- = 57,11 \pm 26,93 \mu\text{g L}^{-1}$ e $\text{SO}_4^{2-} = 57,17 \pm 55,52 \mu\text{g L}^{-1}$. The upper 19 m of snow and firn (9,86 m in water equivalent) represents about 29 ± 1 years, or in other words, a net yearly accumulation of 34 cm (water equivalent). The analysis of each ionic profile shows that sea salts (Na^+ , Cl^- and Mg^{2+}) have the highest concentrations in winter, when the atmospheric circulation is stronger and they are available on the sea ice surface in frost flowers. Sulphates are in antiphase, i.e., highest concentrations occur during summers when the biogenic activity is at the highest in the ocean. Sea salt concentration in IC-5 and other cores from different Antarctic regions show that ionic concentration are strong depend from the site altitude and distance from the coast, where the concentration decrease with altitude and distance from the coast. Excess sulphate concentrations show peaks possibly associated to volcanic eruptions such as Mount Pinatubo (1991), Cerro Hudson (1991), Nevado del Ruiz (1985), El Chichón (1982) and Galunggung (1982), but the analyse of some traces elements (e.g., Fe, Ti, Cr, etc) is need to confirm this conclusion. Sea salts and NO_3^- concentrations show some ciclicity, with frequencies between 2 and 5 years, probably controlled by the ENSO (*El Niño* – Southern Oscillation) phenomenon the modifies the atmospheric circulation in the vicinity of the Antarctic continent, affecting the dust and aerosols transports and accumulation of patterns.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Mapa de localização dos testemunhos de gelo coletados na Travessia Chileno-brasileira em dezembro de 2004.....	2
Figura 1.2 – Fotos tiradas na Travessia Chileno-brasileira em direção ao Polo Sul geográfico.	4
Figura 1.3 – Modelo esquemático mostrando o isolamento dos poros pelo fechamento dos espaços entre eles no processo de metamorfismo do gelo.....	5
Figura 1.4 – Localização de alguns dos principais testemunhos de gelo no mundo	8
Figura 1.5 – Gráfico da anomalia de temperatura versus tempo dos últimos 800 mil anos.....	9
Figura 1.6 – Mapa e perfil transversal indicando principais feições e características do continente antártico.....	12
Figura 1.7 – Diferença na extensão do gelo marinho (branco) acompanhando a sazonalidade:	14
Figura 1.8 – Principais aerossóis transportados e acumulados no gelo polar e suas fontes correspondentes.	16
Figura 1.9 – Perfil transversal da Antártica mostrando a variação na acumulação anual de neve.....	17
Figura 2.1 – Localização dos testemunhos de gelo da Travessia Chileno-brasileira (2004/2005).	20
Figura 2.2 – Localização do testemunho de firn IC-5 (em vermelho) em relação às linhas de fluxo de gelo da Antártica.	20
Figura 2.3 – Procedimento de coleta dos testemunhos de gelo com o equipamento de perfuração.	21
Figura 2.4 – Esquema representando como foram tratadas as seções em campo	23
Figura 2.5 – Entrada da sala fria (-20 °C) onde foram realizados os procedimentos de subamostragem e descontaminação do IC-5.....	25
Figura 2.6 – Limpeza dos equipamentos utilizados na mesa de fluxo laminar.....	26
Figura 2.7 – Processo de descontaminação e subamostragem do testemunho realizado dentro de sala fria.....	27
Figura 2.8 – Descontaminação de amostras (neve) superficiais dos testemunhos, não submetido ao sistema de derretimento contínuo.....	28
Figura 2.9 – Translado e armazenamento dos tubos até o freezer da sala limpa.....	29
Figura 2.10 – Freezer (-20 °C) adaptado para o derretimento da seção que é acoplada ao sistema de derretimento da amostra.....	30
Figura 2.11 – Diagrama esquemático do fluxo do líquido gerado pelo derretimento do testemunho no freezer dentro da sala limpa	31
Figura 2.12 – Mecanismo de aquecimento e separação da porção derretida do testemunho...	32
Figura 2.13 – a) Mecanismo de bombas peristálticas e tubos de polietileno, responsável pelo fracionamento do líquido em volumes específicos. b) Amostradores “ <i>passer</i> ” que funcionam por gotejamento.	33
Figura 2.14 – Sistema de derretimento contínuo realizados em sala limpa (classe 100) para subamostragem (CI, ICP-MS e isótopos estáveis) de testemunhos de gelo.....	34
Figura 2.15 – Limpeza de disco e equipamentos dentro da sala limpa	35
Figura 2.16 – Limpeza dos frascos para cromatografia iônica: a) Enxágue dos frascos com água ultrapura (<i>MilliQ</i>).....	36
Figura 2.17 – Sistema de cromatografia iônica utilizados pelo laboratório do CCI, Universidade do Maine.....	37
Figura 2.18 – a) Mostruário padrão líquido utilizado para a calibração dos cromatógrafos; b) Frascos com amostras de CI oriundas do derretimento contínuo; c) Posicionamento das	

amostras e suprimento automático pelo aparelho para a análise simultânea de ânions e cátions.....	38
Figura 2.19 – Princípio de funcionamento de um sistema de cromatografia líquida iônica..	39
Figura 2.20 – Esquema básico de funcionamento do espectrômetro de massas. Adaptado de Hoefs (1973).	42
Figura 3.1 – Perfil da estratigrafia e densidade do testemunho IC-5. Linha tracejada marca o limite analisado (9,86 m eq. H ₂ O) nesta dissertação.	44
Figura 3.2 – Gráfico indicando o percentual em massa de cada um dos 8 íons medidos no testemunho IC-5, baseado nas concentrações médias.	45
Figura 3.3 – Gráficos das concentrações iônicas de cada espécie química ($\mu\text{g L}^{-1}$) com sua profundidade (m) e em metros eq. H ₂ O.....	47
Figura 3.4 – Perfis de SO ₄ ²⁻ (sulfato) e SO ₄ ²⁻ (exc) (excesso de sulfato) do testemunho IC-5....	49
Figura 3.5 – Gráfico de regressão linear entre Na ⁺ e Cl ⁻ nas amostras do testemunho de firm IC-5.....	50
Figura 3.6 – Gráfico de correlação entre SO ₄ ²⁻ e Cl ⁻	50
Figura 3.7 – Perfil isotópico das razões de isótopos estáveis (δD) nos primeiros 9,03 metros (4,19 m em eq. H ₂ O) do testemunho IC-5.....	52
Figura 3.8 – Comparação entre os dados de Ca ²⁺ , Na ⁺ , SO ₄ ²⁻ (exc) e a variação na razão isotópica H ² /H (δD em ‰) para o testemunho IC-5.....	53
Figura 3.9 – Gráfico da acumulação anual de neve ao longo do período 1975 – 2004 no sítio do testemunho IC-5. Correlação $r = 0,44$ ($\alpha < 0,001$).	54
Figura 3.10 – Gráficos comparativos entre as concentrações iônicas médias dos cátions Na ⁺ e K ⁺ no período 1975 – 2002, no IC-5.	55
Figura 3.11 – Gráfico comparativo entre os valores de concentrações médias de cada íon em relação aos testemunhos IC-4, IC-5 e IC-6 no intervalo de 1993 – 2000.....	56
Figura 4.1 – Perfil altimétrico com os 6 testemunhos dessa campanha com destaque em vermelho para o IC-5 e os outros dois utilizados nesta dissertação para comparação, o IC-4 e IC-6.....	58
Figura 4.2 – Gráfico de comparação (1993 – 2000) entre os três testemunhos da campanha 2004/2005 – IC-4 (azul), IC-5 (vermelho) e IC-6 (verde).....	60
Figura 4.3 – Gráficos de correlações entre elevação e concentração iônica de Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ e Cl ⁻ /Na ⁺ das 520 amostras de Bertler <i>et al.</i> (2005) comparadas com o IC-5 (vermelho) e outros dois testemunhos (IC-4 e IC-6).	61
Figura 4.4 – Variabilidade espacial de concentração iônica dos sais marinhos no continente antártico segundo Bertler <i>et al.</i> (2005) (modificado)..	63
Figura 4.5 – Gráficos de correlações entre elevação e concentração iônica de Ca ²⁺ e K ⁺ das amostras de Bertler <i>et al.</i> (2005) comparadas com o IC-5 (vermelho) e outros dois testemunhos (IC-4 e IC-6).	64
Figura 4.6 – Variabilidade espacial de concentração iônica do Ca ²⁺ marinhos no continente antártico segundo Bertler <i>et al.</i> (2005) (modificado)	65
Figura 4.7 – Gráficos de correlações entre elevação e concentração iônica de SO ₄ ²⁻ , MS ⁻ e NO ₃ ⁻ das amostras de Bertler <i>et al.</i> (2005) comparadas com o IC-5 (vermelho) e outros dois testemunhos (IC-4 e IC-6)..	66
Figura 4.8 – Variabilidade espacial de concentração iônica do NO ₃ ⁻ e SO ₄ ²⁻ marinhos no continente antártico segundo Bertler <i>et al.</i> (2005) (modificado).....	68
Figura 4.9 – Perfil de excesso de SO ₄ ²⁻ com a indicação de alguns possíveis eventos vulcânicos associados aos maiores picos de concentração (cinza).....	70
Figura 4.10 – Ciclicidades identificadas nos perfis de Na ⁺ e NO ₃ ⁻ do testemunho IC-5.	72
Figura 4.11 – Esquema de variação interanual de temperatura da superfície do mar (vermelho - quente; azul - frio), pressão atmosférica do nível do mar (H – alta; L – baixa), força do	

vento meridional (τ) e extensão do gelo marinho (linhas cinzas), todos relacionados com a Corrente Antártica Circumpolar (linha verde).....	73
Figura 4.12 – Mapa de temperatura média superficial do mar para o intervalo de 1982 a 1999 no Oceano Austral associadas com episódios de ENOS.	74
Figura 4.13 – Localização de mesociclones no período de inverno (Junho – Setembro) para A) 1981 e B) 1982. Linhas pretas indicam extensão de gelo marinho. Retirado de Carleton & Carpenter (1990).....	75

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1.1 – Testemunhos coletados em dezembro de 2004.	3
Tabela 3.1 – Resumo estatístico do conteúdo iônico do IC-5 com valores em $\mu\text{g L}^{-1}$	46
Tabela 3.2 – Dados estatísticos das medições das razões de isótopos de hidrogênio em amostra do IC-5. Valores em %.....	51
Tabela 3.3 – Dados comparativos dos valores de concentrações médias do IC-5 e outros da mesma campanha (IC-4 e IC-6) no intervalo de 1993 – 2000. Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$	56
Tabela 4.1 – Trabalhos utilizados para comparação. O Polo Sul é colocado como referência.	59
Tabela 4.2 – Eventos vulcânicos relevantes conhecidos para o intervalo de tempo analisado no IC-5.....	69

LISTA DE QUADROS

Quadro 1.1 – Algumas das principais análises e parâmetros ambientais derivados realizadas em um testemunho de gelo	6
--	---

SUMÁRIO

Frontispício.....	II
Dedicatória.....	III
Agradecimentos.....	IV
Resumo.....	V
Abstract.....	VI
Lista de Figuras.....	VII
Lista de Tabelas e Quadros.....	X

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Apresentação e objetivos.....	1
1.2. A Travessia Antártica.....	2
1.3. Testemunhos de gelo: registro ambiental no gelo.....	3
1.3.1. Introdução.....	3
1.3.2. O metamorfismo da neve.....	5
1.3.3. As principais variáveis ambientais investigadas por testemunhos de gelo.....	6
1.3.4. Histórico e importância do estudo glacioquímico de testemunhos.....	7
1.3.5. Principais técnicas de análises dos testemunhos de neve e gelo.....	9
1.4. O cenário das investigações - Antártica.....	10
1.4.1. Introdução.....	10
1.4.2. O clima antártico.....	11
1.4.3. O papel do gelo antártico no sistema climático.....	13
1.4.4. A cobertura de gelo marinho.....	13
1.4.5. Transporte, precipitação e acumulação de aerossóis e partículas.....	14

CAPÍTULO 2

2. MÉTODOS, TÉCNICAS E ANÁLISES LABORATORIAIS.....	19
2.1. Introdução.....	19
2.2. Trabalho de campo.....	19
2.2.1. Escolha do local de amostragem.....	19
2.2.2. Obtenção dos testemunhos.....	21
2.2.3. Descrição estratigráfica e determinação da densidade do IC-5.....	22
2.2.4. Armazenamento e transporte.....	23
2.3. Trabalhos laboratoriais.....	24
2.3.1. Sub-amostragem e descontaminação em sala fria.....	24
2.3.1.1. Armazenamento das caixas e sistema de resfriamento.....	24
2.3.1.2. Descontaminação de instrumentos e testemunho na sala fria.....	25
2.3.1.3. Metodologia de descontaminação e amostragem utilizada na porção mais próxima à superfície do testemunho IC-5.....	28
2.3.2. Derretimento e quarteamento das amostras em sala limpa.....	28
2.3.2.1. Derretimento.....	30
2.3.2.2. Quarteamento.....	32
2.3.2.3. Limpeza dos frascos e equipamento.....	35
2.3.3. Cromatografia iônica (CI).....	36
2.3.4. Espectrometria de massa para isótopos estáveis de hidrogênio.....	40

CAPÍTULO 3

3.	RESULTADOS	43
3.1.	Introdução	43
3.2.	Densidade do testemunho IC-5.....	43
3.3.	Concentrações iônicas	44
3.3.1.	Análise estatística descritiva	45
3.3.2.	Relações entre íons	49
3.3.2.1.	Relação sódio/cloreto	49
3.3.2.2.	Relação sulfato-cloreto.....	50
3.4.	Razão de isótopos estáveis	51
3.4.1.	Estatística descritiva dos isótopos estáveis de hidrogênio.....	51
3.5.	Datação do testemunho e determinação da taxa anual de acumulação	52
3.5.1.	Comparação com testemunhos próximos ao IC-5	55

CAPÍTULO 4

4.	DISCUSSÕES	58
4.1.	Introdução	58
4.2.	Conteúdo iônico regional.....	59
4.2.1.	Análise comparativa dos sais marinhos (Na^+ , Cl^- e Mg^{2+})	60
4.2.2.	Análise comparativa de íons de origem crustal (Ca^{2+} e K^+)	64
4.2.3.	Análise comparativa de sais não-marinhos (MS^- , SO_4^{2-}) e NO_3^-	65
4.3.	Relações temporais comparativas.....	68
4.3.1.	Erupções vulcânicas.....	69
4.3.2.	Evolução das concentrações iônicas ao longo do tempo	71

CAPÍTULO 5

5.	CONCLUSÕES	77
----	------------------	----

REFERÊNCIAS	79
--------------------------	----

ANEXO: Dados de cromatografia iônica do IC-5 em CD-ROM.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação e objetivos

As regiões polares são consideradas verdadeiros laboratórios naturais por estarem relativamente afastadas de locais densamente habitados e por consequência longe das emissões antropogênicas (*e.g.*, poluentes) e poeiras trazidas pelos ventos. Outra característica importante a se destacar é o clima singular, possuindo uma sazonalidade marcada por longas noites polares.

No Hemisfério Norte, a Groenlândia é o local de maior concentração de estudos glaciológicos da região, e graças a facilidade de acesso (comparando-se com a Antártica) possui uma maior concentração de estudos no gelo embasado em seus principais projetos: (GRIP) *European Greenland Ice Core Project* e o mais recente (NGRIP) *North Greenland Ice Core Project*, o *North Greenland Eemian Ice Drilling* (NEEM) e o estadunidense *US Greenland Ice Sheet Project* (GISP2), todos contendo muitos estudos climáticos e ambientais vistos em trabalhos como de Hammer (1977), Steffensen *et al.* (1997), Baker & Cullen (2002), Monaghan *et al.* (2007), entre outros. Porém, expedições para Antártica, unidas às novas tecnologia tanto de meios de transporte quanto de maquinário e impulsionada pela procura de novas respostas às mudanças climáticas, resultaram em importantes trabalhos que demonstram a importância de estudar o gelo do continente. (Lorius *et al.*, 1979; Legrand *et al.*, 1988; Görlach & Boutron, 1992; Mayewski & Goodwin, 1996; Petit *et al.*, 1997, 1999; Simões *et al.*, 2004; Jouzel *et al.*, 2007 e Lüthi *et al.*, 2008).

O manto de gelo antártico concentra cerca de 90% do volume de todo gelo da superfície terrestre. Estudos mais aprofundados da evolução atmosférica e climática do continente e da Terra estão evoluindo vertiginosamente na medida em que há uma grande preocupação mundial em relação às mudanças climáticas.

Com base nesses princípios, esta dissertação apresenta dados de cromatografia iônica (CI) obtidos em um dos testemunhos de gelo (*ice cores* em inglês) coletados durante a Travessia Chileno-brasileira em direção ao Polo Sul Geográfico realizada no verão de 2004/2005.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é a interpretação ambiental baseada na análise glacioquímica dos principais íons encontrados nos primeiros 19 metros (9,86 em metros eq. de água¹) do testemunho de gelo² IC-5 (Figura 1.1) e com isso relacioná-lo principalmente com outros testemunhos analisados da mesma campanha e de outros projetos na mesma região.

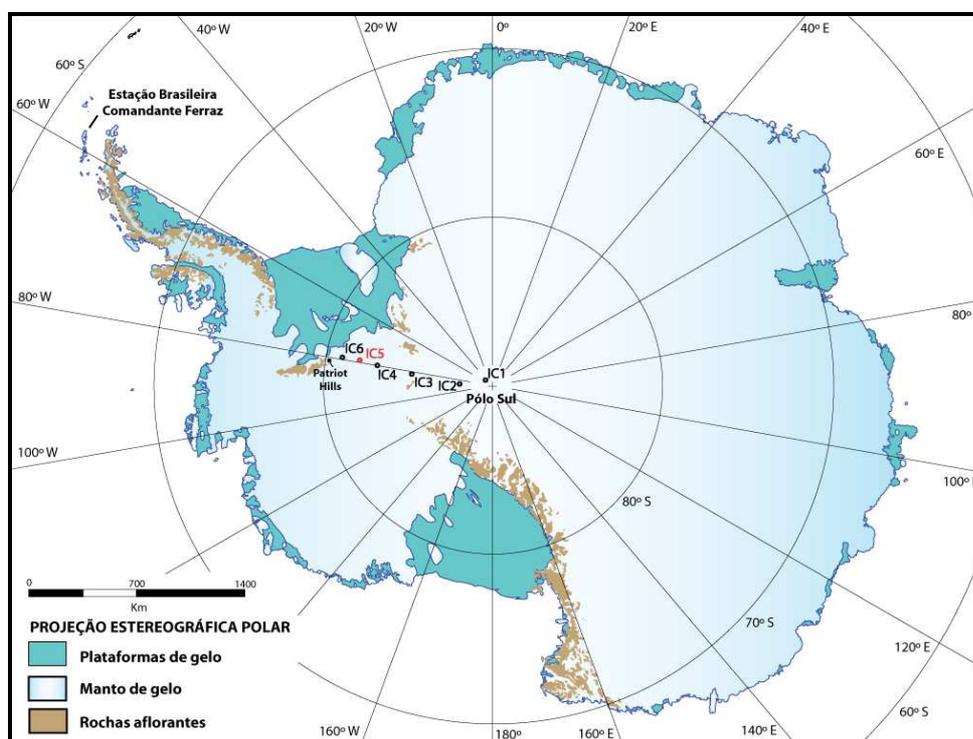


Figura 1.1 – Mapa de localização dos testemunhos de gelo coletados na Travessia Chileno-brasileira em dezembro de 2004. Destaque em vermelho para o IC-5 (82°30'30,8"S; 79°28'02,7"W), testemunho utilizado nesta dissertação e localizado a cerca de 900 km do Polo Sul geográfico em direção (meridiano 80°W) à Península Antártica em uma espessura de gelo estimada em 2027 m.

1.2. A Travessia Antártica

Pela primeira vez, no verão de 2004/2005, o Brasil obteve amostras (Tabela 1.1) do manto de gelo antártico (6 testemunhos de gelo³ e 220 amostras superficiais). Essa coleta foi

¹ Valores baseados na densidade do material, desconsiderando os espaços vazios.

² Nesta dissertação usaremos o termo testemunho de gelo para referir-se as amostras obtidas pela perfuração das geleiras, independente se elas forem de neve, gelo ou o estado intermediário entre esses dois, o firm.

³ <http://www.icereader.org/icereader/mapData.jsp>

coordenada pelo Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões (CPC/UFRGS⁴) durante a Travessia Chileno-brasileira em direção ao Polo Sul Geográfico, atingido no dia 30 de novembro de 2004 (Figura 1.2).

Esta travessia é uma contribuição brasileira a um dos projetos mais avançados de pesquisa na Antártica – *International Trans-Antarctic Scientific Expedition* (ITASE⁵).

O ITASE é a ação de 22 países que tem como meta cobrir mais de 20 mil quilômetros de gelo antártico, com recolhimento de amostras a cada grau de latitude, e através de estudos geofísicos e geoquímicos busca a compreensão e importância do continente antártico no sistema climático e nosso impacto neste ambiente e por consequência na Terra.

Tabela 1.1 – Testemunhos coletados em dezembro de 2004.

Testemunho de neve/gelo	Profundidade atingida (m)	Altitude (m)	Temp. (°C) à 10 m	Coordenadas UTM	
				Latitude	Longitude
<i>Ice Core 1 (IC-1)</i>	30,81	2833	-49±0,5	89°58'27,7"S	28°09'53,9"W
<i>Ice Core 2 (IC-2)</i>	42,92	2621	-45±0,5	88°01'21,3"S	82°04'21,7"W
<i>Ice Core 3 (IC-3)</i>	46,31	1620	-36±0,5	85°59'57,5"S	81°35'06,3"W
<i>Ice Core 4 (IC-4)</i>	22,48	1295	-33±0,5	83°58'59,4"S	80°07'01,4"W
<i>Ice Core 5 (IC-5)</i>	42,51	950	-29±0,5	82°30'30,8"S	79°28'02,7"W
<i>Ice Core 6 (IC-6)</i>	36,06	750	-27±0,5	81°03'10,1"S	79°50'09,1"W

Em azul o testemunho de gelo IC-5, utilizado nesta dissertação.

1.3. Testemunhos de gelo: registro ambiental no gelo

1.3.1. Introdução

Uma das formas que a Antártica, por exemplo, fornece os dados necessários para um estudo ambiental é através do acúmulo de neve que precipita carregando consigo as informações da atmosfera. À medida que é depositada e soterrada, essas informações de tempos meteorológicos presentes e passados nos fornecem parâmetros importantes para entender e projetar o futuro. Com a amostragem de testemunhos de gelo é possível “recuperar” essas informações depositadas há anos ou milênios (Neftel *et al.* 1988; Jouzel *et al.*, 1993, 1997). No caso desta dissertação, o testemunho de gelo também pode ser

⁴ CPC – Centro Polar e Climático (<http://www.ufrgs.br/antartica/>)

⁵ ITASE – (<http://www2.umaine.edu/itase/index.html>)

chamado de testemunho de firn⁶ (nomenclatura explicada a seguir), pois não se chegou a perfurar o gelo propriamente dito, porém os métodos de análises e interpretações são as mesmas.

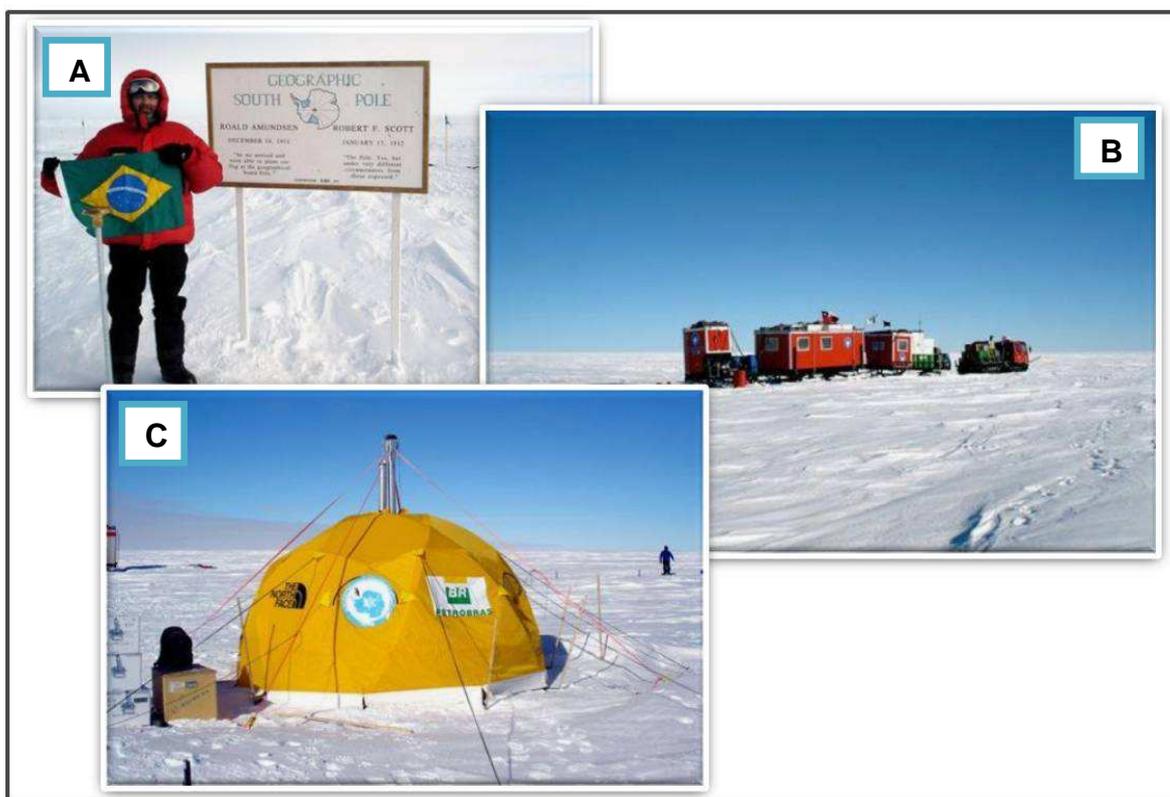


Figura 1.2 – Fotos tiradas na Travessia Chileno-brasileira em direção ao Polo Sul geográfico. A) Prof. Dr. Jefferson C. Simões no Polo Sul Geográfico; B) Comboio utilizado na travessia; C) Barraca domo geodésico, utilizada para instalação da perfuradora de neve e gelo.

Essa água congelada registra a química da atmosfera, o ar em torno dos grãos e cristais de neve também possui registros ambientais importantes na avaliação do sistema atmosférico e ambiental da região de estudo e muitas vezes em um nível global.

Um perfil padrão encontrado em um testemunho de gelo, do topo para a base, é a presença de neve seguida de firn⁷ (material transicional) e por fim gelo, sendo que a mais elevada porosidade é registrada no primeiro.

⁶ No momento da amostragem, todos os testemunhos foram chamados de *ice cores* (testemunhos de gelo), mesmo este sendo um *firn core* (testemunho de firn).

⁷ Firn – vocábulo de origem germânica. Estágio intermediário entre gelo e neve. O limite entre a neve e o firn não é bem definido, geralmente é identificado por características tais como cristais soldados uns aos outros, mas onde ainda persiste a conexão dos espaços intergranulares (ou seja, ainda é permeável). O limite firn-gelo, por sua vez, é marcado pelo fechamento da conexão entre os poros e ocorre quando a densidade atinge $0,83 \text{ g cm}^{-3}$ (Simões, 2004).

1.3.2. O metamorfismo da neve

A neve ao depositar são flocos soltos, com empacotamento aberto e que aos poucos se unem e formam grãos. Com o passar do tempo, ocorre o aumento da densidade do pacote de neve, devido a pressão das novas camadas de neve. A neve transforma-se em firn, um pouco mais denso e homogêneo que a neve, portanto com menos ar (Figura 1.3).

Durante a fase neve, o ar circula livremente entre os espaços vazios e para que haja a preservação desse ar é necessária a transformação dessa neve em gelo, o que é chamado de metamorfismo em glaciologia. É importante destacar que as bolhas de ar possuem dados da atmosfera no momento de isolamento das mesmas e não do período de precipitação.

O metamorfismo de cristais de neve para firn (e em seguida para gelo) ocorre conforme o peso do material acima causa a deformação, redução do espaço intragranular (reduzindo a porosidade) e recristalização (reduzindo a permeabilidade) (Paterson, 1994). Enfatiza-se que esta é a sequência onde não ocorre derretimento superficial da neve, pois com água no estado líquido, o processo será muito mais rápido.

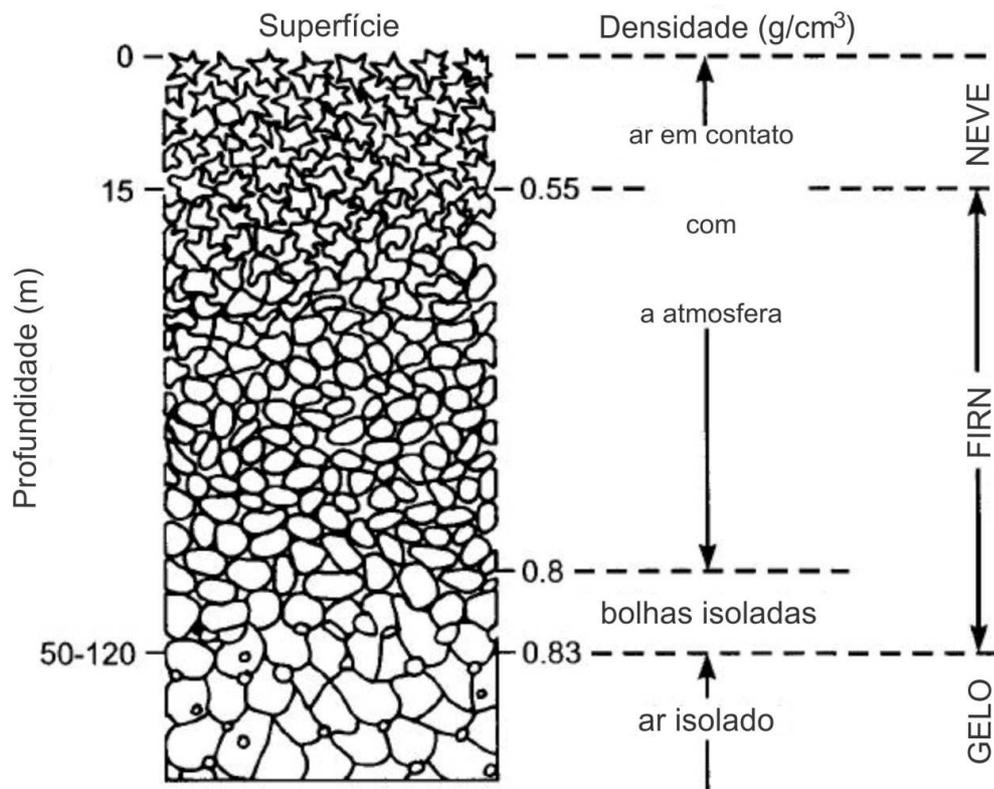


Figura 1.3 – Modelo esquemático mostrando o isolamento dos poros pelo fechamento dos espaços entre eles no processo de metamorfismo do gelo. Modificado de Raynaud (1992).

Paulatinamente, a densidade aumenta à medida que o espaço entre os cristais é reduzido e as passagens de ar interconectadas entre os grãos são seladas em bolhas individuais

(Herron & Langway, 1980). Finalmente, a permeabilidade é zerada, quando isso ocorre, o material resultante já pode ser chamado de gelo de geleira (ou gelo glacial), alcançando a densidade de $0,83 \text{ g cm}^{-3}$ ou superior.

A profundidade dessa transição varia consideravelmente de uma massa de gelo para outra, dependendo da temperatura de superfície e taxa de acumulação; por exemplo, isto somente ocorre à cerca de 68 m de profundidade no *Camp Century* ($77^{\circ}11'N$; $61^{\circ}08'W$), na Groenlândia e 100 m em Vostok, Antártica (Jouzel *et al.*, 1993).

1.3.3. As principais variáveis ambientais investigadas por testemunhos de gelo

Os testemunhos de gelo são os principais instrumentos de estudos ambientais em geleiras. Estudando a química da água congelada, impurezas sólidas, e bolhas do ar pretérito aprisionadas, podemos obter várias informações do passado como: paleotemperatura, origem de precipitação, velocidade do vento, umidade do ar, aridez continental, entre outros apresentados no Quadro 1.1.

Quadro 1.1 – Algumas das principais análises e parâmetros ambientais derivados realizadas em um testemunho de gelo (Bernardo, 1999).

Estudos do testemunho de gelo	Parâmetro ambiental obtido
Parâmetros com variações sazonais (<i>e.g.</i> , δD , $\delta^{18}O$, Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , condutividade elétrica, conteúdo de micropartículas)	Taxas de acumulação de neve, grandes variações na atmosfera (paleoatmosfera)
δD , $\delta^{18}O$	Temperatura média anual, origem da precipitação, paleotemperaturas
$\delta^{34}S$	Atividade vulcânica, poluição (combustíveis fósseis), atividade biológica marinha, emissões oceânicas de enxofre
Na^+ , Cl^-	Extensão da cobertura de gelo marinho
^{14}C , ^{10}Be , ^{36}Cl , ^{26}Al , NO_3^-	Atividade solar
Ni, Fe, Mg, Ir	Influxo de material extraterrestre
Conteúdo de micropartículas, Al, Si, Ca	Desertificação global
Ácido metanosulfônico (MSA), preservado e medido nos testemunhos de gelo como metilsulfonato (MS ⁻)	Ciclo biogeoquímico do enxofre (correlação com ENOS (fenômeno “ <i>El Niño</i> ” – Oscilação Sul)
H_2O_2	Capacidade oxidativa da atmosfera
$\delta^{13}C$, CO_2 , N_2O	Emissões de combustíveis fósseis
CO_2 , CH_4	Efeito estufa – “ <i>Greenhouse</i> ”
Pb, Zn, Cu, Cd, pH, pesticidas (DDT), PCB's clorofluorcarbonos (CCl_3F , CCl_2F_2)	Poluição global
Atividade β total, ^{90}Sr , ^{137}Cs	Testes nucleares e acidentes
3H	Explosões termonucleares
O_2 , N_2 , N_2O , CO_2 , CO	Paleoatmosferas

Em azul, espécies químicas utilizadas nesta dissertação.

As informações depositadas no gelo preservam, além de dados da variabilidade natural do ambiente, dados de emissões antrópicas e indicam o quanto a humanidade tem modificado a atmosfera. Trabalhos como Pourchet *et al.* (1983) e Ross (1994) são bons exemplos, tratando da presença de metais pesados e de radionuclídeos artificiais (^{137}Cs , ^{241}Am e $^{239+240}\text{Pu}$) emitidos durante os testes atômicos na atmosfera desenvolvidos desde 1945 até meados da década de 1980.

De Angelis *et al.* (2003) demonstra que o transporte de gases ocorre em escala global, portanto algumas informações obtidas nas regiões polares podem explicar situações ocorridas no resto do globo (condicionado ao parâmetro utilizado).

1.3.4. Histórico e importância do estudo glacioquímico de testemunhos

O primeiro testemunho de gelo foi coletado na Groenlândia em 1956 no *Site 2*, noroeste da ilha, porém os estudos mais significativos vieram em 1961–62 e 63 no *Camp Century*. Na Antártica, apenas em 1968 uma equipe americana perfurou a primeira amostragem profunda de 2.164 metros na Estação *Byrd* (80°01'S; 119°32'W – Antártica Ocidental).

O mais profundo testemunho de gelo já coletado é da estação russa *Vostok* (78°27'51,92"S; 106°50'14,38"E) na Antártica (Figura 1.4) em 1997, localizado na porção central da Antártica Oriental. Os seus primeiros 3.350 m representam cerca de 426 mil anos de informações (Petit *et al.*, 1997, 1999). O poço já atingiu 3.720 m, passando por gelo formado a partir do lago subglacial *Vostok*. Porém a testemunhagem de gelo mais antiga foi na Estação franco-italiana *Concórdia* (Domo C) que recuperou 800 mil anos de dados a 3.200 m de profundidade (Jouzel *et al.*, 2007).

Diversas localidades no planeta já possuem esses cilindros com registros ambientais preservados, mas os principais estão na Groenlândia e Antártica (Figura 1.4) devido a melhor preservação do registro ambiental na neve e gelo polares.

Locais como as montanhas andinas do Peru e Bolívia, os Himalaias na Ásia são os principais locais, fora das regiões polares, onde também são realizadas perfurações no gelo e que indicam, principalmente, alterações ambientais locais de emissões antrópicas (Thompson *et al.*, 2005; Ginot, 2001).

Atualmente, os estudos mais intensos são em glacioquímica, que responde questões relativas ao meio ambiente e suas alterações de um modo muito preciso e eficaz. Trabalhos como Delmas & Petit (1994), Wolff *et al.* (1998), Röthlisberger *et al.* (2002) e Bertler *et al.*

(2005) utilizam técnicas de cromatografia iônica dos principais íons, relações entre neve e aerossóis, sais e micropartículas, além de procurarem entender as origens das precipitações.

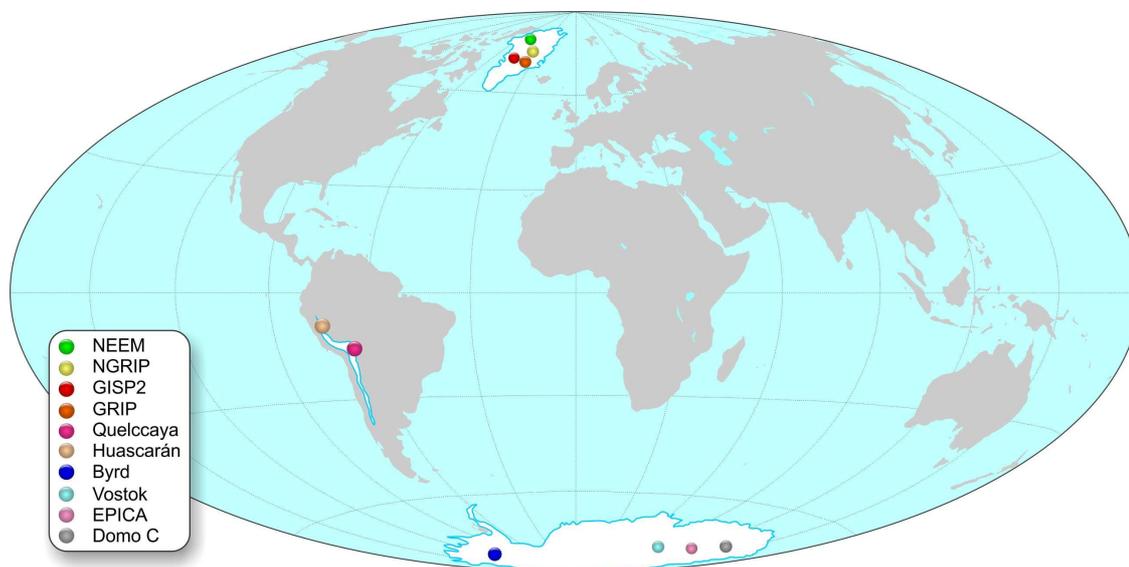


Figura 1.4 – Localização de alguns dos principais testemunhos de gelo no mundo: Antártica (Byrd, Vostok, EPICA e Domo C), Groenlândia (NEEM, NGRIP, GISP2 e GRIP) e Andes (Quelccaya e Huascarán).

Uma das análises mais conhecidas é realizada com sais marinhos (sm; em inglês *ss* ou *sea-salt*), que são constituídos por elementos importantes para marcar a sazonalidade (principalmente Na^+ e Cl^-), pois no inverno há uma maior circulação de massas de ar na porção marinha, transportando maiores concentrações de sais (*e.g.*, Na^+) para dentro do continente (Herron, 1982; Legrand & Delmas, 1984). Também podem indicar extensão do gelo marinho, pois perto da costa, quanto maior a cobertura desse gelo, menor a quantidade de sais marinhos chegarão na costa.

No caso da Antártica, a neve depositada no centro e na periferia, difere em vários fatores, não só relativos à sazonalidade, mas pela proximidade do Oceano Austral. Componentes produzidos por atividade biológica como NO_3^{2-} e SO_4^{2-} , e MSA, são exemplos dessa diferença, pois no interior do continente a tendência é de um aumento no teor desses componentes (principalmente MSA) no verão e primavera, quando há diminuição do gelo marinho, possibilitando seu transporte (Mulvaney *et al.*, 1992).

Herron & Langway (1979), Herron (1982) e Legrand & Delmas (1985) formaram a base do conceito de correlacionar as concentrações de sais marinhos e sais não-marinhos (snm; em inglês *nss* ou no *sea-salt*) (SO_4^{2-} e NO_3^-) com a elevação e a distância da linha de costa.

É importante destacar que, dentro de sais não marinhos, encontramos o que chamamos de excesso de SO_4^{2-} (SO_4^{2-} (exc.)). Legrand & Mayewski (1997) concluem que a principal origem desse excesso de sulfato é produzida por atividade biogênica na Antártica, com um fornecimento aproximadamente de 40% de sulfato não marinho para o Hemisfério Sul (Gondwe *et al.*, 2003). Porém há outras fontes, como atividades de DMS (sulfeto de dimetila, principal fonte de MSA) não biológicas processos antropogênicos e erupções vulcânicas (Sneed *et al.*, 2011).

No entanto, outros estudos (Curran *et al.*, 1998; Rankin & Wolff, 2002; Kaleschke *et al.*, 2004) demonstram um aumento na concentração de sais (especialmente Cl^-) no interior do continente durante o inverno, sugerindo que, ao invés do Oceano Austral como fonte desses sais, o próprio gelo marinho poderia atuar como fonte de aerossóis, pela formação de cristais de gelo (*i.e. frost flowers*) que crescem na superfície do gelo marinho, principalmente no inverno, quando há um maior volume desse, além de maior intensidade dos ventos, responsáveis por esse transporte.

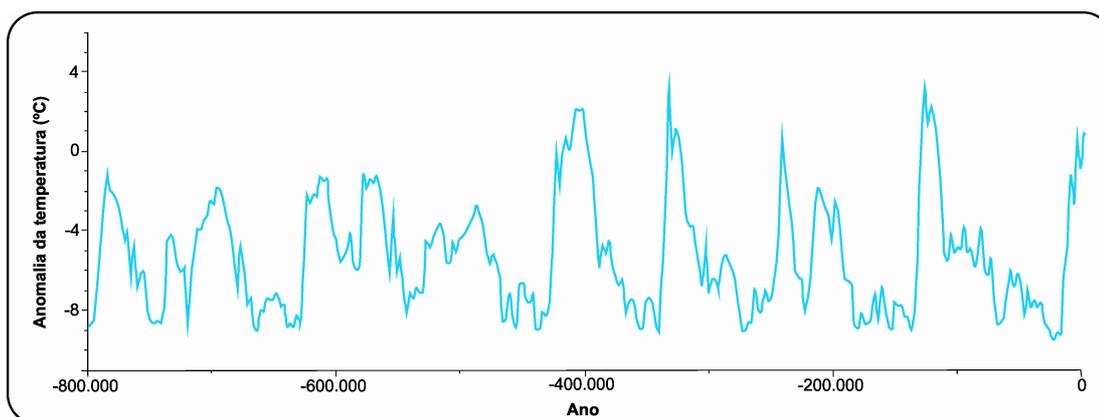


Figura 1.5 – Gráfico da anomalia de temperatura versus tempo dos últimos 800 mil anos obtidos pela análise da razão de isótopos de oxigênio retirados do testemunho da estação Domo C (Figura 1.4). Modificado de Jouzel *et al.* (2007). A anomalia é dada em relação à temperatura média do intervalo.

Recentes estudos baseados em análises de testemunhos de gelo indicam mudanças gradacionais e abruptas. Muitos estudos apontam para pequenas alterações de temperaturas de caráter local ou mesmo global nos últimos milhares de anos (Figura 1.5), além de diversas modificações no padrão de ventos, circulação e composição atmosférica (Jouzel *et al.*, 2007; Monaghan *et al.*, 2007; Russell & McGregor, 2010).

1.3.5. Principais técnicas de análises dos testemunhos de neve e gelo

Diferentes técnicas de análises são utilizadas nos testemunhos de gelo para determinar variáveis tanto físicas como químicas, por exemplo, o estudo visual da estratigrafia do gelo,

condutividade elétrica (ECM), espectrometria de massa, cromatografia iônica (CI), entre outras.

Os estudos glacioquímicos de dados de testemunhos de gelo nos dão as principais informações sobre variabilidade climática, química atmosférica e suas forças controladoras. Um bom exemplo é o estudo de séries temporais de concentrações iônicas [Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , MS^- (MSA)] que revelam mudanças abruptas na circulação atmosférica em períodos glaciais (Osterberg *et al.*, 2006). Já a análise de isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio ($\delta^{18}\text{O}$ e δD) nos indica a temperatura do passado e a variabilidade do ciclo hidrológico, sendo muito usada para a datação dos testemunhos (Jouzel *et al.*, 1993), devido a sua marcada variação sazonal.

Muitos isótopos radioativos são utilizados na análise de testemunhos de gelo principalmente para datação absoluta da idade do gelo. Por exemplo, ^{10}Be , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{39}Ar , ^{81}Kr e ^{210}Pb (Stauffer, 1989), são os mais conhecidos, porém ^{14}C e ^{210}Pb são pouco utilizados por existir pouca matéria orgânica no gelo de geleira.

Utilizando a estratigrafia visual pode-se, às vezes, identificar diferenças nos cristais e camadas com tons escuros dos claros, o que indicaria períodos de inverno e verão, respectivamente. Ou seja, o período em que há maior circulação de partículas e menos precipitação na atmosfera será preservada no gelo e representará o inverno. Essas variações sazonais são essenciais na identificação e distinção de camadas anuais no gelo.

A cromatografia iônica (CI), técnica utilizada neste trabalho, é baseada na análise dos cátions Na^+ (sódio), Mg^{2+} (magnésio), K^+ (potássio) e Ca^{2+} (cálcio) e ânions Cl^- (cloreto), SO_4^{2-} (sulfato), NO_3^- (nitrato) e MS^- (metanosulfonato), este último representa o ácido metanosulfônico (MSA = $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)⁸. Essas análises possibilitam a identificação de prováveis fontes da precipitação e dos processos que controlam a emissão regional destas espécies (Delmas & Petit, 1994; Kaspari *et al.*, 2005; Loss *et al.*, 2010).

1.4. O cenário das investigações - Antártica

1.4.1. Introdução

Separada de qualquer remanescente do Gondwana (especificamente da Austrália) há aproximadamente 45 milhões de anos atrás (Cande & Mutter, 1982), a Antártica encontra-se no extremo sul do planeta, aproximadamente centrada no Polo Sul Geográfico, e com a

⁸ O ácido metanosulfônico (MSA = $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) é decorrente da atividade biogênica marinha, porém na análise de cromatografia iônica ele deve estar na forma de íon ($\text{MS}^- = \text{CH}_3\text{SO}_3^-$) para que seja detectado.

abertura da Passagem de Drake entre 30 e 40 milhões de anos atrás (Lawver *et al.*, 1998), o continente se mantém isolado até os dias de hoje.

A Antártica pode ser dividida em três partes morfológicamente distintas: A Antártica Oriental, a Antártica Ocidental e a Península Antártica. A Antártica Oriental é a maior das três e também a que possui a maior espessura de neve e gelo (média de 2 km de espessura), sendo a área menos explorada do continente devido ao difícil acesso. Em contrapartida, a Antártica Ocidental é bem menor em extensão e com uma média de elevação em torno de 850 m (Turner *et al.*, 2009). A divisão física das duas regiões é dada pelas Montanhas Transantárticas, que praticamente coincidem com a linha do meridiano de Greenwich (Figura 1.6).

Junto à Antártica Ocidental encontra-se a Península Antártica, que possui uma longa cadeia de montanha que serve de barreira para a circulação atmosférica, afetando fortemente a região (Figura 1.6). Além da parte continental, existem ilhas ao redor do continente, principalmente na Península Antártica. Entre elas encontra-se a ilha Rei George, local da estação brasileira Comandante Ferraz (62°05'06''S; 58°24'12''W).

Apesar da Antártica (*i.e.*, oposto ao Ártico) ser um dos menores continentes do mundo (13,6 milhões de km²), ela contém 70% da água doce da Terra na forma de gelo, que cobre 99,7% do continente (Figura 1.6). Chega a 4.776 metros em sua espessura máxima. Por tudo isso a Antártica é a maior fonte futura de água potável do planeta.

Um dos principais fatores que colaboram para a pesquisa no continente gelado é seu isolamento, o que garante uma representação global dos sinais de mudanças ambientais. Se compararmos com a Groenlândia, a Antártica está à cerca de 1000 km do continente mais próximo, graças a Península Antártica que se estende em direção à América do Sul. Já a Groenlândia, está cercada pelo continente norte americano e a Eurásia, ambos grandes fontes de partículas, tanto de origem antrópica como natural.

1.4.2. O clima antártico

A temperatura anual média na Antártica é negativa, porém varia de acordo com a região. No interior do continente varia entre -25 °C e -55 °C. A região da Antártica Oriental, devido à sua alta elevação máxima de quase 4.200 metros próxima ao Domo A (80°22'S; 77°21'E), registra as menores temperaturas, especialmente na sua parte central. Ali, no verão, as médias chegam a -35 °C e caem no inverno para -55 °C (King & Turner, 1997). Já na Península Antártica e região costeira, as temperaturas são mais elevadas, podendo ultrapassar 0 °C no verão (Ferron *et al.*, 2004).

Sobre a parte central da Antártica há normalmente uma região de alta pressão (anticlone permanente), a qual expande no inverno e contrai no verão. Essa alta pressão é efeito da diferença de temperatura entre o oceano e o continente gerando fortes e sucessivas tempestades e ciclones na sua periferia (intensificados no inverno) que permanecem por dois ou três dias com alguns períodos de calmaria em uma região chamada de Baixa Circumpolar, localizada na faixa da latitude 60°S (Dudeney, 1987).

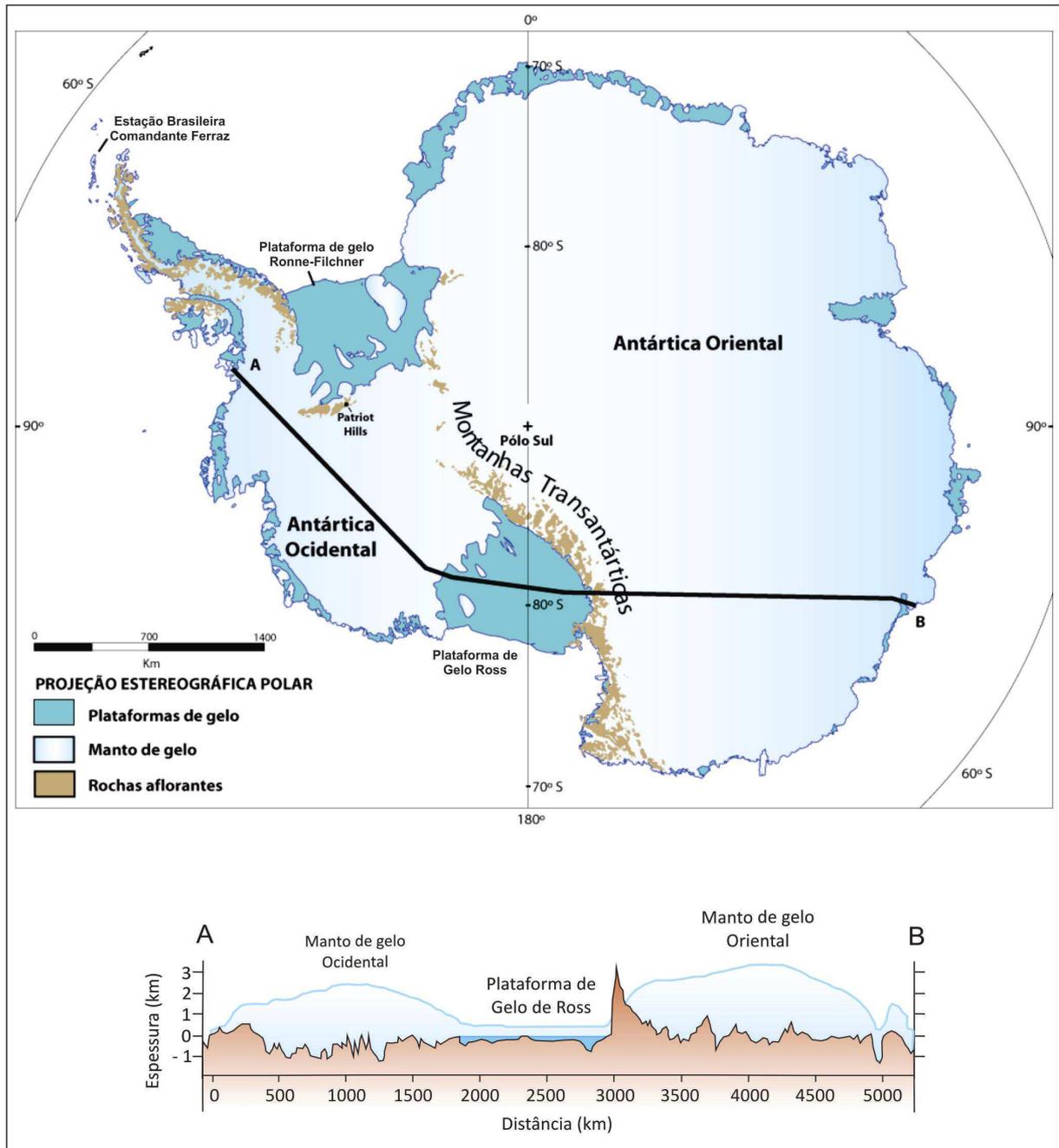


Figura 1.6 – Mapa e perfil transversal indicando principais feições e características do continente antártico (Adaptado de Press *et al.*, 2006, p. 391).

1.4.3. O papel do gelo antártico no sistema climático

A região Antártica é muito relevante para o sistema climático global, sendo uma das forçantes da circulação atmosférica-oceânica, pois a sua massa de gelo é responsável pela formação das águas densas e salinas que são transportadas em direção aos trópicos pelas correntes oceânicas termohalinas (THC – *Termohaline Current*), auxiliando no resfriamento do planeta, além da formação das massas de ar (frentes frias) e ciclones, que são fundamentais nas condições meteorológicas, principalmente do Hemisfério Sul.

Outro fator muito importante, principalmente na manutenção tanto do clima antártico como global, é a porcentagem de energia (radiação) solar refletida na Antártica, ou albedo.

A neve é a superfície de maior índice de reflectância⁹ (albedo) existente naturalmente na Terra e ocorre em abundância na região antártica (nuvens e neve/gelo, que chegam a 0,90 e 0,95 respectivamente; Ahrens, 2006), portanto com a variação desses elementos, a quantidade de luz refletida e absorvida também varia, o que acarreta em diversas transformações no balanço de energia. No interior do continente gelado o albedo gira em torno de 0,40–0,95 (40–95% da luz refletida), pois é o valor aproximado da neve.

Um fator preponderante para a modificação da quantidade de radiação absorvida/refletida na Antártica é a extensão de gelo marinho.

1.4.4. A cobertura de gelo marinho

A formação do gelo marinho¹⁰ (gelo originado a partir do congelamento da água do mar) na periferia do continente tem grande influência no sistema atmosférico e climático da Antártica e na composição química da neve precipitada na região. Como pode ser visto na Figura 1.7, sua extensão varia de 1,9 milhões de km² no verão (fevereiro) a quase 20 milhões de km² no final do inverno (setembro) com espessura máxima atingindo cerca de 1 m. Essa grande variação provoca alterações significativas na evaporação, na quantidade de calor transferida para a atmosfera e na quantidade de radiação refletida (King & Turner, 1997).

Essa diferença em torno de 18 milhões de km² na extensão do gelo marinho é maior que o próprio continente antártico (Walton, 1987) e é o processo ambiental de maior variação sazonal no planeta.

Essa enorme extensão de mar congelado é importante para o controle climático do Hemisfério Sul, pois a troca de umidade entre o oceano e a atmosfera é modificada de acordo com a área de água do mar exposta à atmosfera. Um bom exemplo é quando temos uma

⁹ Índice de refletividade varia entre 0 (absorção total) e 1 (reflexão total).

¹⁰ A água do Oceano Austral congela em média a -1,83 °C (média) devido à salinidade.

extensão mínima (verão) no gelo marinho, havendo diminuição no albedo (Wolff, 2003), portanto maior absorção de radiação e maior evaporação no Oceano Austral e consequentemente maior a precipitação na região, o que é invertido no inverno.

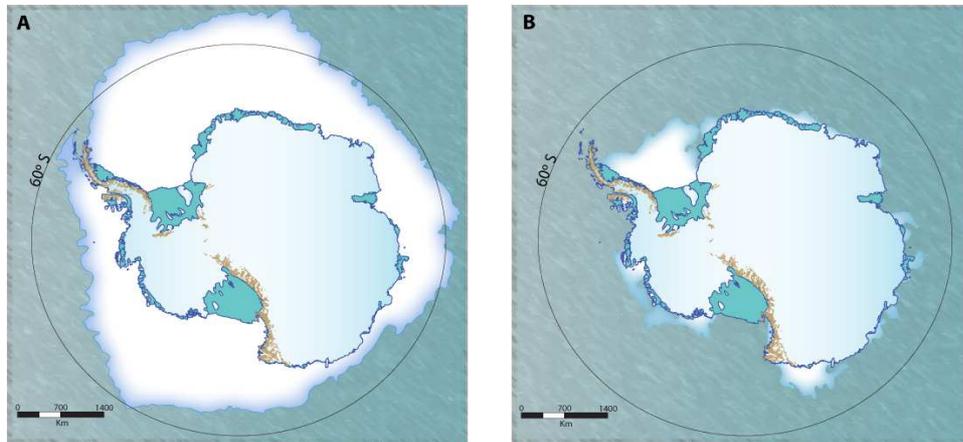


Figura 1.7 – Diferença na extensão do gelo marinho (branco) acompanhando a sazonalidade: a) Setembro de 2008 com extensão máxima em torno dos 60°S; b) Fevereiro de 2009 com sua extensão mínima. Mapa modificado de imagens baseadas nas observações do *Advanced Microwave Scanning Radiometer for EOS (AMSR-E)* da NASA¹¹.

Um dado importante para a compreensão dos efeitos causados pelo gelo marinho é que ele reduz a temperatura superficial do oceano pelo isolamento térmico entre oceano e atmosfera.

Esse gelo também pode representar um fator modificador das correntes oceânicas superficiais que são transportadas para o restante do globo, alterando tanto a água fria transportada para regiões mais quentes, mas também na introdução de nutrientes formados principalmente no Oceano Austral.

Diversas técnicas têm sido utilizadas para investigar a variabilidade na extensão do gelo marinho ao longo do tempo. Alguns estudos enfatizam a presença de íons de origem marinha na porção central da Antártica associados à extensão do mar congelado (Curran *et al.*, 2003; Aristarain *et al.*, 2004), alterando a quantidade de acordo com a distância do mar e o continente.

1.4.5. Transporte, precipitação e acumulação de aerossóis e partículas

Ao entender como ocorre a dinâmica meteorológica na Antártica e no Oceano Austral, é possível estabelecer padrões de transporte de aerossóis e partículas que irão precipitar e

¹¹ <http://eospso.gsfc.nasa.gov/>

acumular com a neve ou diretamente sobre a mesma, preservando esse material (*e.g.*, emissões antropogênicas, cinzas vulcânicas) e permitindo analisá-las nos testemunhos de gelo.

O tempo de residência atmosférica de espécies químicas e partículas sólidas é crucial para a capacidade dessas alcançarem os mantos de gelo desde as suas fontes. A distância, da origem das partículas para o local de deposição, contribui para a quantidade desse material que é transportado.

Vários fatores contribuem para a baixa concentração de partículas e poluentes no interior da Antártica. O isolamento antártico em relação aos outros continentes (grandes contribuintes de poeira atmosférica), a existência de uma zona de tempestades ciclônicas que a circunda e ventos radiais de superfície (King & Turner, 1997; Bromwich & Parish, 1998; Aquino, 2009).

Como pode ser visto nos trabalhos de Howarth & Rayner (1986) e Peixoto & Oort (1992), grande parte do vapor d'água que precipita na Antártica provém de regiões entre 8 a 40°S de latitude, ou seja, sua origem parece ser subtropical.

As partículas que estão dispersas na atmosfera são carregadas em direção à região polar pelos ciclones existentes na zona em torno da latitude 60°S, local de maior incidência de nuvens no Hemisfério Sul. Cerca de 85–90% do ano essa região está coberta por nuvens, apenas nos meses de inverno há um pequeno decréscimo, atribuído a maior extensão de gelo marinho ao redor da Antártica, reduzindo o fluxo de vapor de água na atmosfera (King & Turner, 1997).

A composição d'água transportada é também uma das principais ferramentas utilizadas na análise paleoclimática dos testemunhos de gelo. Por exemplo, são as razões de isótopos estáveis, principalmente oxigênio e hidrogênio ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^2\text{H}/\text{H}$), pois refletem mudanças na temperatura, umidade relativa, circulação atmosférica, taxa de acumulação de neve, entre outros fatores (Dansgaard *et al.*, 1973; Jouzel *et al.*, 1997).

Ao mesmo tempo em que a massa de ar transporta água, ela também carrega consigo aerossóis e micropartículas que permitem o estudo químico nos testemunhos de gelo, indicando, por exemplo, a proximidade de massas de água (oceanos e mares salgados) e/ou sazonalidade (circulação atmosférica) entre outros.

Algumas dessas partículas são importantes nos estudos glacioquímicos, sendo classificadas como aerossóis e/ou poeiras (*i.e.*, partículas sólidas) e sais (compostos por cátions e ânions com produto eletricamente neutro) (Figura 1.8).

Aerossóis (*i.e.*, material particulado) são minúsculas partículas ou líquidos na escala de nanômetros (nm) até décimos de micrometros (μm) dispersas em gases na atmosfera, eles originam-se de fontes naturais (*e.g.*, vulcões e boriffo marinho), ou antrópicas, sendo assim chamados de aerossóis primários se emitidos diretamente de partículas, ou aerossóis secundários quando provêm de processos de transformação na atmosfera (Seinfeld & Pandis, 1998).

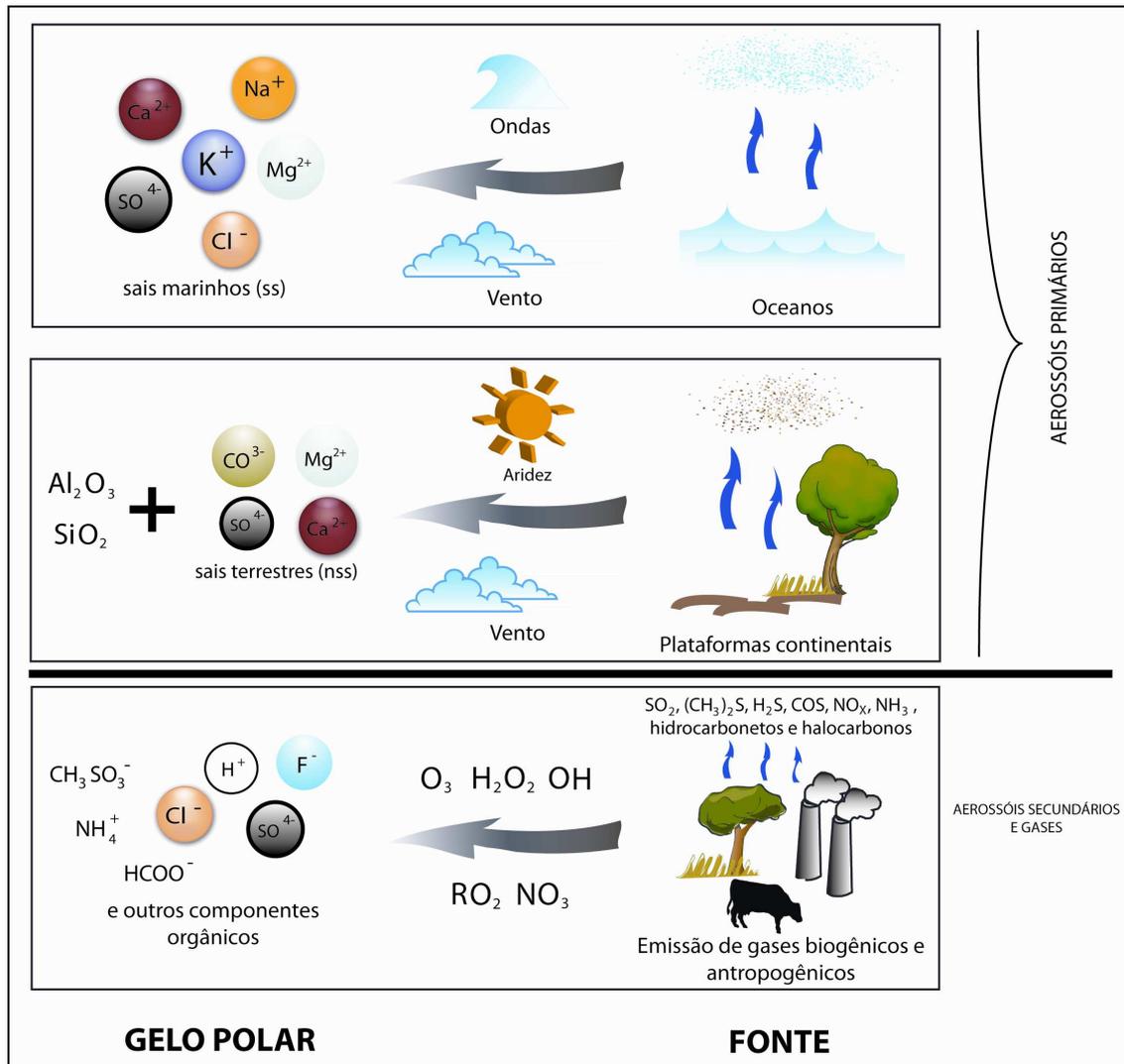


Figura 1.8 – Principais aerossóis transportados e acumulados no gelo polar e suas fontes correspondentes. Modificado de Legrand & Mayewski (1997).

Além de conhecermos os padrões de formação dos aerossóis, devemos compreender seu mecanismo de transporte, precipitação e sua importância como indicadores ambientais (Figura 1.8).

Conforme a espécie química, sua origem pode ser continental ou marinha (Figura 1.8). Há diversas fontes capazes de produzir o SO_4^{2-} , por exemplo, um dos principais é a produção

de H_2SO_4 (ácido sulfúrico) introduzido na atmosfera por erupções vulcânicas na forma de H_2S ou atividades antrópicas (Cole-Dai & Mosley-Thompson, 1999).

As concentrações dessas partículas variam sazonalmente, portanto além de ser possível observar a taxa de acumulação de gelo e identificar a origem da precipitação, também é possível de datar os estratos de gelo (Wilson & Hendy, 1981; Hammer, 1989).

A maior parte das nuvens que carregam umidade suficiente para precipitar, diminuem em direção ao centro da Antártica, por esse motivo muito da precipitação ocorrente no platô antártico vem de nuvens isoladas.

Em grande parte da Antártica, principalmente na região do platô, a precipitação se dá apenas em forma de neve. Fourtuin & Oerlemans (1990) calcularam que a taxa de neve que precipita anualmente na Antártica esteja em torno de 2300 km^3 , mas há grande dificuldade de obter essas medidas e separá-las em precipitação ou redeposição da neve por ventos.

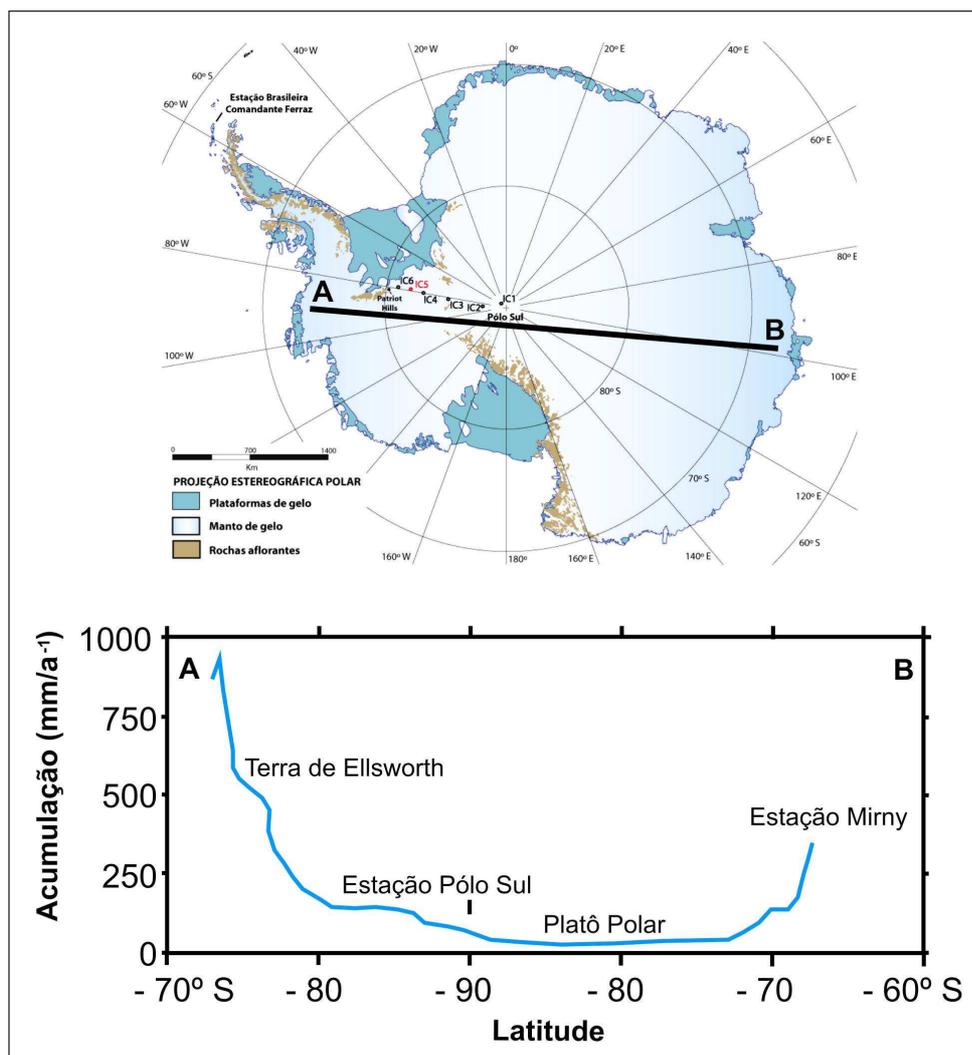


Figura 1.9 – Perfil transversal da Antártica (A–B, marcado no mapa do continente) mostrando a variação na acumulação anual de neve. Modificado de Giovinetto & Bentley (1985).

Mesmo a região costeira tendo maior taxa de precipitação (Figura 1.9), ocorre também a perda de parte do precipitado carregado pelo vento. Essa baixa precipitação no interior do continente é devido a região de alta pressão e a continentalidade citada anteriormente neste capítulo.

O que torna difícil de quantificar a distribuição da precipitação, além da dificuldade no monitoramento, são as diferenças climáticas entre a Península e o platô Antártico (Figura 1.9). Giovinetto & Bentley (1985) estipularam uma média de acumulação para toda a Antártica (excluindo a Península Antártica) de 143 mm a^{-1} , já Frolich (1992) incluiu a Península e o valor elevou-se para 154 mm a^{-1} (ambos utilizaram dados para as plataformas de gelo).

CAPÍTULO 2

2. MÉTODOS, TÉCNICAS E ANÁLISES LABORATORIAIS

2.1. Introdução

Neste capítulo são descritos os métodos e técnicas utilizados na coleta e análise laboratoriais do testemunho de firn IC-5. Primeiramente serão indicadas características da área de testemunhagem, além da relevância das mesmas para a escolha do local de perfuração e análises preliminares realizadas em campo. O restante do capítulo descreve as técnicas analíticas e cuidados de laboratório, além de detalhar a técnica de cromatografia iônica (CI).

2.2. Trabalho de campo

2.2.1. Escolha do local de amostragem

O fator preponderante para uma excelente preservação do gelo é um local de baixíssimas temperaturas durante o ano todo, o que é comum no continente antártico, que oscila entre -25 °C e -45 °C na área da amostragem. Essa baixa temperatura auxilia na redução do derretimento superficial, o que evita a percolação e recongelamento da água nas camadas de neve, preservando, portanto, o registro do momento da precipitação.

Como pode ser visto na Figura 2.1, o testemunho IC-5 está a mais de 1000 km do Polo Sul Geográfico e a 280 km da estação chilena Parodi, nas montanhas de *Patriot Hills*. Nesta última, há uma estação meteorológica, importante para calibrar os dados ambientais obtidos indiretamente pelos testemunhos de gelo.

Outro fator importante é procurar uma localização mais próxima possível do divisor de gelo (divisor da bacia de drenagem glacial), onde ocorrem os menores deslocamentos horizontais da coluna de gelo, para evitar correções na datação. Baseado nesta premissa a Figura 2.2 mostra a localização do IC-5 em relação às linhas de fluxo de gelo no continente antártico, indicando, na localidade, uma direção N, rumo ao Mar de Weddell. Como o

testemunho IC-5 é superficial, este fator foi desconsiderado devido à baixa velocidade do gelo estimada no local (comunicação oral J. C. Simões).

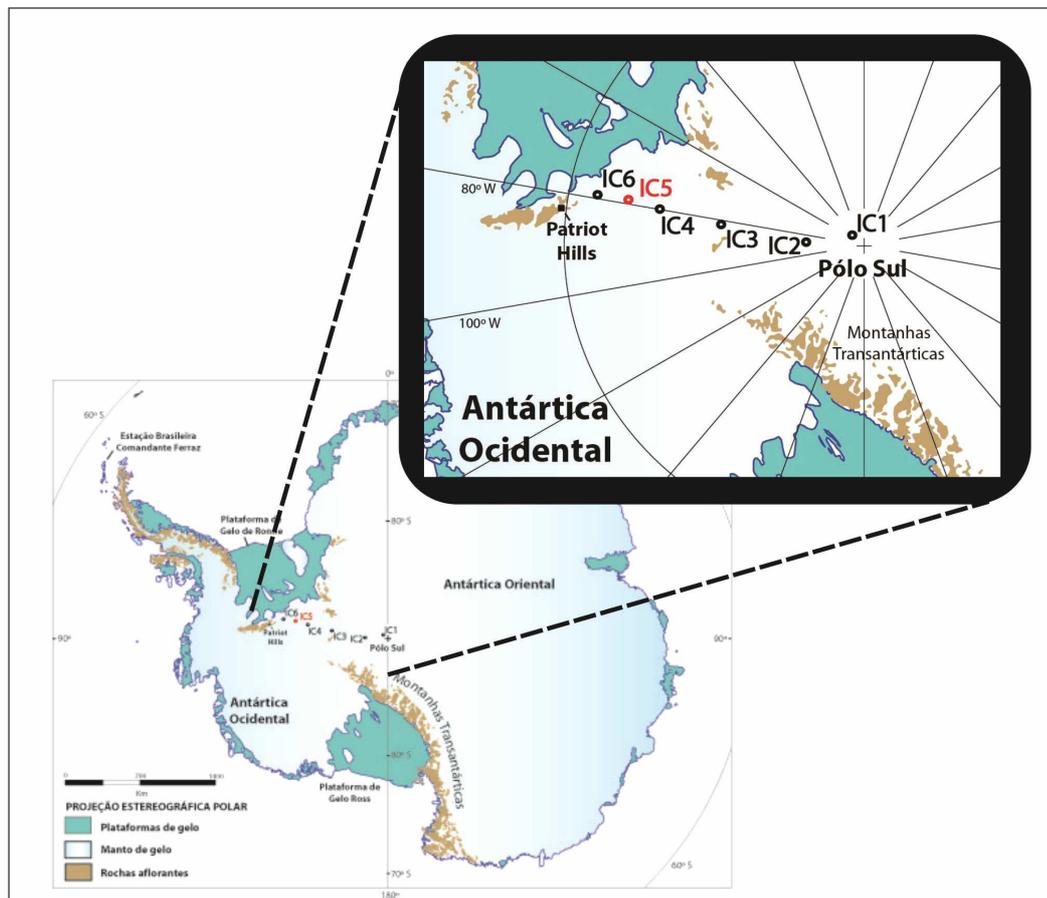


Figura 2.1 – Localização dos testemunhos de gelo da Travessia Chileno-brasileira (2004/2005) em relação à estação chilena Parodi (*Patriot Hills*, 80°19'06"S; 81°18'29"W). O IC-5 (em vermelho) está a cerca de 280 km de distância da estação chilena e 950 m de altitude.

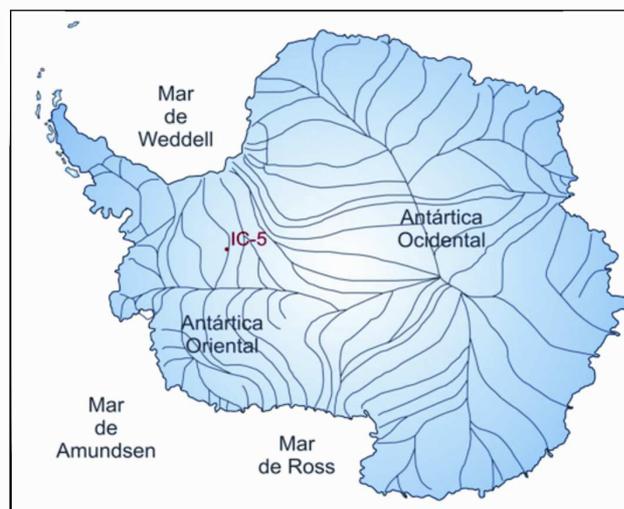


Figura 2.2 – Localização do testemunho de firn IC-5 (em vermelho) em relação às linhas de fluxo de gelo da Antártica.

2.2.2. Obtenção dos testemunhos

Durante a travessia foram realizadas perfurações para a obtenção de testemunhos de gelo em uma integração de Brasil e Chile chefiada pelo Dr. Gino Casassa (glaciólogo) do Centro de Estudos Científicos, em Valdivia (Chile). Já as perfurações foram organizadas e executadas pelo professor Jefferson Cardia Simões (glaciólogo CPC/UFRGS).

Os testemunhos de gelo (incluindo o IC-5 do total de 6) foram obtidos com auxílio de uma perfuradora eletromecânica suíça (marca Inventor) com capacidade de perfuração máxima de 200 metros, ao longo da travessia.

Esse equipamento (montado dentro de uma barraca dômica) é portátil e facilmente transportado pelo comboio ao longo da travessia. É composto por um motor, broca perfuradora de neve e gelo, sistema anti-torque, cabo de aço e um painel de controle (Figura 2.3). A equipe levou em média três dias por furo, com a aquisição de somente alguns metros por hora.

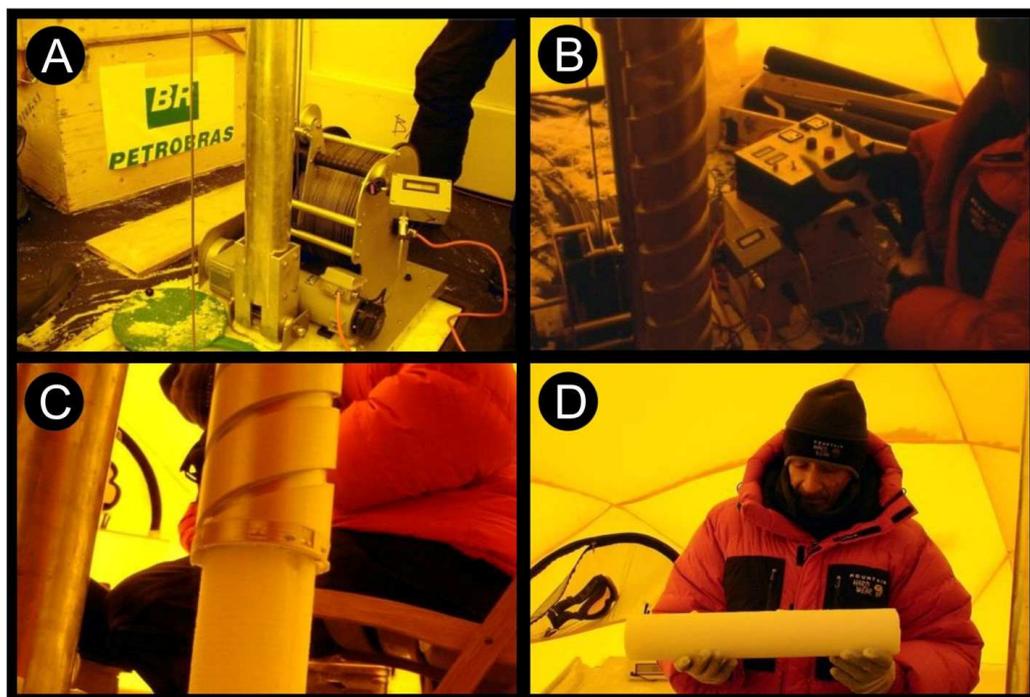


Figura 2.3 – Procedimento de coleta dos testemunhos de gelo com o equipamento de perfuração: a) Equipamento de perfuração; b) Manuseio do equipamento; c) Testemunho saindo da broca; d) Membro da equipe segurando uma seção do testemunho (Fonte: <<http://www.ultimafronteira.com.br/>>).

Os testemunhos mais extensos não atingiram os 50 metros de profundidade (ver Tabela 1.1). Esses eram recuperados em seções de cerca de 1 metro de comprimento e 8,25 cm de diâmetro. No caso do IC-5 (42,51 m) foram obtidos 44 seções de menos que 1 m, pois há perdas na retirada dos testemunhos.

A seção era retirada do barrilete e feita limpeza através de escovação para remoção de qualquer material impregnado. Imediatamente realizava-se exame visual da estratigrafia. O peso e as dimensões de cada seção foram medidos para cálculo da densidade. Nesse processo, desde a retirada até o acondicionamento da seção, ela pode perder alguns centímetros em seu comprimento, o que é considerado nas análises em laboratório.

Também foi realizada a medição de temperatura do poço de perfuração. Neste processo usou-se uma sonda com resistência de prata, previamente calibrada e colocada na ponta de um cabo elétrico. Este cabo permaneceu no poço por um período de 12 a 24 horas para estabelecer-se o equilíbrio térmico.

Há 10 metros de profundidade foi medida a temperatura de $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ (poço do testemunho IC-5), praticamente idêntica à média anual nos montes de *Patriot Hills* ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) (King & Turner, 1997).

As variações sazonais da temperatura do ar afetam a temperatura da neve até 10–15 metros de profundidade. À medida que a profundidade aumenta, este controle de temperatura é feito pelo fluxo de calor geotérmico, pela quantidade de calor gerado pela fricção na base da geleira e pelo movimento diferencial interno (Paterson, 1994). Assim, a temperatura entre 12 e 15 metros representa a temperatura atmosférica média anual do local.

2.2.3. Descrição estratigráfica e determinação da densidade do IC-5

O testemunho IC-5 é inteiramente constituído de neve e firn. A transição firn/gelo ($0,83\text{ g cm}^{-3}$) não está presente no IC-5. No entanto, algumas lentes de derretimento (finas camadas de gelo) são encontradas e têm pouca relevância, pois demonstram apenas um derretimento por radiação, sem nenhuma percolação aparente. Como essas lentes não possuem um padrão cíclico, não puderam ser utilizadas no processo de datação.

Não foi observada a presença de cinzas vulcânicas ou outra espécie de micropartícula a olho nu, para que fosse utilizada como horizonte de referência para a datação do testemunho.

Cada seção teve seu peso medido por uma balança eletrônica (precisão de 0,1 g) e posteriormente foram realizados os cálculos de volume do cilindro e da densidade, possibilitando posterior interpretação temporal dos parâmetros analisados. Para isto, é necessária a transformação da profundidade para metros equivalente de água (m eq. H_2O), que nesse caso é reduzido para 26,39 metros. Esta transformação é feita pela correção da profundidade medida em campo de acordo com a mudança de densidade de cada seção, decorrência do processo de compactação e metamorfismo da neve em gelo. Este ajuste do

valor da profundidade é essencial na interpretação dos dados e consiste no resultado do somatório do comprimento de cada seção multiplicada pela sua densidade.

2.2.4. Armazenamento e transporte

Após o empacotamento das seções de 1 m dos testemunhos de gelo (pedaços de aproximadamente 20 cm) em sacos plásticos individuais vedados a quente (Figura 2.4), elas foram colocadas em caixas de isopor lacradas e enviadas para um frigorífico comercial em Punta Arenas (Chile) e daí diretamente para o *Climate Change Institute*¹², *University of Maine*, Orono, EUA em câmaras frigoríficas. Durante o processo a temperatura sempre permaneceu abaixo dos -10 °C.

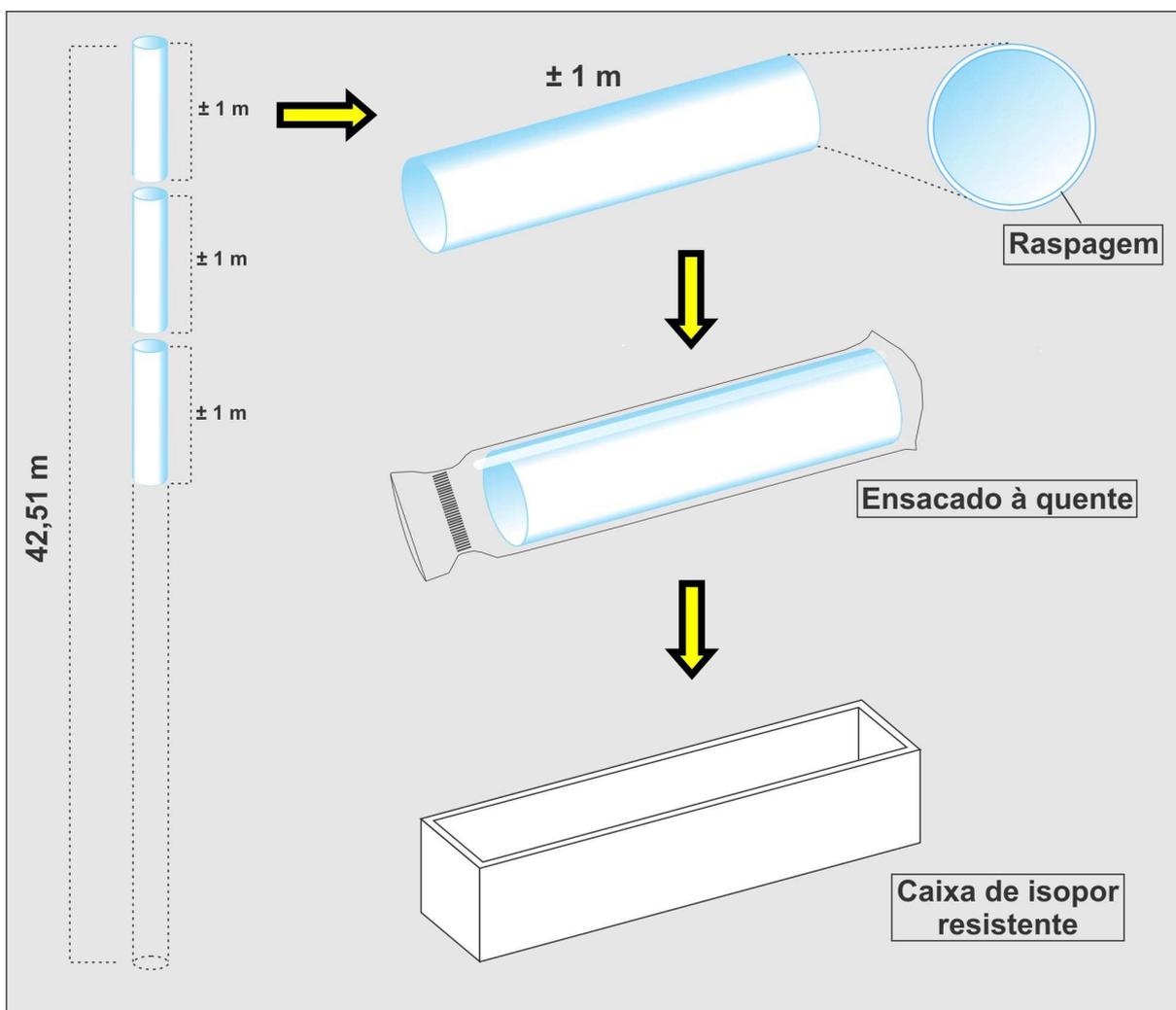


Figura 2.4 – Esquema representando como foram tratadas as seções em campo. As 44 seções de aproximadamente 1 m de comprimento (42,51 m no total) são retiradas do barrilete e raspadas para evitar contaminação na análise. Após essa etapa, a seção é ensacada à quente e acondicionada em caixas de isopor.

¹² Site do CCI – <http://www.climatechange.umaine.edu/>

2.3. Trabalhos laboratoriais

Para qualquer manuseio das amostras de neve e gelo no laboratório é necessário que este esteja extremamente limpo, principalmente na fase de derretimento das amostras e quarteamento, evitando assim, a contaminação das mesmas. Com este fim, os testemunhos de gelo da Travessia Chileno-brasileira de 2004, armazenados na cidade de Bangor (Maine, EUA), foram enviados ao *Climate Change Institute* (CCI). O CCI é um dos principais centros de pesquisa sobre testemunhos de gelo no mundo, possuindo a infra-estrutura necessária para a subamostragem e análises químicas específicas.

O CCI desenvolveu um sistema de derretimento contínuo de testemunhos de gelo e que permite, sem manuseio, a amostragem discreta (<1 cm é possível) para determinação de conteúdo iônico, elementos traços e razão de isótopos estáveis (Osterberg *et al.*, 2006), permitindo a preservação de um arquivo de cada amostra, reduzindo problemas de dissolução incompleta de partículas e reduzindo contaminação.

A equipe responsável pelos procedimentos empregados na sub-amostragem dos testemunhos de gelo e encaminhamento para análises químicas foi representada pelos brasileiros Dr. Jefferson Cardia Simões, Dra. Rosemary Vieira, Daiane Flora Hammes e Maria Â. R. Santos, além da chilena Masiel S. Cerón Neculpan, doutoranda em química na Universidade do Chile, Santiago.

2.3.1. Sub-amostragem e descontaminação em sala fria

Para realizar uma análise glacioquímica satisfatória é necessária uma rigorosa preparação e descontaminação das amostras na sub-amostragem, pois as impurezas medidas na neve/gelo polar apresentam-se em concentrações muito baixas (ppb – ou $\mu\text{g L}^{-1}$). Todo esse processo deve ser realizado dentro de uma sala fria (-20 °C) e será descrito a seguir neste capítulo.

2.3.1.1. Armazenamento das caixas e sistema de resfriamento

O trabalho dentro da sala fria (Figura 2.5), onde estão as caixas com o material proveniente da Antártica, deve ser realizado com o uso de botas, luvas, macacão e gorros polares. Para que a temperatura de -20 °C seja constante, um sistema automático, e com o registro contínuo das alterações de temperatura ambiente, controla um sistema de ventiladores acionado automaticamente dentro do freezer para estabelecer essa temperatura imediatamente.

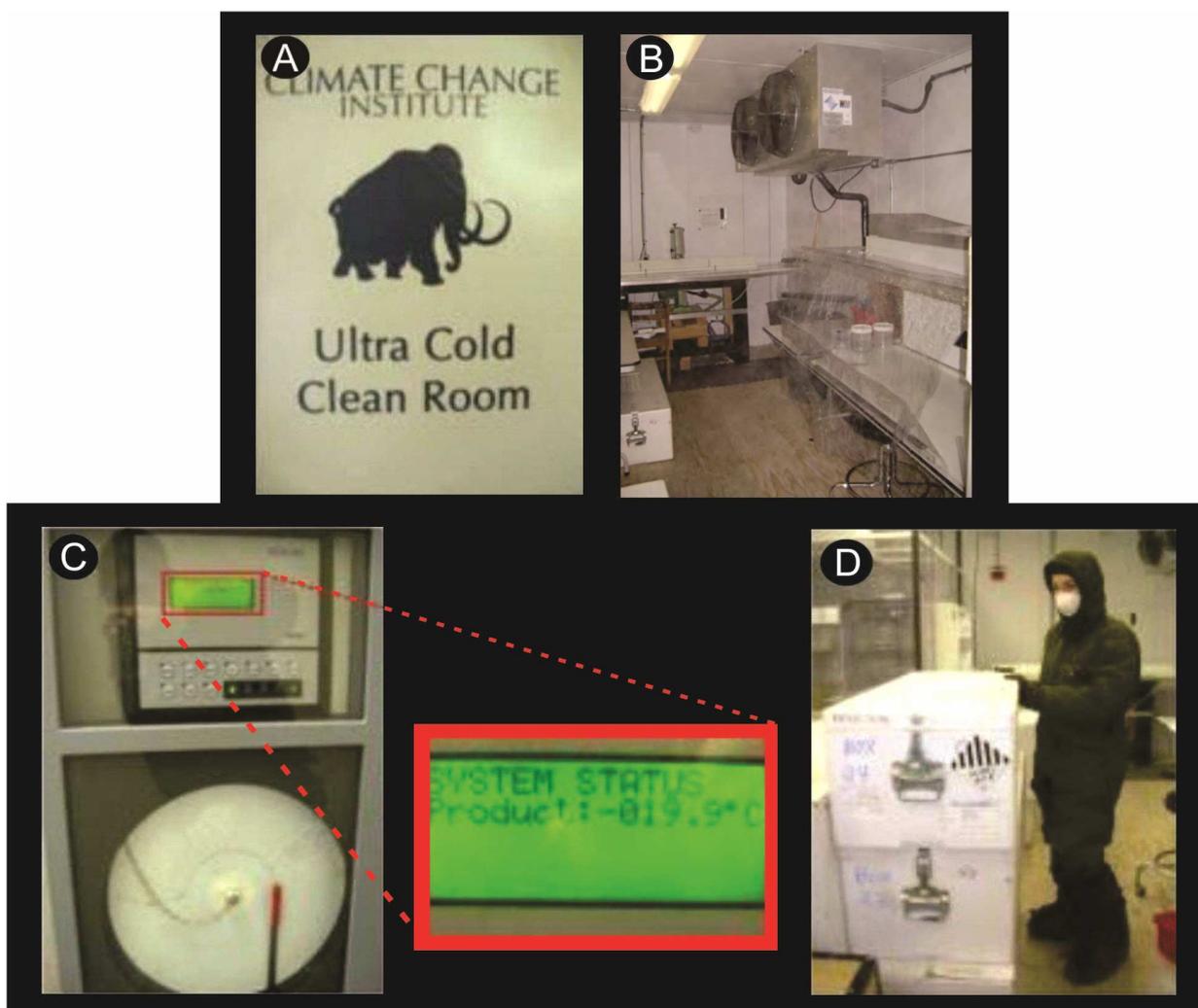


Figura 2.5 – Entrada da sala fria (-20 °C) onde foram realizados os procedimentos de sub-amostragem e descontaminação do IC-5: a) Sala fria do CCI; b) Ventiladores e mesa de fluxo laminar onde é realizada a descontaminação e sub-amostragem dos testemunhos de neve e gelo; c) Registro das oscilações de temperatura; d) Vestimenta necessária para a realização de trabalhos dentro do freezer e caixas com os testemunhos.

2.3.1.2. Descontaminação de instrumentos e testemunho na sala fria

A descontaminação do testemunho ocorreu na mesa de fluxo laminar horizontal, dentro da câmara fria, contudo anteriormente foi realizada a limpeza com metanol dos seguintes instrumentos: faca de cerâmica, canivete, régua, bem como da própria bancada onde são realizados os trabalhos (Figura 2.6). Todos os procedimentos eram realizados com o uso de luvas plásticas estéreis (Figura 2.6a) e repetidos diariamente.

Como dito anteriormente, os testemunhos foram armazenados em caixas com seções de aproximadamente 1 m de comprimento (seccionadas por uma média de 4 pedaços cada seção), essas seções passaram por um processo de descontaminação. Primeiramente houve a remoção de 2 a 4 mm da parte externa do testemunho pela raspagem física com uma faca de

cerâmica sob mesa de fluxo laminar (Figura 2.7d), para eliminar uma possível contaminação por contato.



Figura 2.6 – Limpeza dos equipamentos utilizados na mesa de fluxo laminar: a) Luvas; b) Metanol utilizado na limpeza dos equipamentos; c) Limpeza da bancada.

Logo após essa raspagem, cada seção (1 m) foi acondicionada em tubos plásticos planejados pelos pesquisadores do CCI de acordo com as especificações exigidas pelo equipamento de fusão contínua por eles desenvolvido, tendo o cuidado em manter o posicionamento estratigráfico original para uma futura interpretação ambiental correta. Todo este processo foi sempre realizado em duplas para que fosse evitado o erro no manuseio das seções.

Após inserir os pedaços limpos, sequencialmente, dentro do tubo plástico, os mesmos eram fechados por um sistema de tranca, como pode ser visto na Figura 2.7(e). Esses tubos eram, então, envoltos em sacos plásticos e acondicionados dentro de cilindros revestidos com uma membrana de material com propriedade de isolamento térmico, assegurando o transporte destes até uma sala limpa (classe 100)¹³, o que levava em torno de 1 a 2 minutos no máximo. Ao término dos trabalhos de descontaminação e sub-amostragem das seções na câmara fria, novamente era realizada a limpeza da bancada com remoção do gelo retirado durante a raspagem dos testemunhos.

A Figura 2.7 demonstra a sequência do processo de descontaminação e sub-amostragem realizado dentro da sala fria. O processo de descontaminação passa por cuidados na retirada dos testemunhos das caixas de isopor, até seu acondicionamento e preparação para o traslado e derretimento.

¹³ O termo “sala limpa classe 100” é usado para designar uma sala sob pressão positiva com relação às áreas adjacentes e com a presença máxima de 10.000 partículas maiores do que 0,2 μm em cada 28,3 litros de ar.

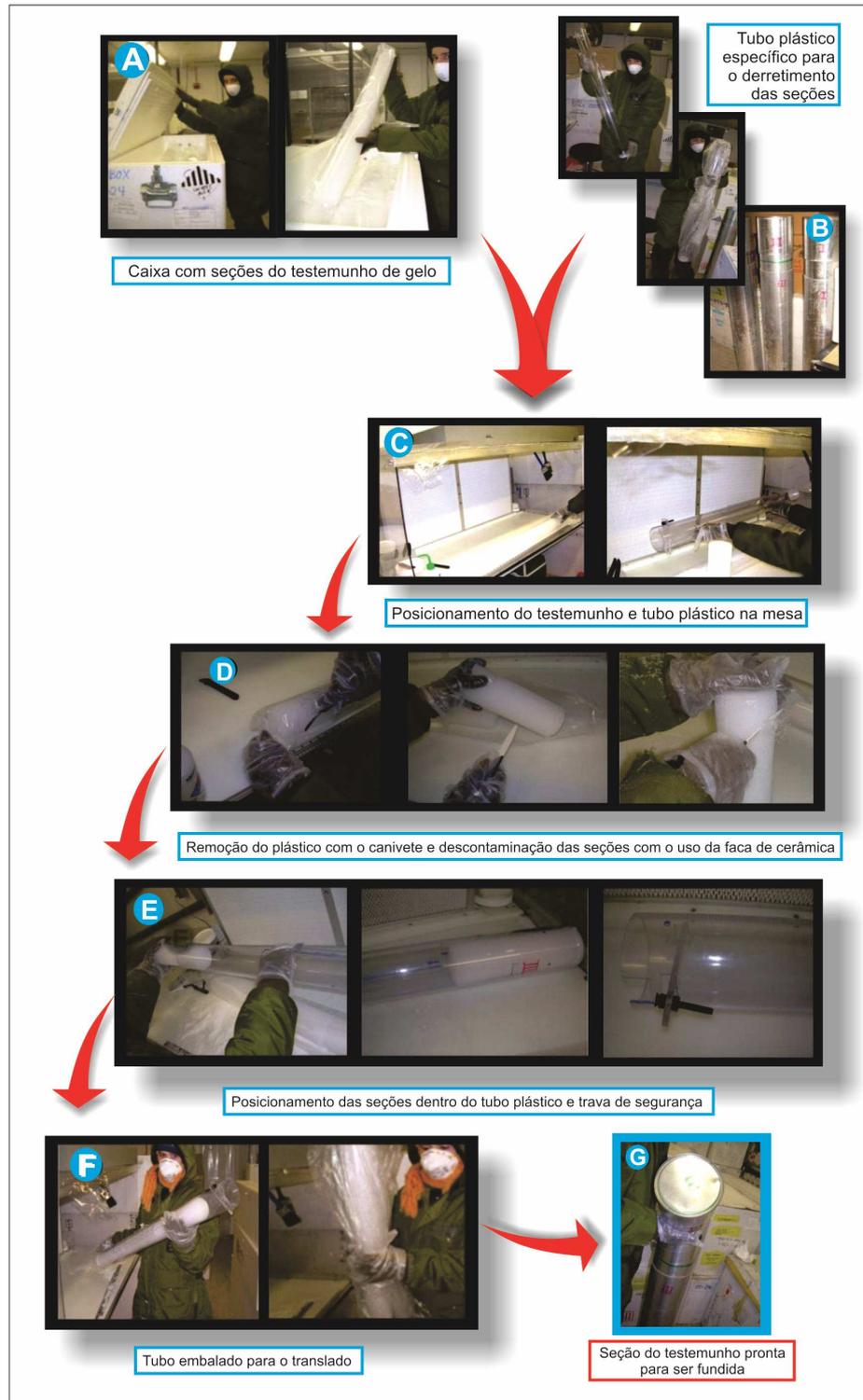


Figura 2.7 – Processo de descontaminação e subamostragem do testemunho realizado dentro de sala fria: a) Caixa com seções do testemunho coletados em campo; b) Tubo plástico específico desenvolvido para ser acoplado ao sistema de derretimento contínuo das seções de testemunhos; c) Posicionamento do testemunho e tubo plástico na mesa de fluxo laminar; d) Verificação da posição estratigráfica e remoção do plástico com canivete e início do processo de descontaminação das seções pela da remoção da parte externa do testemunho com faca de cerâmica; e) Acondicionamento das seções nos tubos plásticos e trava de segurança para o transporte e adaptação das seções no sistema de fusão; f) Tubo embalado em saco plástico; g) Seção pronta para o traslado até o equipamento de derretimento contínuo.

2.3.1.3. Metodologia de descontaminação e amostragem utilizada na porção mais próxima à superfície do testemunho IC-5.

Frequentemente os primeiros metros de um testemunho de gelo são friáveis, pois são formados por neve recém caída. Ainda, os primeiros 39 cm da primeira seção (86 cm) foram removidos e enviados para outro grupo de pesquisa.

Nesse caso o procedimento realizado deu-se pela remoção da parte externa do testemunho por raspagem com faca de cerâmica, cortes em pedaços de aproximadamente 10 cm e acondicionamento em frascos plásticos pré-lavados e posterior descongelamento nos próprios frascos em temperatura ambiente (Figura 2.8).

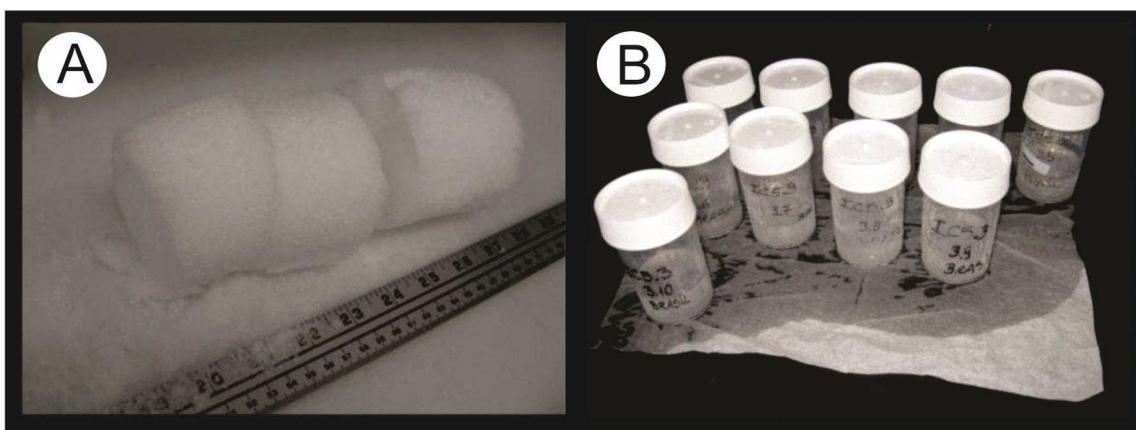


Figura 2.8 – Descontaminação de amostras (neve) superficiais dos testemunhos, não submetido ao sistema de derretimento contínuo: a) descontaminação e sub-amostragem de testemunho friável b) Descongelamento de amostras à temperatura ambiente.

Para o restante das amostras da parte basal da seção, ou seja, (47 cm restantes), o derretimento foi realizado no próprio frasco (previamente lavado com água *MilliQ*) à temperatura ambiente. Porém as amostras foram abertas somente no interior de uma sala limpa, classe 100. A subamostragem e quarteamento dessas amostras são realizadas manualmente. Devido ao maior risco de contaminação, só foram separadas frações para a determinação das concentrações iônicas maiores e as razões de isótopos estáveis.

Tanto as amostras obtidas pelo sistema automatizado, quanto às amostras provenientes da seção superficial foram encaminhadas para análises geoquímicas no CCI.

2.3.2. Derretimento e quarteamento das amostras em sala limpa

Durante todo o trabalho na sala limpa foram utilizadas capas de proteção nos pés para diminuir a transferência de partículas vindas do exterior da sala, além de luvas estéreis, que foram trocadas a cada mudança de tarefa, a fim de evitar a contaminação das amostras.

A sala limpa possui ainda um sistema de água ultrapura *MilliQ-Element* (Millipore, Milford, EUA) que faz uso de resinas de trocas iônicas Millipore®, com resistividade de 18,2MΩ. Esta água é indispensável para lavagem de todo o material utilizado durante a manipulação das amostras, como frascos e tampas de plástico, vidros, pinças de aço inoxidável, dentre outros, pois os mesmos entram em contato com as amostras e por isso devem ser quimicamente inertes em relação aos elementos estudados.

Essa água também é utilizada na geração de brancos. Nesta dissertação, os brancos usados foram de água ultrapura *Milli-Q*. Embora este sistema já esteja certificado quanto às condições necessárias para o funcionamento das análises que o CCI dispõe, ao término do derretimento de cada seção foi gerado uma série de brancos para testar a reprodutividade e eficácia do sistema.

Como visto anteriormente, cada seção é enviada para uma “sala limpa classe 100”, onde é imediatamente armazenada em um freezer (-20 °C) (Figura 2.9). A seção permanece armazenada dentro da sala limpa, até o momento exato em que a mesma é acoplada ao sistema de derretimento contínuo do CCI, com quarteamento automático que possibilita uma amostragem discreta da seção (Figura 2.10).

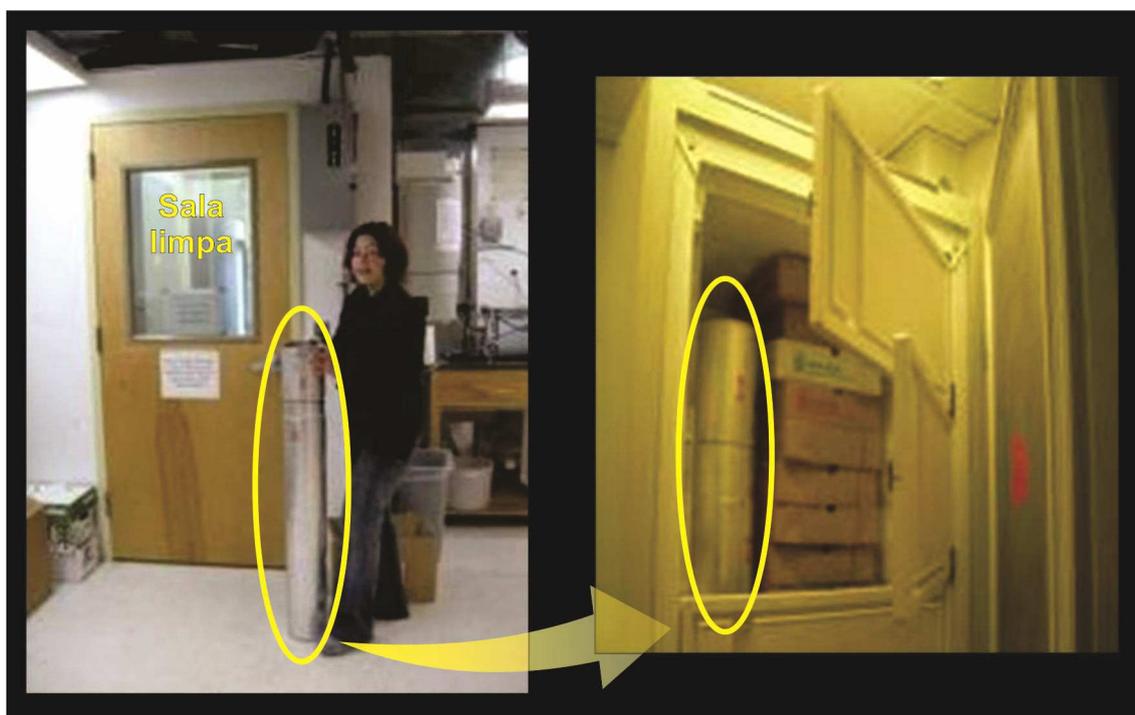


Figura 2.9 – Translado e armazenamento dos tubos até o freezer da sala limpa.

De acordo com Osterberg *et al.* (2006) esse sistema permite amostrar continuamente e simultaneamente o testemunho para cromatografia iônica (CI), *Inductively Coupled Plasma*

Mass Spectroscopy (ICP-MS) e determinação das razões de isótopos estáveis por espectrometria de massa. Esta dissertação utilizou apenas os dados de CI e isótopos estáveis de hidrogênio.



Figura 2.10 – Freezer (-20 °C) adaptado para o derretimento da seção que é acoplada ao sistema de derretimento da amostra.

Dentro desse sistema há uma separação entre a parte interna e externa do testemunho, pois a interna possui maior pureza, sendo assim, é direcionada à análise dos íons maiores e elementos traços, já a externa é direcionada à determinação de razões de isótopos estáveis, que não necessita cuidados maiores referentes à contaminação (Figura 2.11).

2.3.2.1. Derretimento

O mecanismo responsável pela separação física das porções externa e interna do testemunho é mantido dentro de um freezer a -20 °C. Ele consiste de um cone de plástico previamente limpo e um disco, feito de níquel 270 (> 99,99% Ni), que são encaixados e montados sobre uma base de alumínio que pode ser aquecida. O processo é lento e no máximo 5 m de testemunho de gelo são derretidos em 12 horas de uso (Figura 2.12).

Esse cone de plástico (acoplado ao centro do disco) está inserido no canal interno, que está na base de alumínio. Ele permite, assim, que o líquido flua pela base sem que entre em contato com o alumínio da mesma. O testemunho é colocado verticalmente com o topo voltado para baixo dentro do cone e sobre o disco, facilitando a ordem sequencial e numeração das amostras, além de manter a sequência estratigráfica (Figura 2.11).

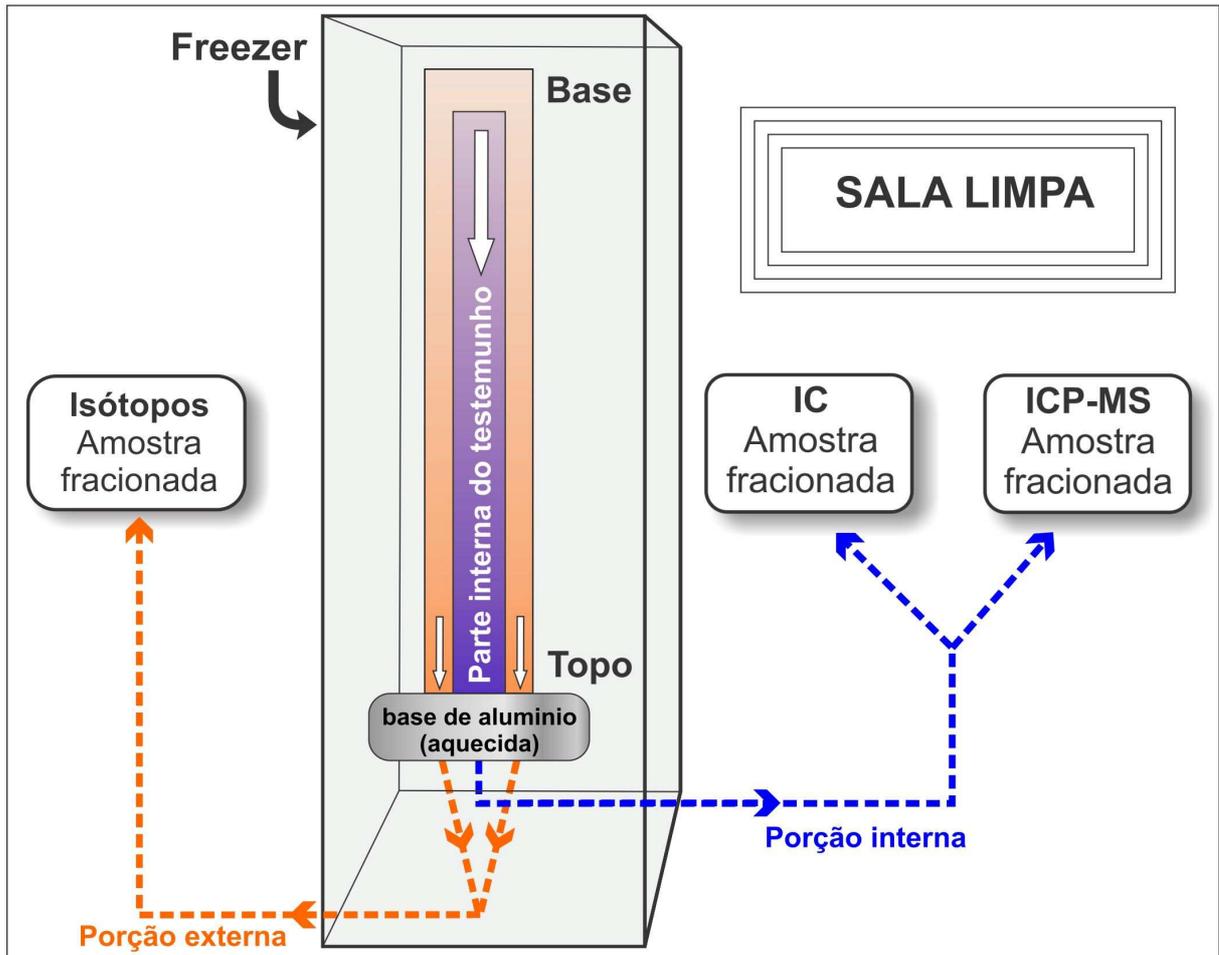


Figura 2.11 – Diagrama esquemático do fluxo do líquido gerado pelo derretimento do testemunho no freezer dentro da sala limpa: porção externa (isótopos) em laranja e interna (CI, ICP-MS) em azul.

O disco no qual o cone é acoplado tem apenas 3 mm de espessura e possui um furo central contendo um anel separador (1 mm de elevação) e uma série de ranhuras (radiais) de 200 μm (Figura 2.11). As ranhuras permitem que a porção derretida flua para a parte de baixo do disco pelo efeito de capilaridade, já o anel separador é responsável pela separação física das porções externa e interna do testemunho, que através das ranhuras presentes no disco, migram para o lado de baixo do mesmo e são coletadas por 3 canais localizados na base de alumínio.

Como descrito anteriormente, a parte externa do testemunho é usada para análise de isótopos estáveis e 2 dos 3 canais são direcionados a essa coleta. O 3º canal está posicionado no centro, para receber a porção interna do núcleo do testemunho (diâmetro 2,5 cm), direcionando para a análise dos íons maiores (CI) e elementos traços (ICP-MS). (Figura 2.12).

Todo o conjunto está montado dentro do freezer e somente a placa de alumínio é aquecida. Na parte de fora ficam as bombas e os coletores (descritos a seguir), responsáveis pelo fracionamento das amostras, mas ambos dentro da sala limpa (Figura 2.11).

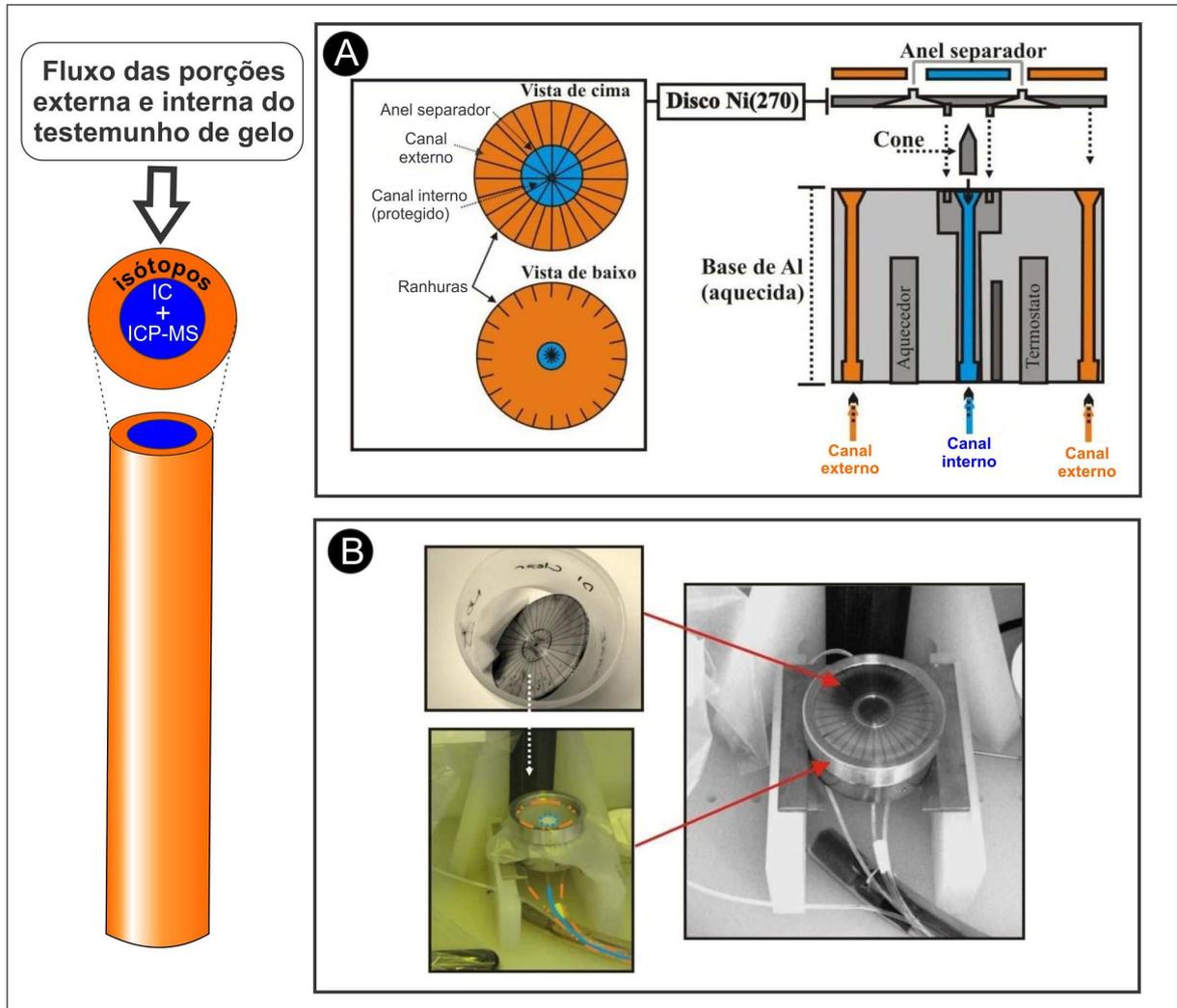


Figura 2.12 – Mecanismo de aquecimento e separação da porção derretida do testemunho: a) Montagem do equipamento, disco limpo (Ni 270) encaixado sobre a base de alumínio; b) Diagrama esquemático da dinâmica de fluxo através do mecanismo. À esquerda figura mostrando o fluxo das porções externa e interna do testemunho.

2.3.2.2. Quarteamento

Todo bombeamento da fração derretida é realizado por 3 bombas peristálticas (*Gilson - Middleton, WI*) responsáveis pelo fracionamento em volumes específicos, e canos de polietileno que são conectados à base de alumínio (Figura 2.13).

Duas das bombas são destinadas para o canal interno e a outra somente controla o fluxo da fração líquida oriunda do canal externo. Os canos de polietileno, conectores, são trocados a cada três meses para evitar que haja ressecamento. Estes tubos com 3,2 mm de

espessura são acoplados a 3 amostradores “braço mecânico” (*Gilson*). Esses coletores são responsáveis pelo quarteamento automático e fracionamento do líquido (ambos por gotejamento) em volumes específicos pré-definidos nas 3 bombas peristálticas que compõem o sistema (Figura 2.13).

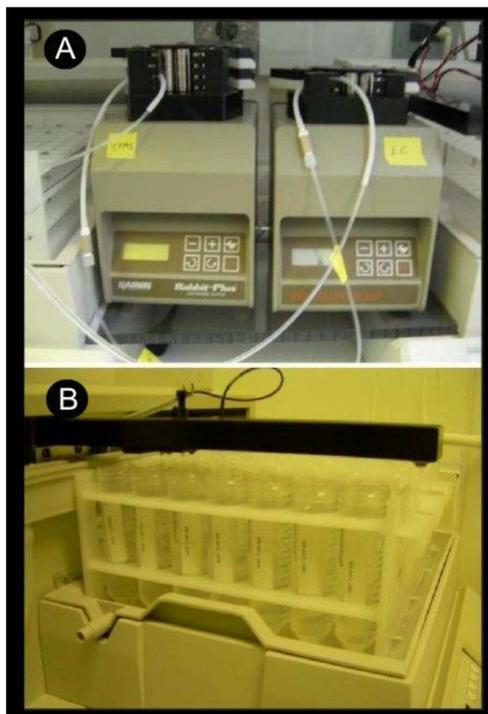


Figura 2.13 – a) Mecanismo de bombas peristálticas e tubos de polietileno, responsável pelo fracionamento do líquido em volumes específicos. b) Amostradores “*passer*” que funcionam por gotejamento.

Segundo Osterberg *et al.* (2006), 2 mL geralmente são suficientes para as análises de ICP-MS, e 4 mL para CI, já para isótopos estáveis pode variar entre a 20 e 50 mL. Resultando em uma resolução máxima de aproximadamente 1 cm de gelo por amostra (aproximadamente 2 cm/firm amostra), isso quando o disco de níquel utilizado possui um canal interno de 30 mm, como é o caso.

Para este trabalho, no entanto, foram utilizadas frações específicas de 3, 6 e aproximadamente 30 mL, para ICP-MS, CI e isótopos, respectivamente, que foram armazenadas em frascos abastecidos manualmente no equipamento.

Simultâneo a essas frações, um volume extra (descartado), obtido no quarteamento, foi armazenado em frascos maiores. De cada seção (aproximadamente 1 m de comprimento) foram gerados em média cerca de 2 litros (um frasco). Esses frascos foram encaminhados para outras instituições para usos diversos como: presença de algas; prováveis vestígios de contaminantes utilizados na perfuração, etc.

A Figura 2.14 mostra todo o processo e fluxo de derretimento para a sub-amostragem em frascos etiquetados.

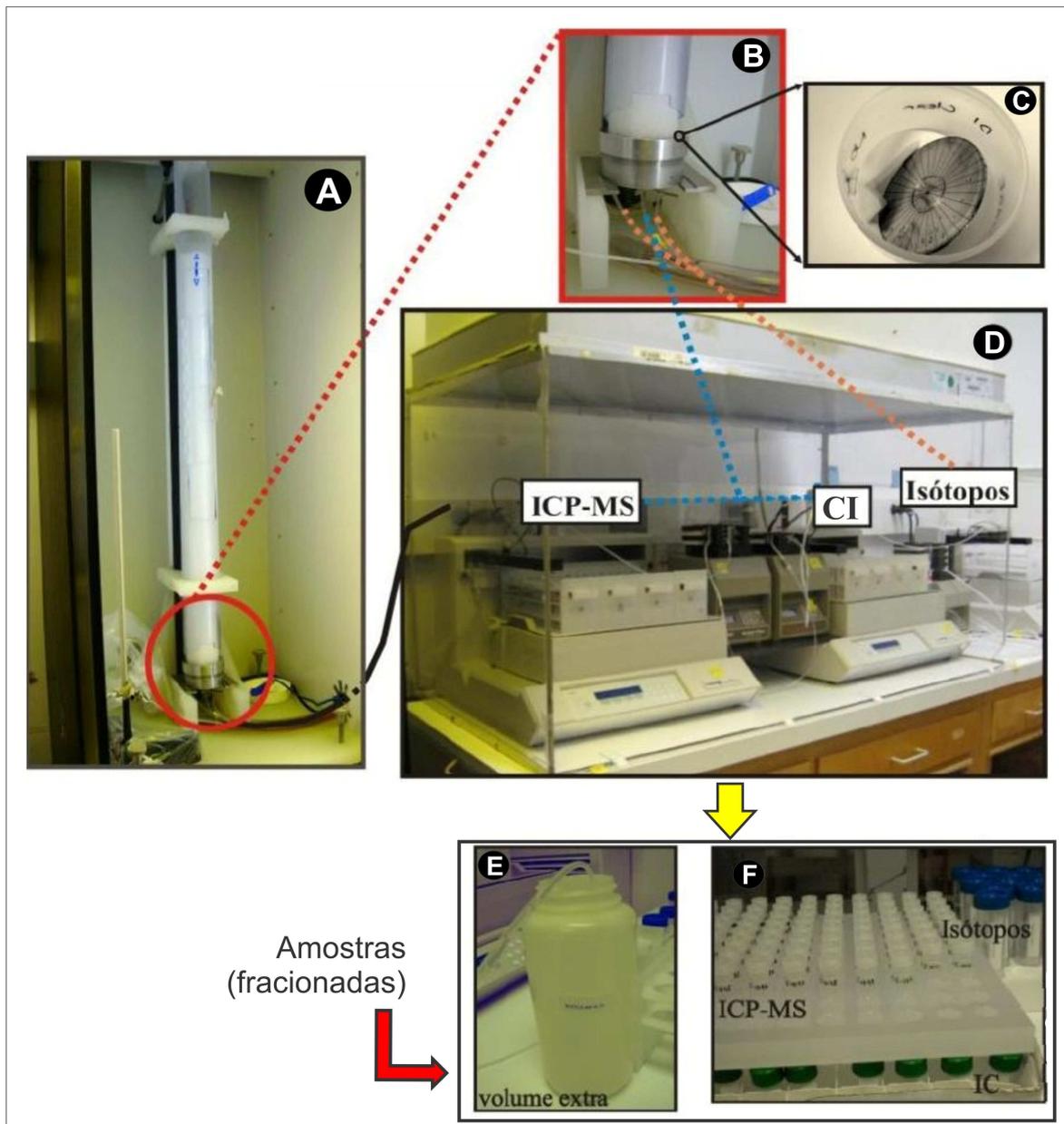


Figura 2.14 – Sistema de derretimento contínuo realizados em sala limpa (classe 100) para subamostragem (CI, ICP-MS e isótopos estáveis) de testemunhos de gelo: a) Freezer onde ocorre o processo de fusão do testemunho (-20 °C); b) Derretimento e separação física da porção interna e externa do testemunho; c) Disco de Ni após processo de lavagem; d) Bombeamento e gotejamento do testemunho (derretido) nos respectivos frascos para diferentes análises; e) Frascos devidamente embalados e etiquetados para análises específicas; f) Frasco contendo a fração descartada no quarteamento de uma seção.

Conforme Osterberg *et al.* (2006), o conjunto deve ser aquecido a uma temperatura constante entre 15 e 25 °C, dependendo da densidade da seção, o que resulta no derretimento

de 1 m do testemunho a cada 2 horas em média. A temperatura é controlada por um equipamento *Omega CSC32* (Stamford, CT).

Excepcionalmente ocorre um processo, chamado “*wicking*”, quando a vazão pelo disco de Ni (270) era menor do que o volume derretido. Nesse caso, ao invés de descer, o líquido subia cerca de 2 cm da seção. As seções que tiveram este tipo de problema estão identificadas. Este processo só é importante quando ocorre no derretimento de neve e firm, que são permeáveis.

2.3.2.3. Limpeza dos frascos e equipamento

Após o derretimento da última seção do dia, inicia-se o procedimento de limpeza do disco e do equipamento, que dura em torno de 1 hora. Com os tubos de polietileno soltos (das bombas peristálticas), mas com o equipamento ainda ligado, é injetada água *Milli-Q* no sistema para fazer a água circular no sistema e remover os resquícios da última seção.

Terminado o escoamento de todo o líquido, o equipamento é então desmontado. O cone e o disco são limpos com uma solução ácida (citranox) e postos para secagem em uma bancada equipada com pressão positiva (Figura 2.15).

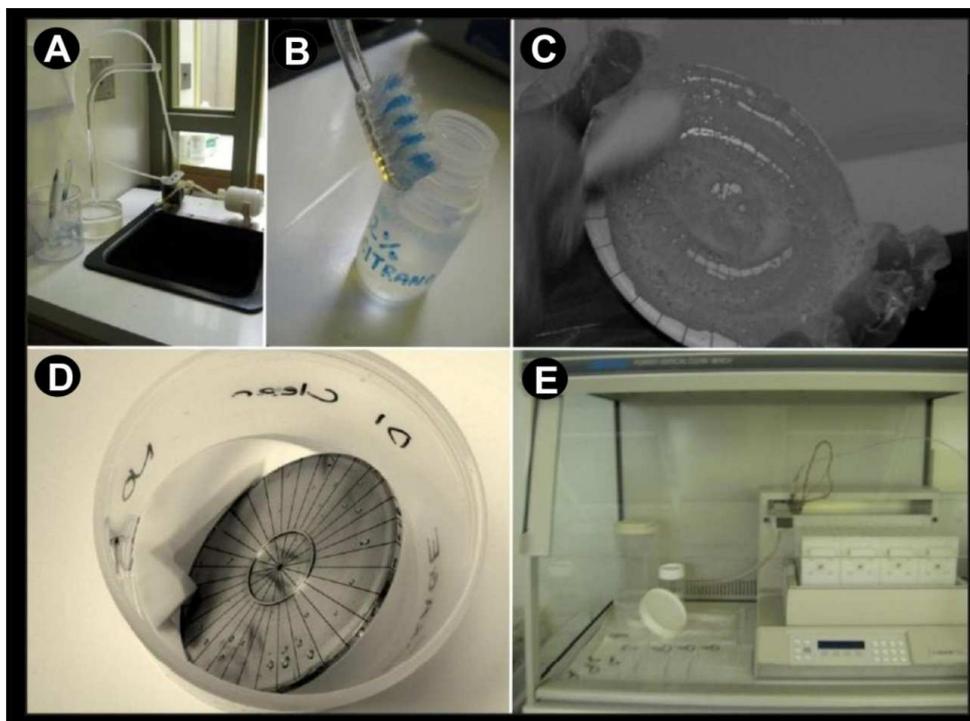


Figura 2.15 – Limpeza de disco e equipamentos dentro da sala limpa: a) Água ultrapura *MilliQ*; b) Solução ácida usada para a limpeza do disco (citranox); c) Disco em processo de escovação; d) Disco limpo e posto para secagem; e) Disco e grampos postos para secagem em uma mesa de fluxo laminar.

Fora da sala limpa, os frascos utilizados para amostras de CI são enxaguados três vezes em água deionizada (DI) e permanecem embebidos nessa água durante a noite. No dia seguinte os frascos são enxaguados novamente por três vezes e postos para secar em uma bancada equipada com filtro de ar (classe-100) por 24 horas ou até estarem secos (Figura 2.16). No terceiro dia os frascos secos, são tampados e armazenados. Muitos testes, tanto para CI quanto para ICP-MS, demonstram que a limpeza dos frascos é eficaz (Osterberg *et al.*, 2006). No entanto, todos os frascos foram previamente lavados com água deionizada. O mesmo procedimento foi também adotado para a fração excedente.

Para testar a presença de resquícios de contaminantes dos trabalhos do dia anterior, diariamente são gerados “brancos”. No entanto esses “brancos” são gerados somente após 1 hora de circulação de água ultrapura pelo sistema de derretimento. Esse procedimento é realizado mesmo após o processo de limpeza do equipamento feito no dia anterior.

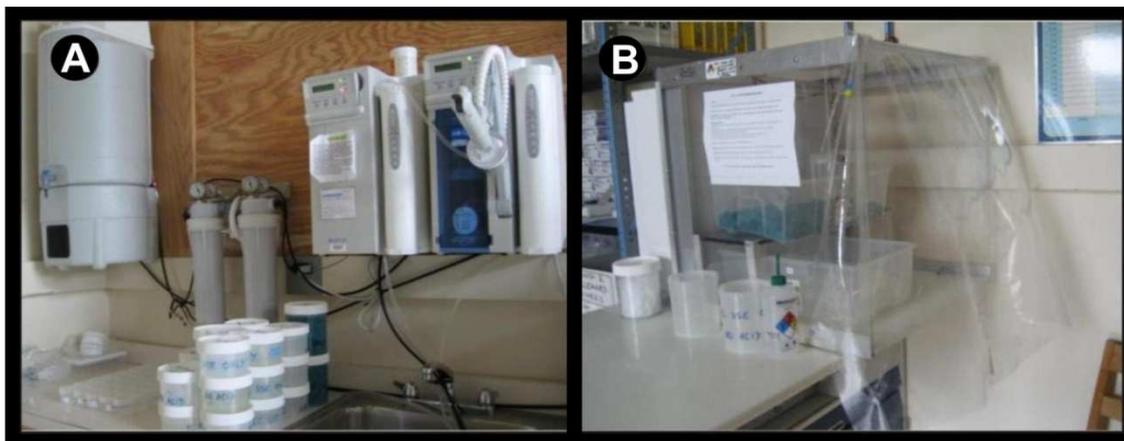


Figura 2.16 – Limpeza dos frascos para cromatografia iônica: a) Enxágue dos frascos com água ultrapura (*MilliQ*); b) bancada de fluxo laminar equipada com filtro de ar classe 100.

2.3.3. Cromatografia iônica (CI)

A utilização de técnicas analíticas específicas é fundamental na determinação da concentração e composição elementar e isotópica de amostras de neve e gelo da Antártica que possuem volumes reduzidos e concentrações muito baixas (em escala de ppt e ppb).

Cromatografia Iônica (CI) é uma técnica moderna e eficiente amplamente utilizada pela comunidade científica em estudos de regiões polares por ser muito sensível e permitir análises de partes por bilhão (ppb) (Legrand *et al.*, 1984). A cromatografia utilizada para a separação e análise de espécies iônica, baseada em resinas trocadoras de íons, permite a identificação e quantificação dos componentes iônicos de uma amostra (Legrand *et al.*, 1984; Legrand, 1987; Scott, 1992).

Para a determinação do conteúdo de oito principais íons na precipitação (em concentração baixas - ppb), incluindo ânions (CH_3SO_3^- (MS^-), Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) e cátions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}), foi utilizado o cromatógrafo iônico DIONEX DX-500 de supressão química e com detectores de condutividade, acoplados a dois amostradores (*passer*) Gilson modelo 222XL *Liquid Handler*, os quais são usados para a introdução das amostras no sistema junto a um computador usado para o tratamento dos dados (Figura 2.17). As concentrações são dadas em $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb).



Figura 2.17 – Sistema de cromatografia iônica utilizados pelo laboratório do CCI, Universidade do Maine, composto por: 2 amostradores (*passers*), computador e dois cromatógrafos DIONEX Corporation, modelo DX-500. Em detalhe a introdução das amostras no sistema com a utilização do *passer*.

Um cromatógrafo é constituído essencialmente de duas fases: uma móvel e outra estacionária. A fase móvel transporta os componentes através do sistema inteiro e a estacionária provoca a separação dos componentes da amostra de acordo com o tamanho, forma, adsorção, miscibilidade ou troca iônica.

Na fase estacionária, os componentes com uma maior atração migram mais lentamente que os componentes com menor atração, estes passam com maior velocidade, gerando dessa forma, um diferencial de velocidade que será detectado e registrado pelo equipamento (Scott, 1992).

Os dois cromatógrafos iônicos utilizados no CCI foram calibrados a partir de um mostruário padrão líquido (Figura 2.18a) e alimentados automaticamente pelos dois amostradores (*passers*) para a análise simultânea de ânions e cátions (Figura 2.18a e b). As

curvas de calibração suportam a escala de concentração prevista com coeficientes de correlação de $r > 0,99$.

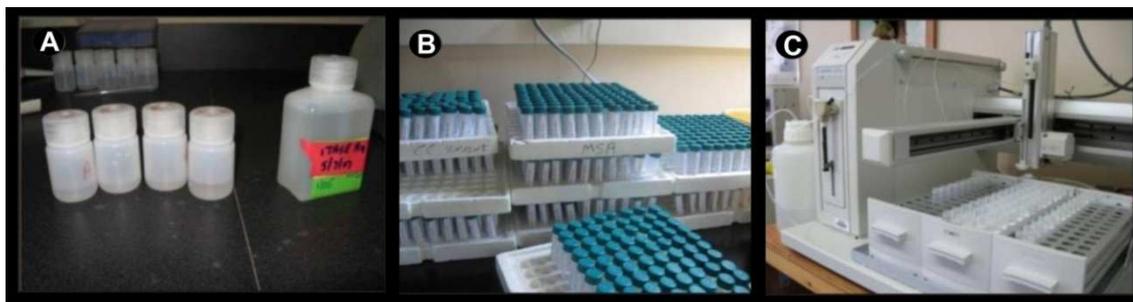


Figura 2.18 – a) Mostruário padrão líquido utilizado para a calibração dos cromatógrafos; b) Frascos com amostras de Cl oriundas do derretimento contínuo; c) Posicionamento das amostras e suprimento automático pelo aparelho para a análise simultânea de ânions e cátions.

Para determinar a concentração dos ânions (CH_3SO_3^- (MS^-), Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^-) o cromatógrafo usa uma coluna AS-11 com 6 mM de eluente (NaOH). Para a concentração dos cátions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) foi usada uma coluna de CS-12A, com 25 mM do eluente ácido metanosulfônico (MSA). A concentração de todos os íons foi determinada com precisão melhor que 0,1 ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$).

O princípio de funcionamento de um sistema de cromatografia líquida iônica consiste basicamente em: um eluente (fase móvel), bomba, válvula de injeção e “loop” de amostragem, coluna separadora (fase estacionária), supressor, detector e sistema de tratamento de dados.

Eluente (fase móvel): O eluente é o líquido que percorre o sistema e carrega consigo os componentes da amostra. Neste trabalho o eluente utilizado foi KOH, frequentemente com um gradiente que varia de aproximadamente entre 3 mM e aproximadamente 8 mM, e 20 mM do ácido metanosulfônico (MSA) como cátion eluente;

Bomba: A bomba é responsável por mover o eluente através do sistema. A pressão usualmente varia entre 1000 psi e 1500 psi;

Válvula de injeção e “loop” de amostragem: A amostra é introduzida no sistema através de uma válvula de injeção. A quantidade de amostra é determinada pelo loop de amostragem com um pequeno volume por amostra, com alta concentração (125 μL). A injeção de amostras neste trabalho foi toda automatizada;

Coluna separadora (fase estacionária): É o componente principal de um cromatógrafo iônico. A coluna de troca iônica é usada como fase estacionária nesse tipo de cromatografia. Componentes da amostra ficam temporariamente presos a superfície do

material de embalagem da coluna (resina aniônica-trocadora), na qual ocorrem trocas iônicas durante a passagem do fluxo pela coluna. Quanto mais forte é a interação do soluto iônico com a resina trocadora, maior é o tempo de retenção. Dessa forma é possível separar misturas de compostos iônicos, pois íons distintos possuem diferentes afinidades com um sítio trocador fixo;

Supressor: Dispositivo que aumenta a sensibilidade do sistema. Ao usar a troca iônica entre um potencial elétrico, diminuem as interferências do *background* do eluente e aumenta a condutibilidade dos componentes da amostra;

Detector: Um detector de condutividade eletrolítica é o mais utilizado na análise de íons derivados de ácidos fortes. O modelo utilizado neste trabalho foi o “CD20 Condutor de Condutividade DIONEX”. A detecção baseia-se na medida de corrente elétrica transportada através do fluxo desses íons em solução sob a atuação de um campo elétrico. Sob a ação de forças iônicas fracas, a condutividade é diretamente proporcional a concentração;

Sistema de tratamento de dados: O registro é feito por um computador que controla tanto o cromatógrafo iônico quanto o amostrador. O computador coleta o sinal de saída do detector, calcula a concentração dos componentes e gera um relatório que fica arquivado.

A Figura 2.19 contém um diagrama esquemático simplificado do princípio de funcionamento de um sistema de cromatografia líquida iônica.

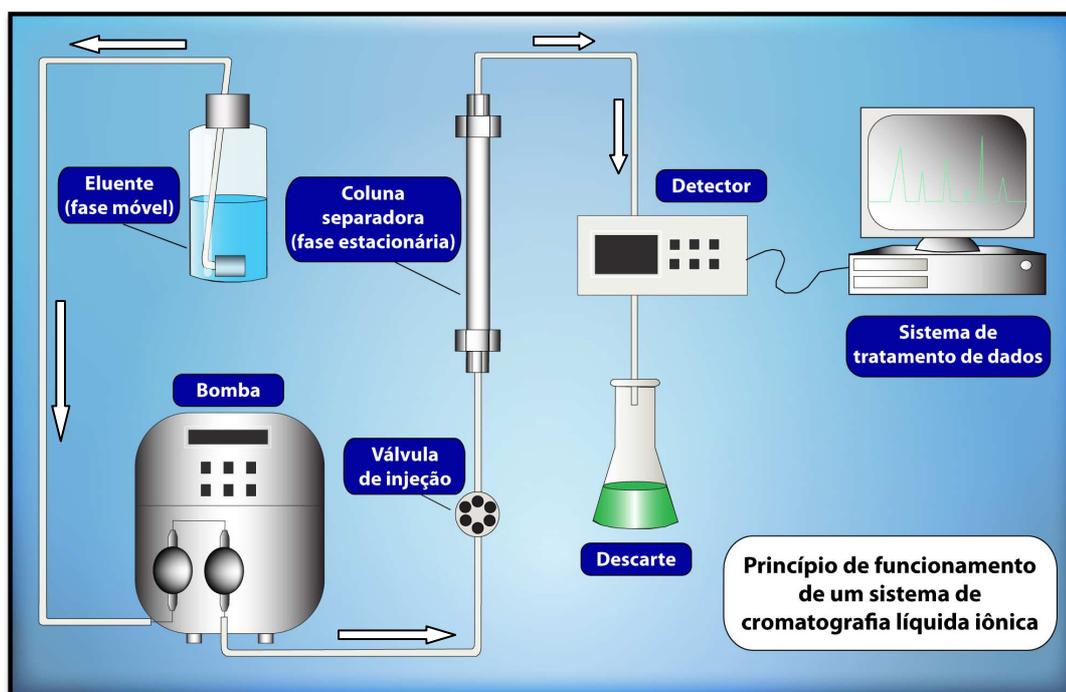


Figura 2.19 – Princípio de funcionamento de um sistema de cromatografia líquida iônica. Modificada de (<http://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=10049055&locale=pt_BR>. Acesso em: 21 de agosto de 2010.).

Ao todo foram analisadas 1.595 amostras extraídas do testemunho de firm IC-5 (44 seções). Todas as amostras foram analisadas por CI nas dependências do CCI, sob coordenação da Dra. Sharon Sneed, química responsável pelo Laboratório de Análises por Cromatografia Iônica.

Todas as amostras, contendo aproximadamente 6 mL, possuem frações correlatas destinadas para análises de isótopos (nesta dissertação utilizados apenas 216 amostras de δD). A fim de testar a reprodutividade dos resultados, 19 brancos foram também analisadas por CI. Para o testemunho desta dissertação (IC-5) foram analisados os cátions Na^+ (sódio), Mg^{2+} (magnésio), K^+ (potássio) e Ca^{2+} (cálcio) além dos ânions Cl^- (cloreto), SO_4^{2-} (sulfato), NO_3^- (nitrato) e do MS^- (metilsulfonato), as quais são as principais impurezas encontradas no gelo antártico.

2.3.4. Espectrometria de massa para isótopos estáveis de hidrogênio

A técnica de espectrometria de massa para isótopos estáveis possui a grande vantagem de não serem necessárias precauções especiais para prevenir a contaminação das amostras. Para a obter essa razão isotópica é necessário conhecer o padrão SMOW¹⁴ (*Standard Mean Ocean Water*) definido por Craig (1961). Este padrão SMOW representa a composição média da água do mar, baseada nas águas dos oceanos Pacífico, Índico e Atlântico, a uma profundidade que vai de 500 a 2000 m de profundidade.

A quantidade de isótopos estáveis em uma amostra é dada pela diferença relativa entre os isótopos pesados e leves em relação à do padrão SMOW, seguindo a equação abaixo:

$$\delta x = \frac{R_{amostra} - R_{SMOW}}{R_{SMOW}} \times 1000$$

x = elemento analisado (isótopo mais pesado).

R = razão ou $\delta D/H$

Nota-se que há a multiplicação por 1.000, dado que os valores são dados em partes por mil (‰).

O espectrômetro de massas (*Mass Spectrometer* – MS) separa os cátions e ânions produzidos a partir de átomos ou moléculas de acordo com a razão massa/carga (m/z), para isso utiliza campos magnéticos e/ou elétricos, pois os analisadores dependem também da aceleração dos íons. A resolução permitida no sistema é de amostras menores que 1 cm, porém foram amostradas entre 2 e 3 cm.

¹⁴ Em Viena (Áustria) está um barril de água com a composição SMOW, na Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) (Faure & Mensing, 2005).

No interior de um espectrômetro de massas é fundamental que haja a manutenção de alto vácuo (pressão muito baixa) (Hoffmann & Stroobant, 2007). O sistema deve ser capaz de manter uma pressão normalmente $<100 \mu\text{Pa}$ ($<10^{-5}$ mm Hg ou torr) no setor magnético e na região do detector (Trivelin, 2007).

Os componentes básicos de um espectrômetro de massa (Figura 2.20) são:

- **Sistema de entrada de amostras** – Um sistema duplo de admissão com fluxo viscoso sob alto vácuo e pressão baixa inserem as amostras de água mecânica e automaticamente no sistema, onde as amostras entram por um lado e pelo outro o padrão. Ao entrarem no sistema as amostras (em estado sólido, líquido ou gasoso) são vaporizadas em aproximadamente 30 segundos para evitar fracionamento (temperatura de $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$);
- **Fonte de íons** – Há a necessidade de ionização das moléculas das amostras para que se consiga ser analisado, para isso usa-se um filamento [rênio (Re), irídio (Ir) ou tungstênio (W)] aquecido por uma diferença de potencial e assim emite elétrons (emissão termoiônica). A partir disso os íons (positivos) são acelerados por um campo magnético;
- **Acelerador de íons e defletor** – Os íons positivos são direcionados por duas placas de carga negativa (campo eletrostático) ao setor de deflexão responsável pelas curvas distintas na trajetória para cada íon de acordo com suas massas. Quando mais leve maior sua deflexão (Reeve, 1994);
- **Detector** – O feixe de íons defletidos são coletados em uma placa analisadora de saída e uma placa coletora de íons. Os raios ao bombardearem essa placa produzem uma corrente elétrica de fraca intensidade (10^{-8}A) que é amplificada e transmitida a um conversor de voltagem em frequência, o qual converte a corrente em pulsos e, então são enviados ao computador. Após contagem, os pulsos são enviados para um computador (Reeve, 1994; Ferron, 1999; Alencar, 2007). O nível de precisão do detector para estas análises é de $0,5 \%$ (Stiévenard *et al.*, 1994).

No caso da análise de isótopos de hidrogênio (esta dissertação), o vapor sofre uma redução antes de ser enviado ao espectrômetro. Para isso é utilizado um forno de um tubo de quartzo com $0,5 \text{ g}$ de urânio, aquecido a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ferron, 1999).

Ao entrar no sistema, as moléculas de HD e H_2 (HD^+ e H_2^+) são ionizadas pelos elétrons do filamento aquecido. Os raios iônicos de massa 2 (H_2^+) e massa 3 (HD^+) são

separados por um setor magnético com inclinação de 60° e, simultaneamente, estes raios chegam em dois coletores (Ferron, 1999).

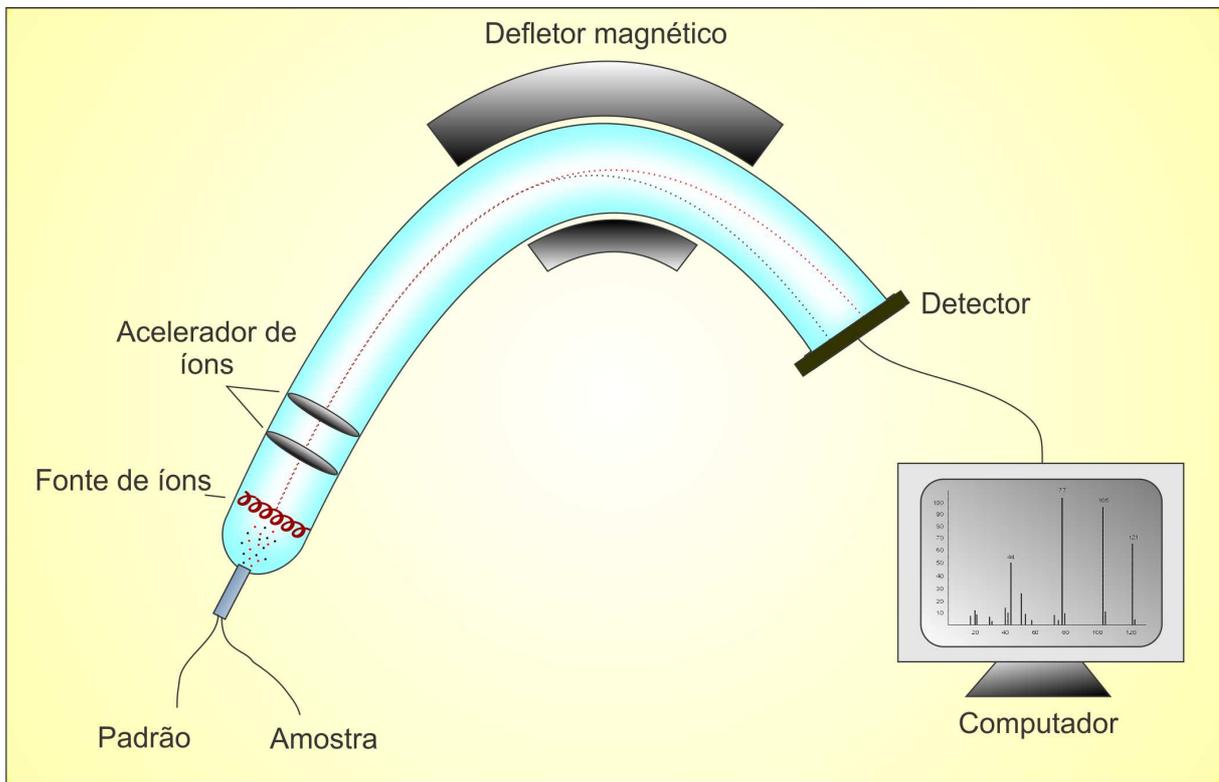


Figura 2.20 – Esquema básico de funcionamento do espectrômetro de massas. Adaptado de Hoefs (1973).

Esta amostra (HD^+ e H_2^+) é comparada com razões de três padrões distintos. A cada cinco amostras um padrão é injetado, para um controle de qualquer desvio (Ferron, 1999).

Um total de 216 amostras de isótopos de H^2/H retirados do testemunho IC-5 e analisadas pelo espectrômetro de massa do CCI foram utilizadas nesta dissertação. As análises foram coordenadas por Karl Kreutz.

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS

3.1. Introdução

Este capítulo apresenta os resultados das análises químicas realizadas no testemunho de firn IC-5 no *Climate Change Institute* (CCI) na Universidade de Orono, Maine (EUA), além de descrever o método de datação do mesmo. Os dados serão apresentados em forma de tabelas e gráficos comparativos.

3.2. Densidade do testemunho IC-5

O testemunho IC-5 possui uma densidade média de $0,61 \text{ g cm}^{-3}$, variando entre $0,42$ e $0,78 \text{ g cm}^{-3}$. Seu perfil de densidade é relativamente constante, formando uma função parabólica (Figura 3.1) com um ponto ($21,77 \text{ m}$ ou $11,60 \text{ m}$ em eq. H_2O) de baixa densidade bem destacado com uma redução de $0,65$ para $0,57 \text{ g cm}^{-3}$. Essa camada pode marcar um verão relativamente frio, onde a temperatura na superfície da neve não ultrapassou o ponto de fusão. Pelo fato da camada superficial ser aquecida diretamente pela radiação solar, o processo de fusão pode ocorrer mesmo em temperatura de até $-20 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com o resultado da soma das profundidades de cada seção multiplicada pela sua densidade, chega-se à profundidade em metros por equivalente de água (m eq. H_2O) do IC-5 que é $9,86 \text{ m}$ para os 19 metros analisados.

A estratigrafia do IC-5 é basicamente composta por neve/firn e lentes de derretimento milimétricas (Figura 3.1). O limite neve/firn foi arbitrado em torno de $0,55 \text{ g cm}^{-3}$, quando o testemunho passa a ter uma maior homogeneização gradual do tamanho dos cristais.

Importante notar que não parece haver ocorrência de camadas de gelo cíclicas, o que auxiliaria na datação do testemunho, bem como a ausência de micropartículas provenientes de cinzas vulcânicas.

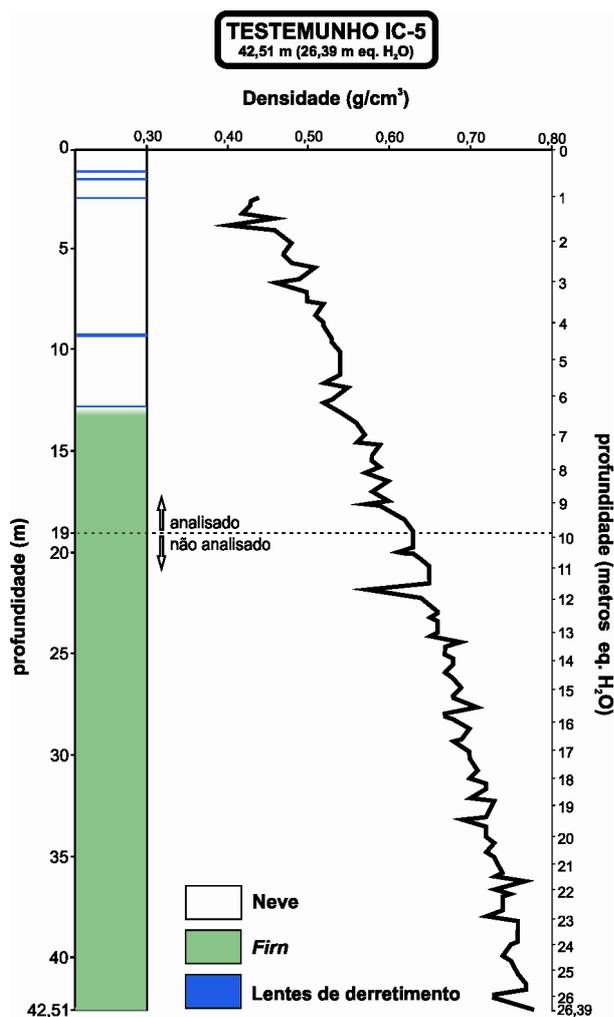


Figura 3.1 – Perfil da estratigrafia e densidade do testemunho IC-5. Linha tracejada marca o limite analisado (9,86 m eq. H₂O) nesta dissertação.

3.3. Concentrações iônicas

A análise das concentrações dos principais íons encontrados no gelo antártico é o foco desta dissertação, portanto uma determinação completa dos mesmos é indispensável para interpretações corretas.

Além dos íons analisados nesta dissertação, também são encontradas no gelo antártico outras formas químicas, como NH₄⁺, F⁻ e carboxilatos, os dois últimos insignificantes para o balanço total dos íons (Legrand & Saigne, 1988).

A Figura 3.2 representa o percentual em massa ($\mu\text{g L}^{-1}$) de cada uma das 8 espécies químicas analisadas no testemunho IC-5 (Na⁺, Cl⁻, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, MS⁻ (MSA), NO₃⁻ e SO₄²⁻).

Segundo a Figura 3.2, o Cl⁻ representa cerca de 36,74% do total de concentração dos íons analisados, enquanto o K⁺ não chega a 1% (0,92%). Outros três íons também são

representativos (NO_3^- , SO_4^{2-} e Na^+), juntos somam quase 50% do total analisado (49,26%). Já o Ca^{2+} e o MS^- somam um pouco mais que 10% (10,58%).

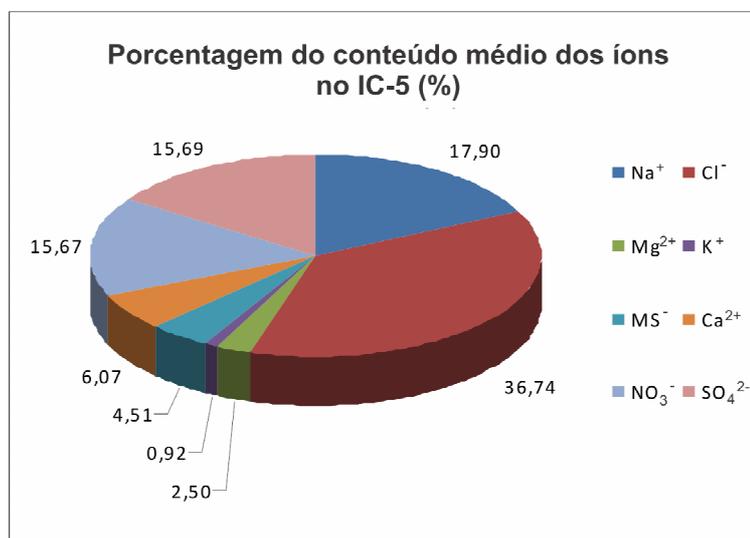


Figura 3.2 – Gráfico indicando o percentual em massa de cada um dos 8 íons medidos no testemunho IC-5, baseado nas concentrações médias.

O percentual pode não indicar a importância do elemento na análise, apenas demonstra a abundância relativa do mesmo.

A localização deste testemunho de firm proporciona uma excelente maneira de estudar essas espécies químicas devido ao seu isolamento (região central do continente antártico). Esse isolamento pode reduzir o aparecimento de muitos poluentes antrópicos.

Como dito no Capítulo 1 (Figura 1.8), as micropartículas e aerossóis carregam elementos de diversas fontes (*e.g.*, continental, boriffo marinho, poluição), por esse motivo o primeiro passo na análise das concentrações iônicas é ajustar os gráficos identificando possíveis erros (contaminação) e corrigi-los para assim utilizar sua interpretação para a datação, estatística e identificar as fontes dos elementos.

3.3.1. Análise estatística descritiva

Na porção analisada do testemunho IC-5 (9,86 m eq. H_2O) foram determinadas as seguintes concentrações médias (em $\mu\text{g L}^{-1}$) para cada íon (isto inclui o excesso de sulfato ($\text{SO}_4^{2-}_{(\text{exc})}$), informado com detalhes no decorrer deste capítulo): $\text{Na}^+ = 65,26$; $\text{Ca}^{2+} = 22,13$; $\text{Mg}^{2+} = 9,12$; $\text{K}^+ = 3,34$; $\text{Cl}^- = 133,90$; $\text{MS}^- = 16,45$; $\text{NO}_3^- = 57,11$; $\text{SO}_4^{2-} = 57,17$; além do $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{exc})} = 38,43$.

Para uma melhor análise dos dados estatísticos, os íons em questão foram colocados em uma tabela (Tabela 3.1), onde também contém a média das amostras de brancos

(realizados após o derretimento de cada seção para testar a reprodutividade e eficácia dos mesmos – ver Capítulo 2.3.2.).

Tabela 3.1 – Resumo estatístico do conteúdo iônico do IC-5 com valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.

	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Cl ⁻	MS ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ (exc)
Média	65,26	22,13	9,12	3,34	133,90	16,45	57,11	57,17	38,43
Erro (\pm)*	4,22	0,58	0,41	0,19	7,98	0,17	1,18	2,82	-
Desvio padrão	82,80	13,02	8,87	3,56	145,98	9,00	26,93	55,52	54,48
Mínima**	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Máxima	693,12	115,35	74,8	39,82	1251,80	48,46	169,11	730,48	669,59
nº amostras	596	559	595	594	596	282	596	596	596
Média de brancos	1,24	38,94	0,75	1,32	13,62	3,58	20,29	11,45	9,57

* Erro obtido em laboratório (CCI - Maine).

**O limite de detecção (precisão) do equipamento é $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$.

De acordo com a Tabela 3.1, observa-se que os valores máximos são elevados em relação à concentração média da maioria dos íons, representando assim, picos de concentração e portanto anomalias positivas. Destaca-se o comportamento do K⁺ e SO₄²⁻ com valores máximos muito elevados em relação à suas médias (aproximadamente 12 vezes maior).

Os valores da dispersão das concentrações dos sais Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻ e K⁺ são elevados, principalmente do sódio e cloreto, ou seja, são os elementos com concentrações mais variáveis dentre os analisados.

A melhor forma de compreendermos os resultados obtidos na Tabela 3.1 é através da comparação com gráficos de cada elemento (Figura 3.3) e assim interpretá-los.

Através da Tabela 3.1 e dos resultados obtidos no gráfico (Figura 3.3), é possível estabelecer a porcentagem em cerca de 67,22% do sulfato analisado como sendo de origem não marinha (excesso de sulfato) incluindo principalmente a oxidação dos gases de fontes biogênicas, atividades antropogênicas e vulcanismo. Os 32,78% de sulfato restantes, são provenientes do sal marinho.

O maior valor de concentração encontrado dentre todos os elementos analisados é a do Cl⁻ ($1251,80 \mu\text{g L}^{-1}$), relativo ao pico de concentração há 10,43 m (Figura 3.3) visto também no Na⁺, Mg²⁺, K⁺ e MS⁻.

De acordo com os gráficos de variação da concentração com a profundidade de cada elemento analisado é possível observar semelhanças entre as variações deles.

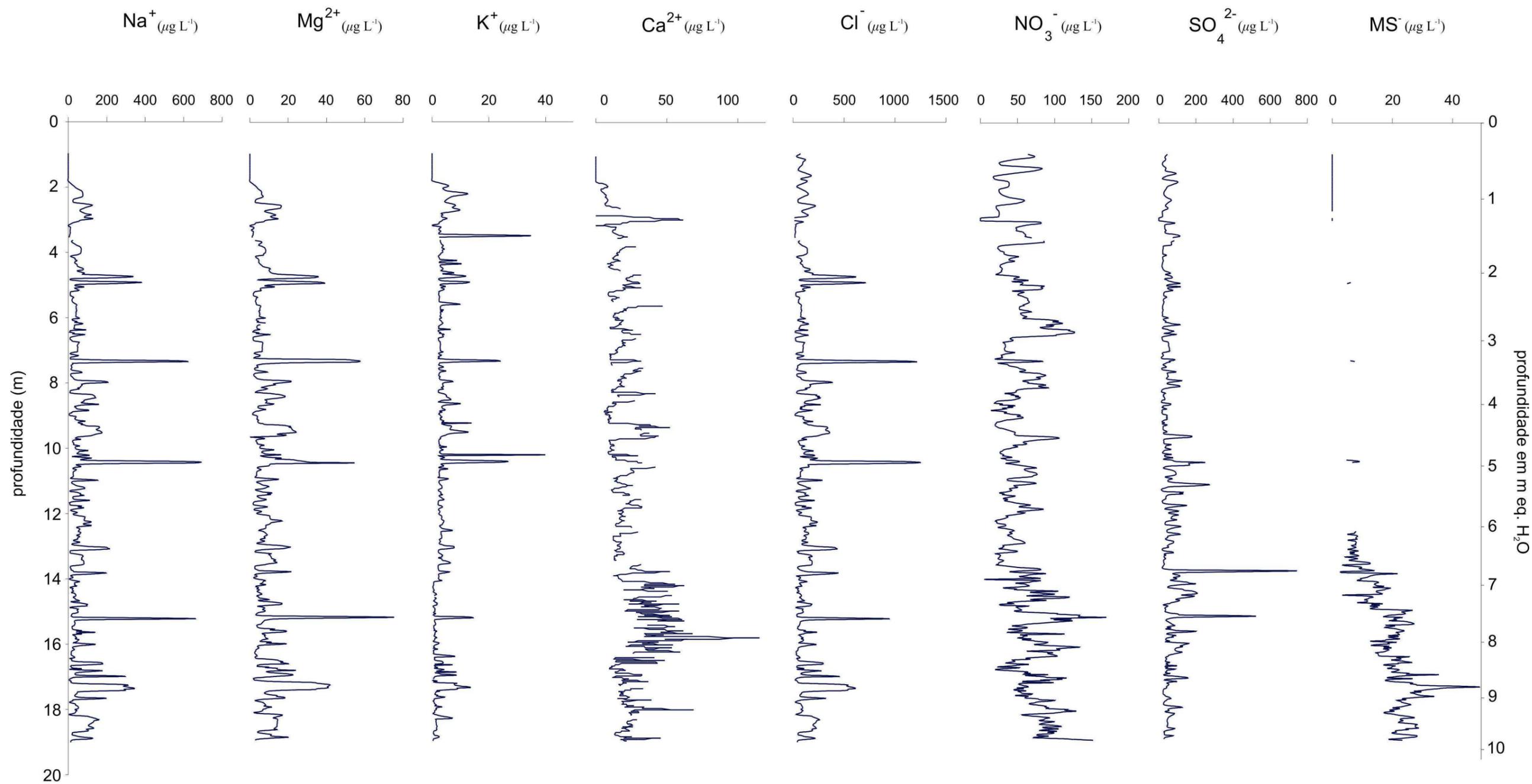


Figura 3.3 – Gráficos das concentrações iônicas de cada espécie química ($\mu\text{g L}^{-1}$) com sua profundidade (m) e em metros eq. H₂O.

Claramente, existem alguns picos marcados em alguns dos gráficos (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , K^+ e MS^-) nas seguintes profundidades: 4,95 m, 7,35 m, 10,43 m e 15,23 m. Em todas as cinco espécies químicas os picos estão em destaque.

No caso do Ca^{2+} , apesar da ausência de algumas amostras que foram contaminadas, é possível visualizar uma ciclicidade com frequência em cerca de 0,95 m em média (aproximadamente 0,40 m em eq. H_2O), que podem ser correlacionados com alguns picos nos sais (*e.g.*, Na^+ , Cl^-).

Como já vimos, os íons Na^+ e Cl^- têm um comportamento muito semelhante (valores elevados), o que é uma forte indicação de origem marinha (ver Figura 1.8 - capítulo 1). Porém o SO_4^{2-} não possui essa conformidade. O que vemos é uma disparidade do ânion SO_4^{2-} em relação aos outros íons de origem marinha.

No ânion SO_4^{2-} nota-se dois picos anômalos nas profundidades de 13,82 m e 15,23 m, o último coincide com aquelas anomalias iônicas citadas acima, podendo ser originado por contaminação, pois ele aparece em todos os gráficos, em alguns com pouco destaque (Ca^{2+} e MS^-).

Na realidade o sulfato determinado no gráfico da Figura 3.3 (SO_4^{2-}) é o somatório daquele proveniente do aerossol de sal marinho e o $\text{SO}_4^{2-}(\text{exc})$, este corresponde ao sulfato resultante da oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) que pode vir de diversas fontes (*e.g.*, emissões gasosas).

Como sabemos que o Na^+ e Cl^- são de origem marinha, utilizamos esses elementos como referências na equação do $\text{SO}_4^{2-}(\text{exc})$: No nosso caso optamos pelo Cl^- .

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{exc}) = (\text{SO}_4^{2-}) - 0,14 (\text{Cl}^-)$$

O valor de 0,14 é devido ao sulfato ser 14% do Cl^- em peso.

Em regiões remotas da Terra, conforme citado no estudo de Maia e de Mello (2004), o excesso de SO_4^{2-} , de um modo geral, tem sua origem associada à oxidação de gases reduzidos de enxofre, tais como o sulfeto de dimetila (DMS, *dimethylsulfide*, CH_3SCH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S), emitidos dos oceanos e alguns ambientes costeiros e continentais (de Mello, 1994; de Mello, 2001). Em áreas próximas a atividades vulcânicas, o SO_2 e H_2S são emitidos de fumarolas e também contribuem para o excesso de SO_4^{2-} .

Podemos ver o resultado da equação citada acima por perfis na Figura 3.4, onde os dois são comparados. Apesar da semelhança, há pequenas diferenças fundamentais nos valores que os distinguem.

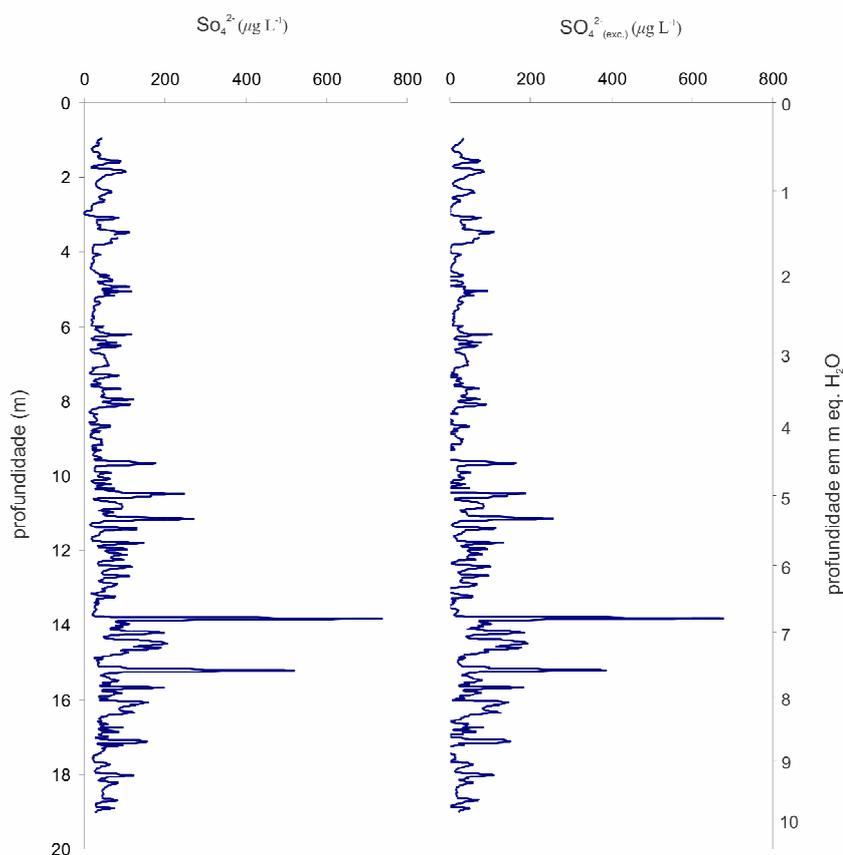


Figura 3.4 – Perfis de SO_4^{2-} (sulfato) e $\text{SO}_4^{2-}(\text{exc.})$ (excesso de sulfato) do testemunho IC-5.

3.3.2. Relações entre íons

As relações entre os íons são parte da análise estatística necessária para a compreensão da origem de precipitação dos mesmos. A seguir serão analisadas as relações entre Na^+/Cl^- e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, para determinar se possuem a mesma fonte.

3.3.2.1. Relação sódio/cloreto

A primeira relação importante entre íons é Na^+/Cl^- , que têm o mar como principal origem. Conforme o gráfico de regressão linear (Figura 3.5) é visível a relação entre eles, chegando a 0,98 no coeficiente de correlação de *Pearson* (r), o que pode ser classificado como correlação positiva muito forte. A distribuição *t Student* tem o valor de $\rho = 2,65^{-94}$ (nível de confiança $<0,01$). A significância estatística¹⁵ (as variações não ocorreram ao acaso) dessa relação indica a mesma fonte para os dois íons.

¹⁵ Para a análise estatística utilizou-se o programa MS Excel 2007.

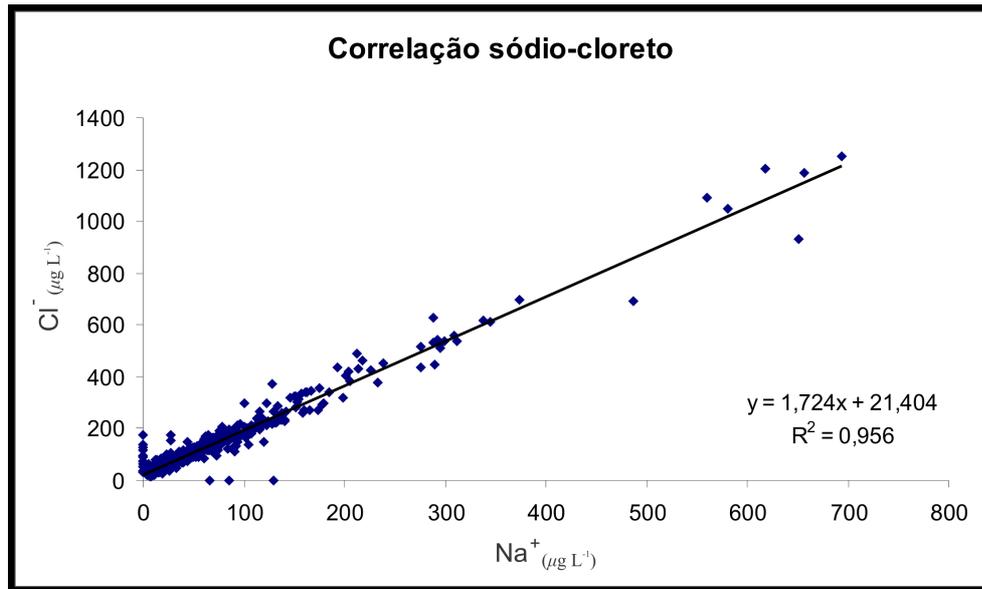


Figura 3.5 – Gráfico de regressão linear entre Na^+ e Cl^- nas amostras do testemunho de firn IC-5.

3.3.2.2. Relação sulfato-cloreto

Como vimos anteriormente, a relação entre SO_4^{2-} e Cl^- é importante para identificarmos o excesso de SO_4^{2-} e compreendermos a origem dos aerossóis depositados na neve.

Com base no gráfico de regressão linear (Figura 3.6) é observado uma distribuição diferente da relação anterior. Neste caso o coeficiente de correlação de *Pearson* é de $r = 0,23$ ou seja, uma correlação positiva baixa entre ambos ânions. Esta afirmação é reforçada com o cálculo da distribuição *t Student*, com o valor de $\rho = 1,92^{-34}$ (nível de confiança $<0,9$). Os dados estatísticos indicam que apenas parte de ambos ânions possuem a mesma fonte.

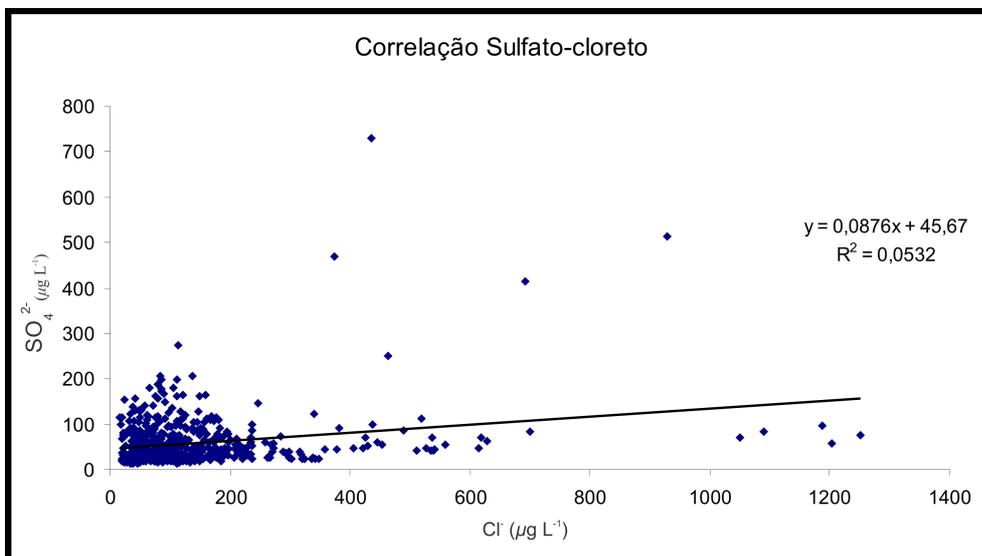


Figura 3.6 – Gráfico de correlação entre SO_4^{2-} e Cl^- .

3.4. Razão de isótopos estáveis

Desde Dansgaard (1954) e Epstein (1956), a medição das variações das razões de isótopos estáveis tem sido parte importante no estudo dos testemunhos de gelo. Uma das grandes vantagens da técnica é de não serem necessárias precauções especiais para prevenir a contaminação das amostras.

A utilização de isótopos de hidrogênio (δD) em relação ao padrão SMOW nesta dissertação foi exclusivamente para auxiliar na datação da porção descrita deste testemunho, seguindo o padrão descrito por Epstein & Benson (1959) de que a neve polar depositada no verão possui valores de δD maiores do que no inverno. Esta premissa nos permite distinguir os picos (verão) dos vales (inverno).

Nesta dissertação foram utilizados 9,03 metros de dados de δD , totalizando 216 amostras.

3.4.1. Estatística descritiva dos isótopos estáveis de hidrogênio

De acordo com a análise dos 9,03 primeiros metros do testemunho (4,19 metros em eq. H_2O), as razões H^2/H têm amplitude máxima de 108,1‰, com valor mínimo de -335,5‰ e máximo de -227,4‰ de um total de 216 amostras (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Dados estatísticos das medições das razões de isótopos de hidrogênio em amostra do IC-5. Valores em ‰.

IC-5	
Média	-288,3
Desvio padrão	10,6
Mínimo	-335,5
Máximo	-227,4
N° amostras	216

Observa-se na Figura 3.7 uma sazonalidade bem marcada nas variações da razão isotópica, com uma redução da amplitude na base da porção analisada (neve mais antiga). Como já dito em capítulos anteriores, os vales representam os meses de inverno e os picos, o verão.

Estes dados de isótopos serão utilizados para a datação dos primeiros 9 metros do testemunho IC-5.

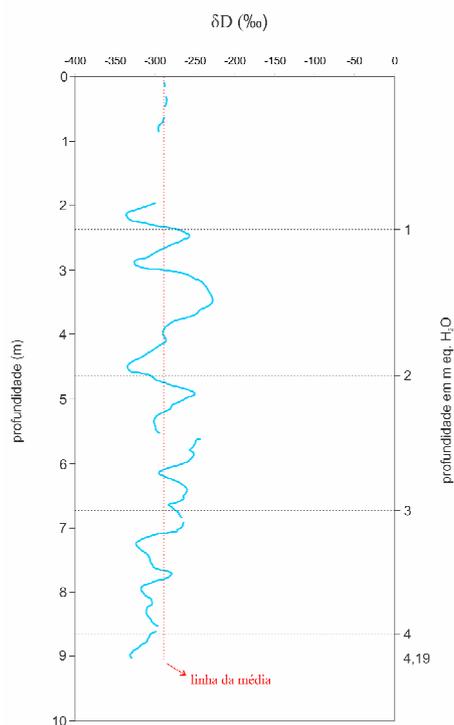


Figura 3.7 – Perfil isotópico das razões de isótopos estáveis (δD) nos primeiros 9,03 metros (4,19 m em eq. H_2O) do testemunho IC-5.

3.5. Datação do testemunho e determinação da taxa anual de acumulação

A datação de um testemunho é fundamental para compreensão do padrão de deposição e taxa de acumulação de neve. Para a datação de um testemunho de firn, é necessário entender as variações das concentrações iônicas, principalmente de sais como o Na^+ , pois são bons marcadores de sazonalidade (Figura 3.8).

A presença do sódio é devido à contribuição do sal marinho, sendo conhecido sua variabilidade sazonal (picos no inverno) com uma estabilidade maior que do cloreto. Como dito anteriormente, a variação da razão de isótopos de hidrogênio é uma representação confiável da sazonalidade, no caso desta dissertação foi possível apenas utilizá-lo nos primeiros 9 metros do testemunho. Para auxiliar a visualização dos picos no sódio o cátion Ca^{2+} também foi utilizado por manter uma certa sazonalidade, mesmo que ela seja aparente somente até cerca de 14 metros de profundidade.

A utilização do excesso de sulfato ($SO_4^{2-}_{(exc.)}$) é por este íon manter uma antifase com o sódio, ou seja, enquanto os picos no sódio marcam o inverno, no sulfato marcam o verão.

Como ponto de partida, temos o ano de 2004 (verão 2004/2005) no topo do testemunho (ano da coleta). Com a ausência de análise dos primeiros 34 cm (metros

equivalente de H₂O), foi estimado cerca de 1 ano para este intervalo, pois a precipitação nesta região dificilmente ultrapassa 50 cm anual (comunicação oral J. C. Simões).

A partir deste ponto, é possível utilizar a sazonalidade dos íons em questão, principalmente do sódio, e assim, identificar os picos mais bem marcados e/ou correlacionáveis com os perfis do cálcio, excesso de sulfato e do isótopo de hidrogênio.

Com o auxílio da Figura 3.8 foi obtida, então, a datação da porção de interesse do testemunho IC-5 e, baseado na comparação dos 4 gráficos, é possível estabelecer a idade na base dos 9,86 m em equivalente H₂O, como sendo o inverno do ano 1975, o que perfaz 29 anos de dados (1975 a 2004). O erro estimado está em 1 ano para mais ou para menos. Portanto, é possível estabelecer 34 cm (m eq. H₂O) de precipitação média anual em 29 anos de deposição de neve.

A partir da datação podemos realizar algumas análises importantes para a compreensão da evolução da precipitação ao longo do tempo na região de estudo. Conforme o gráfico da Figura 3.9 mostra, há uma leve tendência (linha amarela) no aumento da acumulação anual desde 1975 a 2004.

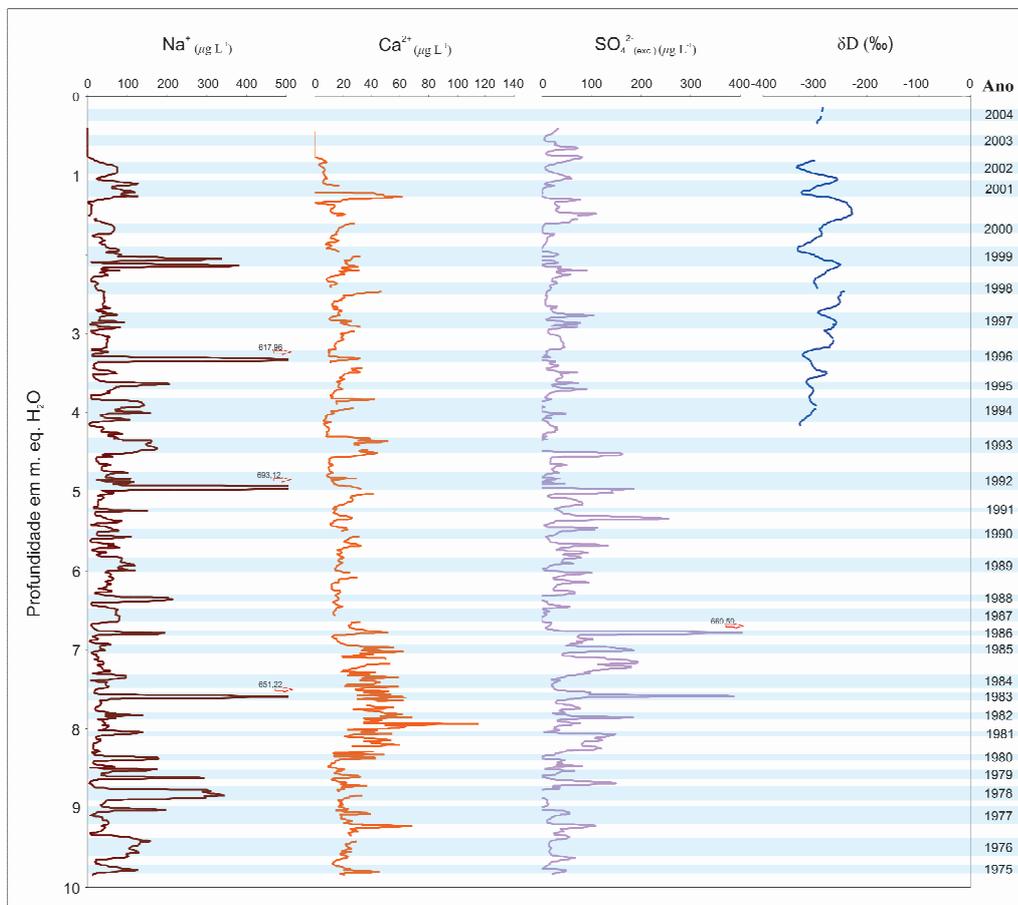


Figura 3.8 – Comparação entre os dados de Ca²⁺, Na⁺, SO₄²⁻ (exc) e a variação na razão isotópica H²/H (δD em ‰) para o testemunho IC-5 (linhas azuis marcam os invernos do respectivo ano). Setas vermelhas indicam picos anuais e seus respectivos valores.

Claramente é observado que, no período de 1975-2004, a acumulação anual oscilou entre 15 e 48 cm de precipitação de neve (em eq. H₂O). O ano com menor valor de precipitação foi 1986, com 15 cm de neve, já em 2000 a acumulação chegou a 48 cm. De acordo com a Figura 3.9, podemos também destacar uma ciclicidade de 3 e 5 anos no acúmulo de neve, que aumenta cerca de 4 mm por ano.

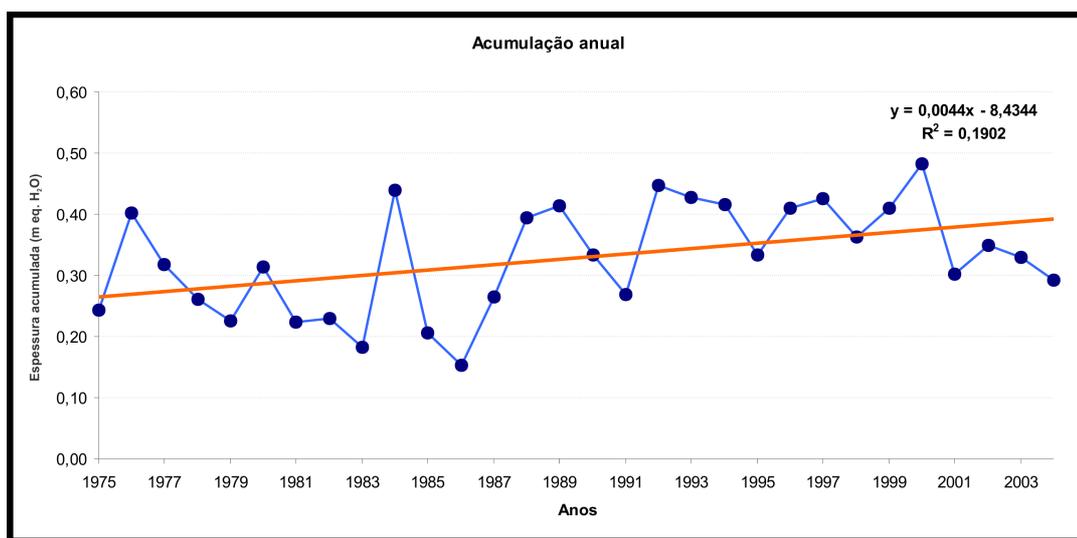


Figura 3.9 – Gráfico da acumulação anual de neve ao longo do período 1975 – 2004 no sítio do testemunho IC-5. Correlação $r = 0,44$ ($\alpha < 0,001$).

Outra análise importante é estabelecer a média das concentrações iônicas anualmente. Para esta análise, foram comparados os cátions Na⁺ e o Ca²⁺, o primeiro por ser o mais representativo dos sais marinhos e o segundo por tratar-se de um traçador de origem crustal (relação *r-Pearson* entre ambos é de 0,15).

Para confeccionar os gráficos (Figura 3.10) utilizou-se as médias ponderadas das concentrações iônicas em relação às espessuras das respectivas amostras em metros equivalente de água. Primeiramente deve-se observar que não há medida de concentração para os anos de 2003 e 2004, pois são seções sem análises.

A principal característica dos gráficos da Figura 3.10 é vista através da linha de tendência (linha preta) no gráfico de Ca²⁺ ($r = -0,57$ ao nível de significância $< 0,01$), onde identifica-se a redução na concentração média do cálcio ao longo dos anos, já o Na⁺ não parece demonstrar nenhuma tendência.

Ao passo que a maior concentração média do sódio foi em 1978 (153,18 $\mu\text{g L}^{-1}$) e a menor em 2002 (21,41 $\mu\text{g L}^{-1}$), o cálcio tem sua maior concentração em 1981 (46,59 $\mu\text{g L}^{-1}$) e

a menor em 2002 ($2,85 \mu\text{g L}^{-1}$). É possível que o valor baixo em ambos íons seja resultante da pouca quantidade de análises para esse intervalo de tempo.

O comportamento do Na^+ segue uma ciclicidade de cerca de 2 a 4 anos no período analisado. O Ca^{2+} tem como destaque o intervalo de 1980 a 1986 com altos valores ($24,67$ a $46,59 \mu\text{g L}^{-1}$), seguido de uma constância na concentração nos anos seguintes, variando entre 20 e $13 \mu\text{g L}^{-1}$.

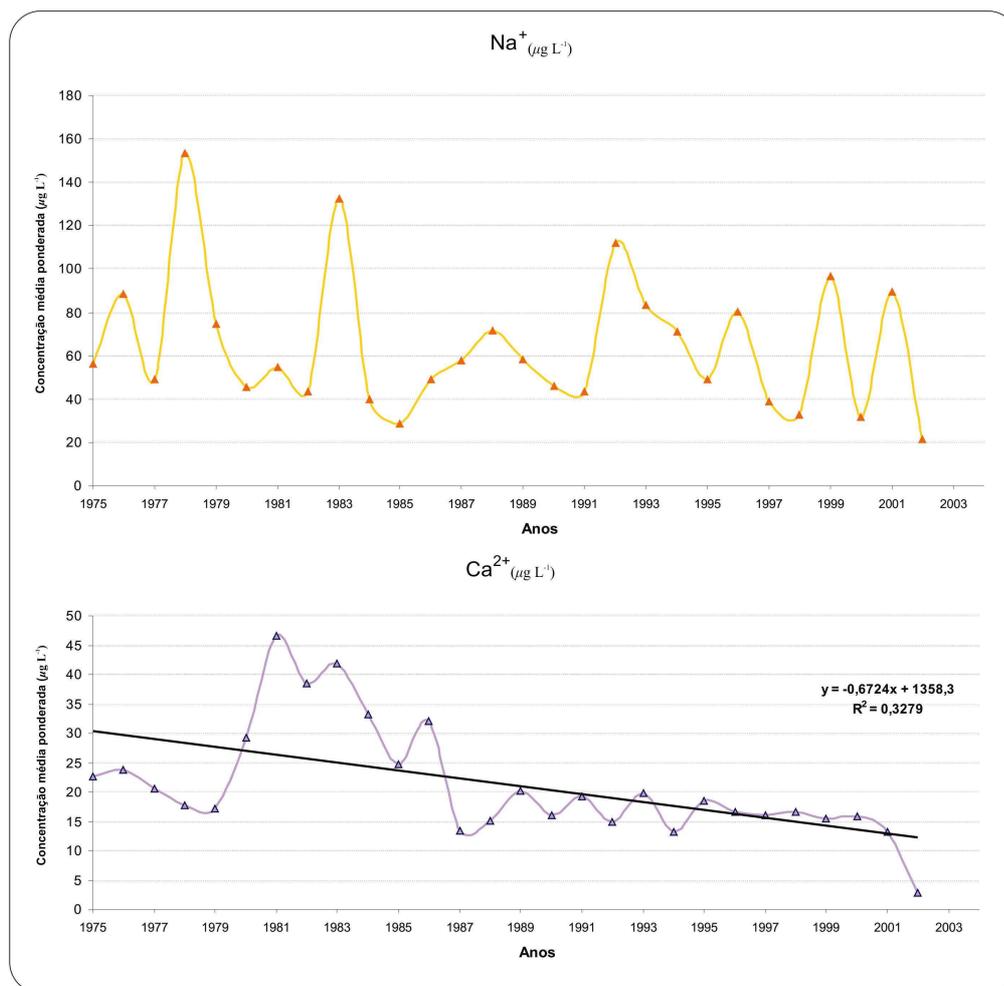


Figura 3.10 – Gráficos comparativos entre as concentrações iônicas médias dos cátions Na^+ e K^+ no período 1975 – 2002, no IC-5.

3.5.1. Comparação com testemunhos próximos ao IC-5

Para a validação e interpretação dos resultados é necessária a comparação com dados de outros testemunhos próximos, por isso utilizaremos aqui dois testemunhos obtidos na mesma campanha do IC-5, o IC-4 e o IC-6. Essa comparação é feita levando-se em conta o mesmo intervalo de tempo, que, devido a escassez de dados do IC-4, optou-se pelo intervalo compreendido entre 1993 e 2000.

Comparando os dados estatísticos do IC-5 com as outras localidades próximas é possível observar que dentre as médias das concentrações, tanto o IC-5 como o IC-6 têm o sódio e o cloreto como componentes mais abundantes, com valores médios de 135,66 e 203,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o cloreto e 65,15 e 76,59 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o sódio respectivamente (Tabela 3.3).

Em contrapartida, o IC-4 possui o nitrato como elemento de maiores valores médios (76,46 $\mu\text{g L}^{-1}$). De uma maneira geral, o K^+ possui valores muito próximos nos três testemunhos, o que pode ser melhor visualizado na Figura 3.11.

Tabela 3.3 – Dados comparativos dos valores de concentrações médias do IC-5 e outros da mesma campanha (IC-4 e IC-6) no intervalo de 1993 – 2000. Valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.

	Lat.	Long.	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Cl^-	MS^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
IC-4	83°58'59,4"S	80°07'01,4"W	30,02	34,77	5,24	1,67	63,60	16,51	76,46	57,98
IC-5	82°30'30,8"S	79°28'02,7"W	65,15	17,74	8,66	4,10	135,66	5,83	52,13	38,02
IC-6	81°03'10,1"S	79°50'09,1"W	76,59	15,68	12,21	4,05	203,11	12,51	65,60	72,68

A partir dos dados da Tabela 3.3 foi obtido um gráfico de barras para visualização e comparação dos dados:

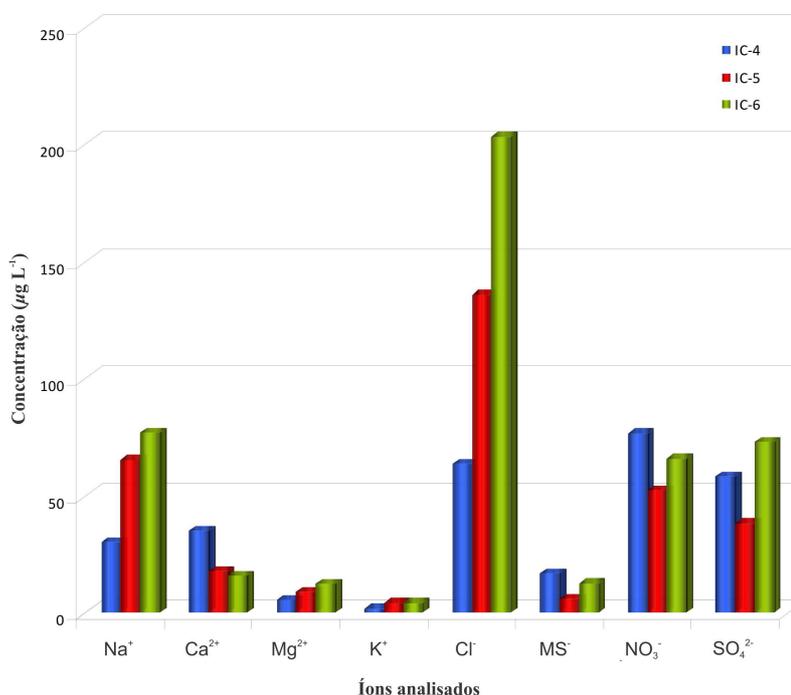


Figura 3.11 – Gráfico comparativo entre os valores de concentrações médias de cada íon em relação aos testemunhos IC-4, IC-5 e IC-6 no intervalo de 1993 – 2000.

Algumas tendências são claras na Figura 3.11: ocorre o aumento dos valores médios em direção à periferia do continente (IC-6) nos íons Na^+ , Mg^{2+} e Cl^- . Já o íon Ca^{2+} tem um

comportamento oposto, ou seja, a relação com os outros três íons é inversamente proporcional.

Possivelmente, uma tendência semelhante aos sais é vista no K^+ (aumento de valores em direção à periferia), mas como seus valores são bem próximos nos três testemunhos, essa tendência pode estar incipiente. Além do K^+ , o íon MS^- , parece demonstrar um tendência semelhante ao Ca^{2+} , a diferença está no testemunho IC-5, com valores baixos, devido a falta de dados neste intervalo.

CAPÍTULO 4

4. DISCUSSÕES

4.1. Introdução

Neste capítulo serão discutidos os resultados, interpretando e comparando-os com testemunhos próximos para a melhor compreensão ambiental do sítio no intervalo de tempo analisado no IC-5 (1975 – 2004). Tanto a análise da distância em relação ao oceano aberto (sem cobertura de gelo marinho) como a altitude do ponto, são indispensáveis no estudo, além da compreensão do regime de ventos e condições meteorológicas serem também fatores a considerar.

Um perfil altimétrico foi elaborado para melhor compreensão espacial dos testemunhos da campanha a qual está inserido o IC-5:

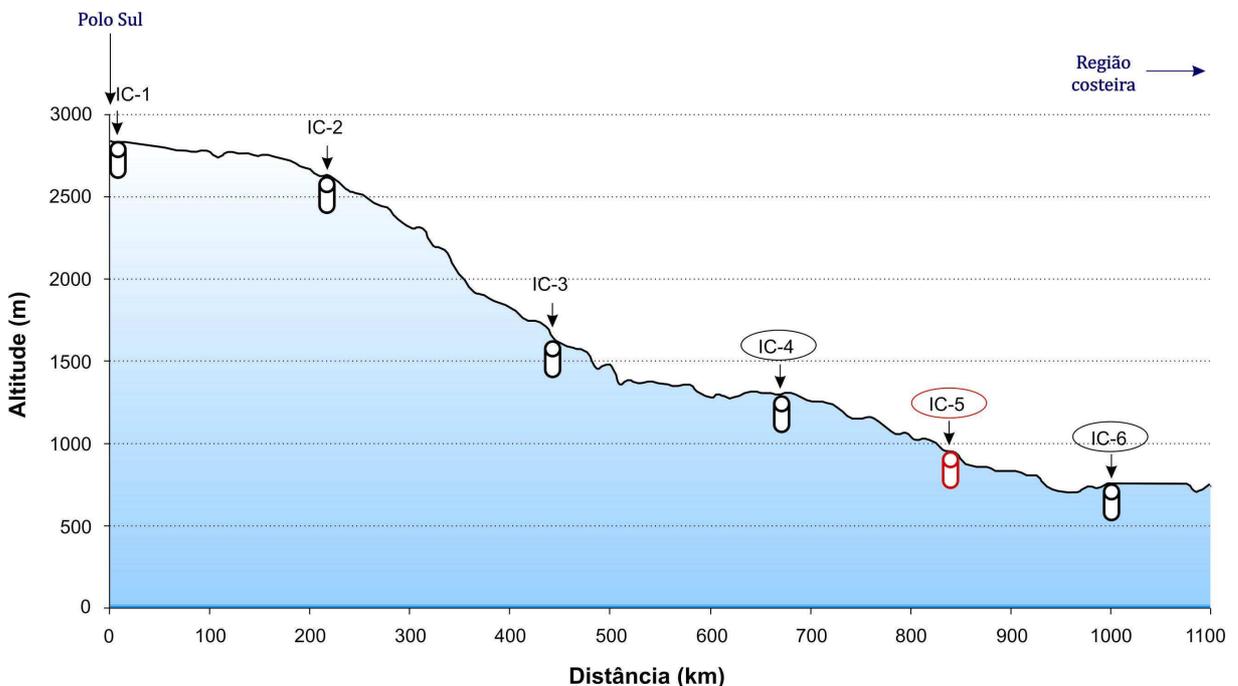


Figura 4.1 – Perfil altimétrico com os 6 testemunhos dessa campanha com destaque em vermelho para o IC-5 e os outros dois utilizados nesta dissertação para comparação, o IC-4 e IC-6.

4.2. Conteúdo iônico regional

Para a compreensão da variabilidade e representatividade de cada íon é necessário compará-los com os dados de outros trabalhos, porém, a primeira premissa que deve ser estabelecida é o intervalo de tempo trabalhado. No caso, utilizaremos diferentes intervalos de tempo para comparar os fatores que atuam na distribuição dos íons na Antártica, pois de acordo com o trabalho utilizado para comparação há um intervalo de tempo distinto (Tabela 4.1).

É importante destacar que o foco da comparação é a influencia de cada fator na deposição dos elementos, o fato de haver diferentes intervalos é devido à dificuldade de obtenção dos dados para um mesmo intervalo. Na Tabela 4.1 são colocados três intervalos de tempo que serão analisados/comparados de acordo com cada testemunho (1992-1997, 1979-2002 e 1993-2000).

Tabela 4.1 – Trabalhos utilizados para comparação. O Polo Sul é colocado como referência.

Amostras	latitude	longitude	Altitude (m)	Intervalo analisado	Fonte
IC-6	81°03'10,1"S	79°50'09,1"W	750	1992-97/1993-00	Travessia 2004-05.
IC-5	82°30'30,8"S	79°28'02,7"W	950	1992-97/1993-00	Travessia 2004-05.
IC-4	83°58'59,4"S	80°07'01,4"W	1295	1992-97/1993-00	Travessia 2004-05.
ITASE 02-4	86°30'10,8"S	107°59'23,9"W	2586	1979-02	Sneed <i>et al.</i> (2011)
ITASE*	-	-	variável	1992-97	Bertler <i>et al.</i> (2005)
Polo Sul	90°00'00"S	0°00'00"	3124	-	-

* 520 amostras foram utilizadas neste trabalho.

A necessidade de compreender o motivo que leva o respectivo íon a ser mais ou menos abundante é tema de diversos estudos e também um dos focos desta dissertação, portanto a comparação com dados preexistentes é indispensável.

Como já dito, utilizamos outros dois testemunhos da mesma campanha que o IC-5 (IC-4 e IC-6). O melhor intervalo para comparação entre estes é de 1993 a 2000, principalmente pela escassez de análises no IC-4.

Com a média de concentração iônica de cada elemento para este determinado intervalo de tempo, foi possível criar um gráfico relacionando a concentração iônica em cada testemunho com dois fatores determinantes para modificação destes valores (Figura 4.2).

A Figura 4.2 é importante pra relacionar a distância horizontal e vertical em diferentes setores, porém com proximidades em torno de 163 km de distância, além de destacar todos os íons analisados.

Tendo conhecimento dos testemunhos a se comparar e a relação entre eles iremos analisar o comportamento de cada íon para os diversos fatores que o influenciam.

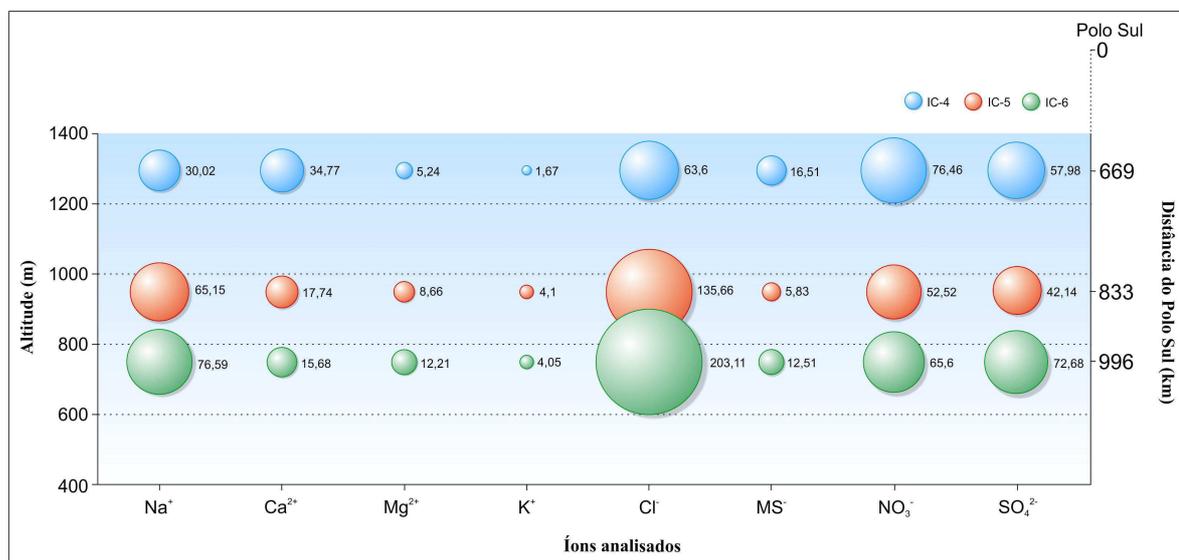


Figura 4.2 – Gráfico de comparação (1993 – 2000) entre os três testemunhos da campanha 2004/2005 – IC-4 (azul), IC-5 (vermelho) e IC-6 (verde). Os círculos representam uma área relativa a concentração iônica em $\mu\text{g L}^{-1}$. Foi escolhida esta proporção devido aos baixos valores de K^+ . Note que a distância ao Polo Sul geográfico não está em escala, apenas os valores nos três pontos devem ser considerados.

4.2.1. Análise comparativa dos sais marinhos (Na^+ , Cl^- e Mg^{2+})

Os principais sais marinhos encontrados no IC-5, assim como por toda a Antártica são o Na^+ , Cl^- e Mg^{2+} e portanto possuem características semelhantes segundo o transporte e deposição.

Vimos que o sódio e o cloreto são os íons mais abundantes no sítio do IC-5 (Figura 3.2), o que também é observado no intervalo de tempo em questão. Isso se dá, principalmente devido a sua origem, o Oceano Austral, que circunda todo o continente. Aqui, o IC-4, além da abundância em sódio e cloreto (10,49 e 22,22% respectivamente) ele possui altos valores de NO_3^- (26,71%), o que será discutido adiante.

Conforme pode ser visualizado na Figura 4.2, alguns íons demonstram bem a variação da concentração em relação à altitude e à distância da costa em um determinado ponto. Os íons Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} possuem um comportamento semelhante em relação aos dois fatores, conforme a altitude aumenta, seus valores diminuem, assim como sua distância em relação à

costa, ou seja, quanto maior a distância do ponto (vertical e horizontal) em relação a sua fonte menor a concentração dos sais. Esta combinação de fatores, além da taxa de acumulação, são um padrão de deposição conhecido no continente (Bertler *et al.*, 2005).

O trabalho de Bertler *et al.* (2005) expõem a comparação de 520 amostras (superficiais e testemunhos de neve/gelo) em locais distintos em relação à altitude e variação espacial (distância do oceano) em um intervalo de tempo de 1992 a 1997.

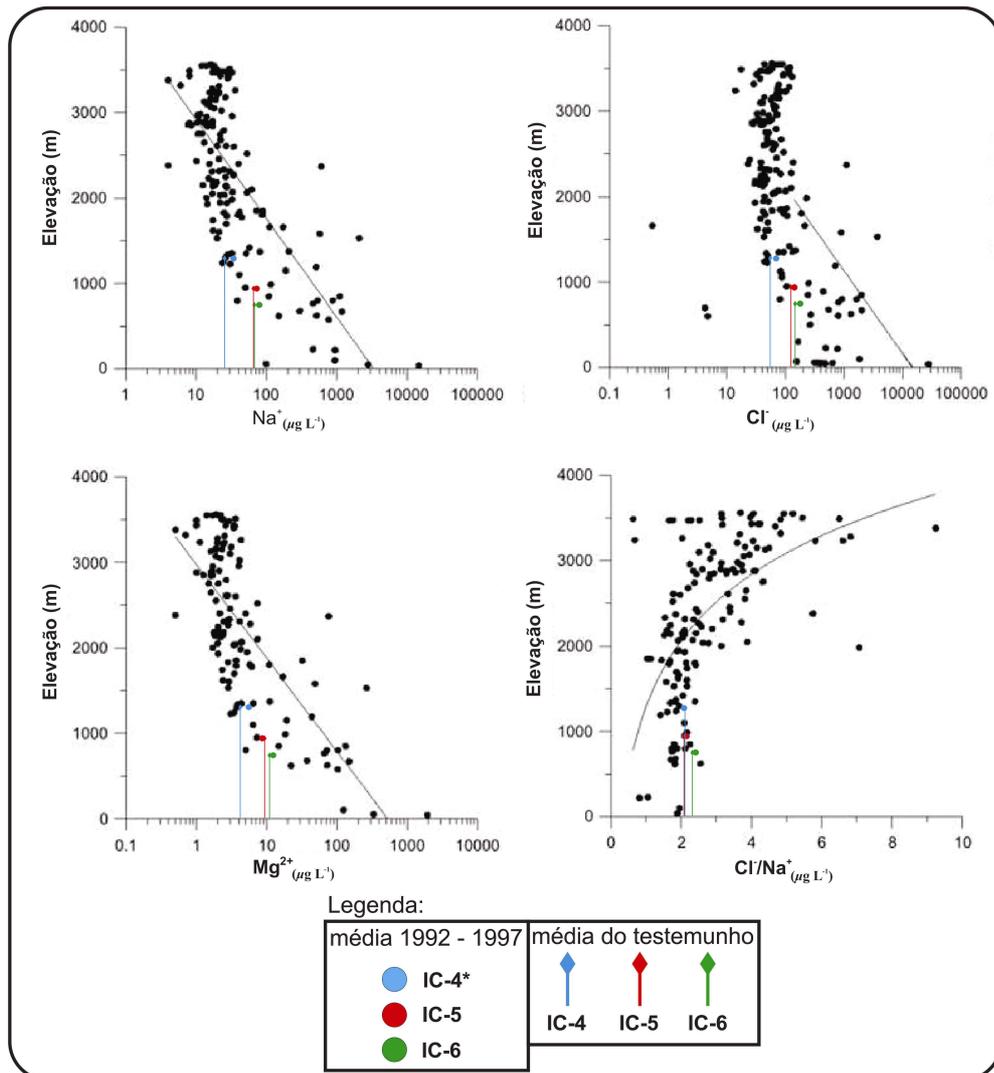


Figura 4.3 – Gráficos de correlações entre elevação e concentração iônica de Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} e Cl^-/Na^+ das 520 amostras de Bertler *et al.* (2005) comparadas com o IC-5 (vermelho) e outros dois testemunhos (IC-4 e IC-6). As médias totais de cada testemunho são traçadas por uma linha vertical até a respectiva altitude. *No IC-4 considerou-se o período de 1993 – 1997 por falta de dados. Escala logarítmica com nível de significância de 99,9%.

No caso dos três íons Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} a Figura 4.3 indica que, para o intervalo de 1992 a 1997, o IC-5 mantém o comportamento das amostras do trabalho de Bertler *et al.* (2005), além de manter também, sua média total dentro da área de pontos. Para o Na^+ o valor no

intervalo é $71,68 \mu\text{g L}^{-1}$, o Cl^- é $149,27 \mu\text{g L}^{-1}$ e o Mg^{2+} é igual a $8,84 \mu\text{g L}^{-1}$. Assim como na Figura 4.2 os dados de Bertler *et al.* (2005) indicam uma diminuição na concentração dos sais com o aumento da altitude e vice-versa.

Bertler *et al.* (2005) observaram que, segundo Warneck (1988), a relação marinha Cl^-/Na^+ , é de 1,8 e se mantém próxima disso até cerca de 2000 m de altitude na Antártica, este é o caso do IC-5 que possui uma relação de 2,08 (altitude de 950 m) para o intervalo de 1992 e 1997, o que indica forte influência marinha e pouca ou nenhuma alteração pós-deposicional.

Em seu trabalho, Bertler *et al.* (2005) também correlacionam as amostras com sua posição espacial no continente em relação à distância da fonte (Oceano Austral) (Figura 4.4).

Analisando os dados dos sais da Figura 4.4 e a posição do IC-5 no continente, concluímos que este está inserido na porção de valores médios a elevados, quase no limite em que há uma abrupta mudança no padrão de concentração (de alta para baixa concentração). Esta porção elevada (área vermelha em transparência na Figura 4.4) ocupa a maior parte da Antártica Ocidental, com menores altitudes e com áreas mais próximas ao litoral que a porção oriental, porém o maior destaque é a relação entre a área de concentrações elevadas e as Montanhas Transantárticas, provavelmente atuando como uma barreira natural para o transporte de aerossóis continente adentro.

Há também uma discussão em relação sobre a fonte exata desses sais. Sneed *et al.* (2011) colocam que a maior concentração de Na^+ ocorre no inverno/primavera, quando o gelo marinho está na sua maior extensão, mas este pode chegar ao continente de duas formas: através do aumento na velocidade e força do vento de inverno ou a formação das *frost flowers* durante a formação do novo gelo marinho de inverno, mas o provável é que a ação combinada de ambos seja o fator preponderante.

Nesse trabalho, Sneed *et al.* (2011) analisam alguns testemunhos de gelo, como é o caso do ITASE 02-4 (aproximadamente 525 km de distância do IC-5), e encontram boa relação entre a média de concentração do Na^+ no intervalo de tempo de 1979 a 2002 e a extensão máxima de gelo marinho no Mar de Weddell e na Península Antártica. Porém a grande maioria das amostras demonstra uma forte relação entre o máximo de extensão de gelo marinho e máxima concentração de sódio. Esta afirmação leva os autores a acreditar que há condições de associar concentrações de sais com extensão de gelo marinho.

De acordo com Legrand & Mayewski (1997), o sal marinho corresponde a 85% das impurezas encontradas na periferia do continente. Essa afirmação condiz com a posição do IC-5 (Figura 1.1), ou seja, sua posição interiorizada possui menor porcentagem de sal marinho (61,36%).

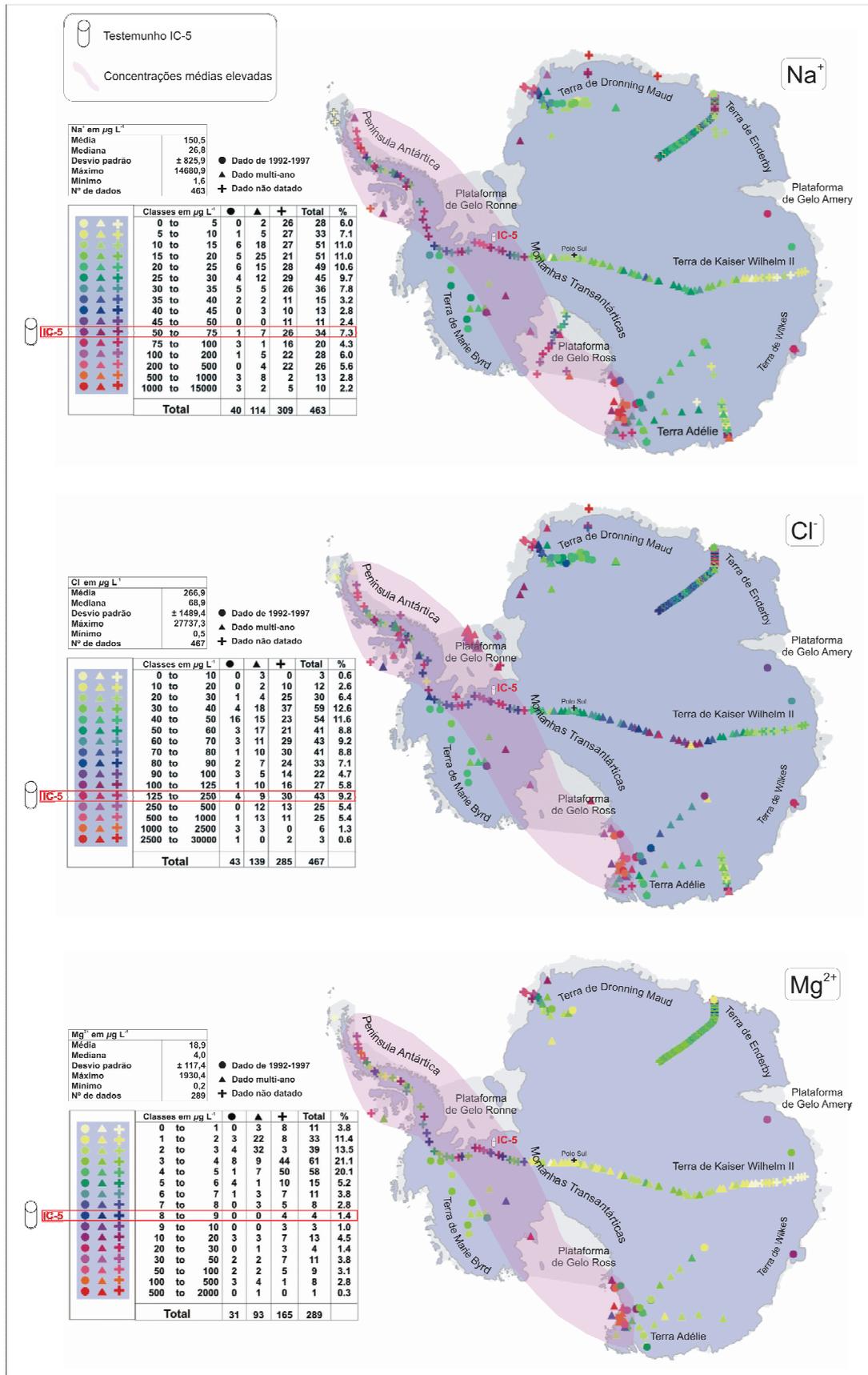


Figura 4.4 – Variabilidade espacial de concentração iônica dos sais marinhos no continente antártico segundo Bertler *et al.* (2005) (modificado). Destaque para a localização do IC-5 dentro do patamar de altas concentrações (área avermelhada em transparência).

4.2.2. Análise comparativa de íons de origem crustal (Ca^{2+} e K^+)

Como visto anteriormente, os sais Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} contidos no IC-5 e nas outras análises, possuem um comportamento semelhante, tanto em relação à elevação quanto à distância em relação ao mar. Apesar da Figura 4.5, que trata do Ca^{2+} e K^+ , também demonstrar este comportamento para as amostras de Bertler *et al.* (2005) (concentração iônica diminui com o aumento da altitude), a dispersão é maior do que os íons anteriormente discutidos.

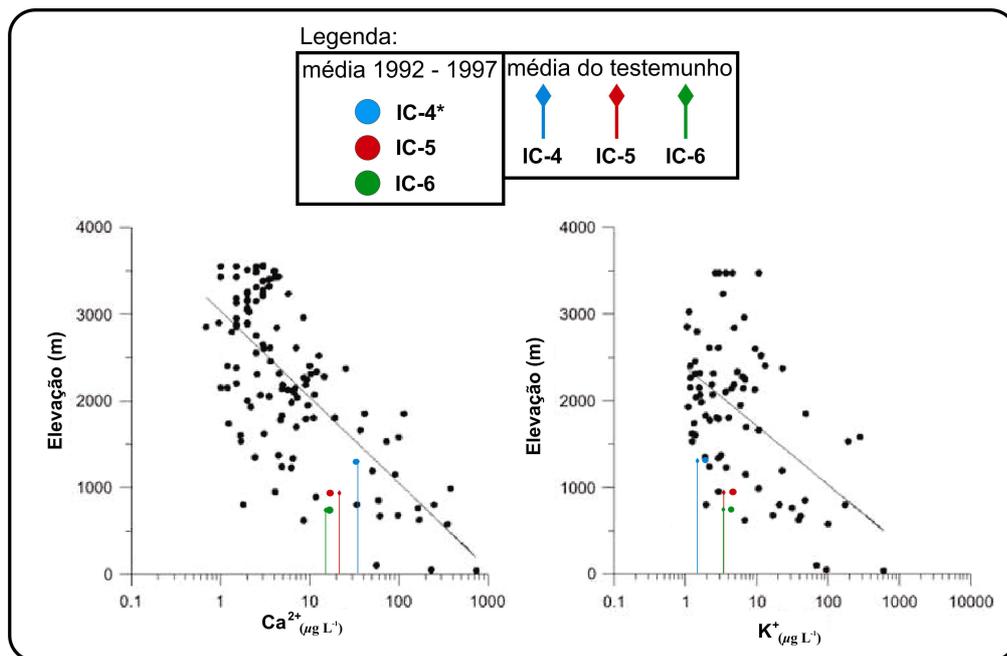


Figura 4.5 – Gráficos de correlações entre elevação e concentração iônica de Ca^{2+} e K^+ das amostras de Bertler *et al.* (2005) comparadas com o IC-5 (vermelho) e outros dois testemunhos (IC-4 e IC-6). As médias de cada testemunho são traçadas por uma linha vertical até a respectiva altitude. *No IC-4 considerou-se o período de 1993 – 1997 por falta de dados. Escala logarítmica com nível de significância de 99,9%.

A comparação feita tanto na Figura 4.2 (1993 – 2000) como na Figura 4.5 (1992 – 1997), destacando os três testemunhos (IC-4, IC-5 e IC-6), em relação ao Ca^{2+} , parecem representar uma situação oposta aos sais de sódio, cloreto e magnésio. Ou seja, quanto maior altitude, maior a concentração e vice-versa. Este não é o caso do potássio, que parece manter, apesar de não ser claro, a mesma situação que os sais.

Uma possível explicação para o valor relativamente alto de concentração de Ca^{2+} no sítio IC-5 a proximidade de exposição de rochas (Wolff *et al.*, 2006), que no caso seriam as montanhas de Ellsworth, onde estão localizadas a estação Patriot Hills (cerca de 250 km de distância do ponto IC-5) e a montanha mais alta da Antártica (Maciço Vinson – 4892 m).

Porém, o aumento na concentração com o aumento da altitude nos três testemunhos analisados aqui (Figura 4.2 e Figura 4.5), pode ser causado como efeito de ventos locais, afetando pontualmente a área.

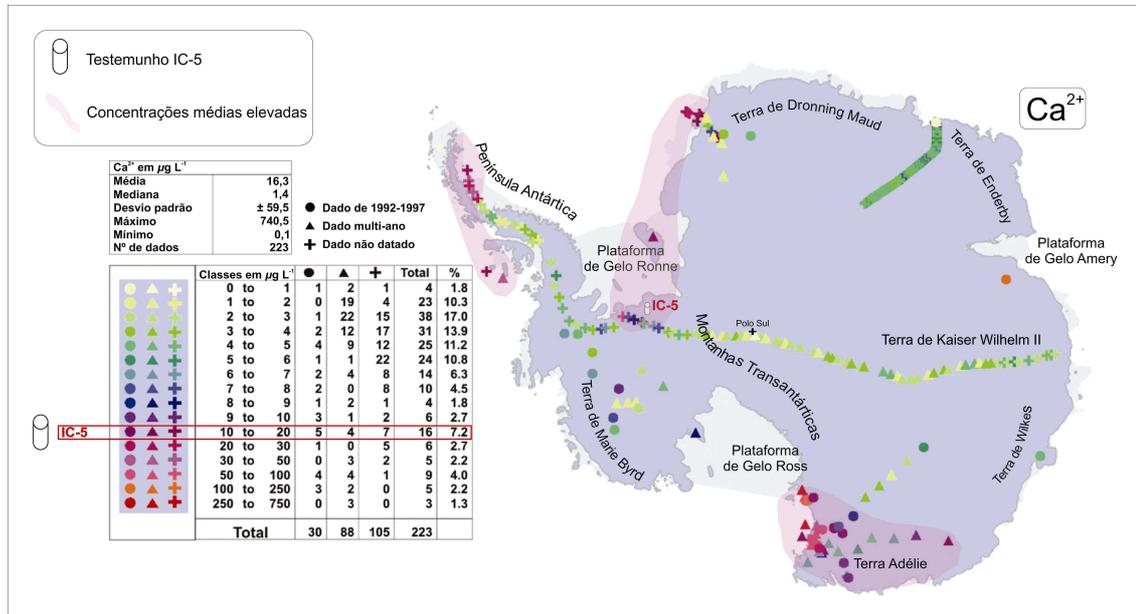


Figura 4.6 – Variabilidade espacial de concentração iônica do Ca²⁺ marinhas no continente antártico segundo Bertler *et al.* (2005) (modificado). Destaque para a localização do IC-5 dentro do patamar de altas concentrações (área avermelhada em transparência).

De acordo com a Figura 4.6 as regiões de maior concentração de Ca²⁺ é ao redor de locais onde há maciços rochosos expostos (área avermelhada), incluindo, principalmente as Montanhas Ellsworth e a Terra Adélie.

4.2.3. Análise comparativa de sais não-marinhos (MS⁻, SO₄²⁻) e NO₃⁻

A análise de alguns íons estão relacionados diretamente com a extensão de gelo marinho, este é o caso principalmente do SO₄^{2-(exc)} (sal não-marinho) e MS⁻ (Mulvaney & Peel, 1988; Peel & Mulvaney, 1992), pois podem ser formados a partir de fontes originárias dos oceanos (*e.g.*, fitoplânctons marinhos), produzidos no verão, além de que quanto mais próximas do continente, mais desses elementos serão transportados. Este processo contribui com cerca de 40% de excesso de sulfato no Hemisfério Sul (Gondwe *et al.*, 2003). O MS⁻ pode ser considerado um valioso indicador de produtividade marinha (Meyerson *et al.*, 2002).

Como já vimos no capítulo anterior, grande parte do sulfato é na realidade o excesso de sulfato, portanto, utilizaremos simplesmente o sulfato para comparações com outros testemunhos.

No caso do íon NO_3^- , há muitas dúvidas sobre suas reais origens e o que ele indica, porém estima-se que uma fonte estratosférica fornece cerca de um terço de NO_3^- em precipitação de alta latitude (Legrand & Kirchner, 1990), ou seja, os registros de NO_3^- em testemunhos de gelo podem fornecer informações de temperatura estratosférica polar (Legrand & Kirchner, 1988; Wolff, 1995).

Na Figura 4.2, que analisa o intervalo 1993 – 2000, não fica claro, em nenhum dos três ânions, uma tendência clara de aumento ou diminuição em relação à distância da costa e a elevação. As Figura 4.7 e Figura 4.8 (esta sem o MS^-) mostram o comportamento dos 3 íons (NO_3^- , MS^- e SO_4^{2-}) para o intervalo de 1992 – 1997.

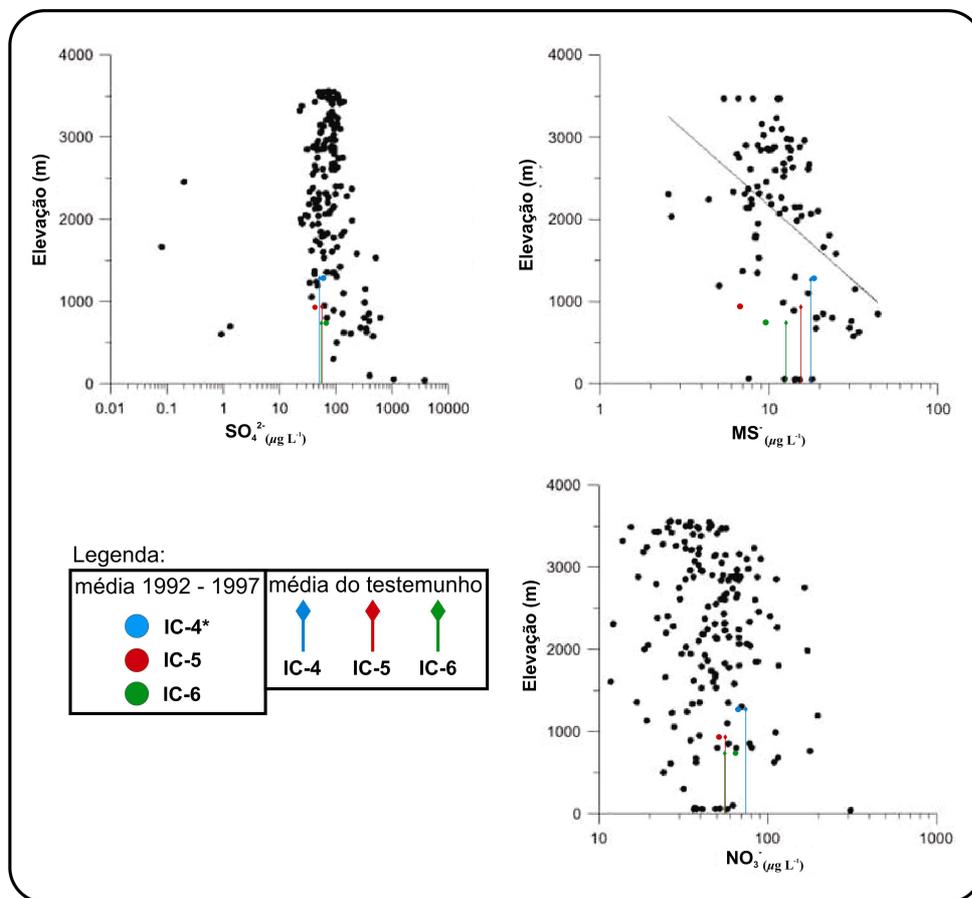


Figura 4.7 – Gráficos de correlações entre elevação e concentração iônica de SO_4^{2-} , MS^- e NO_3^- das amostras de Bertler *et al.* (2005) comparadas com o IC-5 (vermelho) e outros dois testemunhos (IC-4 e IC-6). As médias de cada testemunho são traçadas por uma linha vertical até a respectiva altitude. *No IC-4 considerou-se o período de 1993 – 1997 por falta de dados. Escala logarítmica com nível de significância de 99,9%.

O gráfico que compara a concentração dos íons com a elevação, de maior destaque da Figura 4.7, é o SO_4^{2-} total, este demonstra um comportamento pouco disperso, com uma concentração pouco variável, independente da altitude, o que parece validado pelo IC-5 e os outros dois testemunhos (IC-4 e IC-6).

Por tratar-se de um íon com diversas origens, dependendo da região da Antártica esse valor é muito variável, no caso de uma origem marinha biogênica, *e.g.*, a concentração será maior em baixas altitudes e, talvez o oposto, seria encontrado no caso de origem por erupções vulcânicas, aumentando a concentração de sulfato no interior do continente.

Já os íons nitrato e metilsulfonato possuem um comportamento muito mais dispersivo, como é o caso principalmente do NO_3^- , que não demonstra tendência alguma e, ao que parece, sua concentração não depende da altitude. Em uma comparação pontual, o IC-4 (maior altitude) possui valores mais elevados, porém esta relação não está clara.

O íon MS^- possui uma tendência de diminuição da concentração com a altitude segundo Bertler *et al.* (2005), apesar de grande dispersão. Este comportamento não fica muito claro se observarmos os três testemunhos em destaque. Apesar de que a média no intervalo 1992 – 1997 não representar uma tendência clara, a média total dos testemunhos parece seguir o inverso visto por Bertler *et al.* (2005), ou seja, pelo menos localmente, a concentração aumentou com a altitude. Talvez a escassez de análises, principalmente no IC-5 e um menor intervalo de tempo do IC-4 (1993 – 1997) possam ter alterado esse comportamento.

Diferentemente do comportamento dos sais marinhos (Figura 4.4) o mapa de variabilidade espacial do nitrato e sulfato (MS^- com poucas amostragens próximas ao IC-5 para boa comparação) (Figura 4.8) mostra uma área de concentrações elevadas melhor distribuídas pelo continente, principalmente o sulfato, provavelmente pela diversidade de fontes desse íon, como dito anteriormente.

Apesar do IC-5 não estar inserido na área de concentrações elevadas de nitrato, ele possui um valor alto em relação à amostras relativamente próximas, com $52,13 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto análises próximas ficam em torno de 5 a $20 \mu\text{g L}^{-1}$. No entanto, um valor alto também é encontrado no IC-6 ($65,6 \mu\text{g L}^{-1}$) e IC-4 ($76,46 \mu\text{g L}^{-1}$).

Um estudo realizado por Goodwin *et al.* (2003) em Terra de Wilkes (Figura 4.8), demonstrou que o NO_3^- é um forte indicador da força de campos de ventos superficiais, influenciados principalmente por ventos catabáticos e geostróficos. Isto poderia explicar os altos valores encontrados no IC-5 e testemunhos próximos como uma influência dos fortes ventos locais.

A relação espacial do SO_4^{2-} é associada com extensão do gelo marinho, ou seja, sua sazonalidade é bem marcada, porém, quando analisamos a sua média de concentração em um determinado intervalo de tempo, esta relação é mascarada, algumas vezes por eventos vulcânicos que podem depositar grande quantidade de sulfato na neve.

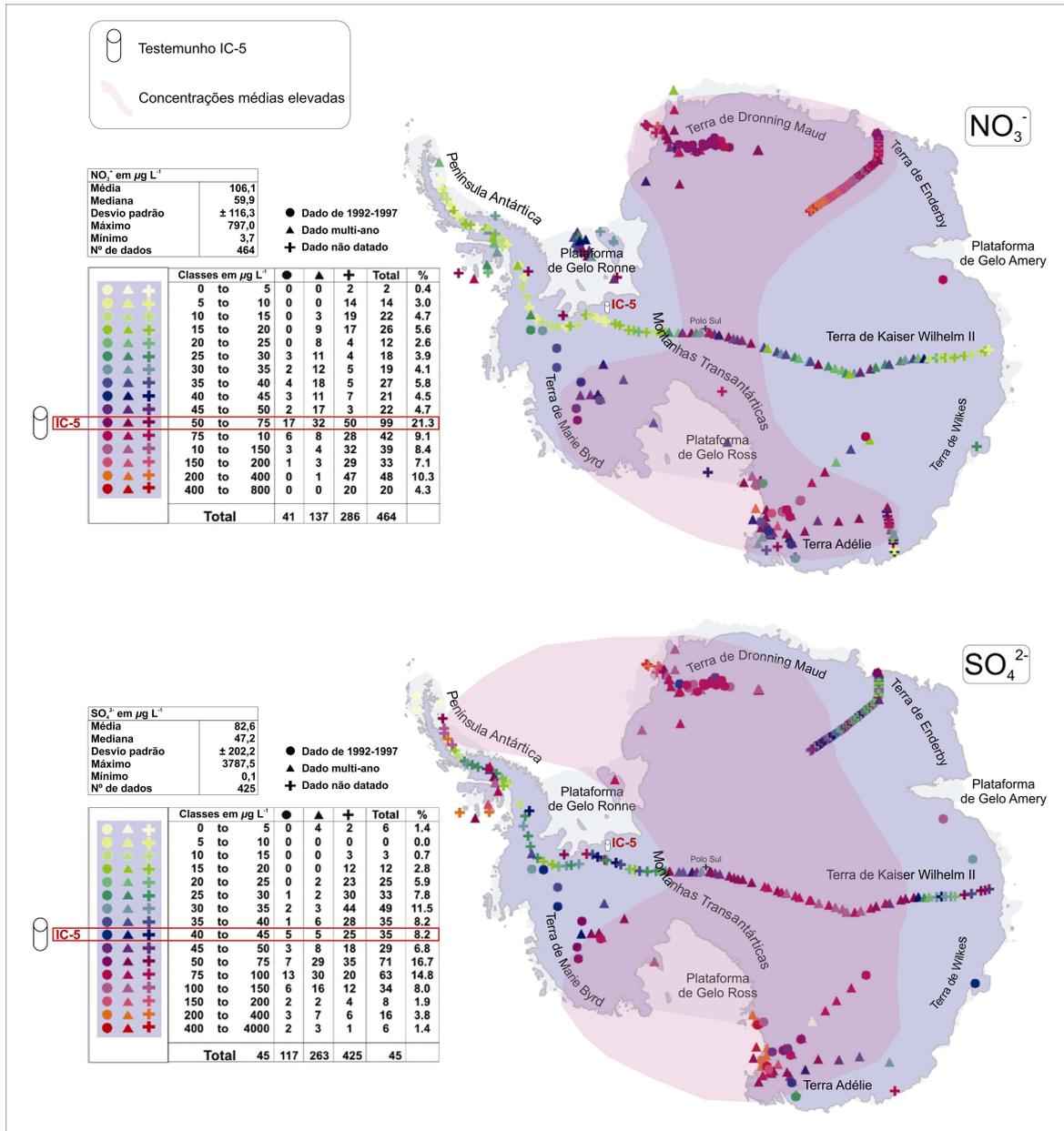


Figura 4.8 – Variabilidade espacial de concentração iônica do NO_3^- e SO_4^{2-} marinhos no continente antártico segundo Bertler *et al.* (2005) (modificado). Destaque para a localização do IC-5 dentro do patamar de altas concentrações (área avermelhada em transparência).

Apesar disso, uma elevada concentração de sulfato pode indicar uma relativa diminuição na extensão de gelo marinho. Na Figura 4.8, o IC-5 condiz com os valores médios encontrados na região ($42,14 \mu\text{g L}^{-1}$), segundo Bertler *et al.* (2005).

4.3. Relações temporais comparativas

A partir do conhecimento da variabilidade das concentrações iônicas é possível analisar essa variação ao longo do tempo, identificando ciclos e tendências.

No capítulo anterior, vimos o método de datação baseado nos picos de alguns elementos, porém, com uma datação definida, é possível identificar padrões e causas de picos ou vales bem marcados em determinado ano.

4.3.1. Erupções vulcânicas

Um fator usualmente considerado na hora de datar um testemunho é a presença de sulfato proveniente de erupções vulcânicas, muitas vezes é possível identificar essa camada de poeira visualmente em campo ou por método de condutividade elétrica, o que não foi obtido para o IC-5. Sendo assim, podemos analisar a Tabela 4.2 e identificar eventos vulcânicos dentro do perfil de SO_4^{2-} do IC-5.

Tabela 4.2 – Eventos vulcânicos relevantes conhecidos para o intervalo de tempo analisado no IC-5.

Evento vulcânico	Ano de ocorrência	Detecção IC-5	VEI**
Pinatubo/Filipinas	1991 – inverno	1992-1993	6
Cerro Hudson/Chile	1991 – inverno/primavera	1992-1993	5
Nevado Del Ruiz/Colômbia	1985 - primavera	1986	3
El Chichón/México	1982 – outono*	1983	5
Galunggung/Indonésia	1982 – outono	1983	4

*Estação no Hemisfério Sul.

**Em inglês VEI (Volcanic Explosivity Index).

Quando analisamos o perfil de concentração do sulfato (Figura 4.9), alguns picos ficam evidentes, com concentrações de até $669,59 \mu\text{g L}^{-1}$, evidenciando um evento singular, ou algum erro por contaminação.

Primeiramente, devemos destacar que nem todo vulcanismo, mesmo que próximo da região de estudo, deixam indícios do mesmo no gelo, pois é preciso identificar picos de excesso de sulfato, o que pode não ser visível. Em alguns casos mesmo erupções de grande porte (*e.g.* Agung – 1963) podem não ser detectada em testemunhos de firn e gelo (Aristarain *et al.*, 1982 *apud* Peel & Mulvaney (1992)). Porém, um evento muito comum nos testemunhos de gelo antárticos provém do Pinatubo (Filipinas), cujos aerossóis vulcânicos dispersaram-se gradualmente pela atmosfera, cobrindo todo o planeta em meados de 1992 (Cole-Dai & Mosley-Thompson, 1999).

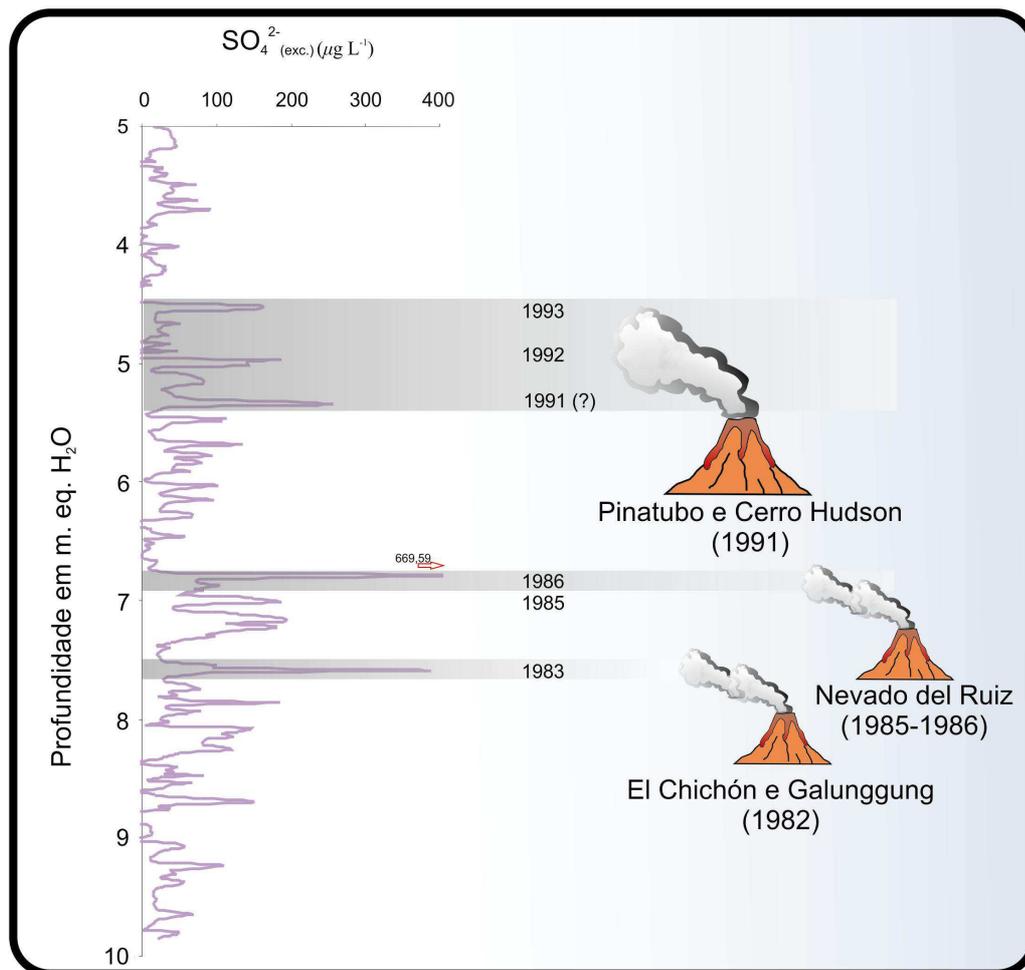


Figura 4.9 – Perfil de excesso de SO_4^{2-} com a indicação de alguns possíveis eventos vulcânicos associados aos maiores picos de concentração (cinza).

Devido a grande quantidade de sulfato num testemunho no intervalo de 1991 – 1994, Cole-Dai *et al.* (1997b) avaliaram que havia uma contribuição proveniente da erupção do Cerro Hudson – $45^{\circ}54'0''\text{S}$; $72^{\circ}58'0''\text{W}$ – (Chile). Apesar da carga de material da erupção do Cerro Hudson ser bem inferior em comparação ao proveniente do Pinatubo (3 Tg^{16} para 30 Tg) (McCormick *et al.*, 1995), este está mais próximo da Antártica, o que explicaria valores de concentração, no IC-5, próximo ao do Pinatubo (Figura 4.9).

Outro evento vulcânico importante e que pode ser o causador do maior pico de concentração de sulfato é o ocorrido em Nevado Del Ruiz ($04^{\circ}53'43''\text{N}$; $75^{\circ}19'21''\text{W}$), na Colômbia. Este evento ocorreu em novembro de 1985. Apesar de, segundo a datação, ser plausível assumir esse evento como o causador do pico de $669,59 \mu\text{g L}^{-1}$, ele é o de menor magnitude dentre os destacados na Tabela 4.2, além de estar no Hemisfério Norte. Portanto, pode-se assumir a invalidez da comparação até que seja possível uma melhor análise deste

¹⁶ 1Tg (teragrama) = 10^{12} g

pico através de outras espécies químicas (*e.g.*, Fe, Mn, Ti, Cr, Ba) não utilizadas nesta dissertação.

Já o pico datado para 1983 pode indicar tanto o vulcanismo de El Chichón (México), como o Galunggung, na Indonésia, pois ambos ocorreram no mesmo mês e ano (Tabela 4.2).

4.3.2. Evolução das concentrações iônicas ao longo do tempo

Após analisarmos os motivos que levam a variação de íons espacialmente pelo continente e o que influencia a sua concentração, é importante entendermos seu comportamento ao longo dos anos, possibilitando a compreensão e projeção de futuras análises ambientais.

No capítulo anterior (ver Figura 3.10) apresentou-se o comportamento de dois íons representativos do sal marinho e de fonte crustal (Na^+ e Ca^{2+} respectivamente) desde 1975 a 2002 no sítio do IC-5. A tendência vista no Ca^{2+} demonstram uma diminuição na concentração média.

Primeiramente, analisando o comportamento do Na^+ , temos a compreensão de que a principal fonte deste íon na Antártica é o Oceano Austral e que são transportados principalmente no inverno. Como destacado por Sneed *et al.* (2011) sua fonte ainda gera dúvidas, mas os ventos fortes de inverno são provavelmente os principais fatores de transporte desse íon, que apesar de oscilação nos valores (ciclicidade de 2 a 4 anos), parece manter a concentração média ao longo do intervalo analisado.

Uma boa alternativa para explicar o decréscimo de concentração média do cálcio ao longo dos anos de 1975 a 2002 talvez seja devido ao intervalo de 1980 a 1986, que possui altos valores e pode induzir esta tendência. Esse intervalo também é destacado nos gráficos de NO_3^- e SO_4^{2-} (ver Figura 3.3). A alteração no regime de ventos da região, ou mudanças ambientais e/ou climáticas ocorridas neste intervalo de tempo podem estar relacionadas a um forte fenômeno climático como o ENOS (*El Niño* – Oscilação Sul) de 1982–1983, principalmente por sua forte influência na região da Península Antártica e Antártica Ocidental como um todo (Stammerjohn & Smith, 1996; Stastna, 2010), regiões onde há maior exposição rochosa no continente. Esta relação será mais bem explicada adiante.

A análise de um determinado íon ao longo do tempo, implica na interpretação de ciclos de diferentes escalas. Para o IC-5, os ciclos melhores definidos estão nos sais marinhos e no nitrato. Os sais serão representados aqui pelo Na^+ (Figura 4.10).

Um dos principais eventos cíclicos conhecidos e que tem grande influência no sistema climático, não só para o Hemisfério Sul, como para todo o planeta, é o fenômeno ENOS (*El Niño* – Oscilação Sul) (Pozo-Vazquez *et al.*, 2001). O ENOS tem sua origem em águas tropicais do Oceano Pacífico, porém autores como Ropelewski & Halpert (1987) e Ward (1998), entre outros, apontam sua influência em outras regiões do planeta, em ambos hemisférios.

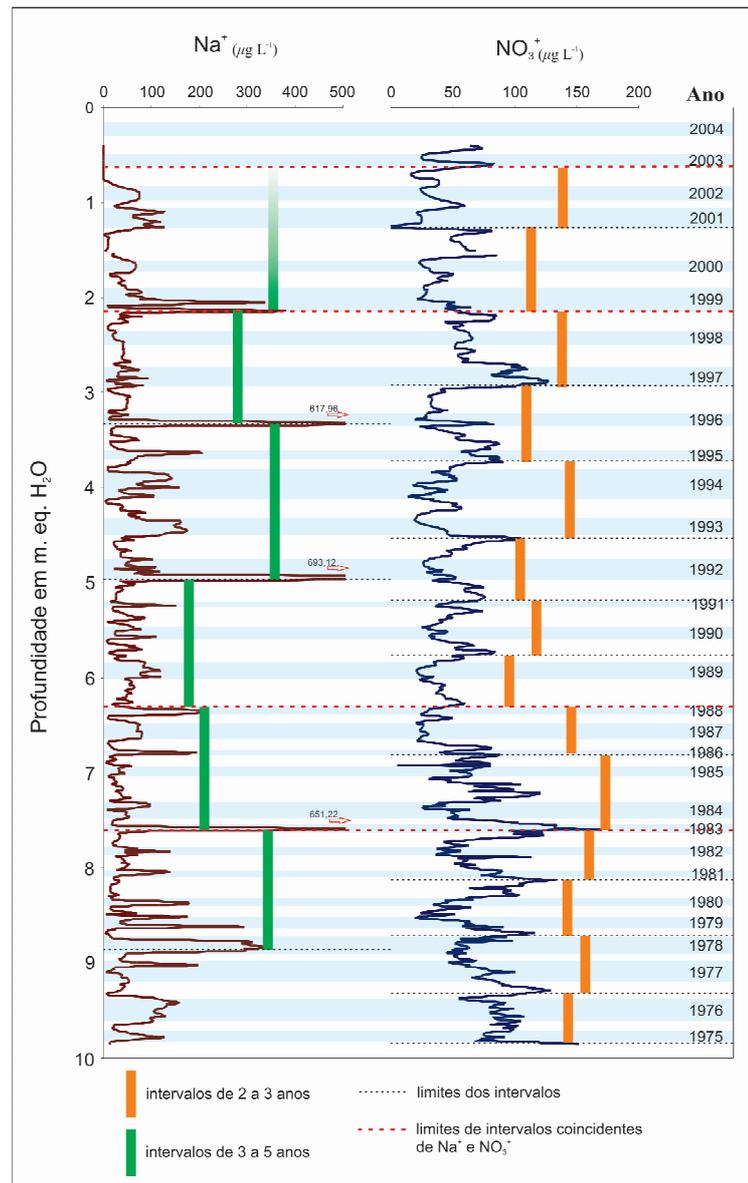


Figura 4.10 – Ciclicidades identificadas nos perfis de Na⁺ e NO₃⁻ do testemunho IC-5.

White & Peterson (1996) apontam que um dos principais agentes transportadores dos efeitos do ENOS para altas latitudes (*e.g.*, Antártica) é a circulação oceânica, como a Corrente Circumpolar Antártica (Figura 4.11). As anomalias causadas pelo fenômeno ENOS chegam

na Antártica principalmente pela Antártica Ocidental e são estudadas em trabalhos como o de Savage *et al.* (1988), que utilizou os dados da Estação Amundsen-Scott (aproximadamente 830 km do IC-5) para relacionar o fenômeno ENOS com baixas temperaturas na estação.

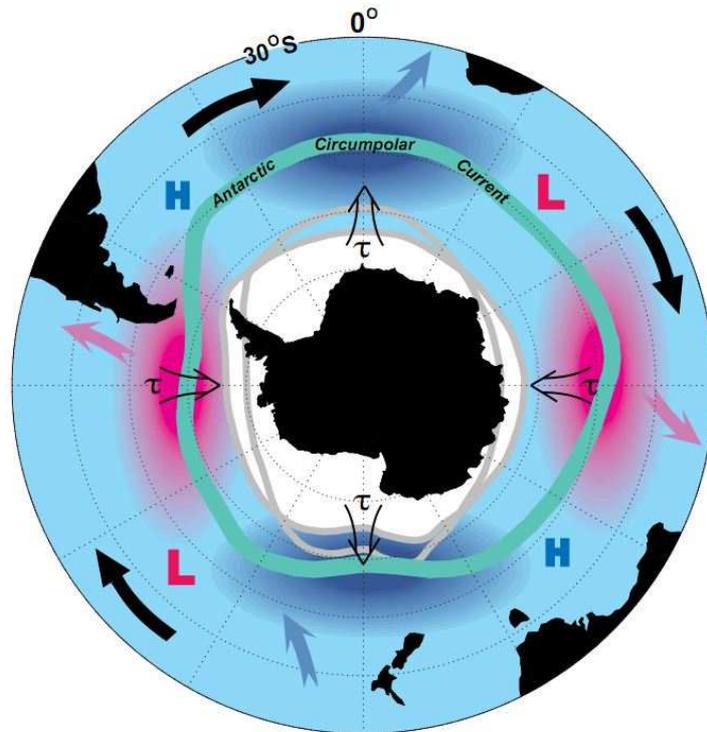


Figura 4.11 – Esquema de variação interanual de temperatura da superfície do mar (vermelho - quente; azul - frio), pressão atmosférica do nível do mar (H – alta; L – baixa), força do vento meridional (τ) e extensão do gelo marinho (linhas cinzas), todos relacionados com a Corrente Antártica Circumpolar (linha verde). A extensão de gelo marinho é baseada na média total de 13 anos dos dados de White & Peterson (1996). As setas pretas indicam uma anomalia geral de movimento no sentido leste, enquanto as outras indicam comunicações entre a Corrente Circumpolar e a região subtropical. Retirado de White & Peterson (1996).

Segundo Turner (2004) a circulação oceânica influencia diretamente na formação do gelo marinho antártico de inverno, que por sua vez é dependente da circulação atmosférica, este é o principal fator de interesse para compreendermos a química da neve depositada no continente antártico.

Como vimos anteriormente, a formação do gelo marinho influencia diretamente a concentração de sais como o Na^+ na Antártica. Portanto, qualquer alteração na sua sazonalidade, irá afetar a química da neve que depositará no continente (Figura 4.12).

Uma forte conexão entre o fenômeno ENOS e a extensão de gelo marinho interanual é vista no trabalho de Yuan (2004). Ele afirma que o fenômeno ENOS está diretamente

relacionado com o clima na Antártica, principalmente por afetar o sistema atmosfera, criosfera e oceano.

Muitos trabalhos (*e.g.*, Meyerson *et al.*, 2002) associaram as variações na concentração de MS^- com extensão do gelo marinho e o fenômeno ENOS, encontrando fortes relações de maior concentração/menor extensão de gelo. Esta relação é acompanhada por períodos de intensos fenômenos ENOS.

Legrand & Feniet-Saigne (1991) também relacionam as variações de elementos de mesma fonte de DMS (SO_4^{2-} e MS^-) com eventos ENOS para testemunhos de gelo do Polo Sul geográfico. Portanto, eventos relacionados ao ENOS podem estar também relacionados a altos valores de concentração de SO_4^{2-} (Cole-Dai *et al.*, 1997a).

Segundo a Figura 4.12, no período em questão (1982–1999) houve um aumento na extensão de gelo marinho (baixa temperatura) na porção do mar de Weddell, em contrapartida, na região do mar de Amundsen ocorreu uma diminuição na extensão do gelo marinho de inverno (altas temperaturas) com fortes indícios de terem sido causados por episódios de ENOS.

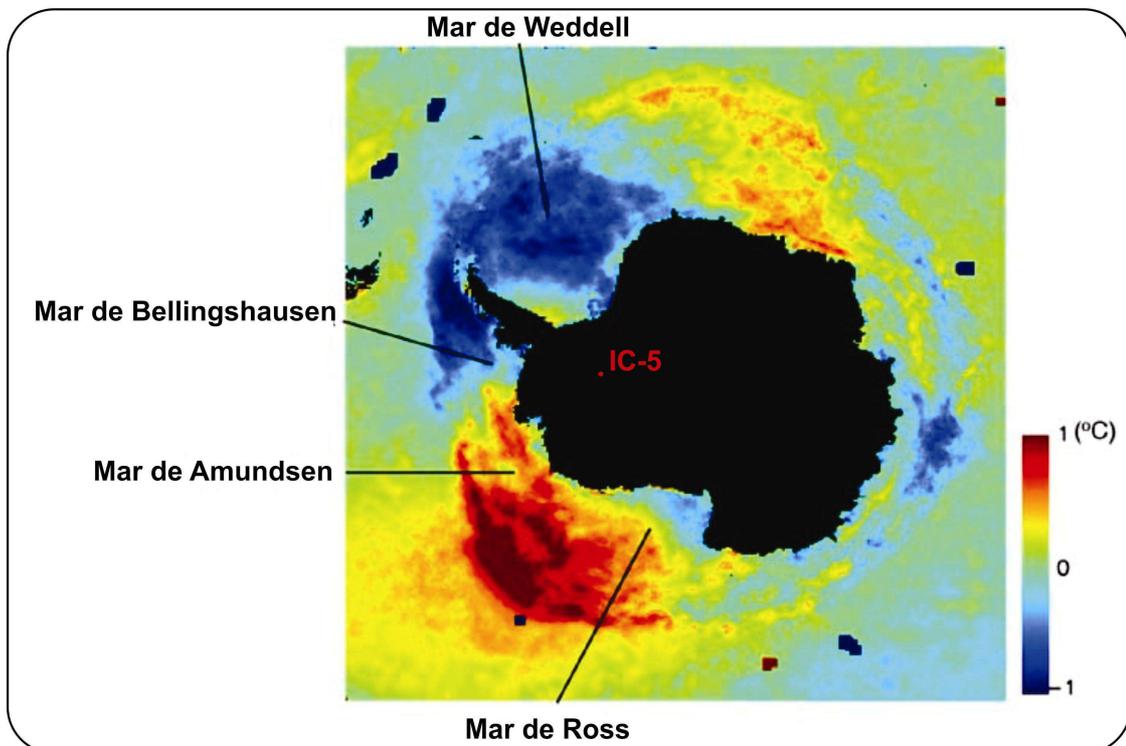


Figura 4.12 – Mapa de temperatura média superficial do mar para o intervalo de 1982 a 1999 no Oceano Austral associadas com episódios de ENOS. A cor vermelha indica que houve um aquecimento ($1^{\circ}C$), enquanto em azul, um esfriamento ($-1^{\circ}C$). Imagem e dados retirados de NASA/JPL-Caltech (http://www.jpl.nasa.gov/images/earth/antarctica/antarctica_30402_caption.html).

Sabe-se que o ENOS tem intervalos irregulares entre 2 a 10 anos, com média de 3–4 anos (Rasmusson & Carpenter, 1982 *apud* Yang, 2000). No trabalho de Abram *et al.* (2007) a análise espectral do período de 1900 – 1990, indicou uma periodicidade de aproximadamente 4 anos na cobertura de gelo no mar de Weddell, estes resultados foram associados pelos autores como sendo derivados do fenômeno ENOS. Hao *et al.* (1990) também sugeriram que o ENOS pode estar relacionado com a extensão de gelo marinho no mar de Weddell, tendo uma correlação positiva de 3 a 4 anos para anomalias de temperaturas da superfície do Oceano Pacífico tropical leste.

Esses intervalos parecem se encaixar nos dois ciclos encontrados para o IC-5: um com intervalo de 2 a 3 anos (Na^+) e outro de 3 a 5 anos (NO_3^-).

Alguns limites dos intervalos de tempo considerados aqui coincidem em ambos íons, em 1983, 1988, 1999 e 2003. Isto pode indicar outros ciclos mascarados pela ausência de dados com idades mais antigas.

Um destaque importante é o pico de 1983, que aparece em praticamente todos os íons analisados no IC-5 (com exceção do Ca^{2+} e MS^-). Neste ano houve um forte ENOS (Quinn, 1993, Turner, 2004), além do vulcanismo já citado de El Chichón.

Autores como Legrand *et al.* (1992) e Turner (2004) citam a importância do ENOS de 1982-1983. No caso deste último, ele enfatiza o crescimento de mesociclones (estes com escala horizontal menor que 1000 km e duração menor que 24 horas) do inverno anterior e durante o ENOS (Figura 4.13).

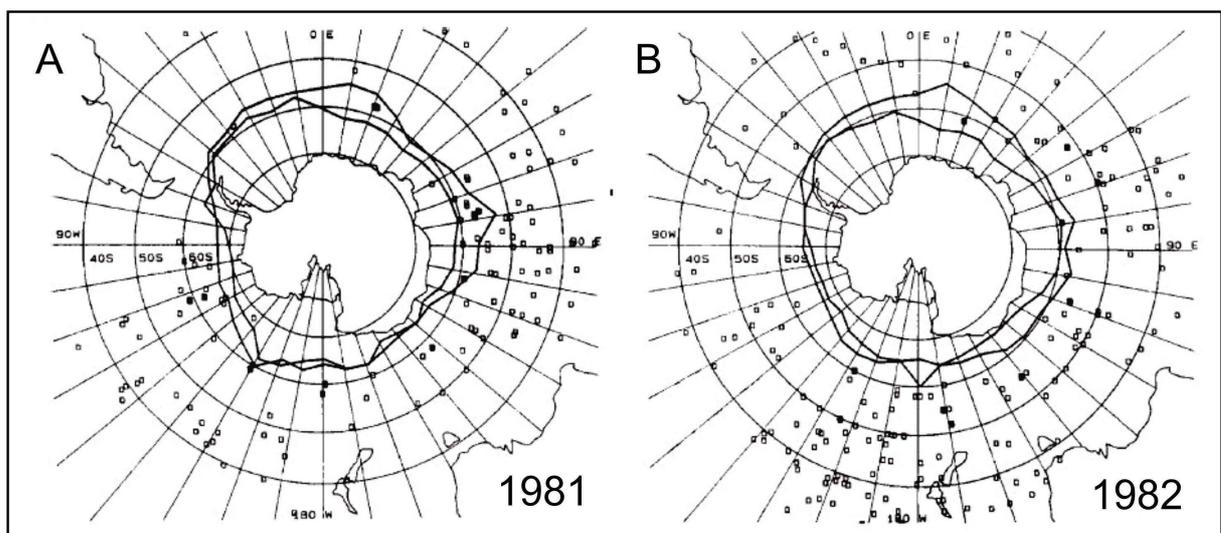


Figura 4.13 – Localização de mesociclones no período de inverno (Junho – Setembro) para A) 1981 e B) 1982. Linhas pretas indicam extensão de gelo marinho. Retirado de Carleton & Carpenter (1990).

Na Figura 4.13 é possível observar o aumento de anomalias atmosféricas (mesociclones) de 1981 para 1982 (início do ENOS). Este fato justificaria um aumento na turbulência atmosférica, podendo afetar o transporte de aerossóis para o interior do continente, assim como vimos nos perfis do ano de 1983 do IC-5.

Capítulo 5

5. CONCLUSÕES

As conclusões desta dissertação são baseadas nos resultados da cromatografia iônica das amostras de um testemunho de firn (IC-5) da região central da Antártica. Foram obtidas as médias (em $\mu\text{g L}^{-1}$) para cada íon, sendo: $\text{Na}^+ = 65,26 \pm 82,80$; $\text{Ca}^{2+} = 22,13 \pm 13,02$; $\text{Mg}^{2+} = 9,12 \pm 8,87$; $\text{K}^+ = 3,34 \pm 3,56$; $\text{Cl}^- = 133,90 \pm 145,98$; $\text{MS}^- = 16,45 \pm 9,00$; $\text{NO}_3^- = 57,11 \pm 26,93$ e $\text{SO}_4^{2-} = 57,17 \pm 55,52$.

Os valores das concentrações iônicas médias são para os primeiros 9,86 m em equivalente água, perfazendo cerca de 29 ± 1 anos. Esses dados indicam uma acumulação anual média de 34 cm (em equivalente-d'água).

Através de gráficos e tabelas foi possível compreender o comportamento e interpretar as variações da maioria dos elementos estudados, com destaque para os chamados sais marinhos (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}). As concentrações desses íons têm comportamento muito semelhante entre si ao longo do perfil, com valores acentuados identificados como sendo de períodos de inverno e valores baixos de verão, principalmente por correlação com outros trabalhos. A partir disso, acredita-se que os fortes ventos de inverno e a presença de *frost flowers* sob o gelo marinho são, reunidos, fatores determinantes para uma maior disponibilidade de sais marinhos na atmosfera que irão depositar no continente. Além disso, a altitude e distância são controles essenciais da concentração de sais marinhos, diminuindo sua concentração com aumento da altitude e com a distância da costa.

Outro íon que se mostrou satisfatório para uma correta interpretação ambiental foi o SO_4^{2-} , que, ao contrário dos sais marinhos, tem seu componente não marinho em antifase com os mesmos. Isso indica que suas maiores concentrações estão relacionadas aos períodos de verão, quando há maior produtividade biogênica no Oceano Austral. Porém, o papel da altitude e distância da costa como controlador das concentrações desse íon não puderam ser determinados e comparados às variações dos outros íons estudados.

Alguns dos maiores picos de concentração do excesso de SO_4^{2-} também puderam ser relacionados com grandes eventos vulcânicos (índice VEI maior que 3), como é o caso do Pinatubo (1991), Cerro Hudson (1991), Nevado Del Ruiz (1985), El Chichón (1982) e Galunggung (1982). Um importante pico de sulfato identificado no ano de 1983, e também presente nos sais marinhos, parece estar relacionado, tanto com os dois eventos vulcânicos de 1982 já citados, como a um forte evento *El Niño*. Diversos autores (Carleton & Carpenter, 1990; Legrand *et al.*, 1992; Turner, 2004) destacam que este forte evento em 1982-1983 modificou o sistema atmosférico, afetando a quantidade de diversos íons que chegam no interior do continente.

O papel do fenômeno ENOS como um controlador de concentrações iônicas no testemunho IC-5 pode ser evidenciado por meio da análise de ciclicidade, principalmente do Na^+ , onde se identificou um ciclo com cerca de 3 a 5 anos de frequência, que é claramente ajustável com a periodicidade encontrada deste fenômeno, que é dado como tendo ciclicidade média de 3 a 4 anos.

REFERÊNCIAS

- Ahrens, C.D. 2006. *Meteorology Today. An Introduction to Weather, Climate, and the Environment*. Eighth Edition. Thompson, Brooks/Cole. United States. 537 pp.
- Alencar, A.S. 2007. **Análise glacioquímica de testemunhos de neve e gelo da Ilha Joinville, Península Antártica: aplicações no estudo da variabilidade do gelo marinho e da produtividade primária na região**. Rio de Janeiro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado.
- Aquino, F.E. 2009. **A influência da Antártica no sistema climático do Hemisfério Sul**. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Exame de qualificação, 38 p.
- Aristarain, A.J., Delmas, R.J. & Briat, M. 1982. Snow chemistry on James Ross Island (Antarctic Peninsula). **Journal of Geophysical Research**, 87 (C13), 11004-11012.
- Aristarain, A.J.; Delmas, R.J.; Stievenard, M. 2004. Ice-core study of the link between sea-salt aerosol, sea-ice cover and climate in the Antarctic peninsula area. **Climate Change** 67: 63-86.
- Baker, I. & Cullen, D. 2002. The structure and chemistry of 94 m Greenland Ice Sheet Project 2 ice. **Annals of Glaciology**, vol. 35, no. 1 – pp. 224-230(7).
- Bernardo, R.T. 1999. **Conteúdo aniônico da neve e do gelo da Ilha Rei George, Antártica**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 100 p. Dissertação de Mestrado.
- Bertler, N.; Mayewski, P.A.; Aristarain, A.; Barrett, P.; Begagli, S.; Bernardo, R.; Bo, S.; Xiao, C.; Curran, M.; Qin, D.; Dixon, D.; Ferron, F.; Fischer, H.; Frey, M.; Frezzotti, M.; Fundel, F.; Genthon, C.; Gagnani, R.; Hamilton, G.; Handley, M.; Hong, S.; Isaksson, E.; Kang, J.; Ren, J.; Kamiyama, K.; Kanamori, S.; Kärkäs, E.; Karlöf, L.; Kaspari, S.; Kreutz, K.; Kurbatov, A.; Meyerson, E.; Ming, Y.; Zhang, M.; Motoyama, H.; Mulvaney, R.; Oerter, H.; Osterberg, E.; Proposito, M.; Pyne, A.; Ruth, U.; Simões, J.; Smith, B.; Sneed, S.; Teinilä, K.; Traufetter, F.; Udisti, R.; Virkkula, A.; Watanabe, O.; Williamson, B.; Winther, J-G.; Li, Y.; Wolff, E.; Li, Z.; Zielinski, A. 2005. Snow chemistry across Antarctica. **Annals of Glaciology**, 41.
- Bromwich, D.H. & Parish, T.R. 1998. Meteorology of the Antarctic. Meteorology of the Southern Hemisphere, Meteor. Monogr., no. 49, **Amer. Meteor. Soc.**, 174–200.

Cande, S.C. & Mutter, J.C. 1982. A revised identification of the oldest sea-floor spreading anomalies between Australia and Antarctica. **Earth and Planetary Science Letters**, vol. 58, issue 2, p. 151-160.

Carleton, A.M. & Carpenter, D.A. 1990. Satellite climatology of 'polar lows' and broadscale climatic associations for the Southern Hemisphere. **International Journal of Climatology** 10: 219–246.

Cole-Dai, J. & Mosley-Thompson, E. 1999. The Pinatubo eruption in South Pole snow and its potential value to ice-core paleovolcanic records. **Annals of Glaciology**, 29.

Cole-Dai, J., Mosley-Thompson, E. & Thompson, L.G. 1997a. Annually resolved southern hemisphere volcanic history from two Antarctic ice cores. **Journal of Geophysical Research**, vol. 102, n° D14, pg. 16761-16771.

Cole-Dai, J., Mosley-Thompson, E. & Thompson, L.G. 1997b. Quantifying the Pinatubo volcanic signal in south polar snow. **Geophysical Research Letters**, vol. 24, n° 21, pg. 2679-2682.

Cole-Dai, J. & Mosley-Thompson, E. 1999. The Pinatubo eruption in South Pole snow and its potential value to ice core paleovolcanic records, **Annals of Glaciology**. 29, 99-105.

Craig, H. 1961. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. **Science**, 133, pp. 1833-34.

Curran, M.A.J.; Jones, G.B.; Burton, H. 1998. Spatial distribution of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in the Australasian sector of the Southern Ocean. **Journal of Geophysical Research**, vol. 103, no. D13, pp. 16677-16689.

Curran, M.A.J.; van Ommen, T.D.; Morgan, V.I.; Phillips, K.L.; Palmer, A.S. 2003. Ice core evidence for Antarctic sea ice decline since the 1950s. **Science**, 302 (5648), 1203-1206.

Dansgaard, W. 1954. The ^{18}O abundance in fresh water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.6, p. 241-260.

Dansgaard, W.; Johnsen, S.J.; Clausen, H.B.; Gundestrup, N.1973. **Stable isotopes in Glaciology**. Kommissionen for Videnskabelige Undersøgelser I Grønland 197: 1-53.

De Angelis, M.; Simões, J.; Bonnaveira, H.; Taupin, J-D.; Delmas, R.J. 2003. Volcanic eruptions recorded in the Illimani ice core (Bolivia): 1918–1998 and Tambora periods. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, 3, 2427-2463-www.atmos-chem-phys.org/acpd/3/2427.

De Mello, W. Z. 1994. Como os seres vivos produzem gases de enxofre. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 98, p. 28-37.

De Mello, W. Z. 2001. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution** (Barking), v. 114, n. 2, p. 235-242.

Delmas, R.J. & Petit, J.R. 1994. Present Antarctic aerosol composition: A memory of ice age atmospheric dust? **Geophysical Research Letters**, 21, 879-882, 1994.

Dudeny, J.R. 1987. The Antarctic climate today. In: Walton, D.W.H. (ed.). Antarctic Science. Cambridge, **Cambridge University Press**, p. 209-211.

Epstein, S. 1956. Variations of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of fresh water and ice. **National Academy of Science**. P. 20-25. (Nuclear Science Series Report, n. 19).

Epstein, S. & Benson, C. 1959. Oxygen isotope studies. **Transactions, American Geophysical Union**, v.40, n°1, p. 81-84.

Faure, G. & Mensing, T.M. 2005. **Isotopes: principles and applications**. Wiley, Hoboken, NJ, pp 897.

Ferron, F.A. 1999. **Variações nas razões de isótopos estáveis na neve e no gelo na Ilha Rei George, Antártica**. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Ferron, F.A.; Simões, J.C.; Aquino, F.E.; Setzer, A.W. 2004. Air temperature time series for King George Island, Antarctica. **Pesquisa Antártica Brasileira**, 4: 155-169.

Fourtuin, J.P.F. & Oerlemans, J. 1990. Parameterisation of the annual surface temperature and mass balance of Antarctica. **Annals of Glaciology**, vol. 14: p. 78-84.

Frolich, R.M. 1992. Surface mass balance of the Antarctic Peninsula ice sheet. In Morris, E.M. Ed.: The contribution of the Antarctic Peninsula to sea level rise. EC report EPOC-CT90-0015. Cambridge: **British Antarctic Survey**, 3-44.

Ginot, P. 2001. **Glaciochemical study of ice cores from Andean glaciers**, Ph.D. thesis, Dept. Chem. And Biochem.; Univ. of Bern, Switzerland.

Giovinetto, M.B. & Bentley, C.R. 1985. Surface balance in ice drainage systems of Antarctica, **Antarctic Journal of the United States**, 20, 6-13.

Gondwe, M.; Krol M.; Gieskes W.; Klaassen W. & de Baar H. 2003. The contribution of ocean-leaving DMS to the global atmospheric burdens of DMS, MSA, SO_2 , and NSS SO_4 . **Global Biogeochem. Cycles**, 17(2), 1056.

Goodwin, I.; de Angelis, M; Pook, M. & Young, N.W. 2003. Snow accumulation variability in Wilkes Land, East Antarctica and the relationship to atmospheric ridging in the 130° to 170°E region since 1930. **Journal of Geophysical Research**, 108, D21, 4673.

Görlach, U. & Boutron, C.F. 1992. Variations in heavy metals concentrations in Antarctic snows from 1940 to 1980. **Journal of Atmospheric Chemistry**, 14: 205-222.

Hammer, C.U. 1977. Past volcanism revealed by Greenland Ice Sheet impurities. **Nature**, vol. 270, no. 5637, p. 482-486.

Hammer, C. 1989. Dating by physical and chemical seasonal variations and reference horizons, in Dahlem Konference: The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets, edited by H. Oeschger and J. Langway, C.C., **Physical, Chemical, and Earth Sciences Research Report 8**, pp. 99-121, John Wiley, New York.

Hao, C.J.; Zhang, L.; Xue, H. & Xie, S.M. 1990. Antarctic sea ice and ENSO event. **Acta Oceanologica Sinica** 12: 549–561.

Herron, M.M. 1982. Impurity sources of F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ in Greenland and Antarctic precipitation. **Journal of Geophysical Research**, 87, 3052-3060.

Herron, M.M. & Langway, C.C. 1979. Dating of Ross Ice Shelf cores by chemical analysis. **Journal of Glaciology**, 24, 345-357.

Herron, M.M. & Langway, C.C. 1980. Firn densification: An empirical model, **Journal of Glaciology**, 25: 373-385.

Hoefs, J. 1973. Stable isotope geochemistry. Berlin, Springer-Verlag, 140p.

Howarth, D.A. & Rayner, J.N. 1986. Estimates of sources and sinks of atmospheric moisture in the southern hemisphere, in Proceeding of the **Second International Conference on Southern Hemisphere Meteorology**. Pp. 163-166, Am. Meteorol. Soc., Boston, Mass.

Hoffmann, E. & Stroobant, V. 2007. **Mass spectrometry – Principles and applications**, 3rd Edition, John Wiley & Sons, 489 pp.

Howarth, D.A. & Rayner, J.N. 1986. Estimates of sources and sinks of atmospheric moisture in the southern hemisphere, in **Proceedings of the Second International Conference on Southern Hemisphere Meteorology**, Am. Meteorol. Soc., Boston, Mass, pp.163-166.

Jouzel, J.; Alley, R.B.; Cuffey, K.M.; Dansgaard, W.; Grootes, P.; Hoffmann, G.; Johnsen, S.J.; Koster, R.D.; Peel, D.; Shuman, C.A.; Stiévenard, M.; Stuiver, M.; Wgite, J. 1997. Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores. **Journal of Geophysical Research**, 102: 26471-26487.

Jouzel, J.; Barkov, N.I.; Barnola, J.M.; Bender, M.; Chappellaz, J.; Genthon, C.; Kotlyakov, V.M.; Lipenkov, V.; Lorius, C.; Petit, J.R.; Raynaud, D.; Raisbeck, G.; Ritz, C.; Sowers, T.; Stievenard, M.; Yiou, F.; Yiou, P. 1993. Extending the Vostok ice-core record of palaeoclimate to the penultimate glacial period. **Nature**, vol. 364: p. 407-412.

Jouzel, J.; Masson-Delmotte, V.; Cattani, O.; Dreyfus, G.; Falourd, S.; Hoffmann, G.; Minster, B.; Nouet, J.; Barnola, J.M.; Chappellaz, J.; Fischer, H.; Gallet, J.C.; Johnsen, S.; Leuenberger, M.; Loulergue, L.; Luethi, D.; Oerter, H.; Parrenin, F.; Raisbeck, G.; Raynaud, D.; Schilt, A.; Schwander, J.; Selmo, E.; Souchez, R.; Spahni, R.; Stauffer, B.; Steffensen, J.P.; Stenni, B.S.; Tison, J.L.; Werner, M.; Wolff, E. 2007. Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years, **Science**, 317, 793-796.

Kaleschke, L.; Richter, A.; Burrows, J.; Afe, O.; Heygster, G.; Notholt, J.; Rankin, A.M.; Roscoe, H.K.; Hollwedel, J.; Wagner, T. & Jacobi, H.-W. 2004. Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry. **Geophysical Research Letters**, vol. 31, L16114.

Kaspari, S.; Dixon, D.A.; Sneed, S.B. & Handley, M.J. 2005. Sources and transport pathways of marine aerosol species into West Antarctica. **Annals of Glaciology**, Volume 41, n. 1, pp. 1-9 (9).

King, J.C.; & Turner, J. 1997. **Antarctic meteorology and climatology**. Cambridge: Cambridge University Press, 409 pp.

Lawver, L.A.; Gahagan, L.M.; Dalziel, I.W.D. 1998. A tight fit – Early Mesozoic, a plate reconstruction perspective. In: Motoyoshi, Y., Shiraishi, K. (Eds.), **Origin and Evolution of Continents**. Mem. Natl. Inst. Polar Res. Spec. Issue 53, 214-229.

Legrand, M. 1987. Chemistry of Antarctic snow and ice, **Journal de Physique**, 48, 77-86.

Legrand, M.R.; De Angelis, M. & Delmas, R.J. 1984. Ion chromatographic determination of common ions at ultratrace levels in Antarctic snow and ice. **Anal. Chim. Acta** 156, 181-192.

Legrand, M.R. & Delmas, R.J. 1984. The ionic balance of Antarctic snow: a 10-years detailed record. **Atmospheric Environment**, 18. 1867-1874.

Legrand, M.R. & Delmas, R.J. 1985. Spatial and temporal variations of snow chemistry in Terre Adélie (East Antarctica). **Annals of Glaciology**, 7, 20-25.

Legrand, M. & Feniet-Saigne, C. 1991. Methanesulfonic acid in south polar snow layers: a record of strong El Nino? **Geophysical Research Letters** 18: 187–190.

Legrand, M.R. & Kirchner, S. 1990. Origins and variations of nitrate in south polar precipitation. **Journal of Geophysical Research**, 95 (D4), 3493-3507.

Legrand, M.R.; Lorius, C.; Barkov, N.I.; Petrov, V.N. 1988. Vostok (Antarctica) ice core: Atmospheric chemistry changes over the last climatic cycle (160,000 years). **Atmospheric Environment**, vol. 22, Issue 2: pp. 317-331.

Legrand, M.; Feniet-Saigne, C.; Saltzman, E.S. & Germain, C. 1992. Spatial and temporal variations of methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate in Antarctic ice. **Journal of the Atmospheric Sciences** 14: 245–260.

Legrand, M.R. & Kirchner, S. 1988. Polar atmospheric circulation and chemistry of recent (1957-1983) South Pole precipitation. **Geophysical Research Letters**, 15, p.879-882.

Legrand, M. & Mayewski, P. 1997. Glaciochemistry of polar ice cores: a review. **Reviews of Geophysics**, 35, 3. p. 219-243.

Legrand, M. & Saigne, C. 1988. Formate, acetate and methanesulfonate in Antarctic ice: Some geochemical implications, **Atmospheric Environments**, v.22, p.1011–1017.

Lorius, C.; Merlivat, L.; Jouzel, J.; Pourchet, M. 1979. A 30,000-yr isotope climatic record from Antarctic ice, **Nature**, 280, 644-648.

Loss, A.; Rossi, C.Q. & Francelino, M.R. 2010. A origem da salinidade no Continente Antártico. **Revista de Ciências Agrárias** v33 n.2. Lisboa.

Lüthi, D.; Le Floch, M.; Bereiter, B.; Blunier, T.; Barnola, J-M.; Siegenthaler, U.; Raynaud, D.; Jouzel, J.; Fischer, H., Kawamura, K.; Stocker, T.F. 2008. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present, **Nature**, 453, 379-382.

Maia, L.F.P.G. & de Mello, W.Z. 2004. **Monitoramento da Qualidade das Águas das Chuvas na Cidade do Rio de Janeiro**. Relatório Técnico.

Mayewski, P.A. & Goodwin, I.D. 1996. International Trans-Antarctic Scientific Expedition (ITASE), **PAGES Workshop Rep.** Ser. 97-1, 48 pp., University of New Hampshire, Durham.

McCormick, M.P.; Thomason, L.W. & Trepte, C.R. 1995. Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption. **Nature**, vol. 373, p. 399-404.

Meyerson, E.A.; Mayewski, P.A.; Kreutz, K.J.; Meeker, L.D.; Whitlow, S.I. & Twickler, M.S. 2002. The polar expression of ENSO and sea-ice variability as recorded in a South Pole ice core. **Annals of Glaciology**, vol. 35, nº 1: pp. 430-436 (7).

Monaghan, A.J.; Bromwich, D.H.; Chapman, W.; Comiso, J.C. 2007. Recent variability and trends of Antarctic near-surface temperature. **Journal of Geophysical Research**, vol. 113, D04105.

Mulvaney, R.; Pasteur, E.C.; Peel, D.A.; Saltzman, S.; Whung, P-Y. 1992. The ratio of MSA to non-sea-salt sulphate in Antarctic peninsula ice cores, **Tellus** 44B, 295-303.

Mulvaney, R. & Peel, D.A. 1988. Anions and cations in ice cores from Dolleman Island and the Palmer Land plateau, Antarctic Peninsula. **Annals of Glaciology**, 10, 121-125.

Neftel, A.; Oeschger, H.; Staffelbach, T.; Stauffer, B. 1988. CO₂ record in the Byrd ice core 50000–5000 years BP. **Nature**, vol. 331: p. 609-611.

Osterberg, E.C.; Handley, M.; Sneed, S.B.; Mayewski, P.A.; Kreutz, K.J. 2006. Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element and stable isotope analyses. **Environmental Science & Technology**, 40, 3355-3361.

Paterson, W.S.B. 1994. **The physics of Glaciers**, 3rd ed. Oxford: Elsevier, 480 p.

Peixoto, J.P. & Oort, A.H. 1992. **Physics of Climate**. American Institute of Physics, New York, 496 pp.

Peel, D.A. & Mulvaney, R. 1992. Time-trends in the pattern of ocean-atmosphere exchange in an ice core from the Weddell Sea sector of Antarctica. **Tellus**, 44B, p. 430-442.

Petit, J.R.; Basile, I.; Leruyet, A.; Raynaud, D.; Lorius, C.; Jouzel, J.; Stievenard, M.; Lipenkov, V.Y.; Barkov, N.I.; Kudryashov, B.B.; Davis, M.; Saltzman, E.; Kotlyakov, V. 1997. Four climatic cycles in Vostok ice core, **Nature**, 387, 359.

Petit, J.R.; Jouzel, J.; Raynaud, D.; Barkov, N.I.; Barnola, J.-M.; Basile, I.; Bender, M.; Chappellaz, J.; Davis, M.; Delaygue, G.; Delmotte, M.; Kotlyakov, V.M.; Legrand, M.; Lipenkov, V.Y.; Lorius, C.; Pépin, L.; Ritz, C.; Saltzman, E. & Stievenard, M. 1999. Climate and atmospheric history of the past 420.000 years from the Vostok ice core, Antarctic, **Nature**, 399, 429-436.

Pourchet, M.; Pinglot, F.; Lorius, C. 1983. Some meteorological applications of radioactive fallout measurements in Antarctic snows, **Journal of Geophysical Research**, 88: 6013-6020.

Pozo-Vazquez, D; Esteban-Parra, M.J.; Rodrigo, F.S. & Castro-Díez, Y. 2001. The Association between ENSO and Winter Atmospheric Circulation and Temperature in the North Atlantic Region. **Journal of Climate**, vol. 14, 3408-3420.

Press, F.; Siever, R.; Groetzinger, J. & Jordan, T.H. 2006. Para Entender a Terra. In: Artmed, Geleiras: o Trabalho do gelo, p. 387-418.

Quinn, W.H., 1993. The large-scale ENSO event, the El Niño and others important regional patterns. **Bulletin de l'Institut Français d'Études Andines**, 22, 13–34.

Rankin, A.M.; Wolff, E.W. & Martin, S. 2002. Frost flowers: Implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation. **Journal of Geophysical Research**, vol. 107, no. D23.

Rasmusson, E. M. & Carpenter, T. H. 1982, Variation in Tropical Sea Surface Temperature and Surface Wind Fields Associated with the Southern Oscillation/El Niño. **Mon. Wea. Rev.** 110, 354–384.

Raynaud, D. 1992. The ice record of the atmospheric composition: a summary. In: **Trace Gases and the Biosphere** (B. Moore III, and D. Shimel, eds.). Boulder: UCAR, 165-176. Reprinted in Bradley, R. (1999). *Paleoclimatology: Reconstructing Climates of the Quaternary*. 2nd Ed. San Diego: Academia Press, 168.

Reeve, J.N. 1994. **Environmental analysis**. Chichester, John Wiley & Sons, 263p.

Ropelewski, C.F. & Halpert, M.S. 1987. Global and regional scale precipitation patterns associated with the El Niño/southern oscillation phenomena. **Monthly Weather Review** 115: 1606–1626.

Ross, S.M. 1994. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: Ross, S.M., ed. **Toxic metals in soil-plant systems**. New York, John Wiley & Sons, p.63-151.

Röthlisberger, R.; Mulvaney, R.; Wolff, E.W.; Hutterli, M.A.; Bigler, M.; Sommer, S.; Jouzel, J. 2002. Dust and sea salt variability in central East Antarctica (Dome C) over the last 45 kyrs and its implications for southern high-latitude climate. **Geophysical Research Letter**, vol. 29, no. 20, 1963.

Russell, A. & McGregor, G.R. 2010. Southern hemisphere atmospheric circulation: impacts on Antarctic climate and reconstructions from Antarctic ice core data. **Climatic Change**, vol. 99: 155-192.

Savage, M.L.; Stearns, C.R. & Weidner, G.A. 1988. The southern oscillation signal in Antarctica. **In Preprint Volume Second Conference on Polar Meteorology and Oceanography**, Madison WI, 29–31 March. AMS: Boston; 141–144.

Scott, R.P.W. 1992. Modern Liquid Chromatography. **Chemical Society Reviews**, v.21 (2), p.137-145.

Seinfeld, J.H. & Pandis, S.N. 1998. Atmospheric Chemistry and Physics, **Wiley-Interscience**, New York.

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

Simões, J.C.; Ferron, F.A.; Bernardo, R.T.; Aristarain, A.j.; Stiévenard, M.; Pourchet, M.; Delmas, R.j. 2004. **Pesquisa Antártica Brasileira**, 4: 9-23.

Sneed, S.B.; Mayewski, P.A. & Dixon D.A. 2011. An emerging technique multi-ice-core multi-parameter correlations with Antarctic sea-ice extent. **Annals of Glaciology**, 52(57).

Stammerjohn, S. E. & R. C. Smith. 1996. Spatial and temporal variability of western Antarctic Peninsula sea ice coverage. Pages 81-104 in R. M. Ross, E. E. Hofmann & L. B. Quetin, eds. Foundations for Ecological Research West of the Antarctic Peninsula. **Antarctic Research Series** Vol. 70, American Geophysical Union, Washington (DC).

Statna, V. 2010. Spatio-temporal changes in surface air temperature in the region of northern Antarctic Peninsula and south Shetland islands during 1950 – 2003. **Polar Science** 4, p. 18-33.

Stauffer, B.R. 1989. Dating of ice by radioactive isotopes, in The environmental record in glacier and ice sheet, editado por H. Oeschger and C.C.Langway, Chichester: **Wiley**, 123-129, 1989.

Steffensen, J.P.; Clausen, H.B.; Hammer, C.U. 1997. The chemical composition of cold events within the Eemian section of the Greenland Ice Core Project ice core from Summit, Greenland. **Journal of Geophysical Research**, vol. 102, no. C12, p. 26747-26754.

Stiévenard, M.; Delmotte, J.; Jouzel, J. & Fléhoc, C. 1994. Mass spectrometry analysis of water stable isotopes: reconstruction of past climates from polar ice cores. **Analysis** 22: 21-24.

Thompson, L.G.; Davis, P.N.Lin, Mosley-Thompson, E. & Brecher, H.H. 2005. Ice cores from tropical mountain glaciers as archives of climate change. In Huber, U.M.; Bugmann, H.K.M. Reasoner, M.A. & Mel, A. (Eds.) **Global Change and Mountain Regions: An Overview of Current Knowledge**. Springer, Dordrecht, pp. 31-38.

Trivelin, P.C.O. 2007. Uso de isótopos estáveis de elementos leves nas ciências agronômicas e ambientais. 2007. **Curso de curta duração ministrado/Extensão**.

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

Turner, J.; Bindshadler, R.; Convey, P.; di Prisco, G.; Fahrbach, E.; Gutt, J.; Hodgson, D.; Mayewski, P.; Summerhayes. 2009. Antarctic Climate Change and the Environment. Cambridge, Scott Polar Research Institute. **Scientific Committee on Antarctic Research**.

Walton, D.W.H. 1987. **Antarctic Science**. Cambridge, Cambridge University Press.

Ward, M.N. 1998. Diagnosis and short-lead time prediction of summer rainfall in tropical North Africa at interannual and multidecadal timescales. **Journal of Climate** 11: 3167–3191.

Warneck, P. 1988. **Chemistry of the natural atmosphere**. San Diego, CA, Academic Press.

White, W.B. & Peterson, R.G. 1996. An Antarctic circumpolar wave in surface pressure, wind, temperature and sea-ice extent. **Nature** 380: 699–702.

Wilson, A.T. & Hendy, C.H. 1981. The chemical stratigraphy of polar ice sheets – a method of dating ice cores. **Journal of Glaciology**, vol. 27, issue 95, pp.3-9.

Wolff, E.W. 1995. Nitrate in polar ice. In Delmas, R.J., ed. **Ice core studies of global biogeochemical cycles**. Berlin, etc., Springer-Verlag, 195-224. (NATO ASI Series I: Global Environmental Changes 30).

Wolff, E.W. 2003. Whither Antarctic Sea Ice? **Science**, vol. 302, no. 5648, p.1164.

Wolff, E.W.; Hall, J.S.; Mulvaney, R.; Pasteur, E.C.; Wagenbach, D.; Legrand, M. 1998. Relationship between chemistry of air, fresh snow and firn cores for aerosol species in coastal Antarctica. **Journal of Geophysical Research**, vol. 103, no. D9, p. 11057-11070.

Wolff, E.W.; Fischer, H.; Fundel, F.; Ruth, U.; Twarloh, B.; Littot, G.C.; Mulvaney, R.; Röthlisberger, R.; de Angelis, M.; Boutron, C.F.; Hansson, M.; Jonsell, U.; Hutterli, M.A.; Lambert, F.; Kaufmann, P.; Stauffer, B.; Stocker, T.F.; Steffensen, J.P.; Bigler, M.; Siggaard-Andersen, M.L.; Udisti, R.; Becagli, S.; Castellano, E.; Severi, M.; Wagenbach, D.; Barbante, C.; Gabrielli, P. & Gaspari, V. 2006. Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. **Nature**, vol. 440, p. 491-496.

Yang, M.; Yao, T.; He, Y. & Thompson, L.G. 2000. ENSO events recorded in the Guliya ice core. **Climatic Change** 47: 401-409.

Yuan, X. 2004. ENSO-related impacts on Antarctic sea ice: a synthesis of phenomenon and mechanisms. **Antarctic Science** 16 (4): 415-425.

Endereços eletrônicos:

CPC – Centro Polar e Climático

Disponível no site:

<<http://www.ufrgs.br/antartica>>

Acessado em 6 de fevereiro de 2010.

Primeira travessia brasileira do manto de gelo antártico

Disponível no site:

<<http://www.ultimafronteira.com.br>>

Acessado em 6 de fevereiro de 2010.

Listagem dos testemunhos do ITASE

Disponível no site:

<<http://www.icereader.org/icereader/mapData.jsp>>

Acessado em 14 de abril de 2010.

Site do ITASE

Disponível no site:

<<http://www2.umaine.edu/itase/index.html>>

Acessado em 14 de abril de 2010.

Dados sobre a variação na extensão do gelo marinho

Disponível no site:

<<http://eosps0.gsfc.nasa.gov/>>

Acessado em 13 de julho de 2010.

Site do CCI

Disponível no site:

<<http://www.climatechange.umaine.edu>>

Acessado em 13 de julho de 2010.

Princípio de funcionamento de um sistema de cromatografia líquida iônica.

Disponível no site:

<http://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=10049055&locale=pt_BR>

Acessado em 21 de agosto de 2010.

Mapa de temperatura média superficial do mar para o intervalo de 1982 a 1999 no Oceano Austral associadas com episódios de ENOS.

Disponível no site:

<http://www.jpl.nasa.gov/images/earth/antarctica/antarctica_30402_caption.html>

Acessado em 16 de novembro de 2011.

Testemunho de firn IC5

Profundidade 42.51 m Diferença
10 m T - 29°C

1,69

Saco	Seção	Topo	Base	Peso	Comprimento (cm)	Volume	Densidade (g/cm3)	Prof. (m)	Densidade (g/cm3)		
1	1	0,0	11,0		11,0	588,00		0,00		First 39 cm removed	cm (depth)
	2	11,0	25,5		14,5	775,09		0,11		BR-04-5-S1	0 10
		25,5	26,0		0,5	26,73		0,26		BR-04-5-S2	10 23
	3	26,0	40,0		14,0	748,36		0,26		BR-04-5-S3	23 34
	4	40,0	62,5		22,5	1202,73		0,40			
		62,5	63,0		0,5	26,73		0,63			
	5	63,0	86,0		23,0	1229,46		0,63			
2	1	0,0	39,0		39,0	2084,73		0,86			
		39,0	40,5		1,5	80,18		1,25			
	2	40,5	72,0		31,5	1683,82		1,27			
	3	72,0	76,0		4,0	213,82		1,58	0,44		
		76,0	77,0		1,0	53,45		1,62	0,43		
	4	77,0	92,5		15,5	828,55		1,63	0,43		
3	1	0,0	36,5		36,5	1951,09		1,79	0,42		
	2	36,5	47,5	261,2	11,0	588,00	0,44	2,15	0,46		
	3	47,5	64,0		16,5	882,00		2,26	0,40		
	4	64,0	85,5		21,5	1149,27		2,43	0,46		
4	1	0,0	37,5	850,6	37,5	2004,55	0,42	2,64	0,48		
		37,5	38,0		0,5	26,73		3,02	0,47		
	2	38,0	59,5	526,9	21,5	1149,27	0,46	3,02	0,47		
	3	59,5	90,5	662,7	31,0	1657,09	0,40	3,24	0,48		
5	1	0,0	23,5	583,2	23,5	1256,18	0,46	3,55	0,51		
		23,5	24,0		0,5	26,73		3,78	0,49		
	2	24,0	84,5	1561,5	60,5	3234,00	0,48	3,79	0,46		
6	1	0,0	49,0	1237,2	49,0	2619,27	0,47	4,39	0,50		
	2	49,0	55,0		6,0	320,73		4,88	0,50		
	3	55,0	93,0	973,9	38,0	2031,27	0,48	4,94	0,52		
7	1	0,0	23,5	645,0	23,5	1256,18	0,51	5,32	0,51		
	2	23,5	79,0	1465,0	55,5	2966,73	0,49	5,56	0,52		
	3	79,0	96,5	425,9	17,5	935,46	0,46	6,11	0,52		

8	1	0,0	44,0	1171,0	44,0	2352,00	0,50	6,29	0,53		
	2	44,0	89,5	1222,0	45,5	2432,18	0,50	6,73	0,53		
9	1	0,0	12,0	331,3	12,0	641,46	0,52	7,18	0,54		
	2	12,0	65,5	1464,1	53,5	2859,82	0,51	7,30	0,54		
	3	65,5	95,5	839,2	30,0	1603,64	0,52	7,84	0,54		
10	1	0,0	19,5	537,6	19,5	1042,36	0,52	8,14	0,52		
	2	19,5	82,0	1787,0	62,5	3340,91	0,53	8,33	0,55		
	3	82,0	96,5	412,2	14,5	775,09	0,53	8,96	0,53		
11	1	0,0	44,5	1295,4	44,5	2378,73	0,54	9,10	0,52		
	2	44,5	100,0	1592,5	55,5	2966,73	0,54	9,55	0,54		
12	1	0,0	60,0	1722,1	60,0	3207,28	0,54	10,10	0,56		
	2	60,0	96,5	1020,4	36,5	1951,09	0,52	10,70	0,57		
13	1	0,0	23,5	692,2	23,5	1256,18	0,55	11,07	0,56		
	2	23,5	78,0	1539,7	54,5	2913,27	0,53	11,30	0,59		
	3	78,0	96,0	496,3	18,0	962,18	0,52	11,85	0,58		
14	1	0,0	42,5	1235,0	42,5	2271,82	0,54	12,03	0,58		
	2	42,5	97,0	1639,5	54,5	2913,27	0,56	12,45	0,59		
15	1	0,0	52,0	1589,5	52,0	2779,64	0,57	13,00	0,57		
	2	52,0	93,0	1234,0	41,0	2191,64	0,56	13,52	0,60		
16	1	0,0	12,0	381,4	12,0	641,46	0,59	13,93	0,58		
	2	12,0	62,0	1540,6	50,0	2672,73	0,58	14,05	0,60		
	3	62,0	87,5	785,4	25,5	1363,09	0,58	14,55	0,57		
17	1	0,0	29,5	931,8	29,5	1576,91	0,59	14,80	0,59		
	2	29,5	55,5	788,0	26,0	1389,82	0,57	15,10	0,61		
		55,5	56,0		0,5	26,73		15,36	0,62		
	3	56,0	93,5	1199,3	37,5	2004,55	0,60	15,36	0,63		
18	1	0,0	52,0	1616,2	52,0	2779,64	0,58	15,74	0,63		
	2	52,0	92,5	1304,5	40,5	2164,91	0,60	16,26	0,63		
19	1	0,0	16,0	490,9	16,0	855,27	0,57	16,66	0,61		
	2	16,0	25,0		9,0	481,09		16,82	0,62		
	3	25,5	70,0	1443,5	44,5	2378,73	0,61	16,91	0,63		
	4	70,0	89,0	915,7	19,0	1015,64		17,36	0,64		
20	1	0,0	53,5	1787,6	53,5	2859,82	0,63	17,55	0,65		
		53,5	54,0		0,5	26,73		18,08	0,65		
	2	54,0	95,0	1379,4	41,0	2191,64	0,63	18,09	0,65		
21	1	0,0	39,0	1314,0	39,0	2084,73	0,63	18,50	0,65		

	2	39,0	59,0	656,7		20,0	1069,09	0,61	18,89	0,57		
	3	59,0	64,0			5,0	267,27		19,09	0,64		
	4	64,0	66,0			2,0	106,91		19,14	0,66		
	5	66,0	90,0			24,0	1282,91		19,16	0,66		
22	1	0,0	35,0	1212,0		35,0	1870,91	0,65	19,40	0,65		
	2	35,0	62,0	582,6		27,0	1443,27		19,75	0,66		
		62,0	62,5			0,5	26,73		20,02	0,66		
	3	62,5	88,0	1213,8		25,5	1363,09		20,02	0,65		
23	1	0,0	31,0	1071,2		31,0	1657,09	0,65	20,28	0,69		
	2	31,0	59,0	858,1		28,0	1496,73	0,57	20,59	0,68		
	3	59,0	97,5	1322,0		38,5	2058,00	0,64	20,87	0,67		
24	1	0,0	63,0	2213,3		63,0	3367,64	0,66	21,25	0,67		
	2	63,0	71,0			8,0	427,64		21,88	0,68		
	3	71,0	96,0	873,8		25,0	1336,36	0,65	21,96	0,68		
25	1	0,0	14,5	512,8		14,5	775,09	0,66	22,21	0,67		
	2	14,5	69,0	1927,9		54,5	2913,27	0,66	22,36	0,68		
	3	69,0	87,5	641,0		18,5	988,91	0,65	22,90	0,69		
26	1	0,0	27,5	1007,1		27,5	1470,00	0,69	23,09	0,68		
	2	28,0	38,0			10,0	534,55		23,36	0,68		
	3	38,0	46,0			8,0	427,64		23,46	0,71		
	4	46,0	84,5	1369,7		38,5	2058,00	0,67	23,54	0,67		
	5	84,5	99,0	528,7		14,5	775,09	0,68	23,93	0,67		
27	1	0,0	31,0	1135,1		31,0	1657,09	0,68	24,07	0,68		
	2	31,0	65,5	1233,8		34,5	1844,18	0,67	24,38	0,70		
		65,5	66,0			0,5	26,73		24,73	0,69		
	3	66,0	97,5	1143,0		31,5	1683,82	0,68	24,73	0,68		
28	1	0,0	42,0	1551,0		42,0	2245,09	0,69	25,05	0,70		
	2	42,0	84,5	1544,5		42,5	2271,82	0,68	25,47	0,70		
	3	84,5	97,5	469,9		13,0	694,91	0,68	25,89	0,70		
29	1	0,0	40,0	1517,3		40,0	2138,18	0,71	26,02	0,71		
	2	40,0	73,0	1186,1		33,0	1764,00	0,67	26,42	0,70		
	3	73,0	85,0			12,0	641,46		26,75	0,72		
	4	85,0	99,0	507,1		14,0	748,36	0,68	26,87	0,72		
30	1	0,0	42,0	1573,1		42,0	2245,09	0,70	27,01	0,70		
	2	42,0	92,0	1850,3		50,0	2672,73	0,69	27,43	0,73		
31	1	0,0	15,5	563,5		15,5	828,55	0,68	27,93	0,72		

	2	15,5	65,5	1882,3	50,0	2672,73	0,70	28,09	0,69		
	3	65,5	74,5		9,0	481,09		28,59	0,72		
	4	74,5	96,5	823,1	22,0	1176,00	0,70	28,68	0,72		
32	1	0,0	54,0	2038,3	54,0	2886,55	0,71	28,90	0,72		
	2	54,0	95,5	1560,2	41,5	2218,37	0,70	29,44	0,73		
33	1	0,0	20,0	767,4	20,0	1069,09	0,72	29,85	0,72		
	2	20,0	46,0	1000,2	26,0	1389,82	0,72	30,05	0,73		
	3	46,0	93,0	1759,4	47,0	2512,37	0,70	30,31	0,74		
34	1	0,0	10,5	409,7	10,5	561,27	0,73	30,78	0,73		
		10,5	11,0		0,5	26,73		30,89	0,75		
	2	11,0	85,0	2834,0	74,0	3955,64	0,72	30,89	0,77		
	3	85,0	97,0	445,2	12,0	641,46	0,69	31,63	0,73		
35	1	0,0	33,0	1268,2	33,0	1764,00	0,72	31,75	0,75		
	2	33,0	40,0		7,0	374,18		32,08	0,74		
	3	40,0	87,0	1801,7	47,0	2512,37	0,72	32,15	0,74		
36	1	0,0	29,0	1137,7	29,0	1550,18	0,73	32,62	0,72		
	2	29,0	72,5	1668,0	43,5	2325,27	0,72	32,91	0,76		
	3	72,5	96,5	936,5	24,0	1282,91	0,73	33,35	0,76		
37	1	0,0	74,5	2934,5	74,5	3982,37	0,74	33,59	0,76		
	2	74,5	91,0	645,9	16,5	882,00	0,73	34,33	0,75		
38	1	0,0	10,0		10,0	534,55	0,00	34,50	0,74		
	2	10,0	22,0	494,2	12,0	641,46	0,77	34,60	0,75		
		22,0	22,5		0,5	26,73		34,72	0,76		
	3	22,5	58,5	1398,3	36,0	1924,37	0,73	34,72	0,77		
	4	58,5	82,5	957,2	24,0	1282,91	0,75	35,08	0,77		
	5	82,5	93,0		10,5	561,27		35,32	0,73		
39	1	0,0	69,0	2740,5	69,0	3688,37	0,74	35,43	0,73		
	2	69,0	94,0	968,8	25,0	1336,36	0,72	36,12	0,73		
40	1	0,0	23,5	952,7	23,5	1256,18	0,76	36,37	0,78		
	2	23,5	94,0	2859,1	70,5	3768,55	0,76	36,60			
41	1	0,0	28,5	1152,6	28,5	1523,46	0,76	37,31			
	2	28,5	39,5		11,0	588,00		37,59			
	3	39,5	96,0	2229,5	56,5	3020,18	0,74	37,70			
42	1	0,0	22,5	942,2	22,5	1202,73		38,27			
	2	22,5	86,0	2568,7	63,5	3394,37	0,76	38,49			
43	1	0,0	47,5	1949,0	47,5	2539,09	0,77	39,13			

	2	47,5	77,0	1214,6	29,5	1576,91	0,77	39,60			
	3	77,0	98,0	823,0	21,0	1122,55	0,73	39,90			
44	1	0,0	3,0		3,0	160,36		40,11			
	2	3,0	14,5	451,2	11,5	614,73	0,73	40,14			
	3	14,5	72,0	2395,7	57,5	3073,64	0,78	40,25			
								40,83			

Dados de cromatografia iônica do IC-5

Tubo	Amostra	Na (ug/L)	K (ug/L)	Mg (ug/L)	Ca (ug/L)	MS (ug/L)	Cl (ug/L)	NO3 (ug/L)	SO4 (ug/L)	SO4 exces	Delta H/D	Topo	Base
1	BR IC5 1.1										-288,3	0	0,0782
1	BR IC5 1.2										-287,8	0,0782	0,1564
1	BR IC5 1.3											0,1564	0,2345
1	BR IC5 1.4										-286,1	0,2345	0,3127
1	BR IC5 1.5										-285,3	0,3127	0,3909
1	BR IC5 1.6										-287,1	0,3909	0,4691
1	BR IC5 1.7											0,4691	0,5473
1	BR IC5 1.8										-288,0	0,5473	0,6254
1	BR IC5 1.9										-290,5	0,6254	0,7036
1	BR IC5 1.10										-296,2	0,7036	0,7818
1	BR IC5 1.11										-294,3	0,7818	0,86
2	BR-IC5-2-1.1	0,00	0,00	0,00		0,00	73,41	64,12	45,32	35,04		0,89	0,965
2	BR-IC5-2-1.2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	35,51	72,35	32,52	27,55		0,965	1,05
2	BR-IC5-2-1.3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	119,24	42,66	37,21	20,52		1,05	1,135
2	BR-IC5-2-1.4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	98,25	25,22	21,06	7,31		1,135	1,22
2	BR-IC5-2-1.5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	91,06	28,19	20,86	8,11		1,22	1,305
2	BR-IC5-2-1.6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	61,60	81,87	38,31	29,69		1,305	1,39
2	BR-IC5-2-1.7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	53,34	72,23	35,25	27,78		1,39	1,475
2	BR-IC5-2-1.8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	125,23	42,24	92,92	75,39		1,475	1,56
2	BR-IC5-2-1.9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	177,72	17,70	39,70	14,82		1,56	1,645
2	BR-IC5-2-1.10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	75,99	19,71	21,82	11,18		1,645	1,73
2	BR-IC5-2-1.11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	139,94	37,71	102,97	83,38		1,73	1,815
3	BR IC5-3 1.1	25,53	5,74	2,95	9,02	0,00	38,93	37,75	49,44	43,99	-299,4	1,865	1,955
3	BR IC5-3 1.2	43,47	3,77	4,24	3,48	0,00	75,87	25,52	38,69	28,07	-319,6	1,955	2,04
3	BR IC5-3 1.3	70,73	5,23	6,02	4,62	0,00	127,36	25,38	28,45	10,62	-335,5	2,04	2,125
3	BR IC5-3 1.4	75,83	12,57	6,07	7,40	0,00	149,24	28,92	27,74	6,85	-331,6	2,125	2,21
3	BR IC5-3 1.5	73,12	7,16	6,81	6,21	0,00	94,56	38,84	40,59	27,35	-306,3	2,21	2,295
3	BR IC5-3 1.6	26,57	5,32	3,08	8,97	0,00	48,25	59,18	67,55	60,80	-269,6	2,295	2,38
3	BR IC5-3 1.7	27,13	4,58	2,91	6,66	0,00	55,89	50,40	48,46	40,64	-256,5	2,38	2,465
3	BR IC5-3 1.8	122,58	8,12	16,21	6,92	0,00	214,18	21,71	35,72	5,73	-266,6	2,465	2,55
3	BR IC5-3 1.9	88,73	7,21	15,92	17,26	0,00	163,96	21,45	49,31	26,36	-283,8	2,55	2,635
3	BR IC5-3 1.10	61,00	9,67	7,78		0,00	85,38	24,80	20,04	8,09	-298,4	2,635	2,72
4	BR-04-5-1	89,58	3,23	11,86			128,01	25,25	19,30	1,38	-309,2	2,77	2,81

4	BR-04-5-2	120,29	3,82	13,47	0,00		148,74	24,72	19,51	-1,31	-323,8	2,81	2,85
4	BR-04-5-3	90,40	3,25	10,95	34,04		113,57	24,21	18,81	2,91	-325,5	2,85	2,89
4	BR-04-5-4	85,49	3,75	11,89	45,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-322,7	2,89	2,93
4	BR-04-5-5	129,07	5,29	14,61	50,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-313,0	2,93	2,97
4	BR-04-5-6	66,27	3,81	8,40	61,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-282,7	2,97	3,01
4	BR-04-5-7	54,85	3,38	7,17	29,99		98,67	80,26	43,60	29,79	-265,9	3,01	3,05
4	BR-04-5-8	27,85	2,46	3,26	20,20		49,73	82,05	86,65	79,69	-256,8	3,05	3,09
4	BR-04-5-9	11,73	2,39	2,44	17,26		26,16	65,58	33,83	30,17	-249,6	3,09	3,135
4	BR-04-5-10	0,00	0,00	0,00	0,00		29,89	55,37	30,78	26,60	-241,2	3,135	3,18
4	BR-04-5-11	10,90	3,12	2,06	14,24		22,79	48,04	31,61	28,42	-238,6	3,18	3,225
4	BR-04-5-12	11,29	2,75	1,87	13,82		21,82	48,87	32,34	29,29	-234,8	3,225	3,27
4	BR-04-5-13	10,60	2,35	0,77	13,87		21,03	48,46	38,98	36,04	-233,1	3,27	3,315
4	BR-04-5-14	9,74	3,08	1,87	11,34		24,56	56,96	31,67	28,23	-230,5	3,315	3,36
4	BR-04-5-15	10,85	2,44	1,66	12,32		20,69	59,01	37,64	34,74	-228,9	3,36	3,405
4	BR-04-5-16	8,67	2,43	1,77	16,41		18,30	61,16	97,73	95,17	-227,4	3,405	3,45
4	BR-04-5-17	6,67	34,82	1,26	22,27		15,40	60,29	113,61	111,45	-228,1	3,45	3,495
4	BR-04-5-18	3,51	2,49	1,16	15,59		22,30	69,18	74,27	71,15	-230,9	3,495	3,54
4	BR-04-5-19										-238,0	3,54	3,585
4	BR-04-5-20	24,15	2,95	2,71	16,14		66,74	85,21	83,12	73,78	-244,2	3,585	3,63
4	BR-04-5-21	17,13	2,94	6,28			53,15	85,86	66,45	59,01	-247,7	3,63	3,675
5	BR-04-5-22	38,93	3,42	4,53			84,84	31,41	67,63	55,75	-270,5	3,725	3,765
5	BR-04-5-23	50,02	4,01	5,75	28,37		107,82	25,24	24,23	9,14	-277,1	3,765	3,8
5	BR-04-5-24	63,09	3,62	7,23	22,27		131,70	23,46	23,88	5,44	-281,8	3,8	3,835
5	BR-04-5-25	66,59	3,49	7,91	19,59		138,84	23,55	23,18	3,74	-285,9	3,835	3,87
5	BR-04-5-26	68,43	4,31	8,15	17,85		141,43	25,51	21,99	2,19	-286,8	3,87	3,905
5	BR-04-5-27	67,08	3,57	8,31	16,55		140,22	27,03	20,89	1,26	-289,4	3,905	3,94
5	BR-04-5-28	66,83	3,72	8,23	16,97		139,37	31,79	20,94	1,43	-290,1	3,94	3,975
5	BR-04-5-29	65,57	3,75	8,11	15,97		139,16	31,70	21,92	2,44	-289,3	3,975	4,01
5	BR-04-5-30	61,22	3,03	7,08	14,54		126,80	32,35	21,51	3,76	-287,5	4,01	4,045
5	BR-04-5-31	45,15	2,87	7,16	16,21		93,08	38,10	41,03	28,00	-286,5	4,045	4,08
5	BR-04-5-32	13,04	2,27	3,02	13,36		37,20	51,03	25,58	20,37	-286,6	4,08	4,115
5	BR-04-5-33	21,73	2,33	3,14	11,57		52,73	44,49	20,53	13,15	-290,4	4,115	4,15
5	BR-04-5-34	35,68	2,60	4,31	12,35		77,54	39,08	22,05	11,19	-295,3	4,15	4,185
5	BR-04-5-35	35,63	2,70	4,52	12,09		78,83	38,62	22,02	10,98	-299,8	4,185	4,22
5	BR-04-5-36	45,32	8,80	4,87	17,39		90,81	46,08	24,85	12,14	-304,1	4,22	4,255
5	BR-04-5-37	34,59	2,89	4,54	10,97		75,75	35,91	21,19	10,59	-308,2	4,255	4,29

5	BR-04-5-38	34,14	2,58	4,84	9,70		71,34	32,33	20,54	10,55	-313,2	4,29	4,325
5	BR-04-5-39	44,83	10,42	5,39	8,01		89,85	27,79	18,46	5,88	-317,7	4,325	4,36
5	BR-04-5-40	45,82	2,89	6,14	12,68		95,54	26,59	17,68	4,30	-322,6	4,36	4,395
5	BR-04-5-41	47,84	2,86	6,93	8,62		101,32	26,62	16,99	2,81	-328,2	4,395	4,43
5	BR-04-5-42	62,08	3,26	9,30	10,25		133,20	28,72	20,20	1,55	-332,5	4,43	4,465
5	BR-04-5-43	77,91	3,81	10,75	13,24		166,58	29,54	21,34	-1,98	-333,9	4,465	4,5
5	BR-04-5-44	77,69	3,74	10,07	17,48		163,54	27,99	25,48	2,58	-334,1	4,5	4,535
5	BR-04-5-45	46,17	3,16	10,14			113,06	28,80	34,21	18,38	-330,9	4,535	4,57
6	BR-04-5-46	85,97	7,77	11,42			198,96	24,67	63,23	35,38	-306,5	4,6	4,635
6	BR-04-5-47	75,66	3,70	15,42	32,12		191,44	21,36	36,07	9,27	-300,8	4,635	4,67
6	BR-04-5-48	239,21	8,44	28,12	26,51		453,56	39,55	55,73	-7,77	-297,9	4,67	4,705
6	BR-04-5-49	338,61	11,92	35,87	26,08	4,53	618,20	51,90	70,91	-15,64	-291,4	4,705	4,74
6	BR-04-5-50	226,38	8,56	33,11	23,53		425,90	47,13	71,60	11,97	-282,6	4,74	4,775
6	BR-04-5-51	15,23	2,43	11,68	20,79		72,51	45,19	31,50	21,35	-270,9	4,775	4,81
6	BR-04-5-52	9,42	2,31	4,33	23,77		60,26	64,82	42,74	34,30	-263,5	4,81	4,845
6	BR-04-5-53	78,50	3,56	17,36	21,73		207,97	43,49	54,61	25,49	-255,6	4,845	4,88
6	BR-04-5-54	374,17	13,01	36,66	26,26	6,17	699,25	56,80	82,88	-15,02	-250,5	4,88	4,915
6	BR-04-5-55	276,05	11,53	38,77	31,28	4,96	518,42	57,20	112,98	40,40	-253,7	4,915	4,95
6	BR-04-5-56	41,76	3,32	14,00	19,16		95,84	54,24	50,42	37,00	-259,9	4,95	4,985
6	BR-04-5-57	34,32	2,79	7,63	22,22		74,19	85,39	43,60	33,21	-264,5	4,985	5,02
6	BR-04-5-58	82,50	4,72	12,96	31,83		169,48	81,45	117,14	93,41	-271,2	5,02	5,055
6	BR-04-5-59	35,82	3,10	5,95	18,84		103,44	83,99	47,98	33,50	-277,7	5,055	5,09
6	BR-04-5-60	44,79	4,31	5,34	21,35		93,02	80,32	55,36	42,34	-280,3	5,09	5,13
6	BR-04-5-61	54,04	3,72	5,86	18,58		114,38	43,99	75,56	59,55	-282,7	5,13	5,17
6	BR-04-5-62	12,94	2,42	2,60	10,80		32,59	58,42	33,05	28,49	-289,8	5,17	5,21
6	BR-04-5-63	10,98	2,45	1,98	8,46		27,32	52,71	26,80	22,98	-295,8	5,21	5,25
6	BR-04-5-64	10,61	2,32	1,85	8,60		27,02	50,30	25,93	22,15	-299,4	5,25	5,29
6	BR-04-5-65	12,46	2,43	2,03	9,81		30,23	55,70	27,95	23,72	-300,7	5,29	5,33
6	BR-04-5-66	27,08	2,67	3,90	16,38		63,20	60,11	42,31	33,46	-301,2	5,33	5,37
6	BR-04-5-67	22,96	2,54	3,36	13,35		63,47	63,88	30,11	21,22	-300,3	5,37	5,41
6	BR-04-5-68	19,78	2,48	3,30	10,93		53,63	63,46	24,96	17,45	-298,8	5,41	5,45
6	BR-04-5-69	20,57	2,51	2,86	12,19		53,62	64,95	24,71	17,20	-297,4	5,45	5,49
6	BR-04-5-70	23,39	2,54	3,13			52,98	65,73	27,33	19,91	-293,8	5,49	5,53
7	BR-04-5-71	44,05	9,91	3,48			81,44	58,15	22,97	11,57		5,58	5,6
7	BR-04-5-72	44,15	4,85	4,31	47,14		83,06	59,42	21,19	9,56	-242,5	5,6	5,62
7	BR-04-5-73	41,69	3,42	5,55	42,77		78,43	55,56	21,79	10,81	-248,3	5,62	5,64

7	BR-04-5-74	41,16	2,97	5,66	31,27		78,59	53,29	19,78	8,78	-248,8	5,64	5,66
7	BR-04-5-75	40,52	2,86	5,49	28,22		78,83	52,43	20,16	9,12	-249,3	5,66	5,68
7	BR-04-5-76	42,13	2,88	5,31	24,10		79,62	52,68	20,44	9,29	-250,0	5,68	5,7
7	BR-04-5-77	42,24	3,00	5,21	21,78		80,20	52,46	19,36	8,13	-250,7	5,7	5,72
7	BR-04-5-78	40,86	2,92	5,18	19,93		79,11	52,73	19,84	8,76	-251,8	5,72	5,74
7	BR-04-5-79	43,04	2,88	5,26	21,55		84,12	56,94	22,88	11,10	-253,4	5,74	5,76
7	BR-04-5-80	44,50	4,08	5,29	20,94		84,52	63,59	22,24	10,41	-255,5	5,76	5,78
7	BR-04-5-81	41,11	2,90	4,77	17,93		81,05	65,65	21,03	9,68	-256,2	5,78	5,8
7	BR-04-5-82	42,33	3,72	4,78	19,83		80,53	68,27	20,90	9,63	-252,9	5,8	5,82
7	BR-04-5-83	39,95	2,98	5,12	14,79		76,68	55,15	18,81	8,07	-251,3	5,82	5,845
7	BR-04-5-84	40,20	2,94	4,97	13,39		75,80	54,02	19,04	8,43	-251,2	5,845	5,87
7	BR-04-5-85	41,49	3,11	5,25	13,56		79,28	54,96	20,39	9,29	-252,2	5,87	5,895
7	BR-04-5-86	39,84	3,09	5,05	13,38		76,50	56,52	19,49	8,78	-253,7	5,895	5,92
7	BR-04-5-87	39,61	2,92	5,09	12,22		76,07	59,69	18,16	7,51	-256,1	5,92	5,945
7	BR-04-5-88	40,34	2,78	4,96	12,25		76,75	62,83	19,98	9,24	-258,9	5,945	5,97
7	BR-04-5-89	50,86	3,13	6,79	14,18		97,75	57,75	42,65	28,97	-263,4	5,97	5,995
7	BR-04-5-90	57,05	3,34	7,85	16,60		118,62	57,47	48,27	31,66	-269,2	5,995	6,02
7	BR-04-5-91	21,04	2,68	3,82	14,44		51,51	84,57	24,96	17,75	-276,3	6,02	6,045
7	BR-04-5-92	20,84	2,65	3,31	13,79		46,60	95,55	24,96	18,44	-283,8	6,045	6,07
7	BR-04-5-93	28,30	2,84	3,50	19,52		62,40	105,54	29,94	21,20	-289,0	6,07	6,095
7	BR-04-5-94	47,26	3,36	4,60	18,37		109,64	97,18	39,40	24,05	-293,0	6,095	6,12
7	BR-04-5-95	35,83	3,37	3,93	16,80		98,30	104,60	36,55	22,79	-294,8	6,12	6,145
7	BR-04-5-96	73,69	3,85	8,22	16,58		153,26	110,89	56,90	35,44	-294,3	6,145	6,17
7	BR-04-5-97	74,73	3,67		16,50		148,67	103,37	74,67	53,86	-290,9	6,17	6,195
7	BR-04-5-98	34,46	3,24	5,46	17,85		78,61	88,30	116,74	105,73	-286,6	6,195	6,22
7	BR-04-5-99	33,14	2,87	4,04	14,96		73,14	98,32	90,34	80,10	-280,1	6,22	6,245
7	BR-04-5-100	32,35	2,37	3,69	11,77		66,60	94,91	40,05	30,73	-275,7	6,245	6,27
7	BR-04-5-101	31,38	2,38	3,65	11,14		62,41	81,12	23,57	14,83	-270,7	6,27	6,295
7	BR-04-5-102	30,93	2,37	3,64	10,37		60,43	83,90	19,98	11,52	-267,0	6,295	6,32
7	BR-04-5-103	28,66	2,36	3,83	11,37		59,55	93,01	18,79	10,45	-263,8	6,32	6,345
7	BR-04-5-104	93,58	6,51	5,31	25,99		147,06	119,99	50,44	29,85	-261,5	6,345	6,37
7	BR-04-5-105	10,43	2,27	2,48	20,60		25,61	118,36	52,01	48,42	-260,1	6,37	6,395
7	BR-04-5-106	10,38	2,15	1,94	18,43		22,15	125,05	81,52	78,42	-260,0	6,395	6,42
7	BR-04-5-107	7,49	2,32	1,62	21,36		20,64	127,08	68,28	65,39	-260,1	6,42	6,445
7	BR-04-5-108	33,54	3,12	4,91	23,86		79,56	125,70	54,39	43,25	-262,1	6,445	6,47
7	BR-04-5-109	25,35	2,71	3,51	24,76		80,09	112,68	31,45	20,24	-263,5	6,47	6,495

7	BR-04-5-110	84,75	4,30	10,42	32,17		151,55	101,50	92,40	71,18	-264,5	6,495	6,52
7	BR-04-5-111	52,05	3,66	6,94			106,84	101,48	66,44	51,48	-263,4	6,52	6,545
8	BR-04-5-112	11,88	3,92	1,88			28,06	44,87	17,50	13,57	-271,0	6,575	6,605
8	BR-04-5-113	9,65	2,27	1,70	28,40		23,70	40,21	16,50	13,18	-282,7	6,605	6,635
8	BR-04-5-114	10,79	2,27	1,77	22,91		25,97	41,66	18,16	14,52	-279,9	6,635	6,665
8	BR-04-5-115	18,69	2,28	1,80	20,40		26,62	44,36	19,30	15,57	-277,4	6,665	6,695
8	BR-04-5-116	21,66	2,42	2,67	18,46		48,01	39,70	23,40	16,68	-274,5	6,695	6,725
8	BR-04-5-117	56,59	2,87	6,47	20,81		112,01	30,74	49,19	33,51	-271,6	6,725	6,755
8	BR-04-5-118	52,86	2,84	6,76	19,57		104,79	32,19	50,70	36,03	-270,2	6,755	6,785
8	BR-04-5-119	50,99	2,96	6,75	18,77		102,38	33,38	53,09	38,76	-267,6	6,785	6,815
8	BR-04-5-120	47,80	2,92	6,54	21,02		97,06	33,51	52,01	38,42	-265,6	6,815	6,845
8	BR-04-5-121	47,75	2,88	6,50	19,81		98,75	33,92	52,00	38,18		6,845	6,875
8	BR-04-5-122	50,12	2,87	6,55	18,31		100,37	33,22	55,16	41,11	-264,2	6,875	6,905
8	BR-04-5-123	48,99	2,85	6,39	15,59		98,32	32,52	55,06	41,30	-264,7	6,905	6,935
8	BR-04-5-124	49,49	2,86	6,56	15,38		98,01	32,19	57,20	43,48	-265,4	6,935	6,965
8	BR-04-5-125	48,01	2,96	6,48	14,18		97,06	32,96	56,61	43,02	-267,2	6,965	6,995
8	BR-04-5-126	47,85	2,86	6,41	14,29		95,99	33,56	57,51	44,07	-269,7	6,995	7,02
8	BR-04-5-127	48,07	3,23	6,47	14,93		97,31	38,45	59,49	45,87	-272,7	7,02	7,045
8	BR-04-5-128	23,20	3,89	3,55	15,31		50,00	46,66	35,54	28,54	-273,7	7,045	7,07
8	BR-04-5-129	9,81	2,32	2,26	10,69		28,63	36,93	20,50	16,49	-294,4	7,07	7,095
8	BR-04-5-130	11,90	2,33	2,79	9,50		36,88	32,65	17,90	12,74	-302,5	7,095	7,12
8	BR-04-5-131	42,92	2,74	4,60	10,60		89,49	28,47	22,37	9,84	-309,0	7,12	7,145
8	BR-04-5-132	53,27	3,36	5,40	10,79		106,49	29,34	24,82	9,91	-314,7	7,145	7,17
8	BR-04-5-133	28,11	2,47	4,68	10,28		66,72	28,18	21,05	11,71	-318,5	7,17	7,195
8	BR-04-5-134	11,53	2,23	2,56	10,93		39,02	30,03	14,95	9,49	-322,2	7,195	7,22
8	BR-04-5-135	11,26	2,60	2,14	10,27		44,81	25,91	13,87	7,60	-323,4	7,22	7,245
8	BR-04-5-136	12,78	2,22	11,46	10,18		79,39	20,46	16,66	5,55	-323,3	7,245	7,27
8	BR-04-5-137	212,17	7,91	48,75	20,61		489,03	41,19	85,68	17,22	-321,6	7,27	7,295
8	BR-04-5-138	559,55	22,01	55,14	32,25	6,01	1090,46	73,59	83,59	-69,07	-319,2	7,295	7,32
8	BR-04-5-139	617,96	23,80	57,71	29,86	7,50	1203,74	83,20	57,28	-111,24	-316,5	7,32	7,345
8	BR-04-5-140	287,64	11,45	55,94	22,01		628,49	50,01	62,55	-25,44	-313,9	7,345	7,37
8	BR-04-5-141	23,47	2,73	23,63	11,82		100,92	24,52	42,70	28,57	-310,5	7,37	7,395
8	BR-04-5-142	24,14	2,66	8,54	11,24		69,73	32,95	34,70	24,94	-308,9	7,395	7,42
8	BR-04-5-143	19,11	2,41	5,57	11,67		55,71	37,25	23,71	15,91	-307,3	7,42	7,445
8	BR-04-5-144	15,20	2,38	3,57			44,81	37,96	23,07	16,80	-306,6	7,445	7,47
9	BR-04-5-145	19,77	4,04	4,30			46,57	50,67	40,87	34,35	-305,2	7,5	7,53

9	BR-04-5-146	14,56	2,38	2,69	33,50		36,47	51,95	16,76	11,65	-303,8	7,53	7,56
9	BR-04-5-147	14,72	2,39	2,42	27,38		36,56	58,06	15,17	10,05	-302,6	7,56	7,59
9	BR-04-5-148	25,99	2,85	3,37	26,31		60,61	60,64	21,01	12,52	-300,7	7,59	7,62
9	BR-04-5-149	59,58	4,98	6,35	32,17		116,25	52,42	58,07	41,80	-295,4	7,62	7,65
9	BR-04-5-150	69,56	3,15	9,07	27,74		128,03	58,00	92,01	74,09	-281,8	7,65	7,68
9	BR-04-5-151	15,73	2,60	3,34	21,65		40,95	79,52	44,60	38,87	-278,3	7,68	7,71
9	BR-04-5-152	13,41	2,44	2,24	20,15		37,25	82,26	46,99	41,78	-279,5	7,71	7,74
9	BR-04-5-153	13,51	2,38	2,04	19,67		38,53	87,93	47,27	41,88	-283,0	7,74	7,77
9	BR-04-5-154	16,22	2,39	2,31	18,86		49,79	84,24	49,19	42,22	-289,8	7,77	7,8
9	BR-04-5-155	24,21	2,90	2,95	17,60		75,41	75,09	49,85	39,29	-298,5	7,8	7,83
9	BR-04-5-156	26,88	2,51	3,44	21,47		79,61	80,86	42,96	31,81	-305,3	7,83	7,86
9	BR-04-5-157	33,11	2,68	4,17	16,00		91,56	79,80	40,98	28,16	-312,8	7,86	7,89
9	BR-04-5-158	51,06	2,95	7,85	15,48		129,48	64,99	60,36	42,23	-316,3	7,89	7,92
9	BR-04-5-159	184,21	6,82	21,48	17,92		339,80	56,95	122,60	75,03	-317,5	7,92	7,95
9	BR-04-5-160	205,04	7,28	21,55	18,48		382,09	64,86	90,08	36,59	-316,6	7,95	7,98
9	BR-04-5-161	96,43	4,34	16,23	16,50		215,67	64,32	54,31	24,12	-315,0	7,98	8,01
9	BR-04-5-162	70,59	3,65	12,49	16,64		166,50	79,00	44,32	21,01	-312,4	8,01	8,04
9	BR-04-5-163	73,27	3,83	13,15	17,43		172,91	88,25	68,50	44,29	-309,4	8,04	8,07
9	BR-04-5-164	65,55	3,80	9,55	20,47		167,04	78,74	109,56	86,17	-305,4	8,07	8,1
9	BR-04-5-165	63,54	4,02	7,43	18,44		161,41	81,41	113,06	90,46	-303,8	8,1	8,13
9	BR-04-5-166	48,27	3,23	6,19	14,42		117,38	91,15	65,58	49,15	-302,9	8,13	8,155
9	BR-04-5-167	58,53	3,64	9,04	14,05		139,99	66,04	48,38	28,78	-302,9	8,155	8,18
9	BR-04-5-168	35,50	3,86	8,82	12,56		103,73	52,63	28,22	13,70	-305,7	8,18	8,205
9	BR-04-5-169	11,13	2,40	6,43	10,75		55,45	49,56	19,08	11,32	-308,1	8,205	8,23
9	BR-04-5-170	10,39	2,23	4,48	11,80		39,16	47,68	15,77	10,29	-309,1	8,23	8,255
9	BR-04-5-171	9,83	2,24	3,29	12,57		34,96	48,35	14,59	9,70	-310,6	8,255	8,28
9	BR-04-5-172	9,08	2,25	2,93	11,13		37,41	44,86	13,59	8,35	-310,6	8,28	8,305
9	BR-04-5-173	54,78	3,14	10,20	42,25		89,44	32,57	34,60	22,08	-311,0	8,305	8,33
9	BR-04-5-174	124,37	4,55	13,04	16,17		228,15	44,52	31,73	-0,21	-309,6	8,33	8,355
9	BR-04-5-175	130,92	4,75	15,99	15,15		221,68	42,31	23,90	-7,14	-308,5	8,355	8,38
9	BR-04-5-176	137,89	5,11	17,72	15,78		262,36	51,73	26,69	-10,04	-306,8	8,38	8,405
9	BR-04-5-177	138,39	5,02	18,50	16,45		236,58	46,69	23,68	-9,44	-304,6	8,405	8,43
9	BR-04-5-178	141,42	5,33	17,73			264,33	54,02	28,53	-8,48	-303,9	8,43	8,455
10	BR-04-5-179	82,60	6,58	7,97			168,51	43,13	31,91	8,32	-295,9	8,505	8,53
10	BR-04-5-180	83,60	3,51	8,74	27,61		121,38	24,97	17,59	0,60		8,53	8,555
10	BR-04-5-181	75,15	2,82	8,78	18,33		115,57	21,75	15,72	-0,46		8,555	8,58

10	BR-04-5-182	69,00	2,33	8,71	14,23		110,43	19,65	13,71	-1,75	-298,3	8,58	8,605
10	BR-04-5-183	92,78	6,92	8,31	11,29		133,05	19,00	14,78	-3,85	-302,7	8,605	8,63
10	BR-04-5-184	159,67	10,06	12,32	14,36		273,01	30,15	57,27	19,05	-305,5	8,63	8,655
10	BR-04-5-185	71,06	6,79	11,58	13,65		113,57	26,66	65,47	49,57	-306,3	8,655	8,68
10	BR-04-5-186	44,24	4,36	6,56	10,86		118,01	46,63	56,00	39,48	-307,6	8,68	8,705
10	BR-04-5-187	32,37	3,62	4,34	8,90		70,87	36,81	22,42	12,50	-308,1	8,705	8,73
10	BR-04-5-188	41,48	3,41	4,32	8,83		91,45	44,21	23,67	10,87	-309,9	8,73	8,755
10	BR-04-5-189	40,32	3,59	4,18	8,28		67,69	30,46	16,97	7,49	-311,1	8,755	8,78
10	BR-04-5-190	56,13	3,65	6,48	8,33		93,35	33,84	34,02	20,95	-315,0	8,78	8,805
10	BR-04-5-191	107,04	4,64	8,40	8,87		182,71	23,19	40,20	14,62	-317,6	8,805	8,83
10	BR-04-5-192	105,43	4,58	6,10	7,63		141,03	14,13	18,30	-1,44	-319,0	8,83	8,85
10	BR-04-5-193	38,11	3,13	4,92	7,58		87,63	23,57	16,60	4,33	-321,3	8,85	8,87
10	BR-04-5-194	19,67	2,63	3,09	5,93		50,66	31,35	16,61	9,52	-323,2	8,87	8,89
10	BR-04-5-195	17,99	3,60	2,46	11,98		42,77	35,55	18,99	13,00	-326,4	8,89	8,91
10	BR-04-5-196	10,08	2,53	1,88	6,56		28,60	31,86	16,08	12,08	-327,8	8,91	8,93
10	BR-04-5-197	6,35	2,64	1,56	6,88		20,78	36,94	18,20	15,29	-329,5	8,93	8,95
10	BR-04-5-198	5,71	2,36	1,47	7,32		18,93	41,06	19,79	17,14	-330,3	8,95	8,97
10	BR-04-5-199	6,30	2,59	1,43	7,99		19,48	53,60	22,22	19,49	-330,5	8,97	8,99
10	BR-04-5-200	26,06	2,94	2,84	10,43		61,85	52,88	42,29	33,63	-330,0	8,99	9,01
10	BR-04-5-201	40,42	3,09	3,75	10,13		104,58	49,16	45,18	30,54	-328,7	9,01	9,03
10	BR-04-5-202	41,37	3,24	3,98	9,69		108,15	55,04	41,56	26,42		9,03	9,05
10	BR-04-5-203	37,56	3,50	3,81	10,62		99,81	57,63	42,29	28,32		9,05	9,07
10	BR-04-5-204	33,21	2,89	3,90	9,95		95,56	56,59	45,64	32,26		9,07	9,09
10	BR-04-5-205	37,58	3,12	3,83	10,32		106,98	48,08	40,30	25,32		9,09	9,11
10	BR-04-5-206	40,11	2,86	3,63	9,56		110,26	41,28	44,57	29,13		9,11	9,13
10	BR-04-5-207	55,97	3,17	4,41	8,67		138,76	34,32	41,37	21,94		9,13	9,15
10	BR-04-5-208	89,35	3,75	4,57	9,57		197,14	31,28	30,65	3,05		9,15	9,17
10	BR-04-5-209	58,98	4,22	4,21	9,20		139,03	27,80	24,05	4,59		9,17	9,19
10	BR-04-5-210	51,26	3,52	4,10	8,37		106,05	22,34	17,67	2,82		9,19	9,21
10	BR-04-5-211	55,32	3,53	4,41	9,55		117,03	21,40	17,20	0,82		9,21	9,23
10	BR-04-5-212	76,31	13,88	5,24	10,87		140,78	21,51	31,00	11,29		9,23	9,25
10	BR-04-5-213	65,16	3,48	7,03	34,89		147,42	20,06	20,30	-0,34		9,25	9,27
10	BR-04-5-214	87,79	3,96	7,49	38,52		184,95	19,65	18,77	-7,12		9,27	9,29
10	BR-04-5-215	94,00	4,79	16,47	38,79		212,22	19,68	42,96	13,25		9,29	9,31
10	BR-04-5-216	153,80	6,68	19,27	30,38		316,69	20,31	38,12	-6,22		9,31	9,33
10	BR-04-5-217	162,17	6,84	21,44	52,16		339,00	21,45	26,71	-20,75		9,33	9,35

10	BR-04-5-218	161,11	6,81	20,35	42,69		341,42	23,41	22,45	-25,35		9,35	9,37
10	BR-04-5-219	157,02	6,60	21,39	30,37		336,50	25,73	23,00	-24,11		9,37	9,39
10	BR-04-5-220	150,32	6,44	21,81	27,56		323,19	29,53	22,43	-22,82		9,39	9,41
10	BR-04-5-221	146,85	6,28	21,91	31,89		319,52	33,03	22,23	-22,50		9,41	9,43
10	BR-04-5-222	151,30	6,36	21,99	31,64		324,08	35,88	22,15	-23,22		9,43	9,45
10	BR-04-5-223	166,46	8,20	22,50			347,40	39,56	24,47	-24,17		9,45	9,47
11	BR-04-5-224	175,15	12,83	23,98			357,22	46,87	44,20	-5,81		9,5	9,53
11	BR-04-5-225	153,57	7,18	17,94	37,78		302,50	46,40	24,58	-17,77		9,53	9,56
11	BR-04-5-226	130,27	5,43	14,14	31,25		266,66	45,82	26,66	-10,67		9,56	9,59
11	BR-04-5-227	113,58	4,78	19,15	33,65		237,62	48,77	85,28	52,01		9,59	9,62
11	BR-04-5-228	53,69	3,66	14,93	44,32		120,70	81,94	164,45	147,55		9,62	9,65
11	BR-04-5-229	40,83	3,12	0,77	39,46		105,03	99,88	179,30	164,60		9,65	9,675
11	BR-04-5-230	37,70	2,90	5,21	30,59		89,56	106,35	166,15	153,61		9,675	9,7
11	BR-04-5-231	66,16	3,04	7,85	20,22		136,88	101,34	90,76	71,60		9,7	9,725
11	BR-04-5-232	27,40	2,53	4,16	13,55		71,27	83,05	32,28	22,30		9,725	9,75
11	BR-04-5-233	22,92	2,41	3,28	10,48		54,53	72,96	26,95	19,32		9,75	9,775
11	BR-04-5-234	22,42	2,38	3,14	9,76		51,20	62,56	25,14	17,97		9,775	9,8
11	BR-04-5-235	25,84	2,42	3,57	10,24		56,29	57,95	26,55	18,67		9,8	9,825
11	BR-04-5-236	29,35	2,49	3,84	10,50		64,84	58,61	27,15	18,07		9,825	9,85
11	BR-04-5-237	27,44	2,44	3,74	10,24		63,28	62,59	26,07	17,21		9,85	9,875
11	BR-04-5-238	32,39	2,53	4,68	10,90		71,43	59,79	33,30	23,30		9,875	9,9
11	BR-04-5-239	60,66	2,94	7,56	13,38		117,80	44,73	67,92	51,43		9,9	9,925
11	BR-04-5-240	39,32	2,66	5,56	11,03		89,70	48,54	42,17	29,61		9,925	9,95
11	BR-04-5-241	36,55	5,18	5,30	10,34		84,67	49,70	37,11	25,26		9,95	9,975
11	BR-04-5-242	38,36	2,80	5,23	10,33		87,09	42,60	35,51	23,32		9,975	10
11	BR-04-5-243	39,73	3,18	5,25	10,91		93,42	39,56	34,40	21,32		10	10,025
11	BR-04-5-244	63,81	3,27	9,06	11,73		141,36	33,76	48,87	29,08		10,025	10,05
11	BR-04-5-245	103,79	3,97	12,61	13,28		201,45	30,47	65,73	37,53		10,05	10,075
11	BR-04-5-246	54,50	2,82	7,70	10,09		125,36	30,11	32,84	15,29		10,075	10,1
11	BR-04-5-247	54,82	2,82	6,47	8,81		116,44	26,44	25,81	9,51		10,1	10,125
11	BR-04-5-248	46,85	2,61	6,18	8,72		105,00	26,74	21,39	6,69		10,125	10,15
11	BR-04-5-249	45,36	3,00	7,13	9,43		110,04	26,87	19,40	3,99		10,15	10,175
11	BR-04-5-250	100,64	3,60	8,51	10,76		205,90	29,62	26,05	-2,78		10,175	10,2
11	BR-04-5-251	108,25	39,82	16,31	29,94		211,12	31,62	68,48	38,92		10,2	10,225
11	BR-04-5-252	23,67	2,41	5,73	12,48		77,12	30,30	31,37	20,57		10,225	10,25
11	BR-04-5-253	57,28	3,08	6,46	11,84		133,11	39,20	31,80	13,16		10,25	10,275

11	BR-04-5-254	118,35	4,40	10,14	13,29		235,09	41,72	34,72	1,81		10,275	10,3
11	BR-04-5-255	90,67	3,83	16,49	14,84		197,61	28,58	76,91	49,24		10,3	10,325
11	BR-04-5-256	62,68	2,92	13,56	13,72		171,88	34,42	37,14	13,08		10,325	10,35
11	BR-04-5-257	100,72	4,52	22,30	17,16	4,75	298,02	34,57	26,42	-15,30		10,35	10,375
11	BR-04-5-258	580,08	20,27	24,91	23,87	7,56	1049,75	49,07	70,31	-76,66		10,375	10,4
11	BR-04-5-259	693,12	26,80	28,04	27,56	9,13	1251,80	52,81	76,33	-98,92		10,4	10,425
11	BR-04-5-260	656,08	23,87	32,12	29,50	6,64	1186,78	47,42	96,78	-69,37		10,425	10,45
11	BR-04-5-261	217,46	9,92	54,37	32,65		463,03	33,87	249,04	184,22		10,45	10,475
11	BR-04-5-262	43,64	3,32	11,01			148,24	41,71	162,24	141,49		10,475	10,5
12	BR-04-5-263	66,96	4,13	10,00			158,70	58,17	164,10	141,88		10,53	10,56
12	BR-04-5-264	35,36	3,03	5,39	41,92		94,99	69,41	56,57	43,27		10,56	10,59
12	BR-04-5-265	24,77	2,47	3,85	30,85		66,09	74,95	27,43	18,18		10,59	10,62
12	BR-04-5-266	41,08	5,57	4,63	25,34		95,08	59,57	24,01	10,70		10,62	10,65
12	BR-04-5-267	37,92	2,66	5,81	25,01		89,16	59,21	45,02	32,54		10,65	10,68
12	BR-04-5-268	28,44	2,77	4,47	26,81		74,78	62,44	68,22	57,75		10,68	10,71
12	BR-04-5-269	25,55	2,51	3,74	27,01		72,25	66,40	81,47	71,36		10,71	10,74
12	BR-04-5-270	25,80	2,45	3,57	25,39		71,81	74,00	88,70	78,65		10,74	10,77
12	BR-04-5-271	26,07	2,56	3,51	23,05		72,11	76,04	91,22	81,12		10,77	10,8
12	BR-04-5-272	26,45	2,53	3,53	20,57		71,48	76,31	93,19	83,18		10,8	10,83
12	BR-04-5-273	26,64	2,56	3,53	17,84		73,78	70,56	87,41	77,08		10,83	10,86
12	BR-04-5-274	21,23	2,63	2,95	16,35		55,28	70,49	63,35	55,61		10,86	10,89
12	BR-04-5-275	13,31	2,18	2,72	12,61		37,89	54,76	33,36	28,06		10,89	10,92
12	BR-04-5-276	83,63	5,56	9,08	14,51		174,04	37,96	49,54	25,17		10,92	10,95
12	BR-04-5-277	152,22	4,91	15,05	15,28		283,39	36,08	72,70	33,03		10,95	10,98
12	BR-04-5-278	28,67	2,57	8,69	13,30		74,30	36,98	51,06	40,66		10,98	11,01
12	BR-04-5-279	18,89	2,56	4,14	13,90		47,05	52,10	48,33	41,74		11,01	11,04
12	BR-04-5-280	18,70	2,37	3,50	15,61		47,22	69,96	51,80	45,19		11,04	11,07
12	BR-04-5-281	29,15	2,62	4,97	19,15		60,14	74,59	96,48	88,06		11,07	11,1
12	BR-04-5-282	37,09	2,82	5,79	25,18		86,41	62,13	177,99	165,89		11,1	11,13
12	BR-04-5-283	52,70	3,25	7,04	26,27		113,07	45,48	273,21	257,38		11,13	11,16
12	BR-04-5-284	77,24	3,50	9,84	19,24		137,98	46,22	206,77	187,45		11,16	11,19
12	BR-04-5-285	87,04	3,51	8,85	13,52		172,85	50,29	60,59	36,39		11,19	11,22
12	BR-04-5-286	75,27	3,44	8,23	13,71		148,00	41,74	43,96	23,24		11,22	11,245
12	BR-04-5-287	40,08	2,83	6,24	12,17		85,84	38,85	29,24	17,22		11,245	11,27
12	BR-04-5-288	11,10	2,20	2,98	11,08		34,32	41,39	16,17	11,37		11,27	11,295
12	BR-04-5-289	9,35	2,17	3,55	11,93		33,02	42,03	13,09	8,47		11,295	11,32

12	BR-04-5-290	41,69	2,62	5,13	12,98	4,04	90,20	37,11	18,38	5,75		11,32	11,345
12	BR-04-5-291	56,98	3,05	7,23	16,77		122,44	31,70	29,16	12,02		11,345	11,37
12	BR-04-5-292	65,37	3,23	11,61	21,73		116,34	25,32	128,08	111,79		11,37	11,395
12	BR-04-5-293	63,81	3,03	9,07	22,01		118,00	32,47	109,76	93,24		11,395	11,42
12	BR-04-5-294	80,03	3,75	10,72	23,82		147,79	29,99	127,22	106,53		11,42	11,445
12	BR-04-5-295	34,23	2,51	5,32	18,58		82,15	40,32	56,95	45,45		11,445	11,47
12	BR-04-5-296	23,82	2,64	3,73			53,28	46,13	43,54	36,08		11,47	11,495
13	BR-04-5-297	27,72	3,67	5,64			70,08	31,07	36,83	27,02		11,525	11,56
13	BR-04-5-298	112,31	4,18	8,55	31,85		212,28	36,67	37,44	7,72		11,56	11,595
13	BR-04-5-299	32,38	2,52	6,71	24,17		73,63	32,37	24,62	14,31		11,595	11,63
13	BR-04-5-300	7,18	2,18	2,42	24,50		23,93	40,16	17,73	14,38		11,63	11,665
13	BR-04-5-301	8,81	2,18	1,81	21,29		23,64	48,04	20,62	17,31		11,665	11,7
13	BR-04-5-302	9,63	2,15	1,71	21,75		26,64	59,89	23,51	19,78		11,7	11,735
13	BR-04-5-303	66,87	2,19	2,25	25,36		119,39	67,71	58,34	41,63		11,735	11,765
13	BR-04-5-304	49,95	3,29	6,08	33,09		91,73	54,91	147,90	135,06		11,765	11,795
13	BR-04-5-305	81,74	3,64	9,36	28,93		180,10	52,49	109,76	84,55		11,795	11,825
13	BR-04-5-306	44,72	2,90	5,95	21,65		112,26	67,23	63,62	47,90		11,825	11,855
13	BR-04-5-307	13,53	2,36	2,68	18,56		35,46	84,41	38,30	33,34		11,855	11,885
13	BR-04-5-308	15,49	2,25	2,24	15,63		36,59	76,53	33,66	28,54		11,885	11,915
13	BR-04-5-309	38,06	2,63	5,12	17,99		70,05	59,28	72,77	62,96		11,915	11,945
13	BR-04-5-310	47,29	2,74	6,09	19,51		83,80	49,43	106,86	95,13		11,945	11,975
13	BR-04-5-311	26,85	2,50	3,78	16,71		59,00	59,55	64,74	56,48		11,975	12,005
13	BR-04-5-312	27,00	2,37	3,62	15,88		57,73	54,47	51,06	42,98		12,005	12,035
13	BR-04-5-313	55,52	2,74	6,35	18,00		104,96	43,83	77,00	62,31		12,035	12,065
13	BR-04-5-314	87,00	3,33	10,30	21,12		173,64	34,72	106,39	82,08		12,065	12,095
13	BR-04-5-315	85,23	3,46	10,42	18,44		179,72	37,21	77,61	52,45		12,095	12,125
13	BR-04-5-316	86,26	3,39	10,46	16,76		178,66	35,19	69,52	44,51		12,125	12,155
13	BR-04-5-317	82,54	3,30	10,57	16,59		175,61	31,60	66,12	41,53		12,155	12,185
13	BR-04-5-318	84,69	3,48	11,13	20,37		184,11	26,49	68,22	42,44		12,185	12,215
13	BR-04-5-319	118,85	4,16	16,61	18,62		237,12	20,19	98,50	65,30		12,215	12,245
13	BR-04-5-320	114,22	4,12	14,82	17,32		235,12	22,19	60,85	27,93		12,245	12,275
13	BR-04-5-321	79,34	3,99	11,32	15,41		168,36	21,65	38,09	14,52		12,275	12,305
13	BR-04-5-322	79,87	3,65	10,74	15,18		165,11	24,45	34,15	11,03		12,305	12,335
13	BR-04-5-323	120,73	3,61	10,05	14,08		228,09	33,51	33,35	1,42		12,335	12,365
13	BR-04-5-324	62,96	2,68	8,33	17,04		136,40	33,97	34,42	15,32		12,365	12,395
13	BR-04-5-325	42,54	2,72	8,32	23,38		96,15	28,83	94,57	81,11		12,395	12,425

13	BR-04-5-326	56,69	3,16	8,31	25,19		125,66	23,31	120,54	102,95		12,425	12,455
13	BR-04-5-327	60,83	3,63	8,22			126,93	33,14	87,74	69,97		12,455	12,485
14	BR-04-5-328	52,58	7,24	4,80			110,58	44,73	47,81	32,33		12,515	12,545
14	BR-04-5-329	65,18	3,22	6,36	30,04	7,96	144,37	42,14	42,69	22,48		12,545	12,575
14	BR-04-5-330	62,99	3,12	7,75	20,66	7,44	154,65	38,99	43,89	22,24		12,575	12,605
14	BR-04-5-331	59,44	3,23	8,26	16,82	7,43	147,31	43,12	47,04	26,42		12,605	12,635
14	BR-04-5-332	44,25	3,10	8,80	17,22	5,03	108,92	39,67	96,09	80,84		12,635	12,665
14	BR-04-5-333	59,74	3,42	9,01	16,44	7,89	120,59	36,37	113,31	96,43		12,665	12,695
14	BR-04-5-334	54,31	3,34	7,85	12,86	8,41	132,07	39,41	64,08	45,59		12,695	12,725
14	BR-04-5-335	47,39	3,40	7,34	12,12	7,98	126,48	42,84	46,30	28,59		12,725	12,755
14	BR-04-5-336	49,21	3,32	7,92	12,68	7,82	124,81	43,89	48,51	31,04		12,755	12,785
14	BR-04-5-337	27,00	2,59	5,54	12,23	8,19	86,37	46,64	39,84	27,75		12,785	12,815
14	BR-04-5-338	37,89	2,69	5,54	12,27	5,17	96,06	52,61	35,83	22,38		12,815	12,845
14	BR-04-5-339	62,33	3,00	7,82	16,95	7,64	147,39	56,12	49,60	28,97		12,845	12,875
14	BR-04-5-340	36,77	2,81	6,24	18,43	7,90	104,58	58,66	77,87	63,23		12,875	12,905
14	BR-04-5-341	18,01	2,49	3,64	17,52	7,98	86,12	59,96	80,00	67,94		12,905	12,935
14	BR-04-5-342	27,06	2,67	4,04	16,35	7,62	103,82	51,64	76,53	62,00		12,935	12,96
14	BR-04-5-343	60,22	3,64	9,60	15,26	7,76	157,06	37,38	64,06	42,07		12,96	12,985
14	BR-04-5-344	115,36	4,56	15,32	14,91	6,52	268,59	30,58	54,64	17,04		12,985	13,01
14	BR-04-5-345	200,83	7,70	17,81	15,84	7,02	406,32	31,90	48,05	-8,83		13,01	13,035
14	BR-04-5-346	204,40	7,69	21,01	17,34	7,91	421,79	29,46	45,75	-13,30		13,035	13,06
14	BR-04-5-347	213,78	7,81	19,64	15,94	7,58	430,14	30,11	53,33	-6,89		13,06	13,085
14	BR-04-5-348	122,22	4,73	17,08	15,54	6,15	297,63	24,57	37,80	-3,87		13,085	13,11
14	BR-04-5-349	14,18	2,50	8,76	14,30	5,33	78,19	34,98	21,00	10,05		13,11	13,135
14	BR-04-5-350	10,13	2,20	3,76	12,94	7,90	43,51	42,04	16,86	10,77		13,135	13,16
14	BR-04-5-351	9,72	2,20	2,85	14,88	8,53	53,88	49,92	19,85	12,31		13,16	13,185
14	BR-04-5-352	11,09	2,22	2,74	16,79	5,78	51,39	47,12	35,42	28,23		13,185	13,21
14	BR-04-5-353	34,34	2,43	5,16	20,44	7,51	98,62	33,76	72,07	58,26		13,21	13,235
14	BR-04-5-354	65,88	2,96	10,97	18,35	5,87	161,82	20,46	77,37	54,72		13,235	13,26
14	BR-04-5-355	74,46	3,35	9,78	14,80	7,01	177,79	24,73	36,47	11,58		13,26	13,285
14	BR-04-5-356	77,35	3,79	10,49	15,17	8,61	186,22	27,20	27,85	1,78		13,285	13,31
14	BR-04-5-357	72,32	3,38	10,75	13,27	8,73	152,57	26,19	38,02	16,66		13,31	13,335
14	BR-04-5-358	69,49	3,44	11,09	13,36	4,37	166,06	26,11	27,28	4,03		13,335	13,36
14	BR-04-5-359	71,93	2,19	11,27	13,60	6,67	167,15	24,56	29,28	5,88		13,36	13,385
14	BR-04-5-360	68,59	3,37	11,36	13,61	8,52	161,06	23,66	29,41	6,86		13,385	13,41
14	BR-04-5-361	77,03	3,48	12,61	13,28	7,06	180,92	24,93	36,58	11,25		13,41	13,435

14	BR-04-5-362	81,65	3,67	13,52	14,65	5,54	186,65	30,80	31,69	5,56		13,435	13,46
14	BR-04-5-363	80,81	5,05	12,40		7,26	187,05	31,03	26,29	0,10		13,46	13,485
15	BR-04-5-364	80,84	6,42	14,05		12,56	185,22	24,65	26,04	0,11		13,515	13,545
15	BR-04-5-365	65,23	3,42	9,61	32,28	12,52	176,17	24,40	27,14	2,48		13,545	13,575
15	BR-04-5-366	15,19	2,27	7,45	27,16	3,65	73,05	21,78	30,55	20,32		13,575	13,605
15	BR-04-5-367	10,25	2,12	3,25	25,95	4,91	49,27	32,95	27,14	20,24		13,605	13,635
15	BR-04-5-368	11,51	2,12	2,53	25,02	9,21	45,34	43,01	23,83	17,48		13,635	13,665
15	BR-04-5-369	15,64	2,12	2,66	24,30	9,84	56,80	56,24	20,96	13,01		13,665	13,695
15	BR-04-5-370	14,70	2,20	2,66	26,39	9,11	72,80	78,59	17,12	6,93		13,695	13,725
15	BR-04-5-371	27,29	2,36	3,87	30,10	12,33	103,24	81,04	27,34	12,89		13,725	13,755
15	BR-04-5-372	27,95	2,48	4,96	41,54	13,71	155,99	60,75	88,27	66,43		13,755	13,785
15	BR-04-5-373	192,64	6,04	21,05	52,12	2,68	434,91	39,24	730,48	669,59		13,785	13,815
15	BR-04-5-374	128,89	4,71	15,47	36,72	3,00	372,91	56,32	469,46	417,25		13,815	13,845
15	BR-04-5-375	27,08	2,39	5,51	17,20	21,12	177,82	88,12	113,52	88,63		13,845	13,875
15	BR-04-5-376	11,55	2,28	2,56	12,25	15,41	37,67	69,38	76,36	71,09		13,875	13,905
15	BR-04-5-377	23,32	2,35	3,56	14,49	13,02	62,65	61,10	87,03	78,26		13,905	13,935
15	BR-04-5-378	23,87	2,39	3,74	16,16	12,13	75,68	52,36	113,99	103,39		13,935	13,965
15	BR-04-5-379	5,61	2,30	1,94	15,79	11,38	61,99	66,49	110,21	101,53		13,965	13,995
15	BR-04-5-380	13,05	2,23	2,45	16,54	9,51	57,96	78,85	76,98	68,87		13,995	14,025
15	BR-04-5-381	35,04	2,60	4,65	18,25	9,67	98,17	5,12	97,55	83,81		14,025	14,055
15	BR-04-5-382	61,08	3,34	8,01	19,38	8,49	139,83	79,63	84,06	64,48		14,055	14,085
15	BR-04-5-383	34,55	0,72	6,93	26,27	14,49	69,97	69,85	63,54	53,74		14,085	14,115
15	BR-04-5-384	32,45	0,58	6,90	42,82	15,44	62,73	64,86	116,95	108,17		14,115	14,145
15	BR-04-5-385	36,24	0,61	6,52	56,12	14,70	78,90	47,17	155,16	144,11		14,145	14,17
15	BR-04-5-386	32,03	0,52	5,57	37,21	14,00	74,89	60,37	161,89	151,40		14,17	14,195
15	BR-04-5-387	45,04	0,56	8,44	34,35	14,31	84,83	61,57	198,60	186,72		14,195	14,22
15	BR-04-5-388	18,53	0,41	5,38	61,59	14,85	41,76	66,02	129,28	123,44		14,22	14,245
15	BR-04-5-389	9,13	0,28	2,97	49,99	17,21	25,11	62,83	76,25	72,73		14,245	14,27
15	BR-04-5-390	24,72	0,44	4,08	31,66	13,49	51,19	42,69	57,29	50,12		14,27	14,295
15	BR-04-5-391	21,27	0,40	4,50	41,41	19,18	46,35	30,77	46,19	39,70		14,295	14,32
15	BR-04-5-392	20,76	0,52	3,50	20,27	17,74	44,88	49,28	53,68	47,39		14,32	14,345
15	BR-04-5-393	27,95	0,74	4,89	19,67	17,60	59,27	45,75	101,90	93,60		14,345	14,37
15	BR-04-5-394	23,51	0,59	4,54	46,29	15,44	51,07	80,11	130,94	123,79		14,37	14,395
15	BR-04-5-395	15,74	0,36	3,73	50,79	14,61	37,26	104,78	136,97	131,75		14,395	14,42
15	BR-04-5-396	31,07	0,64	4,45		14,90	64,81	66,97	180,41	171,34		14,42	14,445
16	BR-04-5-397	40,93	1,55	6,22		16,43	82,93	99,42	206,93	195,32		14,475	14,505

16	BR-04-5-398	35,00	0,72	4,97	53,50	3,44	78,63	80,41	187,89	176,89		14,505	14,535
16	BR-04-5-399	25,03		3,62	38,82	10,87	61,32	64,24	121,16	112,58		14,535	14,565
16	BR-04-5-400	34,07	0,86	4,63	33,84	13,58	78,96	118,68	187,89	176,84		14,565	14,595
16	BR-04-5-401	38,48	1,45	4,90	26,84	12,13	84,66	111,66	170,99	159,14		14,595	14,625
16	BR-04-5-402	50,58	1,02	7,43	25,72	12,03	103,49	79,76	135,75	121,26		14,625	14,65
16	BR-04-5-403	57,20	0,99	9,89	20,22	10,66	110,66	67,43	107,62	92,13		14,65	14,675
16	BR-04-5-404	12,24	0,50	4,54	42,82	11,63	39,43	88,86	90,03	84,51		14,675	14,7
16	BR-04-5-405	43,93	0,87	6,20	23,91	11,72	91,77	57,33	110,97	98,12		14,7	14,725
16	BR-04-5-406	73,78	1,22	11,41	39,36	10,91	146,07	44,22	104,70	84,25		14,725	14,75
16	BR-04-5-407	98,91	1,83	15,84	23,26	8,67	182,55	35,94	90,93	65,37		14,75	14,775
16	BR-04-5-408	94,45	1,62	16,87	59,19	16,70	175,24	44,39	63,04	38,50		14,775	14,8
16	BR-04-5-409	96,87	1,77	16,25	33,88	13,01	170,64	25,74	61,75	37,86		14,8	14,825
16	BR-04-5-410	36,50	0,68	10,77	43,40	15,85	79,76	27,21	36,50	25,33		14,825	14,85
16	BR-04-5-411	7,64	0,34	4,29	31,97	12,53	25,14	64,40	23,64	20,12		14,85	14,875
16	BR-04-5-412	33,37	0,60	6,11	35,26	15,16	59,56	48,47	47,08	38,74		14,875	14,9
16	BR-04-5-413	51,41	0,82	7,65	46,67	13,83	95,70	49,89	42,55	29,15		14,9	14,925
16	BR-04-5-414	45,79	1,07	7,56	39,12	12,60	91,12	51,33	35,14	22,38		14,925	14,95
16	BR-04-5-415	48,87	0,96	6,61	29,40	14,43	94,34	53,53	32,00	18,79		14,95	14,975
16	BR-04-5-416	50,31	0,99	7,45	21,31	26,44	99,44	55,16	35,91	21,98		14,975	15
16	BR-04-5-417	52,59	1,03	8,04	58,47	25,40	100,14	45,35	35,48	21,46		15	15,025
16	BR-04-5-418	38,21	0,67	7,19	41,09	23,20	76,76	53,09	34,92	24,17		15,025	15,05
16	BR-04-5-419	19,87	0,59	4,78	28,51	23,72	42,78	74,26	33,06	27,07		15,05	15,075
16	BR-04-5-420	18,81	1,30	3,79	35,63	24,36	37,09	103,30	45,09	39,90		15,075	15,1
16	BR-04-5-421	16,23	0,47	3,37	52,42	23,67	39,36	103,53	65,78	60,27		15,1	15,125
16	BR-04-5-422	16,36	0,68	3,13	34,33	19,08	39,24	133,51	105,65	100,16		15,125	15,15
16	BR-04-5-423	30,00	1,14	6,43	54,09	18,30	82,17	133,35	106,12	94,62		15,15	15,175
16	BR-04-5-424	486,41	12,84	57,18	29,62	17,20	692,69	132,52	415,15	318,17		15,175	15,2
16	BR-04-5-425	651,22	14,38	74,80	58,02	23,20	929,28	169,11	512,95	382,85		15,2	15,225
16	BR-04-5-426	133,99	6,44	33,02	61,07	20,54	246,80	96,19	145,67	111,11		15,225	15,25
16	BR-04-5-427	36,32	1,13	12,84	29,31	20,47	111,43	122,66	71,99	56,39		15,25	15,275
16	BR-04-5-428	33,02	0,91	8,92	62,47	21,25	77,38	98,59	52,14	41,31		15,275	15,3
16	BR-04-5-429	32,08	0,79	7,54	43,89	19,07	69,43	123,94	40,19	30,47		15,3	15,325
16	BR-04-5-430	35,66	0,93	7,05		24,25	69,78	113,15	38,09	28,32		15,325	15,35
17	BR-04-5-431	31,11	1,28	5,65		26,89	60,32	62,18	62,60	54,15		15,4	15,43
17	BR-04-5-432	20,58	0,64	3,63	36,67	18,07	47,55	55,38	68,69	62,04		15,43	15,46
17	BR-04-5-433	20,65	0,68	3,69	55,86	20,85	48,46	42,55	79,37	72,59		15,46	15,485

17	BR-04-5-434	20,20	0,55	3,74	36,62	18,86	43,29	54,80	84,50	78,44		15,485	15,51
17	BR-04-5-435	23,10	0,65	4,23	27,06	17,52	50,31	63,44	58,99	51,95		15,51	15,535
17	BR-04-5-436	29,46	0,68	6,05	41,27	20,29	63,87	58,10	43,43	34,49		15,535	15,56
17	BR-04-5-437	71,33	1,00	12,74	48,24	21,57	125,45	37,47	66,64	49,07		15,56	15,585
17	BR-04-5-438	45,96	0,79	10,89	50,12	22,85	109,25	51,65	35,73	20,43		15,585	15,61
17	BR-04-5-439	140,98	1,71	18,79	61,76	23,97	235,14	56,69	69,24	36,32		15,61	15,635
17	BR-04-5-440	46,34	1,08	19,13	45,79	22,90	116,87	48,34	96,62	80,25		15,635	15,66
17	BR-04-5-441	71,36	1,12	15,14	68,36	21,21	110,64	37,02	199,28	183,79		15,66	15,685
17	BR-04-5-442	25,06	0,93	6,71	34,41	22,01	58,54	69,97	140,42	132,23		15,685	15,71
17	BR-04-5-443	31,29	1,04	6,36	36,44	21,85	63,59	113,34	60,28	51,38		15,71	15,735
17	BR-04-5-444	38,74	0,75	8,10	48,12	22,26	77,49	54,96	41,35	30,50		15,735	15,76
17	BR-04-5-445	37,92	0,77	7,53	35,53	18,61	81,58	63,55	52,42	41,00		15,76	15,785
17	BR-04-5-446	44,85	1,12	7,91	34,03	22,10	101,18	57,35	93,13	78,96		15,785	15,81
17	BR-04-5-447	35,75	1,69	8,04	115,35	18,93	78,69	57,34	70,34	59,32		15,81	15,835
17	BR-04-5-448	54,40	0,98	8,40	50,29	20,54	103,84	50,84	75,90	61,36		15,835	15,86
17	BR-04-5-449	51,82	0,94	9,28	64,89	22,31	101,38	68,55	48,22	34,03		15,86	15,885
17	BR-04-5-450	47,77	0,91	6,49	57,23	18,11	92,50	55,97	37,55	24,60		15,885	15,91
17	BR-04-5-451	40,00	0,52	6,17	41,20	17,31	72,57	70,52	37,38	27,22		15,91	15,935
17	BR-04-5-452	28,90	0,43	5,45	22,68	12,65	58,94	74,33	36,85	28,60		15,935	15,96
17	BR-04-5-453	102,71	2,33	11,25	44,51	21,06	164,21	90,54	59,54	36,55		15,96	15,985
17	BR-04-5-454	140,75	2,46	8,97	32,47	18,37	228,56	89,16	37,69	5,69		15,985	16,01
17	BR-04-5-455	80,28	1,91	19,23	54,41	18,86	156,23	83,31	104,22	82,34		16,01	16,035
17	BR-04-5-456	50,11	1,16	11,52	32,39	15,14	111,38	72,43	160,78	145,19		16,035	16,06
17	BR-04-5-457	23,29	0,76	4,96	20,81	13,14	71,38	89,35	139,90	129,91		16,06	16,085
17	BR-04-5-458	22,67	0,55	3,99	30,92	18,67	52,23	109,87	131,94	124,62		16,085	16,11
17	BR-04-5-459	26,81	0,91	4,16	37,06	17,09	49,62	133,16	113,93	106,98		16,11	16,135
17	BR-04-5-460	32,74	0,56	4,79	53,58	19,72	48,18	119,76	129,61	122,87		16,135	16,16
17	BR-04-5-461	26,54	2,05	4,26	35,17	16,96	48,58	103,43	103,81	97,00		16,16	16,185
17	BR-04-5-462	19,15	0,59	3,52	41,25	18,77	36,94	106,03	91,13	85,96		16,185	16,21
17	BR-04-5-463	15,56	0,61	3,00	39,70	18,66	30,91	106,92	87,03	82,70		16,21	16,235
17	BR-04-5-464	15,17	0,46	3,08	59,78	17,80	30,73	63,98	85,90	81,59		16,235	16,26
17	BR-04-5-465	16,69	0,65	2,58	29,76	17,29	33,86	81,13	92,47	87,73		16,26	16,285
17	BR-04-5-466	14,89	0,46	2,50	26,28	14,54	31,47	97,75	105,88	101,47		16,285	16,31
17	BR-04-5-467	16,41	0,57	2,69		15,20	33,43	90,28	123,14	118,46		16,31	16,335
18	BR-04-5-468	33,92	8,13	3,83		15,63	69,78	103,78	59,70	49,93		16,385	16,41
18	BR-04-5-469	9,70	0,73	2,70	41,40	25,37	35,75	91,66	51,75	46,74		16,41	16,435

18	BR-04-5-470	18,33	0,92	2,94	18,77	21,56	47,38	69,17	48,80	42,17		16,435	16,46
18	BR-04-5-471	19,01	0,93	3,21	13,17	22,66	48,18	60,84	36,92	30,17		16,46	16,485
18	BR-04-5-472	17,34	0,79	9,70	48,86	22,80	61,29	66,29	37,57	28,99		16,485	16,51
18	BR-04-5-473	59,95	1,51	14,73	17,43	19,57	145,81	43,32	42,58	22,17		16,51	16,535
18	BR-04-5-474	166,10	3,58	15,03	13,66	23,02	270,45	45,99	38,59	0,73		16,535	16,56
18	BR-04-5-475	179,66	3,72	17,41	36,35	24,23	296,52	46,32	36,67	-4,84		16,56	16,585
18	BR-04-5-476	178,13	3,92	15,94	43,40	26,36	292,19	37,28	35,29	-5,62		16,585	16,61
18	BR-04-5-477	115,80	3,44	18,26	22,77	21,97	213,34	34,58	46,21	16,35		16,61	16,63
18	BR-04-5-478	19,56	1,04	19,91	15,53	21,90	79,17	45,46	59,15	48,07		16,63	16,65
18	BR-04-5-479	13,53	7,22	7,80	14,55	17,96	40,96	65,35	37,31	31,58		16,65	16,67
18	BR-04-5-480	14,14	0,88	4,50	12,82	17,24	36,28	50,42	47,00	41,92		16,67	16,69
18	BR-04-5-481	17,74	0,90	3,77	11,23	20,95	39,86	43,90	47,57	41,99		16,69	16,71
18	BR-04-5-482	22,04	1,25	3,93	11,99	20,16	62,24	35,14	40,44	31,73		16,71	16,73
18	BR-04-5-483	70,61	1,98	9,99	10,99	19,90	108,69	24,05	98,11	82,90		16,73	16,75
18	BR-04-5-484	5,81	0,74	8,01	9,70	19,66	38,00	52,07	34,48	29,16		16,75	16,77
18	BR-04-5-485	61,84	1,90	14,16	13,41	18,29	134,34	38,79	42,81	24,00		16,77	16,79
18	BR-04-5-486	173,79	4,12	14,16	16,29	20,29	271,55	28,44	46,95	8,93		16,79	16,81
18	BR-04-5-487	132,70	3,38	14,90	21,30	22,18	226,20	19,65	38,49	6,82		16,81	16,83
18	BR-04-5-488	76,36	2,10	24,04	17,93	22,03	153,56	27,90	86,91	65,41		16,83	16,85
18	BR-04-5-489	52,90	1,69	13,93	15,46	21,22	100,73	47,11	62,24	48,14		16,85	16,87
18	BR-04-5-490	38,01	8,59	8,76	14,48	20,43	80,93	60,14	46,03	34,70		16,87	16,89
18	BR-04-5-491	34,81	1,33	9,44	13,93	19,71	76,40	64,35	41,36	30,66		16,89	16,91
18	BR-04-5-492	36,56	2,67	13,08	19,28	23,21	89,00	59,35	42,22	29,76		16,91	16,93
18	BR-04-5-493	58,32	2,83	16,93	27,23	25,70	142,51	67,64	33,76	13,81		16,93	16,95
18	BR-04-5-494	232,48	7,17	20,63	32,51	24,83	378,48	58,91	44,90	-8,08		16,95	16,97
18	BR-04-5-495	289,32	8,32	22,65	31,98	35,42	445,30	91,21	60,77	-1,57		16,97	16,99
18	BR-04-5-496	39,72	1,90	21,07	17,68	27,09	115,66	61,55	33,36	17,16		16,99	17,01
18	BR-04-5-497	20,85	1,00	14,69	12,18	22,60	57,11	71,82	26,17	18,17		17,01	17,03
18	BR-04-5-498	11,56	0,80	11,64	11,85	20,82	37,10	87,18	40,96	35,76		17,03	17,05
18	BR-04-5-499	8,95	0,77	6,36	16,01	18,37	27,62	88,91	82,54	78,68		17,05	17,07
18	BR-04-5-500	4,71	0,39	2,22	19,59	18,23	19,43	116,07	115,82	113,10		17,07	17,09
18	BR-04-5-501	5,43		1,84	23,13	26,73	24,47	103,06	153,35	149,93		17,09	17,11
18	BR-04-5-502	15,10	0,68	2,22	18,29	19,47	41,03	109,35	155,37	149,63		17,11	17,13
18	BR-04-5-503	12,76	0,40	2,07	19,19	17,76	41,55	80,68	77,12	71,30		17,13	17,15
18	BR-04-5-504	15,96	1,89	5,10	36,94	17,56	50,48	93,08	38,23	31,16		17,15	17,17
18	BR-04-5-505	19,13	0,42	10,07	19,15	18,94	65,86	57,86	30,49	21,27		17,17	17,19

18	BR-04-5-506	80,66	1,49	24,76	19,42	21,41	196,08	57,12	60,36	32,91		17,19	17,21
18	BR-04-5-507	275,65	8,77	33,61	21,56	26,15	436,57	98,68	97,92	36,80		17,21	17,23
18	BR-04-5-508	312,28	7,80	35,00	16,68	26,79	537,84	57,54	70,34	-4,95		17,23	17,25
18	BR-04-5-509	294,78	7,95	38,10	16,22	25,83	526,42	51,79	47,94	-25,76		17,25	17,27
18	BR-04-5-510	288,86	7,98	41,79	17,42	27,88	534,68	52,13	42,99	-31,86		17,27	17,29
18	BR-04-5-511	308,45	9,26	41,61		28,23	557,89	56,32	53,44	-24,66		17,29	17,31
19	BR-04-5-512	345,25	13,60	40,41		48,46	614,28	64,55	47,95	-38,05		17,34	17,36
19	BR-04-5-513	291,81	8,74	41,08	33,76	41,74	540,46	56,78	43,90	-31,77		17,36	17,38
19	BR-04-5-514	299,72	9,06	40,05	25,78	37,25	539,65	49,12	40,82	-34,73		17,38	17,4
19	BR-04-5-515	294,62	8,73	34,60	24,62	35,23	511,16	58,47	42,49	-29,07		17,4	17,42
19	BR-04-5-516	133,99	4,08	34,08	20,60	32,65	287,85	46,00	40,15	-0,15		17,42	17,44
19	BR-04-5-517	50,00	1,57	21,88	20,16	30,49	128,50	45,18	26,70	8,71		17,44	17,46
19	BR-04-5-518	47,72	2,78	12,21	20,11	28,82	90,86	61,79	26,08	13,36		17,46	17,48
19	BR-04-5-519	45,18	1,26	9,23	16,31	27,18	83,49	51,10	23,69	12,00		17,48	17,5
19	BR-04-5-520	44,39	1,34	8,32	19,81	29,61	81,86	53,30	22,28	10,82		17,5	17,52
19	BR-04-5-521	38,50	1,20	7,66	17,75	26,15	73,04	55,08	23,22	13,00		17,52	17,54
19	BR-04-5-522	35,72	1,03	7,66	19,98	27,15	70,11	56,19	23,82	14,00		17,54	17,56
19	BR-04-5-523	33,62	0,94	8,48	19,27	27,48	67,48	69,63	22,19	12,74		17,56	17,58
19	BR-04-5-524	38,22	2,14	11,08	17,06	28,48	76,71	66,90	22,63	11,89		17,58	17,605
19	BR-04-5-525	68,95	1,71	14,40	17,46	29,56	154,23	46,76	24,70	3,11		17,605	17,63
19	BR-04-5-526	198,43	4,42	14,07	24,31	33,89	317,22	63,74	32,58	-11,83		17,63	17,655
19	BR-04-5-527	119,99	3,23	18,08	19,18	29,58	229,03	60,68	34,32	2,25		17,655	17,68
19	BR-04-5-528	23,72	0,91	18,31	14,93	25,20	84,47	60,13	49,15	37,32		17,68	17,705
19	BR-04-5-529	25,28	0,76	10,60	24,92	23,21	59,02	77,17	57,70	49,44		17,705	17,73
19	BR-04-5-530	14,72	0,75	5,38	39,56	24,53	35,02	79,55	63,45	58,55		17,73	17,755
19	BR-04-5-531	5,27	0,38	2,87	18,98	21,53	22,07	100,12	45,72	42,63		17,755	17,78
19	BR-04-5-532	19,56	0,61	3,84	18,05	22,92	43,18	88,88	43,14	37,10		17,78	17,805
19	BR-04-5-533	38,17	0,82	6,31	19,29	22,81	77,91	76,22	36,38	25,47		17,805	17,83
19	BR-04-5-534	36,28	0,84	7,07	17,94	23,92	79,65	72,72	30,08	18,93		17,83	17,855
19	BR-04-5-535	43,46	1,11	7,75	22,17	24,86	84,61	65,57	27,73	15,88		17,855	17,88
19	BR-04-5-536	50,03	1,54	7,92	22,07	26,18	89,32	69,53	25,09	12,58		17,88	17,905
19	BR-04-5-537	52,55	1,11	8,35	26,73	25,31	92,41	79,64	25,50	12,56		17,905	17,93
19	BR-04-5-538	53,53	3,52	7,53	20,14	23,80	95,19	88,12	27,52	14,19		17,93	17,955
19	BR-04-5-539	48,19	1,94	11,48	34,22	22,83	88,30	86,43	53,81	41,45		17,955	17,98
19	BR-04-5-540	34,00	1,27	8,97	33,00	20,02	76,92	92,46	99,80	89,03		17,98	18,005
19	BR-04-5-541	45,81	1,60	8,29	68,76	22,47	97,11	89,03	124,24	110,64		18,005	18,03

19	BR-04-5-542	39,99	1,23	6,79	33,48	20,70	88,91	117,14	77,21	64,76		18,03	18,055
19	BR-04-5-543	39,34	0,88	6,78	24,93	19,02	84,68	113,30	51,72	39,87		18,055	18,08
19	BR-04-5-544	35,48	0,89	6,29	27,84	20,69	76,97	129,20	48,99	38,21		18,08	18,105
19	BR-04-5-545	21,24	0,89	4,66	30,72	18,73	50,10	112,76	53,35	46,34		18,105	18,13
19	BR-04-5-546	3,64	0,32	1,99	23,23	17,12	31,21	106,78	33,63	29,26		18,13	18,155
19	BR-04-5-547	25,34	0,61	5,77	25,54	18,00	77,74	91,52	35,41	24,53		18,155	18,18
19	BR-04-5-548	96,55	1,86	14,24	24,74	20,37	180,47	67,95	69,72	44,45		18,18	18,205
19	BR-04-5-549	115,28	2,54	16,96		21,88	195,18	56,77	84,14	56,82		18,205	18,23
20	BR-04-5-550	158,45	7,20	12,31		27,36	258,78	92,55	58,82	22,59		18,28	18,31
20	BR-04-5-551	135,88	1,26	14,09	29,34	22,93	236,32	87,10	51,35	18,27		18,31	18,34
20	BR-04-5-552	132,23	1,51	14,51	26,36	22,56	229,57	85,57	48,77	16,63		18,34	18,37
20	BR-04-5-553	128,66	1,30	14,42	23,64	23,49	223,35	79,95	46,07	14,80		18,37	18,4
20	BR-04-5-554	117,04	1,42	14,33	21,69	22,24	209,38	99,16	44,49	15,18		18,4	18,43
20	BR-04-5-555	109,69	1,50	14,37	24,26	22,08	197,36	89,95	44,10	16,47		18,43	18,46
20	BR-04-5-556	104,76	1,48	14,25	22,69	25,78	196,02	82,80	45,74	18,30		18,46	18,49
20	BR-04-5-557	111,96	1,55	14,21	26,51	28,17	209,30	79,98	48,17	18,87		18,49	18,52
20	BR-04-5-558	127,50	1,79	14,17	19,04	27,62	221,61	99,33	46,82	15,80		18,52	18,55
20	BR-04-5-559	131,20	1,69	14,13	26,15	27,65	226,33	108,25	47,63	15,94		18,55	18,58
20	BR-04-5-560	95,53	1,58	13,60	19,20	27,59	185,43	84,57	43,70	17,74		18,58	18,605
20	BR-04-5-561	103,49	1,58	13,07	18,31	28,53	189,95	87,88	45,34	18,75		18,605	18,63
20	BR-04-5-562	103,85	1,70	12,68	22,80	24,40	190,53	105,29	47,32	20,65		18,63	18,655
20	BR-04-5-563	78,02	1,37	14,12	23,71	25,24	145,35	90,21	85,06	64,71		18,655	18,68
20	BR-04-5-564	22,15	0,68	6,81	19,98	21,38	62,90	80,21	78,92	70,11		18,68	18,705
20	BR-04-5-565	21,35	0,56	4,56	17,39	20,94	51,61	102,99	55,34	48,11		18,705	18,73
20	BR-04-5-566	20,74	0,48	4,00	13,97	21,24	48,62	90,40	37,40	30,59		18,73	18,755
20	BR-04-5-567	19,86	0,48	5,06	13,78	19,78	50,14	99,46	27,13	20,11		18,755	18,78
20	BR-04-5-568	40,12	0,76	8,91	13,00	21,07	88,51	92,42	30,30	17,91		18,78	18,805
20	BR-04-5-569	49,97	0,86	11,06	13,85	23,76	111,99	76,38	28,34	12,67		18,805	18,83
20	BR-04-5-570	91,26	2,26	10,76	20,96	27,77	168,45	76,19	29,45	5,86		18,83	18,855
20	BR-04-5-571	128,44	2,49	11,81	25,82	28,21	218,37	91,95	31,42	0,85		18,855	18,88
20	BR-04-5-572	108,94	2,09	20,18	20,63	27,65	190,75	75,91	76,30	49,59		18,88	18,905
20	BR-04-5-573	26,58	0,78	14,38	45,62	25,02	73,90	71,77	53,90	43,55		18,905	18,93
20	BR-04-5-574	14,91	0,49	5,92	29,79	21,89	48,38	109,18	36,54	29,76		18,93	18,955
20	BR-04-5-575	13,77	0,45	3,35	17,24	18,73	43,44	125,35	30,30	24,22		18,955	18,98
20	BR-04-5-576	12,39	0,34	2,83	21,74	23,32	41,38	151,93	26,58	20,79		18,98	19,005

Amostras de Brancos do IC-5

Amostras	Na (ug/L)	K (ug/L)	Mg (ug/L)	Ca (ug/L)	MS (ug/L)	Cl (ug/L)	NO3 (ug/L)	SO4 (ug/L)	
BR-5-bl-67	1,48	0,96	0,99	33,36		7,34	5,16	2,58	1,5524
BR-5-bl-68	1,61	2,00	0,94	31,23		1,55	5,32		
BR-5-bl-69	1,33	2,00	0,87	40,08		9,42	5,14		
BR-5-bl-70	2,28	2,29	0,97	93,82		1,40	5,35	4,20	4,004
BR-5-bl-71	2,00	2,08	0,86	62,03		1,42	6,34	3,12	2,9212
BR-5-bl-72	1,91	2,07	0,81	50,63		1,49	5,08		
BR-5-bl-73	1,02	1,94		21,10		2,83		2,03	1,6338
BR-5-bl-74	0,92		1,02	18,50		2,10		2,81	2,516
BR-5-bl-75	0,94		0,94	16,51				2,64	2,64
BR-5-bl-76	1,02		0,85	48,80		3,48	5,55	2,65	2,1628
BR-5-bl-77	0,94		0,80	45,69		3,40	5,52	2,61	2,134
BR-5-bl-78	1,19	1,95	0,81	42,59		1,15	5,10	2,97	2,809
BR-5-bl-79	1,22	1,96	1,02	39,12	7,01	3,99	5,27	3,30	2,7414
BR-5-bl-80	1,25	1,98	0,98	38,83	7,74		5,19	3,47	3,47
BR-5-bl-81	1,33	1,96	0,92	39,82	8,06		5,28	2,86	2,86
BR-5-bl-82	1,35	2,10	0,85	45,54	8,78		5,35	3,43	3,43
BR-5-bl-83	1,15	1,99	0,82	42,39	6,80	33,96	5,73	4,76	0,0056
BR-5-bl-84	1,13	1,98	0,78	40,14	7,83		5,13	3,17	3,17
BR-5-BL-85	0,41	0,46	0,54	51,33	11,61	3,52	nd	4,74	4,24942
BR-5-BL-86	0,17	0,33	0,53	38,28	8,63	2,97	nd	nd	
BR-5-BL-87	0,17	0,27	0,24	27,48	8,08	3,04	nd	nd	
BR-5-BL-88	0,84	0,20	0,00	23,44	11,50	3,83	nd	3,01	2,47195
BR-5-BL-89	0,21	nd	0,01	22,26	10,40	2,77	nd	2,07	1,68446
BR-5-BL-90	3,65	nd	0,12	24,89	11,05	2,60	nd	nd	
BR-5-bl-67	1,48	0,96	0,99	33,36	0,00	9,42	5,14	0,00	-1,3188
BR-5-bl-68	1,61	2,00	0,94	31,23	0,00	1,40	5,35	4,20	4,004

BR-5-bl-69	1,33	2,00	0,87	40,08	0,00	1,42	6,34	3,12	2,9212
BR-5-bl-70	2,28	2,29	0,97	93,82	0,00	1,49	5,08	0,00	-0,2086
BR-5-bl-71	2,00	2,08	0,86	62,03	0,00	15,40	60,29	113,61	111,454
BR-5-bl-72	1,91	2,07	0,81	50,63	0,00	22,30	69,18	74,27	71,148
BR-5-bl-73	1,02	1,94	0,00	21,10	0,00	0,00	0,00	2,64	2,64
BR-5-bl-74	0,92	0,00	1,02	18,50	0,00	3,48	5,55	2,65	2,1628
BR-5-bl-75	0,94	0,00	0,94	16,51	0,00	3,40	5,52	2,61	2,134
BR-5-bl-76	1,02	0,00	0,85	48,80	0,00	1,15	5,10	2,97	2,809
BR-5-bl-77	0,94	0,00	0,80	45,69	0,00	62,40	105,54	29,94	21,204
BR-5-bl-78	1,19	1,95	0,81	42,59	0,00	109,64	97,18	39,40	24,0504
BR-5-bl-73	1,02	1,94	0,00	21,10	0,00	0,00	0,00	2,64	2,64
BR-5-bl-74	0,92	0,00	1,02	18,50	0,00	3,48	5,55	2,65	2,1628
BR-5-bl-75	0,94	0,00	0,94	16,51	0,00	3,40	5,52	2,61	2,134
BR-5-bl-76	1,02	0,00	0,85	48,80	0,00	1,15	5,10	2,97	2,809
BR-5-bl-77	0,94	0,00	0,80	45,69	0,00	62,40	105,54	29,94	21,204
BR-5-bl-78	1,19	1,95	0,81	42,59	0,00	109,64	97,18	39,40	24,0504
	1,24	1,32	0,75	38,94	3,58	13,62	20,29	11,45	9,57

42 amostras