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

ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO AMBIENTAL DA QUÍMICA IÔNICA DE UM TESTEMUNHO DO MANTO DE GELO DA ANTÁRTICA OCIDENTAL

DAIANE FLORA HAMMES

ORIENTADOR: 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 parcial para a obtenção do Título de Mestre em Geociências

Porto Alegre – 2011

Hammes, Daiane Flora
Análise e interpretação ambiental da química iônica de um testemunho do manto de gelo da Antártica ocidental. / Daiane Flora Hammes. - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2011.
[106 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 Cárdia Simões

1. Antártica. 2. Geoquímica. 3. Testemunhos. 4. Estratigrafia química. I. Título

CDD 551.9

_____

Catalogação na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Miriam Alves CRB 10/1947

UFRGS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geociências

ATA Nº 598

A comissão abaixo assinada tendo examinado a Dissertação de Mestrado da aluna **DAIANE FLORA HAMMES,** intitulada **"ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO AMBIENTAL DA QUÍMICA IÔNICA DE UM TESTEMUNHO DO MANTO DE GELO DA ANTÁRTICA OCIDENTAL",** atribui os seguintes conceitos:

Profª. Dra. Maria Lídia Medeiros Vignol (UFRGS)
CONCEITO: "A" (EXCELENTE)

Prof. Dr. Alexandre Santos de Alencar (UERJ)
CONCEITO: "A" (EXCELENTE)

Prof. Dr. Norberto Dani (IGEO/UFRGS)
CONCEITO: "A" (EXCELENTE)

Porto Alegre, 19 de julho de 2011 .

Homologação pela Comissão de Pós-Graduação,
Ata nº 005/2011 **Data: 19/07/2011**
Conceito Final: "A" (EXCELENTE)
Rubrica:

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

Roberto Martins Pereira
Secretário
Identificação Única 003550729

Dedico esta dissertação...

À meus pais, Armando e Flora,
À meu irmão querido Pedro e sua amada Gabi,
Pepo, meu namorado com amor e carinho!
À minha nona Lídia Boff Longhi, seus 10 filhos que eu adoro, e filhos de seus filhos...
E em especial aos meus amigos e colegas!

AGRADECIMENTOS

Ao professor Jefferson pelas oportunidades e aprendizado!
Ao grupo de pesquisadores do CCI /Maine e aos brasileiros que fizeram parte do grupo de trabalhos no Maine! Em especial à russa Helena (geóloga), e chilena Masiel (doutoranda química), Maria Ângela e Rose. Ao Ronaldo, por passar da forma mais amigável possível seu vasto conhecimento na área.
Ao CNPq, PPGEO, UFRGS, Geologia UFRGS.
Ao PROANTAR, Marinha do Brasil, alpinistas, e aos amigos e colegas que estiveram na geleira Wanda comigo! Aos colegas e amigos do CPC pela parceria e aprendizado!
Aos meus antigos orientadores e colegas de iniciação científica!! Ao grupo do Laboratório de Modelagem Geológica e Ambiental (MODELAGE). Colegas de laboratório e campo.

Aos amigos e colegas da geologia e mestrado na UFRGS, Jana, Vini, Débora, Paloma pela parceria e amizade!!
Aos colegas da geologia, e novos colegas e amigos do mestrado (geologia marinha) Gabi, Paula, Ane, Edú, Claudinha.....
AMIGOS!
Aos amigos de Lajeado, RS.
À família do Pepo!
À toda família .....!! Em especial aos meus tios e amigos Orildo, Irene, Olívia e Isabel!
À Rose pelo apoio moral.
Aos novos colegas e amigos da CPRM / Serviço Geológico do Brasil / Residência de Porto Velho, RO.
Aos meus novos amigos da Amazônia!
Aos colegas e amigos do apartamento Catharina Ramos dos Prazeres Campos, Marcos Nóbrega II, Steffan, André e Fred! RO.

RESUMO

Este estudo utilizou os princípios da glacioquímica para determinar e analisar as variações nas concentrações aniônicas de um testemunho de neve e firn obtido pela perfuração no manto de gelo da antártica ocidental no verão austral de 2004/05. O testemunho IC-6 (81°03'S, 79°51'W), de 34,65 m de profundidade, obtido a 750 m de altitude, foi subamostrado em sala limpa (CLASE 100), usando um sistema de derretimento contínuo desenvolvido pela equipe do Climate Change Institute (CCI) da Universidade do Maine (EUA). Esse processo gerou 1.368 amostras para análises por cromatografia iônica, cerca de 58 amostras por metro, permitindo detalhamento sazonal da variabilidade das concentrações dos íons majoritários. O testemunho representa 66 ± 3 anos de dados ambientais, segundo a datação baseada na variação sazonal dos íons Cl^-, Na^+, Mg^{+2} e SO_4^{-2}. O testemunho de 23,61 m em equivalente d'água, corrigido para variações em densidade, representa uma acumulação liquida média anual de 0,36 m (em equivalente d'água). Assim, a camada ao fundo foi formada no ano de 1938 (± 3 anos). As concentrações iônicas médias medidas no IC-6, são: [(Na^+= 66,92 ± 2,32 μg L^{-1}), (K^+= 3,31 ± 0,18 μg L^{-1}); (Mg^{+2}= 10,07 ± 0,25 μg L^{-1}); (Ca^{+2} = 16,93 ± 0,38 μg L^{-1}); (Cl^- = 155,74 ± 4,40 μg L^{-1}); (NO_3^- = 56,01 ± 0,80 μg L^{-1}); (SO_4^{2} = 55,65 ± 1,36 μg L^{-1}); e (CH_3SO_3 (MS) = 14,11 ± 1,19 μg L^{-1})]. As maiores concentrações de Na^+, Cl^-, e Mg^{+2} foram interpretadas como picos de invernos, associadas diretamente ao aerossol dos mares circundantes em respostas, provavelmente, a advecção mais intensa de massas de ar (marinho) sobre as plataformas de gelo, e portanto são também traçadores marinhos. Já o perfil (série) de sulfato está em antifase, em relação às variações nas espécies Na^+, Cl^- e Mg^{+2}. De origem predominantemente marinha, o sulfato total apresentou maiores concentrações durante a primavera e verão (períodos de maior atividade biológica nos mares circumpolares), possivelmente marcando a variação sazonal da atividade biológica na região. Embora em alguns intervalos essa "antifase" não fique tão clara, é o que ocorre na maior parte do testemunho IC-6, condição que auxiliou na interpretação da variação sazonal observada principalmente na série do cloro. O perfil de excesso de sulfato apresenta perfil similar ao de sulfatos total, com picos concomitantes. Além da forte correlação com o íon SO_4^{-2}, também é observada uma correlação fraca a moderada com o íon nitrato. Picos concomitantes deste íon com o excesso de sulfato representam eventos episódicos como é o caso das erupções vulcânicas de grande magnitude. A variabilidade da concentração de nitrato não esta associada ao aerossol marinho, como aponta a falta de correlação entre esse ânion e o Cl^-, Na^+ e Mg^{2+}. Porém, série de nitrato apresenta muitos períodos bem marcados e correlacionados com as concentrações de excesso de sulfato, devendo representar a ocorrência de eventos episódicos, como erupções vulcânicas. Entretanto, a análise de íons maiores nesse estudo não possibilitou a identificação de eventos específicos, será necessário o uso de técnicas complementares para determinação de elementos traços. Sugere-se

que o nitrato seria transportado e depositado por massas de ar provenientes da estratosfera ou da alta troposfera e que grandes concentrações dessa espécie poderiam estar associadas ao registro de ocorrências de eventos vulcânicos. Essa característica parece ser coerente com os picos correlacionáveis nos perfis (séries) de nitrato e sulfatos. Além da variação sazonal (observada principalmente no perfil de cloro), foram identificados outros padrões recorrentes no tempo (ciclos), principalmente nas séries de dos íons Na^{+}, Cl^{-} e Mg^{2+} (origem marinha) e NO_3^{-}. O principal ciclo identificado, de aproximadamente 17,3 anos, necessita melhor investigação. A secundária, em torno de 10 anos, estaria associada ao ciclo solar (de 10,7 anos). Também são observados ciclos com períodos entre 2 a 5 anos, que poderiam estar associados ao fenômeno ENOS (El Niño - Oscilação Sul). Ao comparar as concentrações médias do IC-6 com de outros sítios no interior da Antártica, observa-se uma abrupta redução ao atravessar as montanhas Transantárticas em direção ao Polo Sul geográfico. Sugere-se que cordilheira esteja barrando o transporte dos aerossóis marinhos para o interior do continente devido a um efeito orográfico sobre a precipitação.

Palavras-chave: testemunhos, estratigrafia química, geoquímica, Antártica cromatografia iônica.

ABSTRACT

This study employed glaciochemical principles to determine and analyze the variation of anionic concentrations of a firn and snow core obtained from the Western Antarctic Ice Sheet, in the summer of 2004/05. The IC-6 core (81°03'S, 79°51'W), reaching 34.65 m in depth, was extracted at 750 m above sea level. This core was subsampled in a Class 100 clean room, employing a discrete continuous melting system developed by the team at the Climate Change Institute (CCI), University of Maine, USA. This process produced 1,368 samples for ionic chromatographic analyses, approximately 58 samples per meter, permitting a seasonal-scale resolution of the main ion concentrations and variabilities. This core represents 66 ± 3 years of environmental data, according to Cl^-, Na^+, Mg^{+2} e SO_4^{-2} ion seasonal variations. The 23.61 m core, in water equivalent, corrected for the density variation, represents an annual net accumulation average rate of 0.36. The deepest layer was deposited in 1938 (± 3). Core mean ionic concentrations are: [(Na^+= 66,92 ± 2,32 μg L^{-1}); (K^+= 3,31 ± 0,18 μg L^{-1}); (Mg^{+2}= 10,07 ± 0,25 μg L^{-1}); (Ca^{+2} = 16,93 ± 0,38 μg L^{-1}); (Cl^- = 155,74 ± 4,40 μg L^{-1}); (NO_3^- = 56,01 ± 0,80 μg L^{-1}); (SO_4^{2} = 55,65 ± 1,36 μg L^{-1}); and (CH_3SO_3 (MS) = 14,11 ± 1,19 μg L^{-1})]. The largest concentrations of Na^+, Cl^-, e Mg^{+2} were interpreted as winter peaks, directly associated with the aerosols from the surrounding seas, probably, in response to the intensification of marine air mass advection on the ice shelves, and, thus, also being marine tracers. The sulphate profile (series) presents an antiphase, with relation to Na^+, Cl^- e Mg^{+2} species variations. Predominantly of marine origin, total sulphates presented greater concentrations during Spring and Summer (periods of greater biologic activity in the Southern Ocean), possibly marking the seasonal variation of biologic activity in the region. Although in some intervals of this “antiphase” are not clearly evident, they are consistent throughout most of the IC-6 core, assisting with the interpretation of the observed seasonal variations, particularly when related to chlorine data series. The sulphate excess profile is similar to total sulphate profile, showing concomitant spikes. Besides the strong correlation to tSO_4^{-2} ion, a weak to moderate correlation was observed for nitrate ions. Coinciding peaks for this ion with excess sulphate may represent episodic events, such as presented by volcanic events of great magnitude. The nitrate concentration variability is not associated to marine aerosols, as shown by the lack of correlation between this anion and Cl^-, Na^+ e Mg^{2+}. The nitrate series presents many well marked periods and seem to be correlated to excess sulphate concentrations, possibly representing the occurrence of episodic events, such as volcanic eruptions. Even so, the major ions analyses proposed by this work did not make the identification of such episodic events clear. Such events need to be addressed with complementary techniques to determine the specific trace elements. These results suggest that nitrate is transported and deposited by stratospheric or high tropospheric air masses, and that great concentrations of this species could

be associated to the recorded volcanic events. This characteristic appears to be coherent with the spikes in the nitrate and sulphate profiles. Besides the seasonal variation (observed, principally, in the chlorine profile), other time cycle/patterns were identified, mainly those related to Na^+, Cl^- e Mg^{2+} ion series (of marine origin) and NO_3^-. The main identified cycle, approximately 17.3 years, ensues to be better investigated. A second cycle, presenting a 10 year period, is possibly associated to the solar cycle (10.7 years). Shorter cycles of 2 and 5 year periods could possibly be related to the ENSO phenomenon. On comparing average concentrations of the IC-6 core with other sites, farther within the Antarctic continent, an abrupt reduction was observed, from the Trans-Antarctic mountains to the Geographic South Pole, suggesting that this mountain range could be a barrier for marine aerosol transport to the interior of the continent, due to an orographic effect on the precipitation.

Keywords: core, glaciochemical, Antarctic, ionic chromatographic, seasonal variations.

SUMÁRIO

Pág.

Capa

Frontispício ii

Dedicatória iv

Agradecimentos v

Resumo vi

Abstract viii

Sumário x

Lista de figuras xiii

Lista de tabelas xv

Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Introdução..... 01

1.2 - Objetivos 01

1.3 – O manto O manto de gelo antártico: Glaciologia e o substrato rochoso antártico..... 01

1.4- Climatologia geral da Antártica..... 06

1.4.1 Península Antártica..... 09

1.4.2 - Relação entre circulação oceânica e temperatura atmosférica..... 12

1.5 - Gelo Marinho..... 13

1.6 - O Programa Antártico Brasileiro..... 15

1.7 - Programa ITASE (*International Trans-Antarctic Scientific Expedition*)..... 15

1.8 - A travessia chileno-brasileira da Antártica no verão austral de 2004-2005..... 17

1.9 – Fatores determinantes na escolha dos locais de amostragem..... 19

Capítulo 2 – Testemunhos de gelo: fonte de informações paleoclimáticas e da química atmosférica

2.1- Introdução: O registro ambiental nos testemunhos de gelo..... 20

2.2- Principais informações ambientais derivadas de testemunhos de gelo..... 21

2.2.1 - Química da neve e do gelo polar e impurezas contidas no gelo..... 22

2.2.2 - Variações sazonais e a datação dos testemunhos..... 26

2.2.3 - Variações sazonais nas razões de isótopos estáveis e a datação de testemunhos..... 27

2.2.4 - Horizontes de referência..... 31

2.2.5 - O impacto antrópico 34

2.3 - Principais registros de testemunhos de gelo antárticos..... 36

Capítulo 3 – O testemunho de gelo IC-6: Obtenção e análise

3.1- Apresentação e introdução..... 40
3.2 – O local de perfuração do testemunho de gelo IC-6..... 41
3.2.1- Cenário geológico..... 42
3.2.2- Cenário glaciológico..... 43
3.3 - Trabalhos de campo no verão de 2004/2005..... 44
3.3.1 - Perfuração do testemunho de gelo 44
3.3.2 - Determinação da densidade e empacotamento das seções 44
3.3.3 - Medição da temperatura do poço de perfuração..... 46
3.3.4 - Transporte das seções do testemunho..... 47
3.4- Os trabalhos laboratoriais 47
3.4.1- O laboratório para análise glacioquímicas na Universidade do Maine, EUA..... 47
3.4.2- Descrição estratigráfica do IC-6..... 48
3.4.3- Sub-amostragem e descontaminação..... 49
3.4.3a- Armazenamento das caixas e sistema de resfriamento..... 50
3.4.3b- Descontaminação dos equipamentos utilizados..... 50
3.4.3c- Lavagem de frascos..... 51
3.4.3d- Descontaminação dos testemunhos..... 52
3.4.3e- Metodologia de descontaminação e amostragem utilizada na seção mais próxima à superfície do testemunho IC-6..... 52
3.4.4- Derretimento e quarteamento das amostras..... 54
3.4.5- Análises glacioquímicas..... 62
3.4.5a- Cromatografia iônica..... 62

Capítulo 4 – Resultados

4.1 – Introdução 66
4.2 – Resultados das análise glacioquímicas..... 66
4.2.1- Íons utilizados nas análises..... 68
4.2.1.1- Cloretos, sulfatos e Nitrato..... 68
4.2.1.2- Sódio e Magnésio..... 68
4.3 – Datação do testemunho 69
4.3.1- Determinação das variações sazonais do conteúdo iônico e a contagem dos anos..... 69
4.3.2- Determinação da acumulação média anual do local..... 72
4.3.3- Estimativa da idade no fundo do testemunho..... 72

4.4 – Excesso de SO_4^{2-}..... 72

Capítulo 5 – Discussão

5.1 – Introdução 76

5.2 – Interpretação da variabilidade das concentrações iônicas ……76
5.2.1- A relação entre cloro, sódio e magnésio..... 76
5.2.2- Cloretos e sulfatos..... 78
5.2.3- Nitrato..... 79
5.2.4- Excesso de SO_4^{2-}..... 80
5.3 – Relações entre variação sazonal no conteúdo iônico e erupções vulcânicas conhecidas 82
5.4 – Relação entre concentração iônica e elevação 87
5.5 – Distribuição espacial ……92

Capítulo 6 – Conclusões

6.1 – Principais conclusões deste trabalho ……95
6.2 – Sugestões de trabalhos futuros……98

Referências Bibliográficas ***99***

LISTA DE FIGURA

Figura	*Descrição*	*Página*
Figura 1.1	Seção transversal para um manto de gelo, entradas e saídas de massa e nergia	*02*
Figura 1.2	Seção transversal mostrando o fluxo em um manto de gelo	*03*
Figura 1.3	Áreas montanhosas e a localização de plataformas de gelo.....	*05*
Figura 1.4	As 30 principais bacias de drenagem glacial e a intensidade do fluxo de	*06*
Figura 1.5	Distribuição de temperatura do ar (ºC) na Antártica, em 925 hPa.....	*07*
Figura 1.6	a) Batimetria e topografia da Antártica e do Oceano Austral. b) Vetores representando a velocidade e direção do vento.....	*08*
Figura 1.7	Climatologia anual do campo de pressão médio da atmosfera (hPa).....	*09*
Figura 1.8	Taxa de acumulação de neve sobre a Antártica.....	*10*
Figura 1.9	Mapa de distribuição da temperatura média anual na Península Antártica.....	*11*
Figura .11	Limite sazonal máximo e mínimo médio da cobertura de gelo marinho	*14*
Figura .12	Travessias propostas e/ou completadas pelo programa ITASE.....	*16*
Figura .13	Aspecto fisiográfico da região de estudo e comboio utilizado na realização da travessia Antártica.....	*17*
Figura 2.1	Esquema mostrando as principais fontes de impurezas que podem ser encontradas depositadas nas camadas de neve polar.....	*24*
Figura 2.2	Processo de fracionamento isotópico das massas de ar evaporadas em latitudes médias e transportadas às regiões polares.....	*28*
Figura 2.3	Registros climáticos ao longo dos 8 últimos ciclos glaciais obtidos de testemunhos de gelo e marinhos da Antártica.....	*28*
Figura 2.4	Mapa da Antártica mostrando: a) Mapa da distribuição espacial de isótopos de oxigênio. Os valores são dados em $\delta^{18}O$ ($\delta^{o}/_{oo}$ SMOW); b) Elevação (m); c) Média de temperatura anual (°C); e d) Taxa de acumulação em equivalente de água (cm a^{-1}). Os círculos vazios correspondem a áreas em que os dados não foram avaliados. Modificado de Masson-Delmotte *et al*. (2008).....	*29*
Figura 2.5	Seção de um testemunho de gelo, região central da Groenlândia, mostrando a variação anual para alguns parâmetros comumente utilizados para datar testemunhos de gelo.....	*30*
Figura .6a	Evidências da ocorrência de eventos vulcânicos extraídas de testemunhos de gelo.....	*32*
Figura .6b	Acidez presente nas camadas de gelo de um testemunho extraído do Hemisfério Norte (Crete), região central da Groenlândia.....	*33*
Figura 2.7	Localização dos principais testemunhos de gelo e neve obtidos.....	*38*
Figura 2.8	Testemunhos e amostragens feitas no continente Antártico.....	*39*
Figura 3.1	Topografia da região e a localização dos testemunhos de gelo IC-6.....	*41*
Figura 3.2	Mapa com a interpretação das zonas de anomalias aeromagnética e identificação de blocos crustais.....	*42*
Figura 3.3	Linhas de fluxo do gelo e divisores das bacias de drenanagem glaciais.....	*44*
Figura 3.4	Equipamento de perfuração montado dentro de uma barraca.....	*45*
Figura 3.5	Pesagem e medição do comprimento de cada uma das seções.....	*46*
Figura 3.6	Embarque da carga e pessoal no dia 08 de janeiro de 2005 nos montes Patriot.	*47*
Figura 3.7	Perfis de estratigrafia e densidade do testemunho IC-6.....	*49*
Figura 3.8	Sala fria (⁻20 ºC) onde são realizados os procedimentos de sub-amostragem e descontaminação.....	*50*
Figura 3.9	Limpeza dos equipamentos utilizados na mesa de fluxo laminar.....	*51*
Figura3.10	Limpeza dos frascos para cromatografia iônica.....	*51*
Figura3.11	Sequência do processo de descontaminação e sub-amostragem do testemunho realizado dentro de sala fria (⁻20 ºC).....	*53*

Figura 3.12	Descontaminação de amostragem para seções de neve superficial, não submetido ao sistema de derretimento contínuo.....	*54*
Figura 3.13	Translado e armazenamento dos tubos até o freezer da sala limpa.....	*55*
Figura 3.14	Diagrama esquemático com exemplificação do fluxo do líquido gerado pelo derretimento de testemunhos.....	*55*
Figura 3.15	Freezer (⁻20 ^{o}C) adaptado para o derretimento da seção que é acoplada ao sistema de der-retimento da amostra.....	*56*
Figura 3.16	Mecanismo de aquecimento e separação da porção derretida do testemunho....	*57*
Figura 3.18	Sistema de derretimento contínuo realizado em sala limpa (classe 100) para subamostragem (IC, ICP-MS e isótopos estáveis de oxigênio) de testemunhos de gelo	*59*
Figura 3.19	Equipamento de perfuração montado dentro de uma barraca.....	*61*
Figura 3.20	Princípio de funcionamento de um sistema de cromatografia líquida iônica.....	*64*
Figura 3.21	Sistema de cromatografia iônica utilizados pelo laboratório do CCI, Universidade do Maine.....	*65*
Figura 3.22	Mostruário padrão líquido utilizado para a calibração dos cromatógrafos, frascos com amostras de IC oriundas do derretimento contínuo e posicionamento das amostras e suprimento automático pelo aparelho para a análise simultânea de ânions e cátions.....	*65*
Figura 4.1	Variação composicional ao longo do testemunho IC6.....	*67*
Figura 4.2	Séries de íons, Na^{+}, Cl^{-}, Mg^{2+} e SO_4^{2-}, utilizados para a datação do testemunho IC-6 por variação sazonal na concentração de íons. Esses perfis são o resultado do uso de filtros (média móvel) para a remoção de ruídos.	*70*
Figura 4.3	Concentração do íon sulfato presente nas amostras de brancos. Concentração do íon cloreto presente nas amostras de brancos. Concentração de excesso de sulfato	*74*
Figura 5.1	Relação entre a concentração de Cl^{-} e Na^{+} e entre Na^{+} e Mg^{2+} nas mesmas amostras do testemunho de gelo IC6.....	*78*
Figura 5.2a	Relação entre a concentração de nitrato e cloro.....	*81*
Figura 5.2b	Relação entre a concentração de nitrato e sulfalto.....	*81*
Figura 5.3	Comparação entre o IC-6 e os perfis de sulfatos e de excesso de sulfato dos 16 testemunhos apresentados por Dixon *et al.* (2005).....	*83*
Figura 5.4	Localização do IC6 e de alguns dos principais testemunhos e amostragens feitas no continente e utilizadas para fins de comparação nesta dissertação.....	*78*
Figura 5.5	Relações entre os dados de concentração e elevação.....	*90*
Figura 5.6	Variabilidade espacial das concentrações iônicas medidos em ppb para o continente Antártico.....	*93*

LISTA DE TABELAS

Tabela	Descrição	Página
Tabela.1.1	Dados dos testemunhos coletados durante a travessia chileno-brasileira da Antártica.....	18
Tabela 2.1	Espécies e parâmetros investigados em testemunhos de neve e gelo polares e informações ambientais associadas.....	23
Tabela 2.2	Projetos atuais de destaque na Antártica.....	37
Tabela.4.1	Estatística descritiva das concentrações iônicas no testemunho IC6 e em amostras de brancos.....	68
Tabela.4.2	Estatística descritiva das concentrações iônicas de excesso de sulfatos determinadas por cromatografia iônica	73
Tabela.5.1	Matriz de correlação entre os principais íons (concentrações iônicas)	76
Tabela.5.2	Principais eventos vulcânicos detectados em testemunhos de gelo antártico.....	84
Tabela.5.3	Médias das concentrações iônicas para o intervalo de 5 anos (1992 a 1997) do testemunho IC-6.....	88

CAPÍTULO 1 – Introdução

1.1 - Introdução

Esta dissertação utiliza dados de conteúdo iônico de um testemunhos de neve, *firn* e gelo coletado durante o verão de 2004/2005, quando pela primeira vez o Brasil obteve amostras do interior antártico. Naquela oportunidade, seis testemunhos de gelo (rasos) e 220 amostras superficiais foram coletados pelo Professor Jefferson C. Simões entre o Pólo Sul Geográfico (90°S) e a estação chilena Parodi (80°18'S, 81°23'W) durante a travessia glaciológica Chileno-Brasileira.

O trabalho aqui descrito é uma ação colaborativa entre o Centro de Estudios Científicos, Valdívia (Chile), o Climate Change Institute (CCI), Universidade do Maine, Orono (EUA) e o Núcleo de Pesquisas Antárticas e Climáticas (NUPAC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O NUPAC foi recentemente renomeado Centro Polar e Climático (CPC). As pesquisas laboratoriais aqui relatados foram realizadas no CCI, considerando a inexistência até esta data de um laboratório glacioquímico completo no Brasil.

1.2 - Objetivos

O objetivo desta dissertação é interpretar, em termos de variações ambientais, o registro glacioquímico de um testemunho de gelo da Antártica Ocidental.

Metas:

a) Determinar as variações nas concentrações dos íons maiores nesse testemunho de gelo.

b) Datar e interpretar ambientalmente a série temporal dessas variações.

1.3 - O manto de gelo antártico: Glaciologia e o substrato rochoso

O manto de gelo Antártico, dividido em porção leste e oeste em relação às montanhas Transantárticas, cobre uma área de cerca de 13,6 milhões, e espessura

média de 2,1 km, podendo chegar a quase 4,8 km. No total são aproximadamente 25 milhões de km^3 de gelo, cobrindo 99,7% do continente (Fox e Cooper, 1994).

O manto de gelo, assim como as geleiras, é formado pela acumulação de neve na superfície terrestre e posterior compactação e recristalização pela pressão das camadas sobrepostas. Ao mesmo tempo em que novas camadas vão sendo adicionadas, ano a ano pela precipitação e acumulação de neve, também ocorre a remoção dos registros mais velhos (porção basal do manto de gelo) pelo fluxo do gelo e perda (ablação) do material (Fig. 1.1 e 1.2). Portanto é necessário saber o caminho que o gelo percorre, pois este é transportado e transformado desde o momento em que precipita como neve milhares de anos atrás e talvez centenas de quilômetros do ponto de onde se encontra hoje (Fig. 1.1, 1.2 e 1.3).

Segundo Mayewski *et al.* (2009), o manto de gelo antártico (na atual configuração) tem ± 20 milhões de anos (Ma), mas o gelo mais velho deve ter entre 1.5 e 2 Ma, pois o restante já fluiu para o mar. No caso do manto de gelo antártico, a perda se dá, na maior parte, pela separação de icebergs (Fig. 1.1). O testemunho de gelo do Domo C (-74,70°S, 124,2°W), por exemplo, já cobre 7 ciclos glaciais-interglaciais, o que corresponde a dados de 800 mil anos. A última idade do gelo ocorreu aproximadamente de 119 a 11 mil anos atrás.

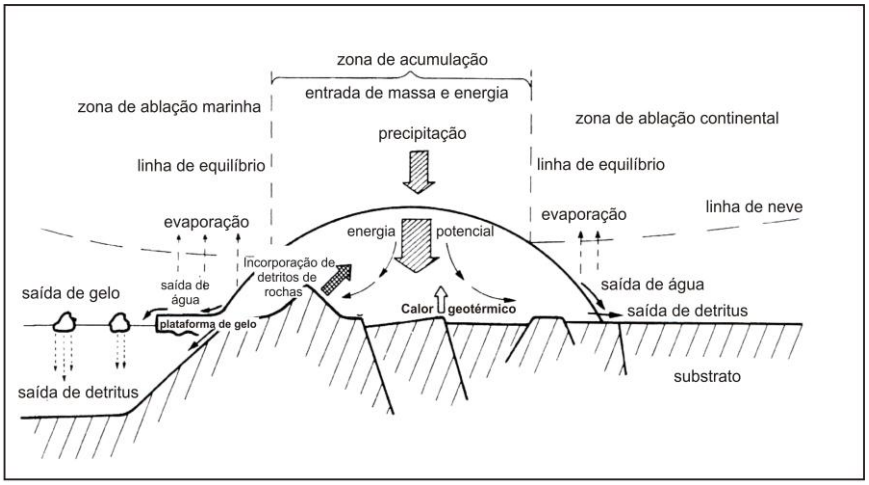

Figura 1.1: Seção transversal para um manto de gelo, visto como um sistema, mostrando entradas e saídas de massa e energia. Sistema idealizado por Brodzikowski e van Loon (1991).

Análises de perfis glaciológicos realizados sobre os mantos de gelo Antárticos e também da Groenlândia permitem a obtenção de alguns parâmetros como distribuição de temperatura, dados de isótopos estáveis, composição, tamanho e clima

(Fig.1.2). Baseado nessas suposições, alguns modelos de fluxo de calor e gelo são criados e podem corroborar com as inferências feitas para estes ambientes.

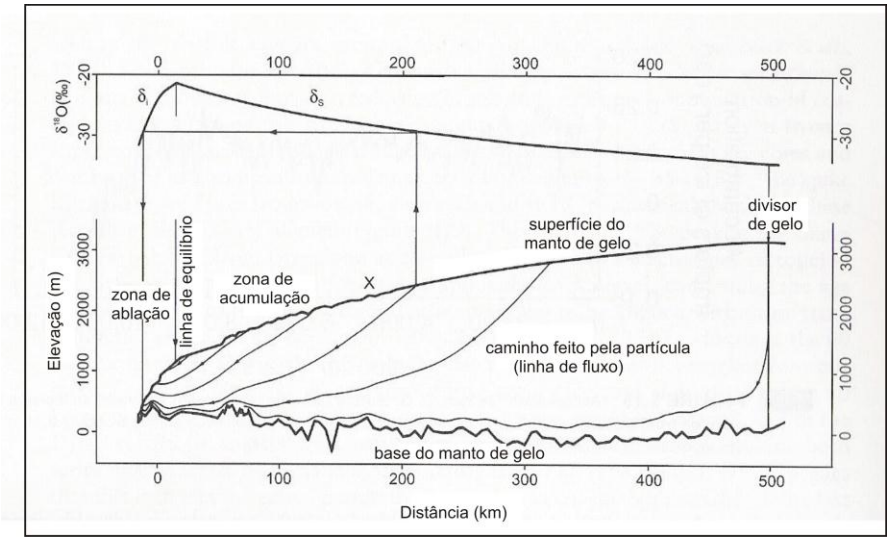

Figura 1.2: Seção transversal mostrando o fluxo em um manto de gelo e padrões de variação de $\delta^{18}O$. As linhas de fluxo indicam o sentido do fluxo da neve depositada em superfície e que é transformada em gelo. Modificado de Reeh (1991). Modificado de Bradley 1990???

Por possuir dimensões continentais, o manto de gelo Antártico exerce papel muito importante na variabilidade e mudanças climáticas, especialmente do hemisfério sul, pois a região, incluindo a zona circundante de gelo marinho, constituí a área da Terra onde ocorre a maior perda de energia da atmosfera ao espaço. O papel do manto de gelo antártico no sistema climático global é tão dinâmico quanto complexo. Um exemplo disso é o efeito que pequenas mudanças de temperatura da atmosfera antártica podem causar no sistema de circulações globais atmosféricas (Dixon *et al*., 2004). Os dados obtidos pela glacioquímica constituem uma forma de obtenção de informação única sobre fontes, vias, e distribuição de espécies químicas na atmosfera e no tempo (Mayeswski *et al*,. 1993).

Devido principalmente a sua localização geográfica distante de grandes centros industriais, o manto de gelo Antártico possui menores índices de impurezas (poeira ressuspendida, emissões biogênicas dos solos e da vegetação, emissões antropogênicas) quando comparado ao manto de gelo da Groenlândia (Boutron , 1995), condição importante para este tipo de estudo. Além disso, a reatividade química da atmosfera polar é consideravelmente reduzida com a ocorrência mínima de reações fotoquímicas durante os meses de inverno e o decréscimo da velocidade de muitas

reações químicas devido às temperaturas muito baixas (Bernardo, 1999; Legrand e Mayeswski, 1997).

O relevo atual do continente Antártico é marcado pela presença de montanhas Transantárticas (sequência gondwânica), uma cadeia que se estende por mais de 4 mil quilômetros, responsável pela divisão do continente em Antártida Oriental e Ocidental. Essa cadeia de montanhas também possui um papel muito importante para o clima do continente, pois influencia nos padrões de circulação atmosférica, ventos, taxas de precipitação, e outros parâmetros. A geologia dessas montanhas é formada por rochas similares àquelas encontradas no sul da África, Índia, Austrália e América do Sul e Cordilheira dos Andes (litologias e contexto geológico semelhantes).

A Antártica Ocidental constitui a parte mais baixa do continente, onde a formação geológica é mais recente, inclusive com atividade tectônica recente e vulcanismo associado. Já a Antártica Oriental corresponde à parte mais antiga e alta do continente, onde o gelo ultrapassa facilmente 3 mil metros de espessura, escondendo montanhas, vales e lagos subglaciais. É também a parte menos conhecida e mais fria da superfície do planeta, onde se encontra o Polo Sul Geográfico, este situado a 2.828 metros de altitude.

O surgimento da passagem de Drake entre a Antártica e a América do Sul ocorrida há ± 23 milhões de anos atrás, resultou no aparecimento da Corrente Circumpolar Antártica. O gelo então se propagou, substituindo as florestas que cobriam o continente, o qual já se encontrava coberto de gelo há aproximadamente 15 milhões de anos, embora os primeiros sinais de [1]glaciação tenham 40 milhões de anos.

Na figura 1.3 podem ser observadas as áreas montanhosas e a localização de [2]plataformas de gelo no continente Antártico. No quadrante NW, em destaque, se

---

[1] **Glaciação:** Período longo de tempo caracterizado por condições climáticas associadas à máxima extensão das geleiras. Dentre as várias causas atribuídas às glaciações temos: a)variação na radiação solar; b)variação na composição da atmosfera terrestre; c) alteração na posição paleogeográfica dos continentes e oceanos; d) extra-terrestres. (Teixeira *et al.*, 2000).

[2] **Plataformas de gelo** é a parte flutuante de um manto de gelo, cuja espessura varia entre 200 e 2000 m e é fixa à costa. As plataformas de gelo têm geralmente grande extensão horizontal e superfície plana ou suavemente ondulada. As maiores, Ross, Filchner-Ronne e Ross ultrapassam respectivamente 400 e 500 mil km^2. Elas ganham massa pelo fluxo do gelo ou acumulação *in situ*, e podem perder massa pelo desprendimento de icebregs ou derretimento do fundo pela água do mar, que são responsáveis por 80% da ablação antártica. A velocidade de deslocamento varia entre 0,8 e 2,6 km a^{-1}. Algumas partes podem estar encalhadas. O paredão vertical formado pela separação de icebergs no limite com o mar é denominado falésia de gelo. Exemplos: Filchner-Ronne, Ross e Larsen (Simões, 2004).

encontra a Península Antártica, região mais próxima da América Latina, onde ficam as instalações da Estação Brasileira Comandante Ferraz.

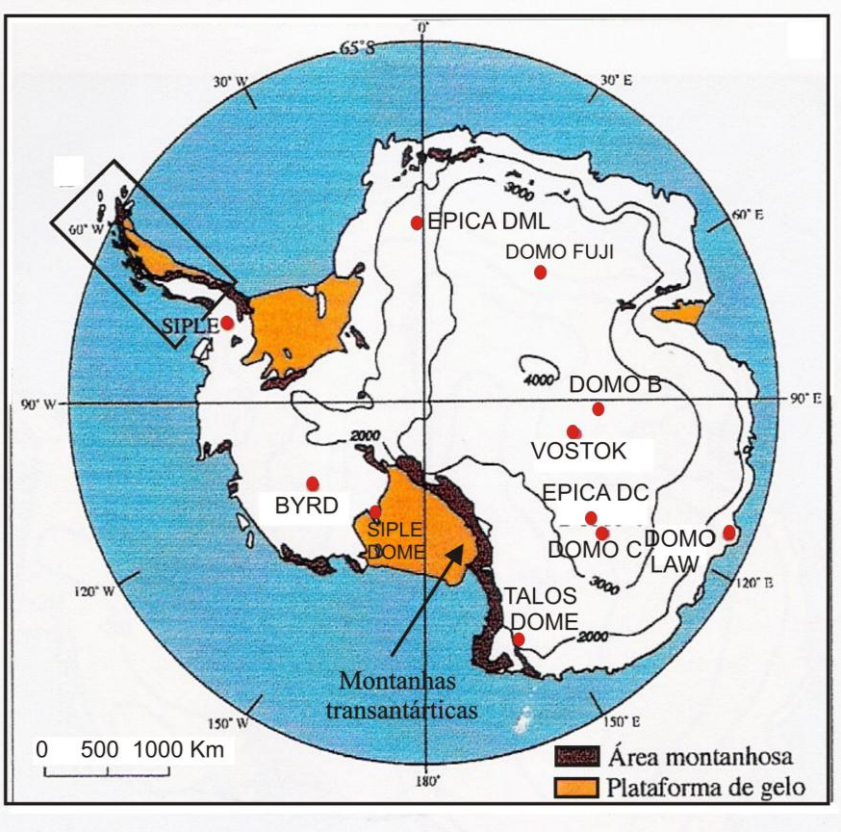

Figura 1.3: Áreas montanhosas e a localização de plataformas de gelo. Também estão representados os principais exemplares de testemunhos de gelo já obtidos na Antártica: Vostok, Domo C e Domo Law, estes localizados na porção leste do continente. No lado oeste fica o testemunho Byrd (modificada de Ferron, 1999).

O relevo atual do continente é responsável pelo estabelecimento de uma configuração própria de drenagens e bacias. A atual configuração e intensidade do fluxo de cada uma das 30 bacias de drenagem glacial mais significantes da Antártica podem ser observadas na figura 1.4, onde as tonalidades indicam o balanço de fluxo calculado por Bamber *et al.* (2000) baseado em modelo digital de elevação desenvolvido por Bamber e Bindschadler (1997). Nesta figura as tonalidades mais claras indicam velocidades mais altas de fluxo.

No continente existem indícios da ocorrência de minerais como cobre, ouro, chumbo, prata, platina, cromo, carvão, minério de ferro, petróleo e gás natural (encontrado no Mar de Ross em 1973). No entanto, em 1991, os países signatários do Tratado da Antártica estabeleceram uma moratória de 50 anos (1998–2048) para a

exploração de recursos minerais, bem como restrições ao desenvolvimento econômico e exploração de outros recursos não renováveis.

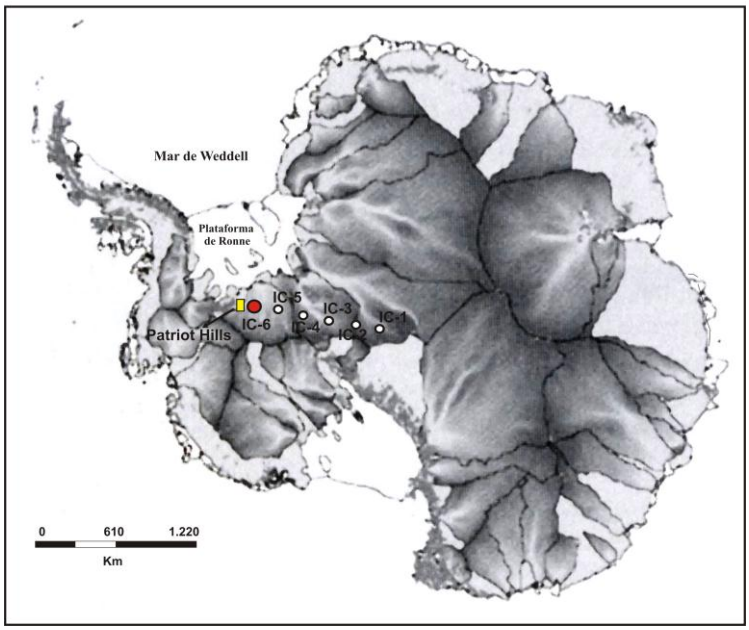

Figura 1.4: As 30 principais bacias de drenagem glacial e a intensidade do fluxo de gelo na Antártica. As tonalidades mais claras indicam velocidades mais altas de fluxo. Em cinza estão representadas as áreas do manto de gelo não drenadas por essas principais bacias glaciais e as áreas em branco correspondem a plataformas de gelo. Em vermelho a localização do testemunho IC-6, utilizado nesta dissertação (modificada de Bamber *et al*., 2000). Em amarelo, a localização aproximada da estação chilena Tenente Parodi (80°18'S, 81°23'W) em Patriot Hills.

1.4 - Climatologia geral da Antártica

A Antártica, assim como o Ártico, são muito importantes para o balanço de energia planetária. Entretanto, a Antártica possui maior influência devido às suas dimensões continentais, elevação e alto albedo (~ 80 a 90%) decorrente da sua cobertura permanente de neve e gelo, reduzindo a temperatura atmosférica na região e reforçando a condição de sorvedouro de energia (King e Turner, 1997; Aquino, 2009). A Antártica ainda influencia e ou controla a circulação atmosférica nas regiões de latitudes altas e médias do Hemisfério Sul (HS) (Aquino, 2009).

O clima do interior da Antártica se caracteriza por temperaturas extremamente baixas, (Fig 1.5). As temperaturas médias no platô antártico oscilam entre -45 e -60°C. Devido a maior elevação, superior a 4.000 m, é na Antártica Oriental onde ocorrem as menores temperaturas, sendo a mínima absoluta, -89,2ºC, documentada na base russa de Vostok, aproximadamente 3400 metros de altitude (Vimeaux, 1999).

Devido à influência das correntes marítimas, as zonas costeiras apresentam temperaturas mais amenas, sendo a temperatura média anual de -10ºC (Boutron, 1995) e com ocorrência frequente de ventos de intensidade superiores a 100 km h^{-1}. No interior do continente, entretanto, as velocidades são tipicamente moderadas (Fig 1.6b). Já nas latitudes mais baixas do norte da Península Antártica e das ilhas mais afastadas, a temperatura está próxima de 0ºC (King e Turner, 1997), (Fig. 1.5).

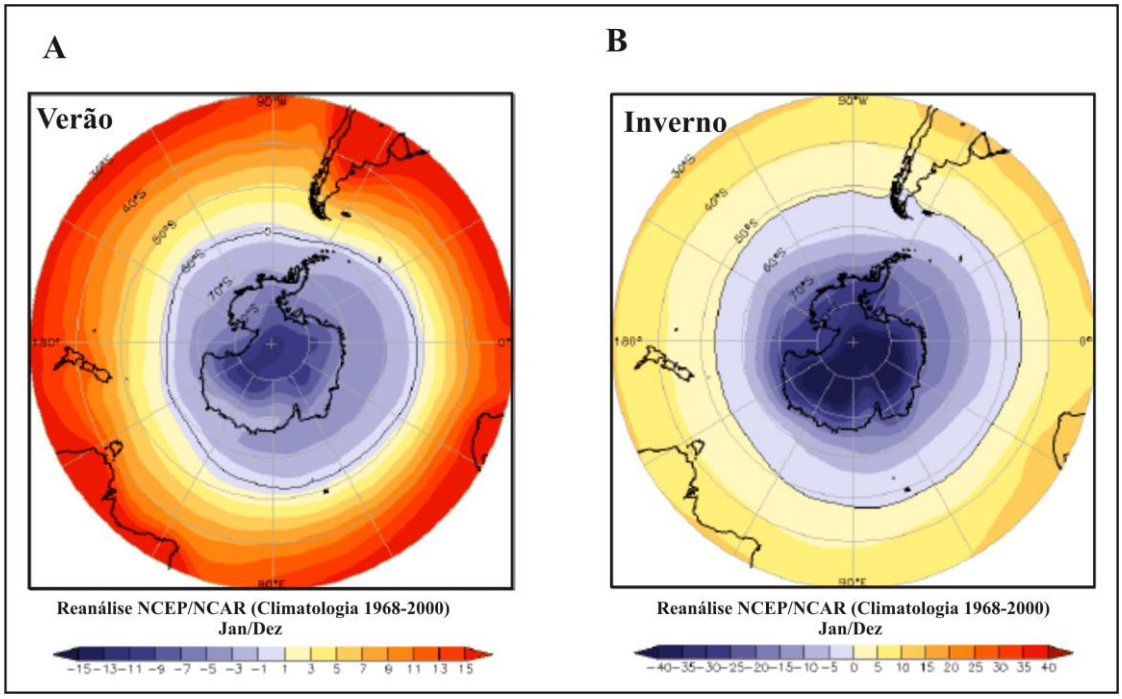

Figura 1.5: Distribuição de temperatura do ar (ºC) na Antártica, em 925 hPa, para os meses de verão (a) e inverno (b). Reanálise de dados de climatologia (1968-2000) (modificado de Aquino, 2009).

O forte gradiente de temperatura entre o continente e oceano é responsável pela criação de ciclones sobre o oceano circumpolar e que se movem para leste ou sudeste, formando uma zona de baixa pressão entre as latitudes 60 e 65°S, conhecida como baixa circumpolar, assim definida por Dudeney, (1987) (Fig. 1.5, 1.6). Essa mesma região é conhecida por ser uma das áreas com maior cobertura de nuvens no planeta, com média de 6/8 a 8/8 (King e Turner, 1997). Ainda, segundo Dudeney (1987) e Boutron (1995), a área oceânica que circunda o continente antártico é caracterizada pela alta precipitação (Fig.1.8) durante intervalos de 2 a 3 dias intercalados com períodos curtos de tempo bom.

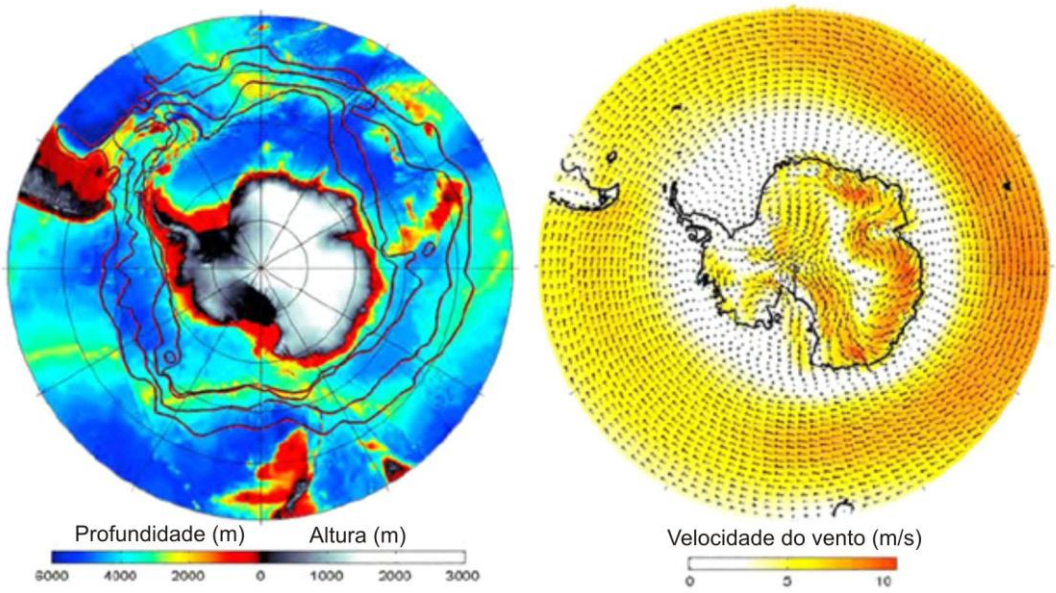

Figura 1.6: a) Batimetria e topografia da Antártica e do Oceano Austral, com as principais frentes da Corrente Circumpolar Antártica demarcadas. b) Vetores representando a velocidade e direção do vento, medido a 10 metros de altitude. Resultado gerado através de re-análises de velocidade do vento ao longo de 40 anos (modificada de Mayewski *et al.*, 2009).

A pressão atmosférica diminui a partir de latitudes médias em direção à Região Polar gerando fortes ventos que vão de oeste para leste. A partir da latitude 65^{o} S, no entanto, a pressão aumenta gerando ventos predominantes de sentido leste-oeste (Fig.1.6 e 1.7). Já na região central predomina uma área de alta pressão (Fig. 1.6b e 1.7). Trata-se de um anticiclone permanente existente no interior do continente, com valor médio de 1038 hPa no centro (Fig. 1.7) (Aquino 2009). Sazonalmente, esse anticiclone apresenta uma variação de até 30 hPa. Nos meses de verão as pressões diminuem e no inverno aumentam. Ainda, conforme Aquino (2009), esse anticiclone é responsável pela estabilidade atmosférica no interior da Antártica e como as massas de ar raramente penetram muito no continente, deixa seu interior frio e seco. Como nunca ocorre derretimento, o gelo no interior do continente se torna mais espesso, apesar da baixíssima precipitação nesta área, com taxas menores do que 170 kg m^{-2} a^{-1} (Fig. 1.8). Os ventos constantes, porém fracos, sopram sempre do interior para a costa, sentido anti-horário no hemisfério sul (King e Turner, 1997; Aquino 2009).

Para a Península Antártica e região costeira as taxas de acumulação são mais elevadas, superiores a 200 kg m^{-2} a^{-1} (Fig. 1.8). As taxas de acumulação para o platô e ou porção oriental do continente são bem inferiores as médias obtidas para a porção ocidental do continente (Fig. 1.8).

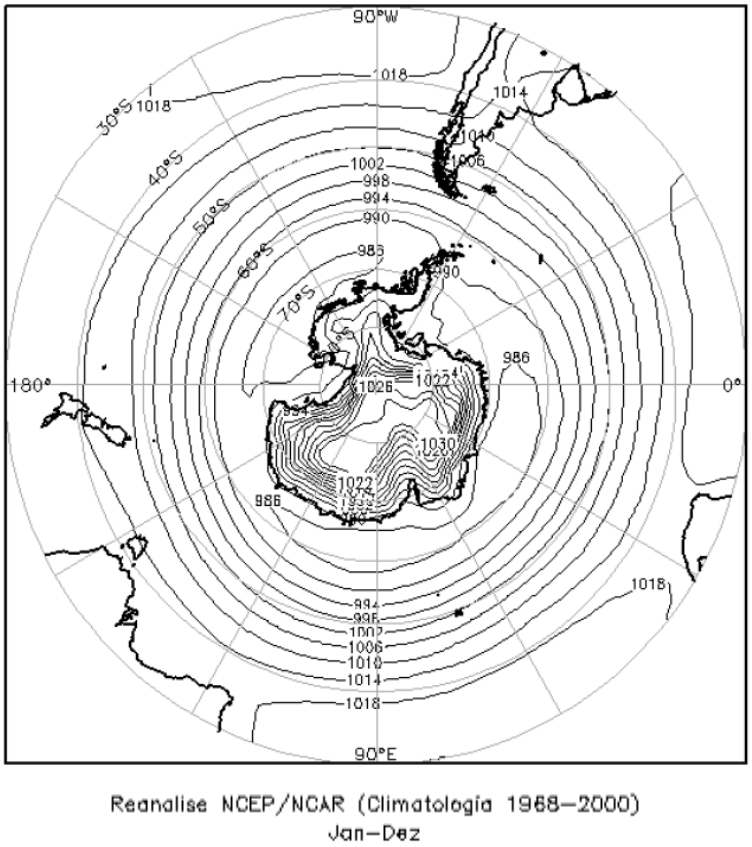

Figura 1.7: Climatologia anual do campo de pressão médio da atmosfera (hPa) reduzido ao nível médio do mar entre 1968 e 2000. Medições feitas durante o verão. Ao longo do ano as pressões variam em torno de 30 hPa (Aquino, 2009).

1.4.1 - Península Antártica

Esta seção é necessária devido a situação climática diferenciada desta região geográfica. A Península Antártica (Fig.1.3) é uma faixa montanhosa com largura média de 70 km, que se estende até a latitude de 63°S, ao longo de mais de 1.300 km, no sentido norte-sul. É composta por um platô interno com 1.500 m de altitude média. Devido a sua configuração atual, a Península Antártica atua como uma barreira física natural para a circulação troposférica, principalmente o fluxo zonal, na baixa e média troposfera, onde os ventos e os ciclones extratropicais deslocam-se preferencialmente de oeste para leste (King e Turner, 1997). Essa região é marcada por fortes gradientes climáticos em termos de temperatura atmosférica, ventos e pressão (Fig. 1.6, 1.7 e 1.8).

A variação anual da temperatura do ar é maior na península do que em outras áreas da Antártica. Entretanto, a maior variabilidade ocorre nos meses de inverno e na costa oeste. Reynolds (1981), registrou temperaturas na costa leste 7ºC mais baixas do que em pontos localizados na mesma latitude porém no lado oeste da península. A

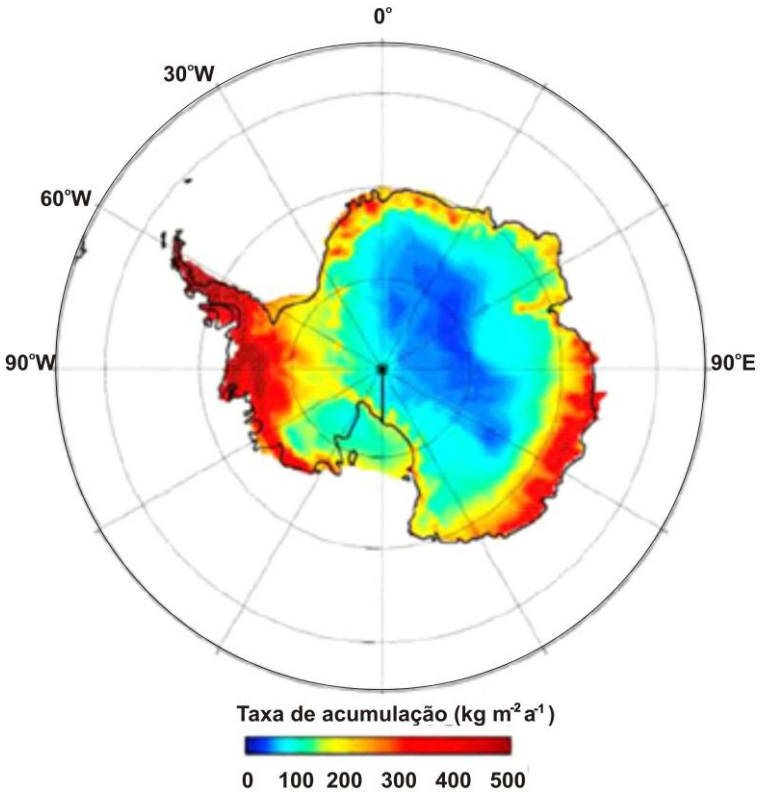

Figura 1.8: Taxa de acumulação de neve sobre a Antártica (modificada de Mayewski *et al,*. 2009).

figura 1.9, mostra a distribuição da temperatura atmosférica média anual na Península Antártica, derivada da temperatura da neve a 10 metros de profundidade (Martin e Peel, 1978) e na superfície (em estações meteorológicas), normalizada para o nível do mar (Reynolds, 1981). Essas temperaturas somente ultrapassam a temperatura de congelamento durante o verão e na região mais a norte da Península.

A precipitação entre as latitudes 60 e 70°S é controlada pela baixa circumpolar, que resulta de um conjunto de ciclones. Para a porção intermediária da península, a precipitação anual, em 80% dos casos, é associada a distúrbios provocados por ciclones, sendo a maioria deles localizados sobre o Mar de Bellingshausen (Ferron, 1999).

Conforme Turner *et al*. (1995), em torno de 49% das depressões, origem das precipitações, surgem ao sul de 60°S e 48% da precipitação é atribuída a frentes quentes, oriundas do noroeste, com correntes de ar do Pacífico Sul, além de precipitações originárias de sistemas de alta pressão (anticiclones).

No extremo norte da península a precipitação provem de centros de baixa pressão desenvolvidos na parte sul do Mar de Bellingshausen (Fig. 1.9). Outro fator que contribui para a precipitação nessa área é a ausência de gelo marinho neste mar nos

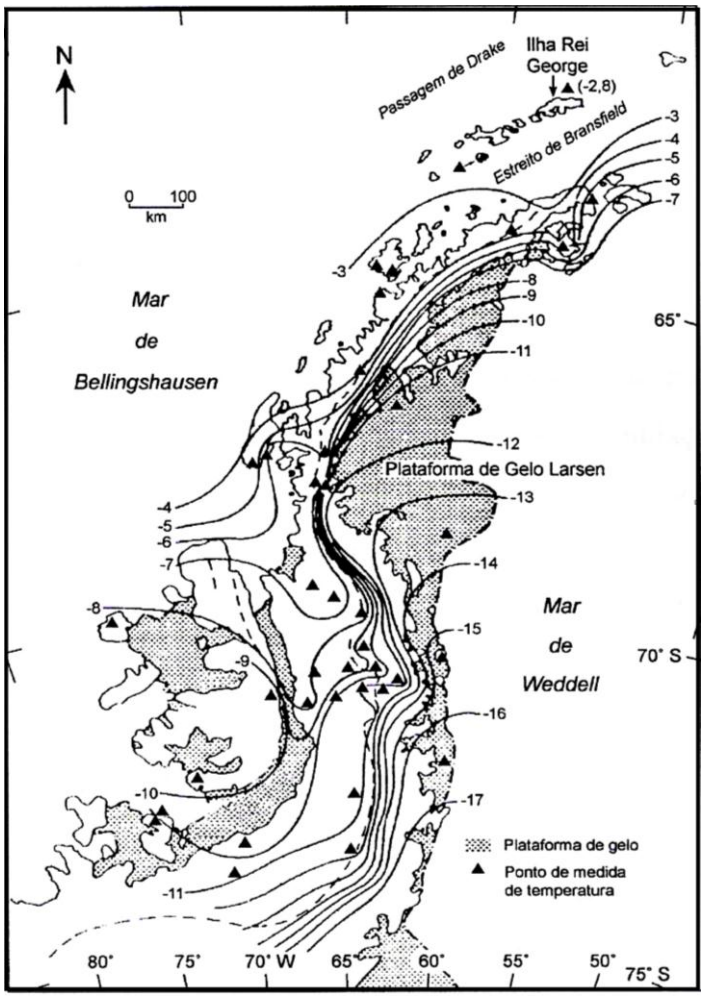

Figura 1.9: Mapa de distribuição da temperatura média anual na Península Antártica. As temperaturas foram normalizadas para o nível do mar. Os triângulos representam os pontos de medição (modificado de Reynolds, 1981).

meses de verão causando aumento do fluxo de calor e vapor d'água nas camadas inferiores da atmosfera, originando assim condições úmidas e instáveis (King e Turner, 1997). Ainda, segundo Aquino (2009), como a temperatura ao norte da PA é próxima de 0ºC, cria condições favoráveis para a formação de nuvens, nevoeiros e até ocorrência de precipitação na forma de chuva ou neve (Fig.1.5a e 1.11).

As taxas anuais de acumulação (Fig. 1.10) no lado oeste da Península Antártica são o dobro ou o triplo do lado leste, como resultado de intensa atividade de ciclones. Estimativas de precipitação para costa oeste, porção central e costa leste são respectivamente, 1200 ± 390, 610 ± 110 e 310 ± 80 mm de água por ano. No lado leste, a maior acumulação ocorre em níveis mais elevados, e a menor próximo ao Mar de Weddell, refletindo a estratificação estável da atmosfera próximo a costa (Peel e Clausen, 1982; King e Turner, 1997).

1.4.2 - Relação entre circulação oceânica e temperatura atmosférica.

O oceano é um controlador importante do clima, pois ao circular promove trocas importantes para o equilíbrio da vida em nosso planeta. As massas de água que circundam o continente Antártico no inverno, como são mais quentes que as camadas inferiores da atmosfera, acabam contribuindo para aquecer a atmosfera. Já durante o verão ocorre o contrário (Ferron, 1999), a baixa temperatura da camada de água superficial causa a diminuição da temperatura do ar. Ainda durante o verão, as correntes de água que fluem do manto de gelo contribuem para baixar a temperatura das águas. Porém a ocorrência deste fenômeno é mais efetiva nas regiões situadas na periferia do continente Antártico, na Península Antártica e nas ilhas Shetland do Sul, onde as temperaturas durante o verão atingem os valores mais altos.

Na região da Península Antártica, as águas frias do Oceano Austral, formadas sob as plataformas de gelo do continente antártico, submergem sob as águas mais quentes dos oceanos Atlântico e Pacífico. Esse evento gera gradientes locais de temperatura de até 1 °C em poucos quilômetros na superfície do mar, que afetam a propagação, características de sistemas sinóticos e condições locais de tempo (Fig 1.10), (Aquino, 2009).

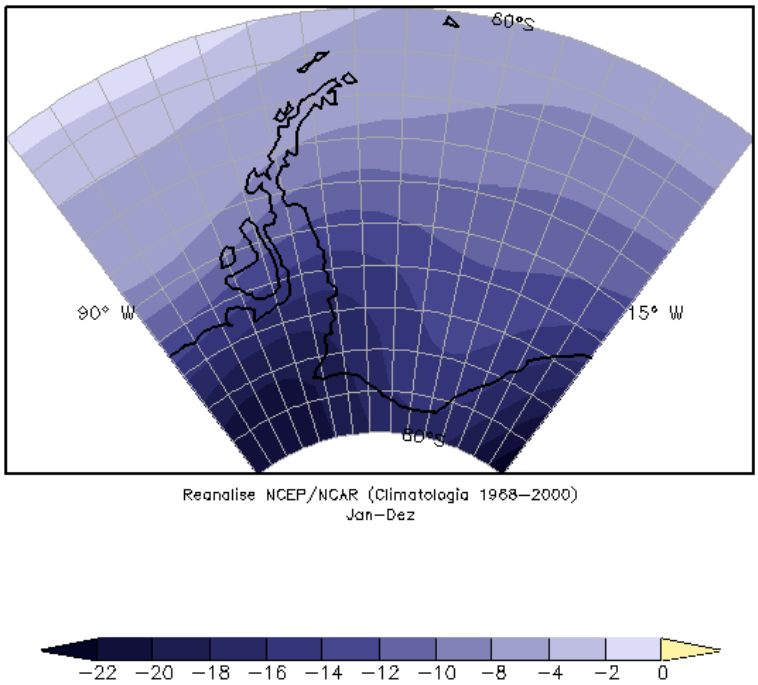

Figura 1.10: Isotermas de temperatura média anual (ºC) para a Península Antártica (Aquino, 2009).

1.5 - Gelo Marinho

A presença do gelo marinho tem um efeito significativo na interação oceano-atmosfera, nos padrões de circulação das correntes oceânicas (Gloersen *et al.*, 1992), na troca de calor, transferência de vapor d`água para a atmosfera ou no balanço entre radiação solar recebida e refletida, principalmente devido ao seu alto valor de albedo (Wolff, 2003). O valor do albedo para o gelo é de 0,6 enquanto o da água é de 0,1, sendo assim, o gelo marinho possui um papel importante no clima de regiões polares por modificar a energia radiativa de superfície, além de reduzir a temperatura superficial oceânica por meio de isolamento térmico entre água e atmosfera (Fily, 1983). Ainda, segundo IPCC (2007), o gelo marinho teria potencial para modificar e redicionar correntes de superfície. Como os mares Antárticos são responsáveis por exportar águas frias e ricas em nutrientes para outros oceanos, alterações bruscas nesse padrão poderiam desencadear mudanças e conseqüências de escala global (Alencar, 2007).

De acordo com Wolff *et al*. (2003), aerossóis provenientes do borrifo marinho são uma das impurezas mais comuns encontrados em testemunhos de gelo polares. Sendo assim, Aristarain *et al*. (2004), ao analisarem os dados de testemunhos de gelo (dados que vão de 1973 a 1988) coletados na ilha James Ross, na Península Antártica, sugerem o uso do Cl^- como um indicador indireto para a extensão do gelo marinho. Ainda Ferron *et al*. (2000), analisando dados de uma série temporal de temperaturas da ilha Rei George, mostraram que a extensão do gelo marinho (mar de Weddell) da longitude 60ºW responde às variações de temperatura com um retardo de um mês.

Enquanto a circulação dos oceanos do Hemisfério Sul recebe influência direta da Corrente Circumpolar Antártica, a distribuição do gelo marinho no entorno do Continente Antártico é fortemente influenciada pela circulação atmosférica e oceânica e por temperaturas na região polar austral (Gloersen *et al*., 1992).

Na figura 1.11, esta representada a variação sazonal média da cobertura de gelo marinho, presente no entorno do continente antártico, onde estão identificados os limites de área máxima e mínima de cobertura de gelo marinho ao longo do ano. A cobertura do gelo varia sazonalmente entre aproximadamente 4 milhões de km^2 no verão (fevereiro) e 20 milhões de km^2 no inverno (setembro) (Wadhams, 1994). Esta

variação (16 milhões de km^2) corresponde à área maior do que a do próprio continente antártico.

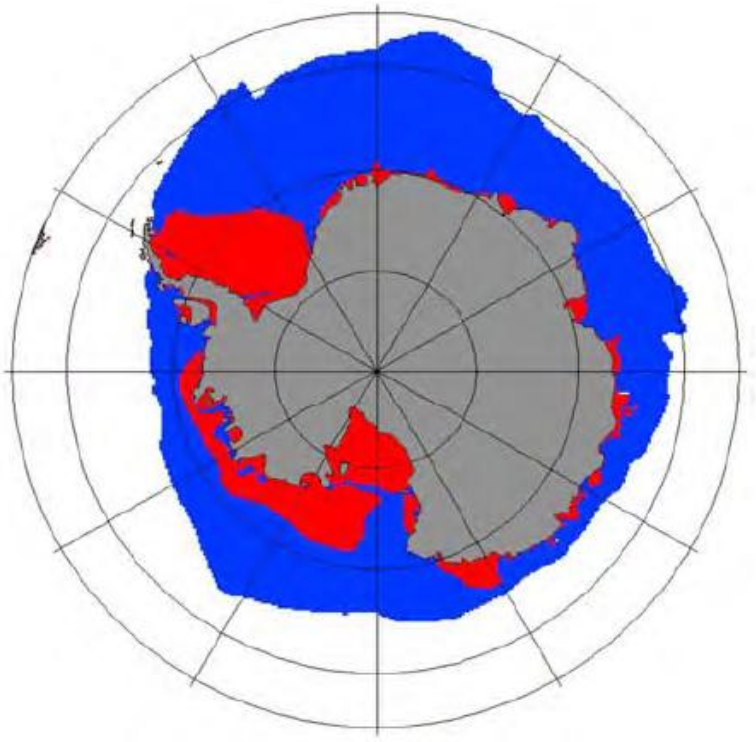

Figura 1.11: Limite sazonal máximo e mínimo médio da cobertura de gelo marinho ao longo do ano (Mayewski *et al.*, 2009).

O setor do mar de Weddell, que se encontra localizado a leste da Península Antártica (20^{o}W—60^{o}W), com uma área de cerca de 1,2 milhões de km^2, representa a área com maior cobertura de gelo marinho antártico. Esse setor é caracterizado pela presença de polínias, e por um sistema semipermanente de alta pressão, resultante da influência de ventos catabáticos originados no Continente Antártico (Gloersen *et al.*, 1992). De acordo com Simões (2004), polínia é qualquer área de águas abertas, que não tenha forma linear, no meio de banquisas ou de gelo fixo, excluindo canais, passagens ou rachaduras.

Essas informações são importantes, pois quanto maior a extensão de gelo marinho, mais distante estará a fonte de aerossol líquida de origem marinha, a fonte natural principal das espécies iônicas (Bernardo, 1999).

A variação na extensão do gelo marinho, principalmente por marcar períodos de inverno-verão, é mais um dos importantes registros que podem ser

correlacionados aos dados extraídos de testemunhos de gelo. Esses dados então podem ser co-relacionados, auxiliando na datação de testemunhos.

1.6 - O Programa Antártico Brasileiro

O interesse nacional no continente começou na década de 1970, quando o Brasil ratificou o Tratado da Antártica (1975). Em 1982, o Brasil lançou o Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR), assumindo o compromisso de realizar pesquisas científicas e de preservar o meio ambiente antártico. Em 1984 foi construída a Estação Antártica Comandante Ferraz, que é a base brasileira no continente. A estação esta localizada na ilha Rei Jorge e fica 3.100 km do Pólo Sul Geográfico. Para os cientistas brasileiros atuarem na Antártica é necessária a aprovação do governo brasileiro de propósito científico, impacto ambiental e de logística. O fator de grande interesse do governo Brasileiro na Antártica é o fato desse continente exercer influencia direta no nosso clima do Brasil. O programa de investigações glaciológicas do Proantar é liderado pelo então NUPAC e teve início em 1992. Mais recentemente, o Instituto de Geociências da UFRGS, tornou-se a sede do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia da Criosfera, ampliando as pesquisas glaciológicas brasileiras para todo o planeta.

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

Esta dissertação está vinculada ao ITASE (*International Trans-Antarctic Scientific Expedition*), um programa de investigação que envolve 20 países e que tem por meta cobrir mais de 20 mil quilômetros de gelo antártico, com recolhimento de amostras a cada 100 quilômetros. Esse primeiro objetivo está centrado em coletar dados dos últimos 200 anos pela coleta de testemunhos de gelo rasos espaçados. É nesse contexto que se encaixa o propósito desta dissertação, ou seja, na análise de um desses testemunhos.

O período de tempo escolhido decorre da facilidade de recuperar testemunhos de gelo rasos e também por cobrir todo o período industrial, o de maior influência antropogênica sobre a composição da atmosfera e o final da Pequena Idade

de Gelo (*Little Ice Age)* (Mayewski, 1996). A partir dessa coleta, são feitos estudos geofísicos e geoquímicos buscando compreender a evolução do clima, auxiliando modelos da dinâmica do manto de gelo antártico e, principalmente, desvendar a história recente da atmosfera.

O projeto foi idealizado originalmente em 1990 por cientistas de doze países. Representando uma iniciativa científica chave pelo Comitê Científico de Pesquisa Antártica (*SCAR*) em 1992 e pelo Programa Internacional da Geosfera-Biosfera (IGPB).

Para cumprir o seu principal objetivo, o ITASE deve produzir "mapas ambientais" de escala continental; elucidar funções de transferência entre componentes da atmosfera e a neve/gelo; verificar modelos atmosféricos; e interpolar séries temporais espaciais obtidas com dados de sensoriamento remoto por satélite (Mayewski e Goodwin, 1997). Esse projeto possui um comitê especial que orienta a coleta e análise das amostras de neve/*firn* e avalia as propostas de travessias e trabalhos, os quais devem ser submetidas ao programa (Fig.1.12).

Figura 1.12: Travessias propostas e/ou completadas pelo programa ITASE até março de 2008. (fonte:http://www2.umaine.edu/itase/content/maps/map.html).

Várias das travessias propostas já foram executadas por diversos países ou em programas conjuntos. A figura 1.12 apresenta o mapa de travessias propostas e ou já realizadas até o ano de 2008, na qual também consta a expedição realizada em conjunto por chilenos e brasileiros em 2004, de onde provêm os dados utilizados nesta dissertação. A partir do endereço eletrônico http://www.ume.maine.edu/itase/nationals/index.html, pode-se acompanhar as atividades realizadas por cada país.

Ainda, o Brasil, como membro do ITASE, já colaborou fornecendo dados de testemunhos de gelo obtidos na região das Shetlands do Sul, Península Antártica, área de atuação do PROANTAR. Porém, até a travessia de 2004/2005, nenhum cientista brasileiro havia adentrado o continente para realização de trabalhos científicos. Mais recentemente, verão 2008/2009, o NUPAC amostrou testemunhos de gelo do manto de gelo da Antártica Ocidental.

1.8 - A travessia chileno-brasileira da Antártica no verão austral de 2004-2005

Uma das principais investigações da missão em campo do verão de 2004-2005 foi a realização de várias sondagens rasas do manto de gelo antártico e a coleta amostras da neve superficial. Para isto, foram feitas 6 perfurações (Tabela 3.1) ao longo de um perfil feito no continente Antártico (Fig.1.13 e 1.14).

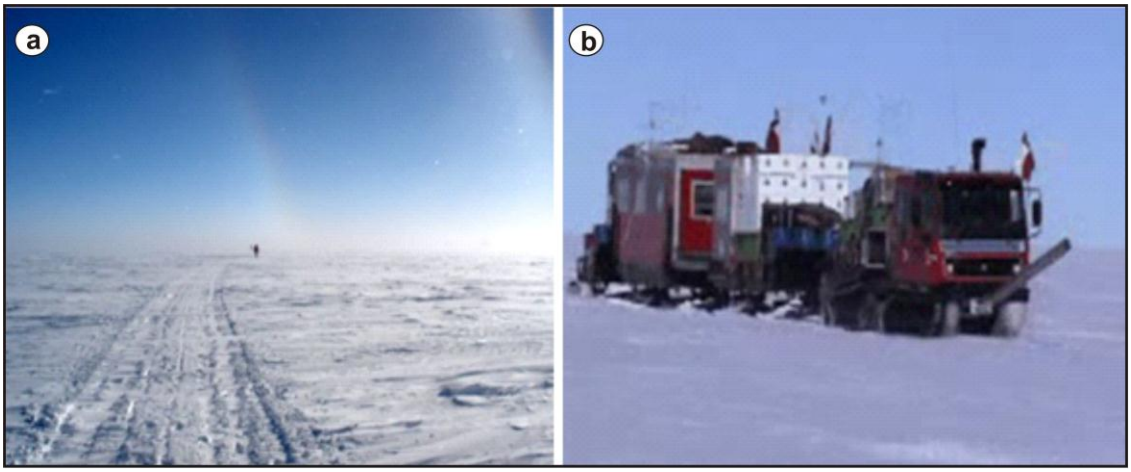

Figura 1.13: a) Aspecto fisiográfico da região de estudo; b) Comboio utilizado na realização da travessia Antártica.

A travessia teve inicio no dia treze de novembro de 2004, partindo da base Parodi, nos montes Patriot (80°18'S, 81°22'W) com o auxílio da Força Aérea Chilena, e chegou ao Polo Sul Geográfico no dia 30 de novembro do mesmo ano, aproximadamente 1145 km. Nessa travessia rumo ao Polo Sul, a expedição atravessou as montanhas Transantárticas, e subiu aproximadamente 2100 metros de altitude (de 700 a 2828 m de altitude) até atingir o platô Antártico, que é a região mais fria do planeta.

A amostragem, no entanto, foi feita durante o retorno da expedição partindo do Polo Sul Geográfico para os montes Patriot. Ao todo foram coletados 6 testemunhos (rasos) de neve-*firn* para análise química de sua composição, além de 105 amostras da neve superficial sempre sob condições ultralimpas. A principal tarefa de investigação da equipe da travessia, ou seja, a coleta de amostras de neve e gelo, estava sob a coordenação do Prof. Jefferson C. Simões, único brasileiro da equipe.

A localização e distribuição espacial dos testemunhos obtidos em campo e seu controle topográfico é importante para a interpretação dos dados. Esse controle pode elucidar possíveis discrepâncias nos dados, refletir interferências do próprio relevo e posicionamento dos locais amostrados.

Na tabela 3.1 e figura 3.14, é descrita a localização dos seis testemunhos coletados durante a travessia da Antártica e também o estado atual de processamento dos mesmos. Somente 3 foram fundidos e amostrados até o momento. No entanto, dos 3 testemunhos já fundidos e preparados para análise química, somente o IC-6, alvo desta dissertação, possui os dados referentes às análises de cromatografia iônica completos.

Tabela 1.1: Dados dos testemunhos coletados durante a travessia chileno-brasileira da Antártica (verão austral 2004/2005). Em vermelho esta em destaque o IC-6 (testemunho utilizado nesta dissertação).

Testemunho (IC)	Lat (S)	Long (W)	Altitude (m)	Profundidade	T°	Observação
1	89°58'27.7"	28°09'53.9"	2833	30.80 m	- 49°C	armazenado
2	88°01'21.3"	82°04'21.7"	2621	42.92 m	- 45°C	armazenado
3	85°59'57.5"	81°35'06.3"	1620	46.31 m	- 36°C	armazenado
4	83°58'59.4"	80°07'01.4"	1295	22.20 m	- 33°C	fundido
5	82°30'30.8"	79°28'02.7"	950	42.51 m	- 29°C	fundido
6	**81°03'10.1"**	**79°50'09.1"**	**750**	**36.06 m**	**- 27°C**	**fundido**

1.9 - Fatores determinantes na escolha dos locais de amostragem.

Para a obtenção de informações a cerca da química atmosférica preservada nos pólos é fundamental a seleção de locais apropriados para a perfuração e extração de amostras. Portanto os seguintes fatores foram levados em consideração:

- local isolado e frio;
- plano, perto de divisor de gelo;
- dinâmica glacial simples.

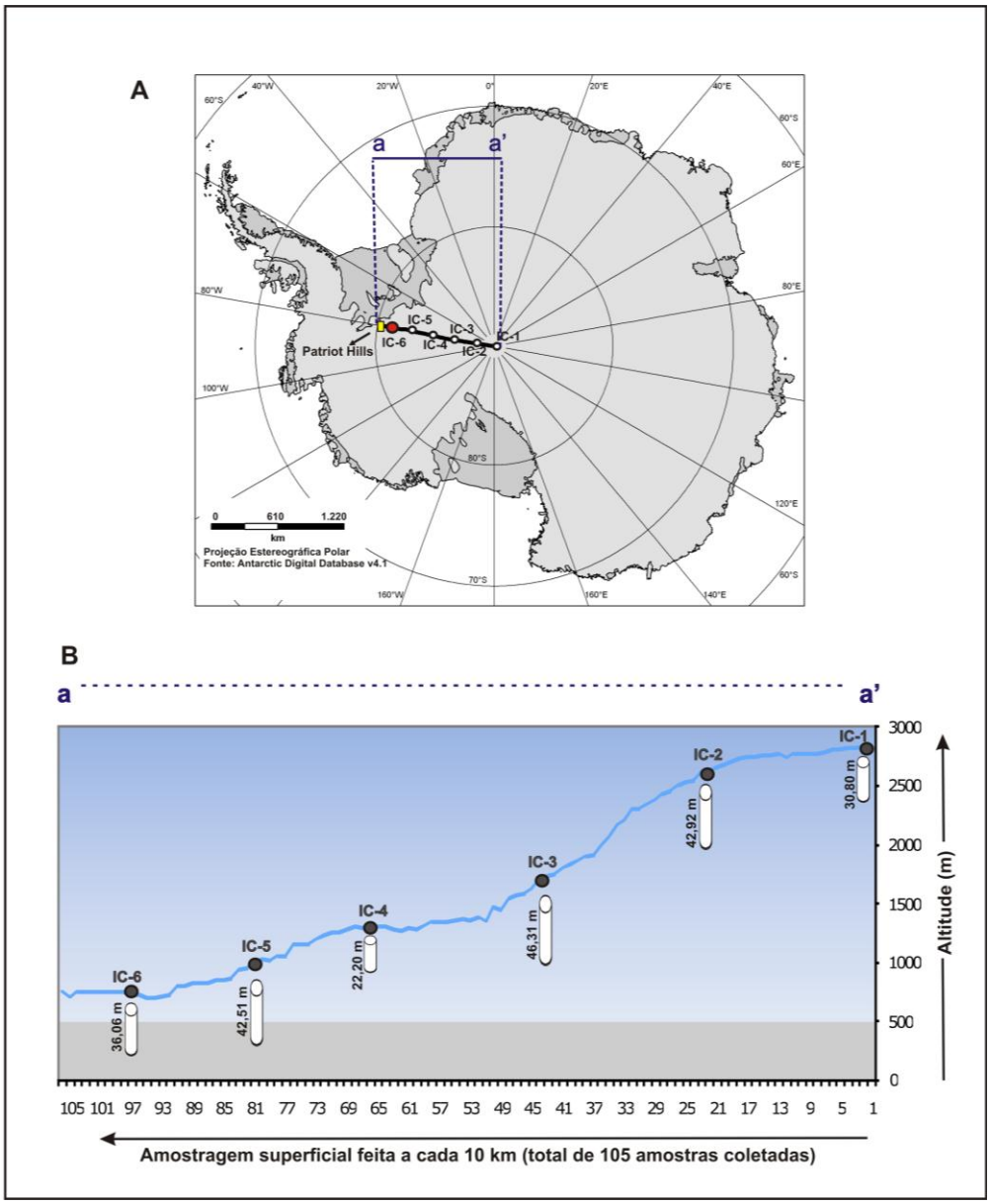

Figura 1.14: a) Trajetória da travessia chileno – brasileira no verão de 2004/2005. Os seis testemunhos foram obtidos e numerados a partir do Polo Sul geográfico. Em vermelho a localização do testemunho IC-6 (utilizado nesta dissertação), b) Perfil montes Patriot – Polo Sul Geográfico.

CAPÍTULO 2 – Testemunhos de gelo: fonte de informações paleoclimáticas e da química atmosférica

2.1- Introdução: O registro ambiental nos testemunhos de gelo

Este capítulo apresenta alguns aspectos glaciológicos e geoquímicos regionais, bem como uma breve revisão de aspectos e parâmetros relevantes a este tipo de estudo.

O registro das informações contidas em testemunhos de gelo ocorre pela precipitação da neve, que ao ser depositada carrega consigo as impurezas presentes na atmosfera. Transformando-se em gelo por efeito da pressão das camadas depositadas, as quais podem ser modificadas por processos pós-deposicionais. Essas camadas de neve que se sobrepõem ano a ano, sem fusão significativa (no caso da neve polar), representam uma amostra da atmosfera no período da precipitação. Esse registro então é conservado, pois a sequência anual das camadas e sua composição química são preservadas ao longo do tempo com a formação das geleiras e mantos de gelo e constitui um arquivo valioso de nosso passado climático (Oeschger e Langway Jr., 1989; Delmas, 1994; Bernardo 2005).

É possível encontrar neve, ou mais profundamente gelo, que representam precipitações de séculos ou milênios atrás, principalmente na parte central do manto de gelo da Antártica e Groenlândia, onde o gelo e a neve podem chegar a ter vários quilômetros de espessura. Esse valioso arquivo natural (um dos mais completos e importantes registros climáticos acessíveis) composto por superfícies históricas que permanecem armazenadas no pacote de neve, mesmo após ter passado por vários processos deposicionais, pode então ser estudado através de perfurações verticais neste gelo para a obtenção de testemunhos de gelo (*ice cores*).

As camadas contidas nos mantos de gelo das regiões polares podem conter uma sequência completa de estratos e que podem ser datados por análises químicas e físicas. É possível então traduzir essas medidas e produzir perfis do conteúdo e condição de atmosferas passadas. Esses arquivos são muito importantes no estudo das mudanças climáticas globais devido ao isolamento geográfico dessas áreas, e por estarem em zonas ambientalmente limpas. Regiões onde a circulação atmosférica é

a única responsável pelo transporte, deposição e precipitação de espécies contaminantes. Esses testemunhos, ao serem obtidos em profundidades distintas, e com larga distribuição espacial, são úteis tanto para a observação da distribuição espacial das espécies contaminantes quanto para o estudo da evolução de deposição ao longo dos tempos (Alencar, 2007).

A origem e variações nos padrões das espécies contaminantes (estranhas ao ambiente local) podem estar ligadas a eventos naturais (erupções vulcânicas, incêndio de florestas, etc) e ou a antropogênicos (queima de combustíveis, testes nucleares, chuvas ácidas) (Legrand e Mayeswski, 1997; Bernardo, 1999) que podem então ficar registrados pela deposição em camadas. Essas últimas podem ter continuidade lateral, o que estabelece continuidade espacial do evento e que por isso constituem excelentes marcadores (horizontes de referência) de período, muito importante, em estudos glacioquímicos, por auxiliar na datação e correlação de testemunhos.

Por essas razões, o estudo de testemunhos de gelo polares é um excelente método de analise e reconstrução ambiental (Legrand e Mayeswski, 1997; Bernardo, 1999). Assim, o estudo de geleiras e mantos de gelo como indicadores de mudanças climáticas tem se tornado cada vez mais úteis no estudo do passado climático, da composição química da atmosfera e suas mudanças.

2.2 - Principais informações ambientais derivadas de testemunhos de gelo

A deposição e concentração distinta dos elementos em geral no continente Antártico, governadas por suas propriedades químicas e físicas, refletem as condições do clima e podem revelar as mudanças ocorridas ao longo do tempo. Pelas concentrações desses elementos depositados nas regiões polares é possível, então, serem feitas várias inferências, como datação, paleotemperaturas, observação de padrões de precipitação de certos elementos, prováveis fontes, dentre outras.

Em geral, para a caracterização de testemunhos de gelo se realizam medições físicas como dimensões, condutividade e densidade, dentre outras, bem como medições químicas de espécies iônicas, elementos traço e de isótopos, etc. Essas análises são fundamentais no estudo de paleoclimas, da composição química da atmosfera e seus ciclos.

Pressupõe-se que medidas da composição química das camadas que compõem os testemunhos de gelo ofereçam informações ambientais sobre as mudanças ocorridas na química da atmosfera ao longo dos anos. Por exemplo, a variação sazonal das concentrações dos íons analisados fornecem séries temporais de informações ambientais, a identificação de certos eventos ocorridos no passado, e se possível, a indicação de suas possíveis fontes. A Tabela 2.1, de Bernardo (2005), resume os vários parâmetros ambientais utilizados em amostras de neve e gelo e as principais informações ambientais obtidas através da análise desses parâmetros.

2.2.1 - Química da neve e do gelo polar e impurezas contidas no gelo

Esperamos encontrar na atmosfera polar a precipitação de "impurezas" tanto solúveis quanto insolúveis. As maiores quantidades de impurezas naturais encontradas no gelo das regiões polares são ácidos, sais marinhos e partículas sólidas terrestres (solúveis e insolúveis). Essas impurezas (Fig 2.1) podem ser introduzidas na atmosfera diretamente como sal marinho e poeira, transportada por ventos vindos do mar e de superfícies continentais como, por exemplo, o alumínio (um excelente traçador de influencia de "poeira" continental). Ainda, podem ser produzidas na atmosfera durante a oxidação de gases traço conforme esquema ilustrado na figura 2.1 (Legrand e Mayeswski, 1997).

Em geral, os compostos químicos ou "impurezas", encontrados em amostras de neve e gelo no continente Antártico são transportados através da atmosfera por aerossóis primários (sal marinho e "poeira" continental) e secundários (produzidos por emissões gasosas de fontes biogênicas e/ou antrópicas) conforme pode ser visto na figura 2.1, onde é apresentado um diagrama que mostra as fontes e origens dos principais compostos químicos encontrados.

Entretanto pode ser mais complexa para outras espécies químicas, as quais são produzidas por mais de uma fonte como, por exemplo, a presença de $\mathbf{SO_4^{-2}}$ no gelo que pode ter várias origens: emissões primárias marinhas (sal marinho) e ou de origem continental ($CaSO_4$); ou à presença de $\mathbf{H_2SO_4}$, o qual é produzido durante a oxidação atmosférica de $\mathbf{SO_2}$ e que é introduzido durante erupções vulcânicas; e ou ainda pela oxidação dos vários tipos de "**S**" (emitidos pela biosfera). Porém essa espécie química pode também ter origem antrópica, principalmente após a metade do último

século, quando se intensifica este tipo de poluição na natureza, principalmente pela queima de carvão (Hammer 1977, 1980 e1989; Legrand e Mayeswski, 1997 e Dixon, 2004).

Tabela 2.1 – Espécies e parâmetros investigados em testemunhos de neve e gelo polares e informações ambientais associadas (Bernardo, 2005).

ESTUDOS COM TESTEMUNHOS DE GELO	**PARÂMETRO AMBIENTAL OBTIDO**
Parâmetros com variações sazonais (e.g., 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 (paleoatmosferas)
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
Temperatura do poço de sondagem	Temperatura média local
Feições de derretimento	Temperatura de verão
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)	Ciclo biogeoquímico do enxofre (correlação com ENOS (fenômeno "El Niño" - 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 "Greenhouse"
Pb, Zn, Cu, Cd, pH, pesticidas (DDT), PCB`s,clorofluorcarbonos(CCl_3F,CCl_2F_2)	Poluição global
Atividade δtotal, ^{90}Sr, ^{137}Cs	Testes nucleares e acidentes
^3H	Explosões termonucleares
O_2, N_2, N_2O, CO_2, CO	Paleoatmosferas

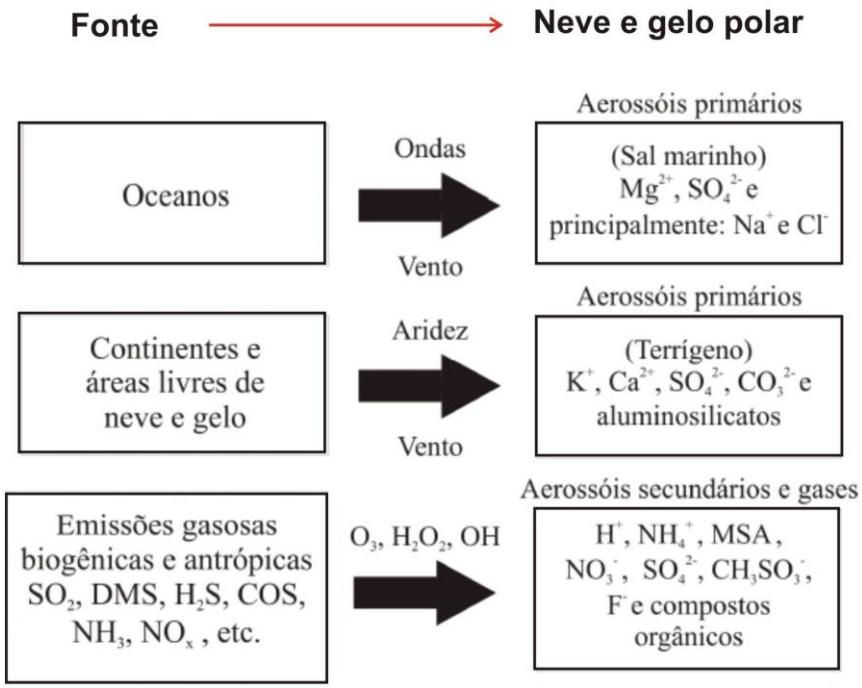

Figura 2.1. Esquema mostrando as principais fontes de impurezas que podem ser encontradas depositadas nas camadas de neve polar. Onde: MSA (ácido metanosulfônico), DMS (sulfeto de dimetila), COS (carbono orgânico solúvel), NOx (óxidos de nitrogênio), CH_3SO_3 - (metano sulfonato). Adaptado de Legrand e Mayeswski (1997).

Esse exemplo reflete a complexidade e importância do conhecimento sobre todas as espécies solúveis que podem estar presentes no gelo, visando à reconstrução da associação inicial entre os íons presentes, facilitando a discussão entre as possíveis origens dos íons em questão.

Em muitos casos, espécies "poluentes" apenas aumentam a concentração natural original. Para outras espécies, como os pesticidas, no entanto, não existem fontes naturais e sua detecção em gelo moderno polar é uma evidencia do impacto global. Nesta dissertação o termo "poluição" corresponde a qualquer contaminação do ambiente resultante de atividade humana, significantemente acima de limiares naturais.

Dessa forma, a **quantificação** dessas impurezas, bem como a **investigação** das espécies iônicas, é importante por trazer informações a cerca de concentrações atmosféricas e também sobre variações ocorridas em termos de origens, áreas fonte e sobre processos de transporte atuantes (Legrand, 1995).

O estudo das concentrações iônicas no gelo das regiões polares, ainda de acordo com Legrand *et al.* (1988), além de fornecer séries temporais, busca a

identificação de explosões vulcânicas e de ciclos biogênicos. Além disso, serve como indicativo de mudanças climáticas ocorridas, ou seja, busca a reconstrução de paleoatmosferas, como a identificação de períodos de maior velocidade dos ventos e expansão de áreas áridas sobre o planeta.

O ácido metanosulfônico (MSA), por exemplo, é uma espécie química de origem estritamente marinha, possui ligação direta com o ciclo biogênico do enxofre e sua concentração está também relacionado diretamente com eventos "El Niño" (Legrand e Feniet-Saigne, 1991). Ainda, Kawaguchi *et al.* (2005) correlaciom a variação dessa espécie química com a variação na extensão do gelo marinho e a produção de krill.

Já o estudo de micropartículas insolúveis contidas no gelo fornece séries temporais contínuas e com resolução sazonal e em décadas (Hammer, 1989). Também é possível, pelos estudos isotópicos, a identificação das fontes da poeira depositadas nas regiões polares. Conforme Basile *et al.* (1997), a parte da poeira depositada no platô central da Antártica durante as idades de gelo tem origem sul americana.

A diferença no balanço entre cátions e ânions $(\Delta C = 0)$ presentes no gelo polar representa menos que 5% do conteúdo iônico total $(\sum)$(concentrações expressas em µeq L^{-1}) conforme a relação expressa nas equações 1 e 2 abaixo:

$$(1) \quad \Delta C = [Na^+] + [NH_4^+] + [K^+] + [H^+] + [Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] - [F^-] - [Cl^-] - [NO_3^-] - [SO_4^{--}] - [CH_3SO_3^-] - [HCOO^-] - [CH_3COO^-]$$

$$(2) \quad \sum = [Na^+] + [NH_4^+] + [K^+] + [H^+] + [Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] + [F^-] + [Cl^-] + [NO_3^-] + [SO_4^{--}] + [CH_3SO_3^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-]$$

Íons como Na^+, H^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cl^-, NO_3^- e SO_4^{-2} representam a maioria dos íons depositados na Antártica, tanto nos dias atuais como em condições mais frias ocorridas no passado (Legrand, 1987; Mulvaney e Peel, 1988). NH_4^+ e K^+ representam uma menor contribuição (<0.2 µeq L^{-1}) quando comparado com o conteúdo iônico total. A concentração de $CH_3SO_3^-$ é de 0,2 µeq L^{-1} (Legrand et al., 1992**;** Mulvaney et al., 1992). Já o conteúdo de fluoretos (F^-) e carboxilatos representam uma porção insignificante para o balanço total de íons (Saigne et al., 1987; Legrand e Saigne, 1988). Sendo assim, o balanço entre cátions e ânions $(\Delta C = 0)$ presentes no gelo da Antártica pode então ser expresso da seguinte forma (eq.3):

(3) $[Na^{+}] + [Mg^{+2}] + [Ca^{+2}] + [H^{+}] = [Cl^{-}] + [NO_3^{-}] + [SO_4^{-2}]$

Em áreas costeiras, entretanto, tem-se forte influência e contribuição de sais marinhos como Na^{+}, Cl^{-}, Mg^{+2}, Ca^{+2} e uma porção de SO_4^{-2}, que juntos perfazem a maior parte do conteúdo iônico do gelo (~80%) (Legrand, 1987).

2.2.2 - Variações sazonais e a datação dos testemunhos

Para estabelecer uma cronologia anual dos testemunhos de gelo podem ser utilizados inúmeros métodos estratigráficos baseados na variação sazonal de **propriedades físicas,** na **composição isotópica**, na **concentração de íons e de impurezas** na neve e no gelo.

Um dos critérios físicos na análise estratigráfica de testemunhos de gelo é a descrição de camadas baseada na estrutura e mudança da forma e granulometria dos cristais de neve ao longo do ano de acordo com os seguintes preceitos: durante o ***verão*** as camadas de gelo depositadas são compostas por cristais de gelo com granulometria mais grossa e menos compacta quando comparado a registros de camadas de ***inverno*** que são também mais homogêneos, conseqüentemente a camada é mais compacta e dura (Legrand e Mayeswski, 1997). Outro parâmetro físico é a presença de camadas de gelo associadas a derretimentos superficiais e recongelamento no pacote de neve nos verões ao longo do perfil, que pode também auxiliar na datação (Bernardo 2005).

A composição química, poeira, entre outros tantos parâmetros observados nas camadas que compõem um testemunho, também apresentam variação sazonal. A substância H_2O_2 (peróxido de hidrogênio), por exemplo, é um dos melhores e mais claros traçadores de sazonalidade em testemunhos de gelo, ao menos em locais com altas taxas de acumulação de neve e com variação inverno-verão da mesma (Sigg e Neftel, 1988). Esse método não requer intensos processos de controle de contaminação e é rápido, podendo ser analisado em campo por fluxo contínuo. Essa substância também é muito utilizada por pesquisadores na tentativa de reconstrução da capacidade oxidativa da atmosfera. Outra substância, também utilizada em estudos com gelo polar para esse fim, é o formaldeído (HCHO) [Neftel e Fuhrer, 1993].

2.2.3 - Variações sazonais nas razões de isótopos estáveis e a datação de testemunhos

Conforme Paterson (1994), as taxas de concentrações de atómos pesados e leves de oxigênio e hidrogênio (O^{18}/O^{16}, D/H) durante a precipitação estão relacionadas à temperatura. Sendo assim, a variação dessas razões em função da profundidade dos testemunhos refletem a variação da temperatura em períodos passados.

Segundo Dansgaard (1964), é possível estimar a paleotemperatura das águas pelas razões isotópicas do hidrogênio e oxigênio devido a relação com as temperaturas de condensação das nuvens. Quando as águas oceânicas evaporam ocorre o mecanismo de fracionamento isotópico (Fig.2.2) e, como o isótopo ^{18}O é mais pesado ocorre a evaporação preferencial de ^{16}O. Fracionamento também ocorre durante a condensação nas nuvens quando o isótopo mais pesado tende a precipitar mais rapidamente

Verifica-se pelos testemunhos marinhos que as épocas de paleotemperaturas mais baixas correspondem às fases de ^{18}O mais alto e vice-versa. A água que evapora do oceano, por sua vez, carrega maior quantidade de ^{16}O. Então, em épocas frias, as geleiras ficam enriquecidas com ^{16}O. Portanto, as razões de $^{18}O/^{16}O$ das águas oceânicas estão altamente correlacionadas com o volume das geleiras e paleoclima. Nesse caso, como a correlação é negativa os registros no mar (e seus sedimentos) e em geleiras são espelhados. Em consequência, as variações de $\delta O^{18}/O^{16}$ (testemunhos marinhos e de gelo), durante o Quaternário, refletem os estádios glaciais e interglaciais (Fig 2.3).

Nas regiões polares, o principal fator que interfere na composição isotópica da precipitação (fracionamento isotópico) é a temperatura de condensação (Picciotto *et al*., 1960; Dansgaard, 1964 ; e Merlivat e Jouzel, 1979). No entanto é necessário se levar em consideração também outros fatores que podem inferir na composição isotópica durante a movimentação das massas de ar que carregam a precipitação para as regiões polares, como por exemplo; efeitos de latitude, altitude, continentalidade, quantidade.

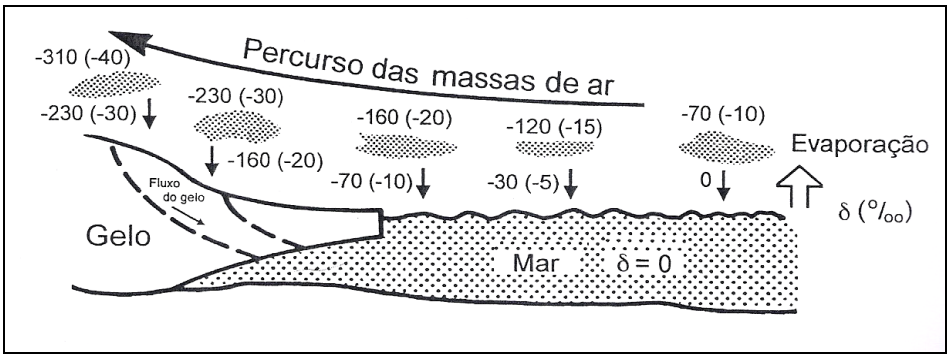

Figura 2.2: Processo de fracionamento isotópico das massas de ar evaporadas em latitudes médias e transportadas às regiões polares. São indicados valores de δD e $\delta^{18}O$ que correspondem a fração vapor remanescente e da precipitação. Os valores de $\delta^{18}O$ [em $^{0}/_{00}$] estão entre parênteses (Modificado de Doake, 1987).

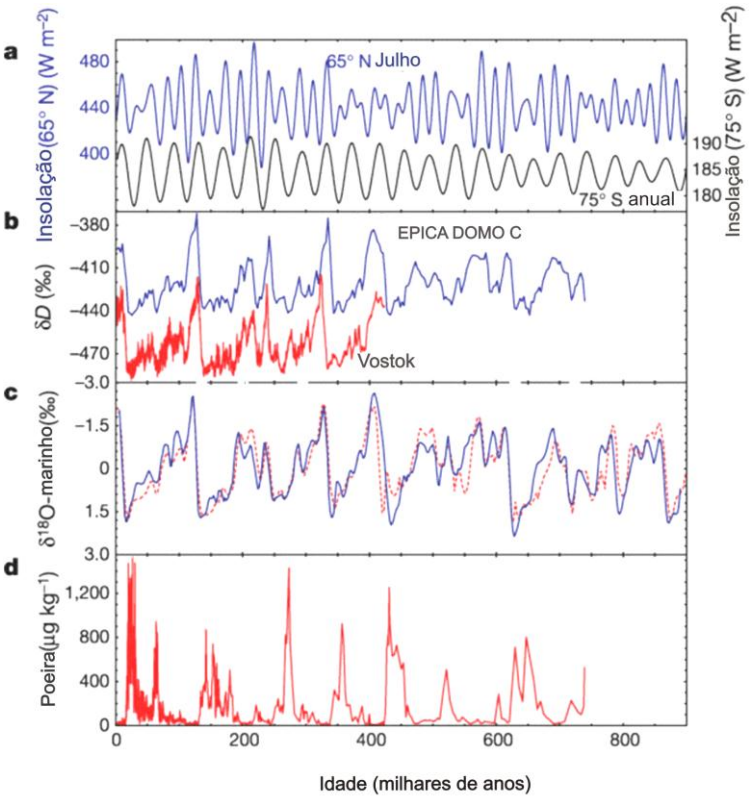

Figura 2.3: Registros climáticos ao longo dos 8 últimos ciclos glaciais obtidos de testemunhos de gelo e marinhos da Antártica. Modificado de EPICA (2004). a) Dados de insolação, a linha azul representa a insolação em meados de julho (65° N) e a linha preta a insolação média anual (75°S), a latitude do Domo C; b) δD do EPICA Domo C (linha azul) e Vostok δD (linha vermelha); c) Registros de isótopos de oxigênio de origem marinha. A linha sólida azul provém de dois locais (MD900963 e ODP6773) (de baixa latitude). A linha vermelha tracejada também mostra registros marinhos, compostos por dados (empilhados) de sete perfis. Ambos os registros foram normalizados para suas médias de longo prazo; d) Variação na concentração de "poeira" ao longo do testemunho EPICA Dome C.

De acordo com Francey e Tans (1987), os valores (razão) de "δ", em decorrência do efeito "latitude", diminuem com o distanciamento do equador devido a

remoção preferencial de isótopos pesados do vapor d'àgua, os quais migram em direção aos pólos. Também ocorre diminuição dos valores de "δ" com o aumento da latitude (Siegenthaler e Oescheger, 1980) e com o distanciamento do mar aberto (efeito continentalidade) (Dansgaard, 1964; Morgan, 1982). Há também correlação negativa entre os valores de delta e a quantidade de precipitação mensal (efeito quantidade, ou volume), conforme pode ser observado nos trópicos e durante o verão em latitudes médias. Porém nunca em altas latitudes, onde o fator dominante é a temperatura (Dansgaard, 1964).

Através de medidas de conteúdo isotópico do continente Antártico, Masson-Delmotte *et al.* (2008), geraram um mapa de distribuição espacial para o conteúdo isotópico (Fig 2.4). Neste mapa fica clara a diminuição gradual desses valores em direção a região central, o "efeito continentalidade".

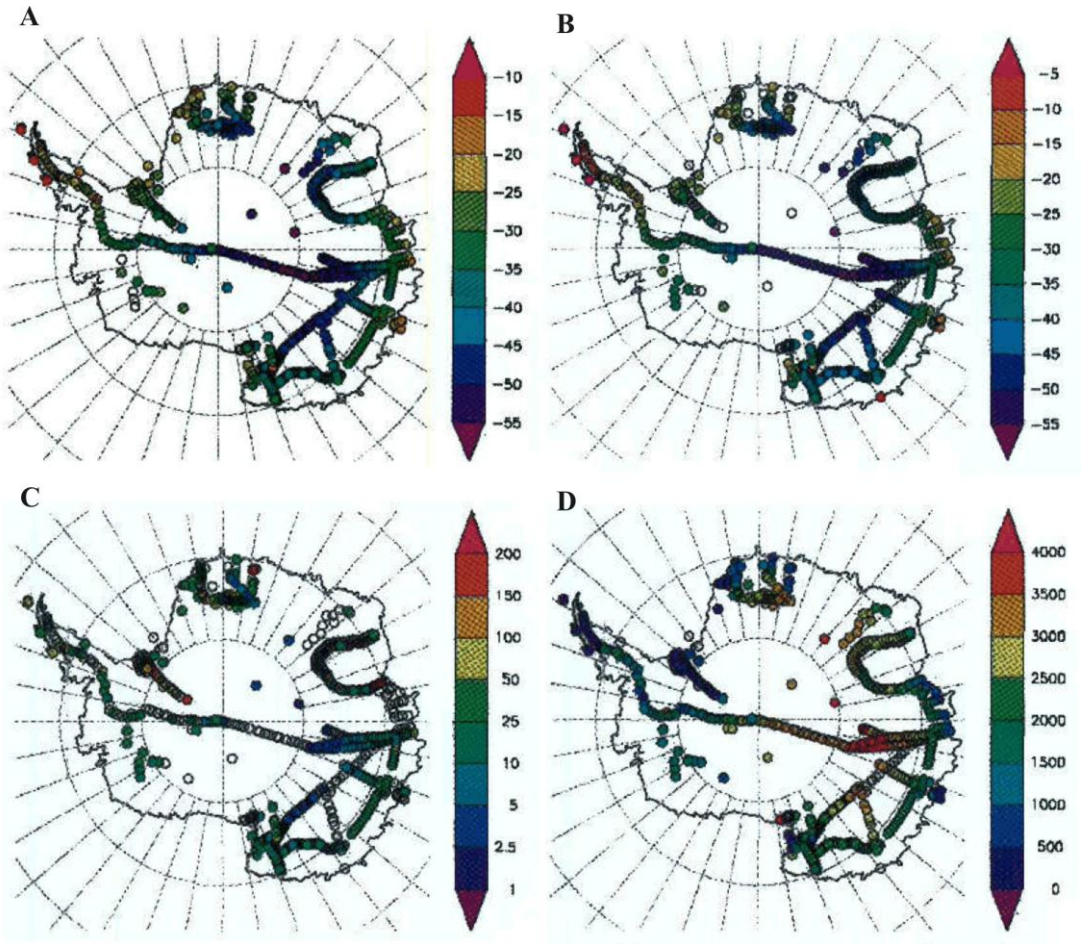

Figura 2.4: Mapa da Antártica mostrando: a) Mapa da distribuição espacial de isótopos de oxigênio. Os valores são dados em $\delta^{18}O$ ($\delta^{o}/_{oo}$ SMOW); b) Elevação (m); c) Média de temperatura anual (°C); e d) Taxa de acumulação em equivalente de água (cm a^{-1}). Os círculos vazios correspondem a áreas em que os dados não foram avaliados. Modificado de Masson-Delmotte *et al*. (2008).

A datação de um testemunho é essencial para interpretar variações nos parâmetros estudados e assim poder associar às condições ambientais de uma certa região. Feito essa interpretação é possível correlacionar dados da serie temporal a eventos conhecidos. A determinação de cronologia para testemunhos de gelo é portanto uma das primeiras etapas em estudos glacioquímicos.

O método de datação de gelo por variações sazonais na composição dos isótopos estáveis foi introduzido na glaciologia por Dansgaard (1964), e desde então continua sendo amplamente utilizado. Conforme a figura 2.5, onde estão representados

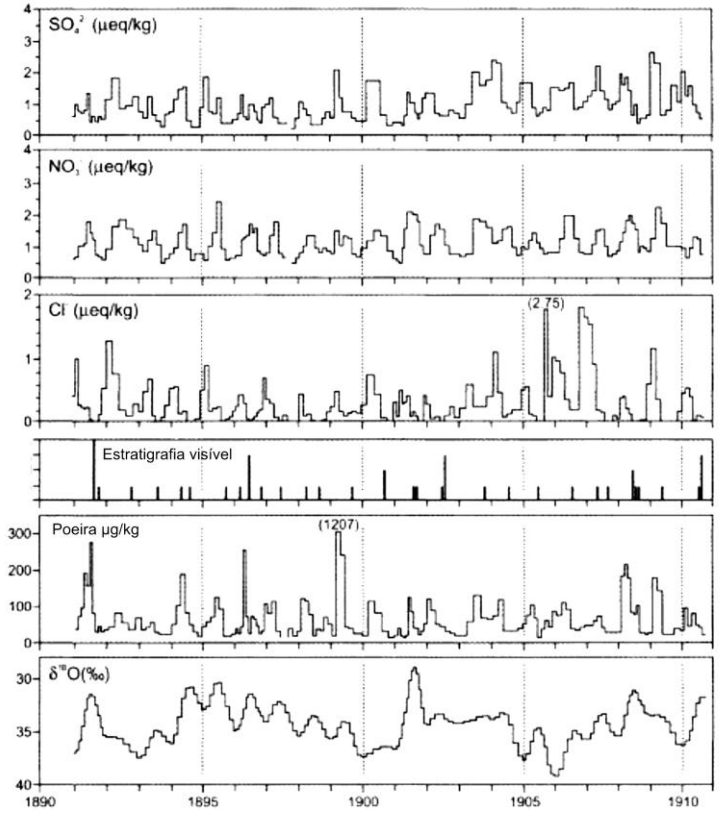

Figura 2.5: Seção de um testemunho de gelo, região central da Groenlândia, mostrando a variação anual para alguns parâmetros comumente utilizados para datar testemunhos de gelo. Picos sazonais são vistos na maioria dos registros, embora não fique tão claro em certos pontos. Entretanto, tais incertezas podem ser resolvidas através do cruzamento de dados. Dessa forma, a contagem sazonal pode ser utilizada para datar secções superiores de testemunhos de gelo (Modificado de Steffensen, 1988).

dados de uma seção de um testemunho de gelo extraído da região central da Groenlândia, a variação anual para alguns parâmetros comumente utilizados para datar testemunhos de gelo apresenta picos sazonais, como pode ser visto na maioria dos registros, embora não fique tão claro em certos pontos. Entretanto, tais incertezas

podem ser resolvidas através do cruzamento de dados com outras substâncias, cujas concentrações também variam sazonalmente, e que são utilizadas na datação de testemunhos de gelo, como por exemplo, Cl^-, SO_4^{-2}, MSA - sigla inglesa para o ácido metanosufônico, Ca^{2+}, NH_4^+, Na^+ - traçador marinho, micropartículas, etc. (Bernardo 2005).

Entretanto, para auxiliar na datação de testemunhos após a perda de sinais da variação sazonal, se for o caso, podem ser empregados outros métodos como, por exemplo: identificação de horizontes de referência, decaimento radioativo de alguns radionuclídeos e modelamento matemático.

2.2.4 - Horizontes de referência

De acordo com Eicher (1972), a presença de camadas individuais (camadas guias ou lâminas) que não possuem qualquer plano de estratificação resultam de episódios separados de deposição. Sendo assim, demarcar uma camada individual é demarcar o registro de um único evento essencialmente isócrono,ou seja, horizontes de referência. Mesmo uma camada depositada sobre algumas dezenas de milhas quadradas já pode ser considerada de grande valia na correlação do registro estratigráfico, o que pode ser muito bem aplicado em testemunhos de gelo (Eicher, 1972).

O estabelecimento de horizontes de referência (grandes perturbações atmosféricas registradas) nas camadas de neve-gelo, pela deposição de certas substâncias por extensas áreas, sejam elas de origem naturais ou provenientes de influencias antrópicas, cujo período de tempo seja bem definido no tempo, são de grande valia para a correlação e interpretação paleoambiental entre testemunhos de gelo. Embora, nem sempre esses horizontes forneçam uma datação absoluta (Fig. 2.6).

Dentre esses marcadores temporais e que podem auxiliar na datação de testemunhos pode-se destacar a ocorrência de testes com artefatos nucleares que geraram registros como a ocorrência de picos em certos subprodutos radioativos como ^{137}Cs (meia vida próxima aos 30 anos) e Trítio (meia vida de 12,3 anos), ou ainda registros de períodos de menor ou maior atividade solar registrados pela presença de resíduos de ^{10}Be. A presença desses resíduos radioativos (distribuídos via estratosfera) representa talvez, o sinal mais claro do aumento de poluentes nos mantos de gelo polares (Alencar, 2007).

Outro exemplo desse tipo de camadas guia, ou horizontes de referência, é a ocorrência de acidificação e presença de sulfato não-marinho (excesso de sulfato) em testemunhos de gelo. Esses horizontes permitem a identificação de erupções vulcânicas, ou mesmo a observação da distribuição de cinzas (descrição visual de testemunhos) ocasionada pela ocorrência destes eventos vulcânicos de grande magnitude e que podem fornecer horizontes de referência, principalmente através das emissões de SO_2, poeira e ácidos minerais. Dependendo da intensidade da erupção, esse registro pode ser hemisférico ou planetário (Fig. 2.6).

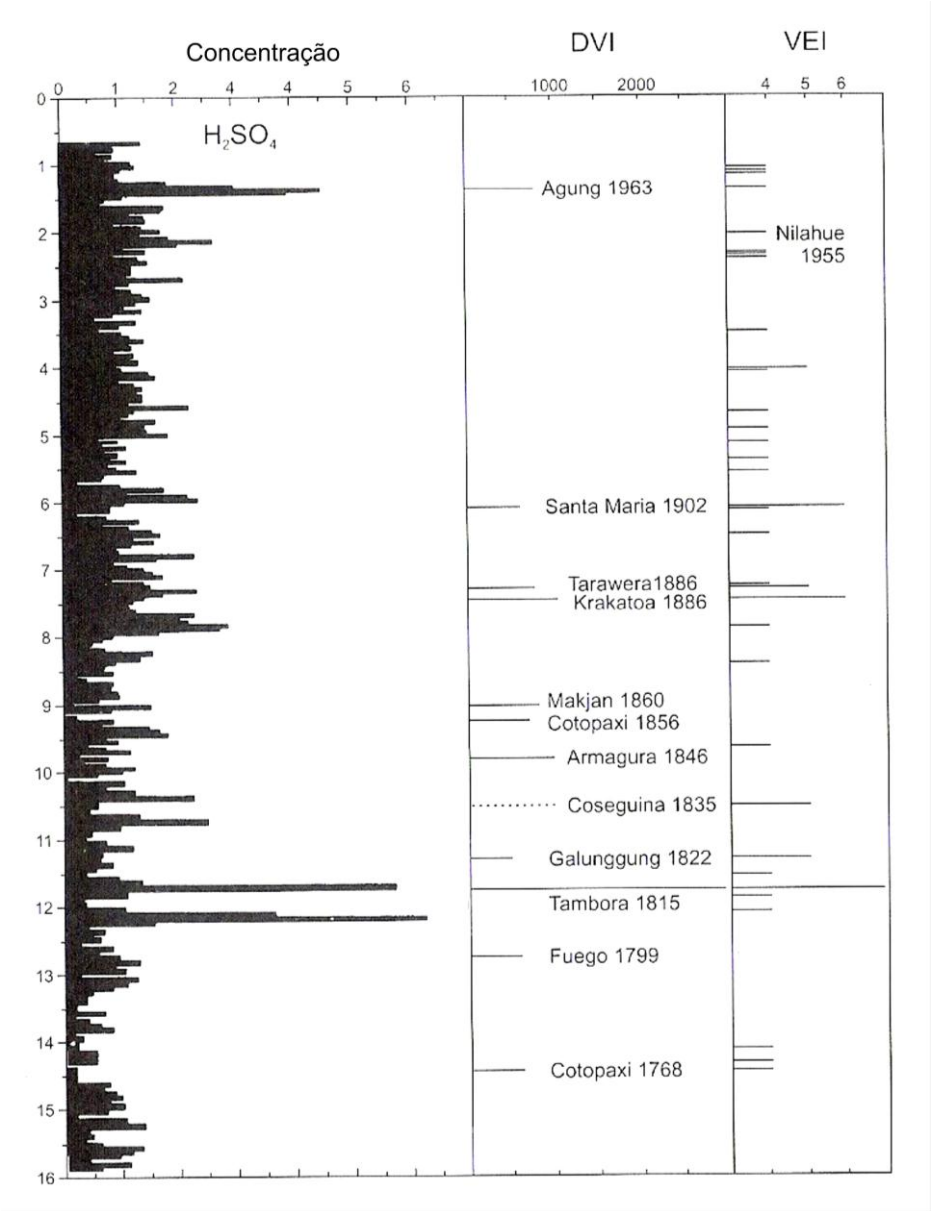

Figura 2.6a: Evidências da ocorrência de eventos vulcânicos extraídas de testemunhos de gelo. **a)** Perfil de concentração ($\mu Eq\ L^{-1}$) de ácido extraído do testemunho de gelo Domo C, Antártica, para os últimos

~200–250 mil anos, comparado com o Índice de Nuvem de Poeira (DVI: Lamb, 1970) e com o Índice de explosividade vulcânica (VEI) de Nelwhall e Self (1982). A deposição total de sulfato do Domo C (em kg km^{-2}) para as principais erupções esta representada na figura pelos valores sublinhados (Legrand e Delmas, 1987).

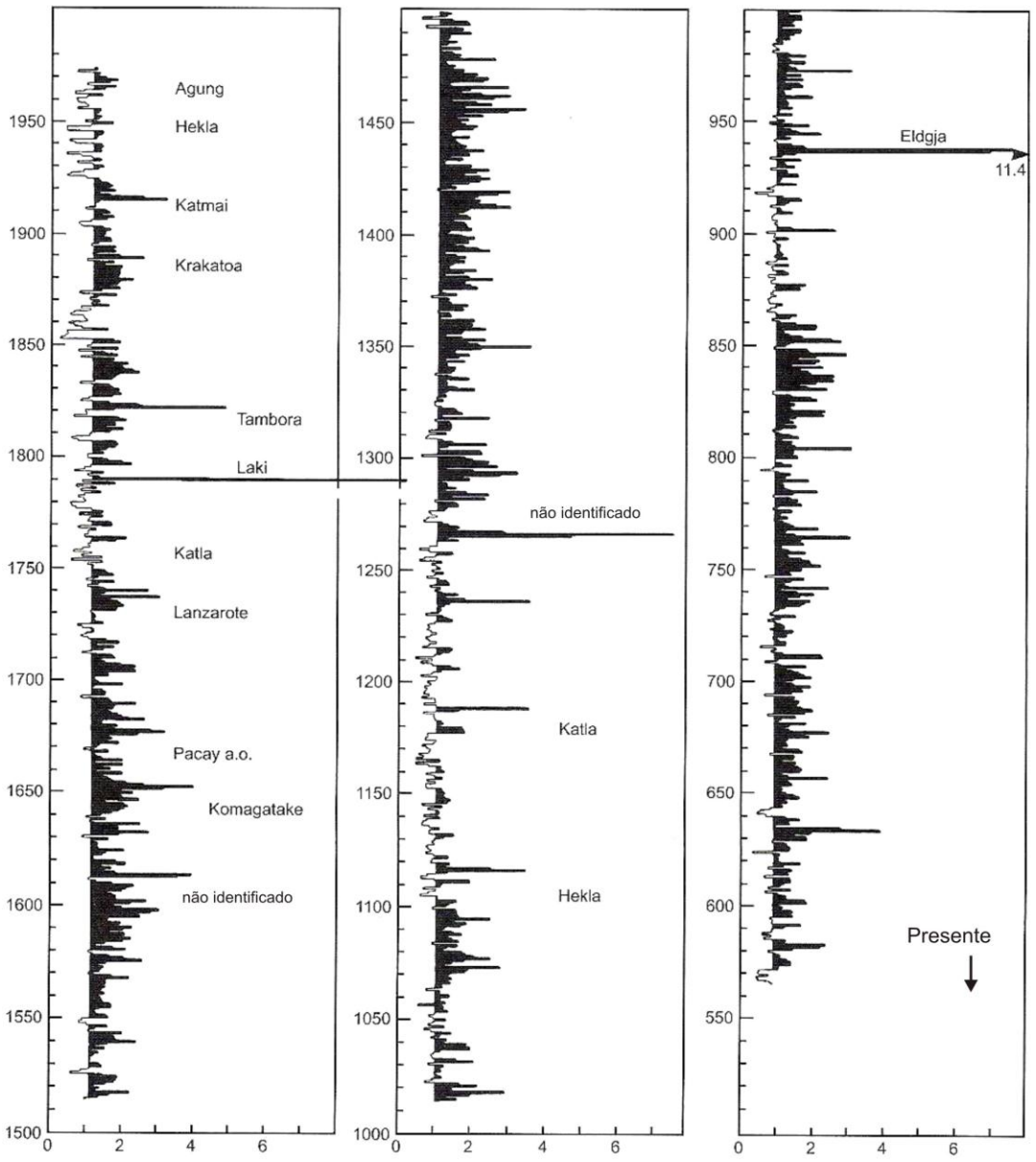

Figura 2.6b: Acidez presente nas camadas de gelo de um testemunho extraído do Hemisfério Norte (Crete), região central da Groenlândia. O *background* de acidez utilizado para análise dos dados foi de 1,2 ± 0,1 equivalente H^+ por kg de gelo. A acidez observada é devido a precipitação de ácidos com origem vulcânica, principalmente o H_2SO_4 (ácido sulfúrico). Este testemunho foi datado com precisão de ± 1 ano, nos últimos noventa anos, aumentando então para ± 3 anos (Hammer *et al*, 1980).

Um dos melhores exemplos é a explosão do Tambora (1815), na Indonésia, que injetou entre 34 e 114 Tg (1 Tg = 10^{12} g) de SO_2 na estratosfera. Esse evento ficou registrado tanto na Antártica como na Groenlândia (trabalho pioneiro de

determinação das idades das camadas chamadas “horizontes de referência”, possibilitam a identificação e reconstrução das principais erupções vulcânicas ocorridos no passado e permitem fazer estimativas das magnitudes dessas emissões de SO_2 por cada evento (Hammer, *et al.*, 1980; Legrand e Delmas, 1987; Zielinski, *et al*., 1994; Cole-Dai *et al.*, 1997). Também possibilita observações de impacto atmosférico ocasionado por um fenômeno conhecido como véu de poeira [Lamb, 1970] ou ainda a observação de energia dissipada através do índice de explosividade vulcânica [Newhall e Self, 1982].

Entretanto, diversas outras substâncias traço podem também servir como “horizontes de referência” e auxiliar na correlação entre diversos testemunhos, junto a diversos traçadores de sazonalidade específicos (Bernardo, 2005).

2.2.5 - O impacto antrópico

O estudo da variação do conteúdo iônico em testemunhos de gelo (principalmente dos últimos duzentos anos) fornece valiosas informações a cerca do impacto gerado pelas atividades humanas na atmosfera (Legrand e Chapellaz. 1997). Pela análise de testemunhos do manto de gelo da Groenlândia foi possível observar a variação do conteúdo de chumbo ao longo do século passado, o qual aumentou duzentas vezes desde níveis pré-industriais até a década de 1960 (Wolff, 1995). Esse aumento de chumbo na atmosfera marca a influência da atividade humana desde o inicio do século dezenove, e particularmente desde a introdução do chumbo no petróleo até a década de 1980. Entretanto, a ocorrência de camadas isoladas com alto teor de chumbo, anteriores a essa época, podem representar a ocorrência de eventos naturais, como erupções vulcânicas (Fig. 2.6) (Cragin, Herron e Longway, 1977). Porém outras substâncias também registram a influencia antropogênica na atmosfera como, por exemplo, a presença de resíduos radioativos, gases CO_2 e CH_4 aprisionados em testemunhos de gelos, etc.

Os registros no gelo para os gases CO_2 e CH_4 permitiram a reconstrução dos incrementos nas concentrações destes gases desde o período pré-industrial, revelando um aumento considerável nas concentrações dos mesmos, que passaram de 280 para 380 ppmv em CO_2 e de 700 para 1755 ppbv em CH_4 (monitoramento iniciado durante o Ano Geofísico Internacaion, 1957–1958) (Petit *et al*., 1999; Mayewski *et al*., 2009).

Entretanto, certos poluentes possuem comportamento distinto entre a Antártica e Groenlândia devido principalmente ao tempo de residência na atmosfera de cada substância. Ou seja, o impacto para substâncias que precipitam em semanas ou meses (para períodos curtos), acaba sendo limitado ao hemisfério de onde as mesmas foram emitidas (Delmas, 1998). Essa característica se aplica bem aos sulfatos, subprodutos da combustão do carbono e petróleo. Os teores de SO_4^{-2}, por exemplo, presentes na neve da Groenlândia na virada do século XIX para XX eram da ordem de 25 ng g^{-1} e dobraram entre 1900 e 1950, chegando a ~100 ng g^{-1} entre 1950 e 1970 (Legrand e Chappellaz, 1997). Estes valores estão de acordo com o crescimento de SO_2 estipulado (de 2 a 90 Tg de "S" por ano) para o período compreendido entre 1860 e 1980, sendo a maioria emitida no Hemisfério Norte (Moller, 1984). Porém uma diminuição desses níveis pode ser observada desde 1980, como resultado possivelmente de medidas de redução adotadas por países poluidores e por mudanças no parque industrial da Europa Oriental (Bernardo, 2005).

No Hemisfério Sul, a presença de sulfatos esta associada principalmente ao ciclo biogeoquímico do enxofre, este último é de origem tanto marinha (sal) quanto biogênica (emissões de sulfeto de dimetila - DMS) (Legrand, 1995). No continente Antártico, também não foi observado o incremento nos níveis de nitrato, cujos índices dobraram desde 1950 até o final do século XX na Groenlândia, como resposta à queima de combustíveis fósseis responsáveis pelas emissões de gases do tipo NOx (Wolff, 1995).

De acordo com Candelone, *et al* (1995), certos metais como Zn, e Cu, tiveram aumentos consideráveis desde o período pré- industrial até o final do século XX, como conseqüência do aumento de emissões no Hemisfério Norte (Wollf e Suttie, 1994). Os níveis de Zn passaram de 30 para 70 pg g^{-1} e os de Cu passaram de 3 para 8 pg g^{-1} (sendo 1 pg = 10^{-12} g).

No continente Antártico, estudos são dirigidos para a identificação de alguns compostos orgânicos como o carbono orgânico total (Cachier, 1995), ou "Black carbon" (Chýlek *et al*., 1992) e ácidos carboxílicos (Legrand *et al*., 1992). Essas espécies de origem orgânica são utilizadas em estudos sobre a queima de biomassa e emissões de vegetação para as altas latitudes (Legrand e De Angelis, 1995). Outros compostos orgânicos (particularmente hidrocarbonetos clorados) também podem ser utilizados como traçadores de fontes de poluição atmosférica, pois para muitos deles

não existe fonte natural conhecida e os mesmos são utilizados apenas em regiões especificas (Bernardo, 2005).

2.3 - Principais registros de testemunhos de gelo antárticos

Considerado o registro mais direto das mudanças físico-químicas atmosféricas, os testemunhos de gelo polares permitiram a reconstrução da variação do clima do planeta dos últimos 740.000 anos atrás (GRIP, 1993; Petit *et al.*, 1999; EPICA, 2004). (Fig. 2.3, 2.7 e 2.8). Acesso a este registro histórico é devido a aplicação e desenvolvimento de técnicas específicas de perfuração para a obtenção de amostras do manto de gelo em diferentes profundidades e que, portanto, contém a estrutura em camadas de neve e gelo acumuladas durante intervalos de tempo, representados por estratos de aparência e composição diferentes.

Em reconhecimento a importância das regiões polares, inúmeros programas internacionais têm perfurado e obtido testemunhos de gelo na Antártica e Groenlândia desde o final da década de 1950, com intensificação dos projetos a partir do final dos anos 70 (Oeschger e Langway Jr., 1989) (Tab. 2.2).

As figuras 2.7, 2.8 e tabela 2.2 mostram a localização de onde foram extraídos alguns dos mais profundos testemunhos de gelo. A tabela 2.2, por sua vez, apresenta alguns dos projetos atuais de destaque na Antártica. Informações disponíveis a respeito das principais perfurações realizadas nas regiões polares e suas referências podem ser encontrados nos trabalhos de Legrand e Mayewski (1997) e Masson-Delmotte *et al* (2008).

O período de estudo de cada testemunho de gelo depende de quanta neve acumula a cada ano no local pesquisado, mas como no interior da Antártica o clima é muito seco e a precipitação de neve é pequena, não é preciso perfurar muito para retroceder vários séculos. Esses parâmetros podem estar relacionados a fatores condicionantes como insolação, nível do mar, efeito estufa, degelo, produção de água de fundo do Atlântico Norte, dentre outros (Bender *et al.*, 1994).

A partir do estudo de perfis obtidos para isótopos de δD e $\delta^{18}O$ ao longo de perfurações de testemunhos de gelo profundos, como os testemunhos Vostok e Domo C pode ser verificado, por exemplo, as variações relativas na temperatura atmosférica passada (Fig. 2.7). Essas informações, combinadas com os dados obtidos na

Tabela 2.2: Projetos atuais de destaque na Antártica (Bernardo, 2005).

PROJETO	NAÇÕES / REGIÃO	PERÍODO DA PERFURAÇÃO
Vostok	Rússia, França, Estados Unidos / Antártica Leste (Platô)	1970 – 1998 (interrompida a perfuração a 3623 m) – recuperou gelo com 420.000 anos de dados
EPICA – Domo C	10 Nações Européias / Antártica Leste (Pacífico – Índico)	1996 – 2004 3270 m – 740.000 anos de dados
EPICA – Terra de Dronning Maud	10 Nações Européias / Antártica Leste (Atlântico)	1999 e em andamento (interrompida a perfuraçãoem 2004-05) 2565 m atingidos em 2003-04 – 220.000 anos de dados
Domo Fuji	Japão / Antártica Leste (Central)	1995 – 1997 2503 m, 340.000 anos de dados
ITASE	Internacional (20 países) / Toda a Antártica	1996 e em andamento Testemunhos rasos de neve e *firn* dos últimos 200 anos

concentração de gases estufa retidos nas bolhas no gelo para o mesmo período, e testemunhos de oceanos, permitem modelizações de nosso ambiente, revelando os ciclos glaciais-interglaciais. Em conseqüência disso pode ser reconstruído nosso passado climático distante (Petit *et al.*, 1999).

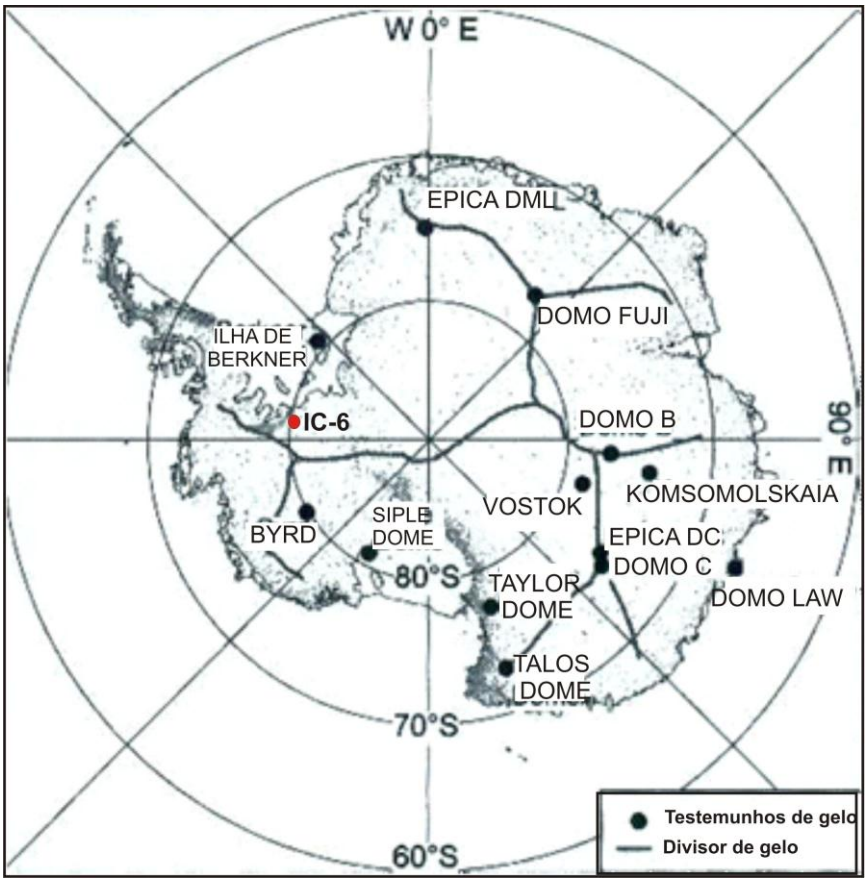

Figura 2.7: Localização dos principais testemunhos de gelo e neve obtidos. Modificado de Masson-Delmotte *et al*. (2008).

O testemunho de gelo Domo C, por ser o mais profundo já obtido, registra os últimos 8 ciclos glacial-interglacial, os quais apresentam boa correlação com registros de origem marinhos (Fig. 2.3) (Jouzel *et a*l., 1987; Petit *et al.*, 1997; EPICA, 2004). Assim como no testemunho Vostok, esse testemunho também mostra que os níveis atuais de concentração dos gases estufa CO_2 e CH_4 (aproximadamente 380 ppmv e 1700 ppbv respectivamente) são sem precedentes durante os últimos 800.000 anos (Petit *et al.*, 1999; EPICA, 2004).

Devido a boa correlação do sinal isotópico entre os testemunhos extraídos nas duas regiões polares pode-se inferir que essas mudanças do clima ocorrem globalmente (Legrand e Mayewski, 1997; Petit *et al.*, 1999; Mayewski *et al*., 2009).

Na figura 2.8 estão localizados alguns dos testemunhos e amostragens feitas no continente. Em destaque (círculos amarelos) estão os principais registros, localizados próximo ao local de onde foi extraído o testemunho de neve, firn e gelo utilizado neste estudo (IC-6).

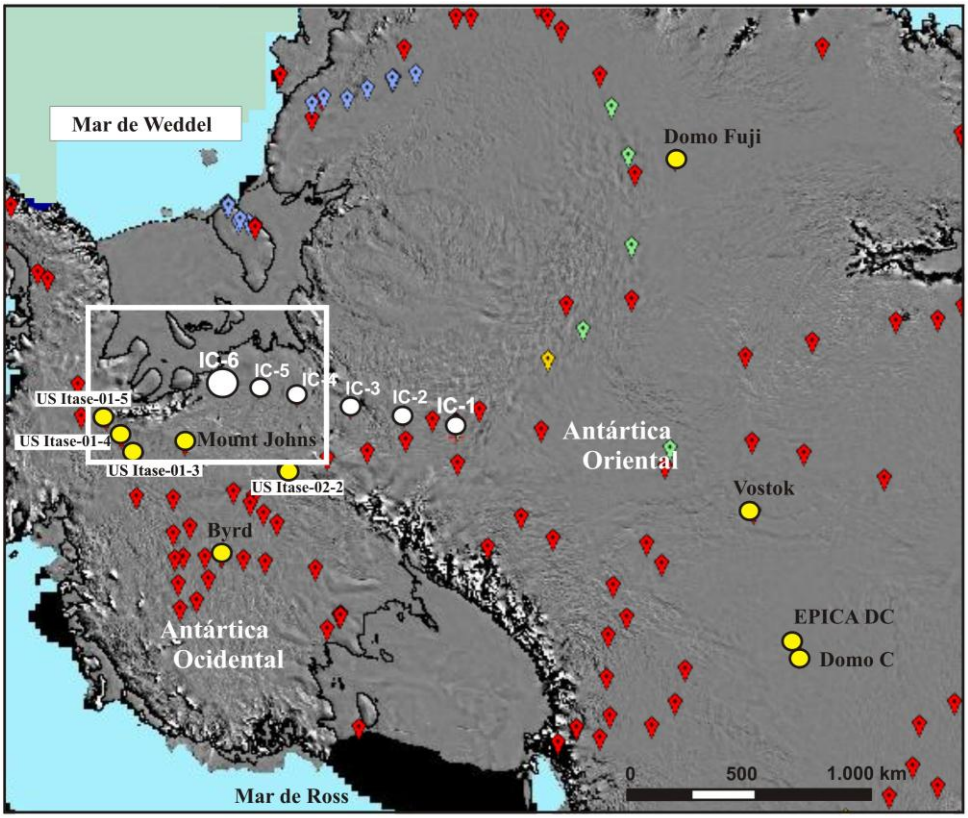

Figura 2.8: Testemunhos e amostragens feitas no continente Antártico. Em destaque (círculos amarelos) estão os principais registros localizados próximo ao local de onde foi extraído o testemunho de neve, firn e gelo utilizado neste estudo, e os testemunhos utilizados para fins de comparação nesta dissertação. Localização dos testemunhos extraída de: http://www.icereader.org/icereader/listData.jsp. Mount Johns é um testemunho de gelo obtido pela equipe do CPC/UFRGS no verão de 2008/2009 e ainda não analisado. A área em destaque (quadro branco) corresponde a área detalhada na figura 3.1 (capítulo 3).

CAPÍTULO 3 – O testemunho de gelo IC-6: Obtenção e análise

3.1 - Apresentação e introdução

Este capítulo descreve métodos e técnicas utilizados na obtenção e análise do testemunho de neve e gelo antártico IC-6. Basicamente subdivide-se em duas etapas: campo e laboratório.

A primeira parte do capítulo, etapa de campo, trata da localização, altitude, profundidade dos testemunhos e breve discussão sobre os fatores relevantes para a escolha do local de perfuração; seguindo pela descrição dos procedimentos e metodologias adotadas na obtenção de testemunhos de gelo durante a travessia antártica, incluindo o método de perfuração e determinação da densidade.

A segunda parte descreve os trabalhos laboratoriais, dos quais consta a descrição dos processos de amostragem dos testemunhos, e das técnicas analíticas utilizadas para a determinação da composição elementar das amostras. Encerram o capítulo a metodologia usada para a datação do testemunho e determinação da acumulação anual média.

As concentrações dos distintos elementos químicos estudados em neve e gelo da Antártica são geralmente muito baixos (ppb ou ppt), portanto um eficiente sistema de extração de testemunhos e sua amostragem devem ser empregados, levando em consideração os volumes reduzidos, a difícil obtenção e o risco de contaminação das amostras.

Devido ao alto custo para a obtenção de testemunhos de gelo e suas análises químicas, esta dissertação irá tratar somente de um dos testemunhos coletados pela equipe da qual fez parte o Professor Dr. Jefferson C. Simões no verão de 2004/05. O testemunho escolhido foi o IC-6, pois no momento é o que possui o maior numero de análises químicas efetuadas. As análises laboratoriais foram todas processadas no *Climate Change Institute*, Universidade do Maine, Orono, EUA.

3.2 - O local de perfuração do testemunho de gelo IC-6

O testemunho IC-6, com 35,06 m de profundidade, localizado nas coordenadas **81°03'10,1" S e 79°50'09,1 W**, a **750 m** de altitude (medido por um altímetro com precisão de ±10 m) foi extraído do setor ocidental do manto de gelo Antártico. Esse testemunho foi adquirido durante a travessia que partiu do Polo Sul Geográfico, ao longo de 1.150 km, em direção à estação chilena Tenente Parodi (80°18,2’ S, 81°23,3’ W, 790 m) nos montes Patriot.

As maiores cotas altimétricas registradas na região de estudo são encontradas no maciço Vinson, 4.897 m de altitude, o ponto mais alto do continente, montanhas Ellsworth, e as menores, junto a plataforma de gelo Ronne, a qual está ao norte do sítio do testemunho. A topografia da região e a localização do IC-6 pode ser observada na figura 3.1.

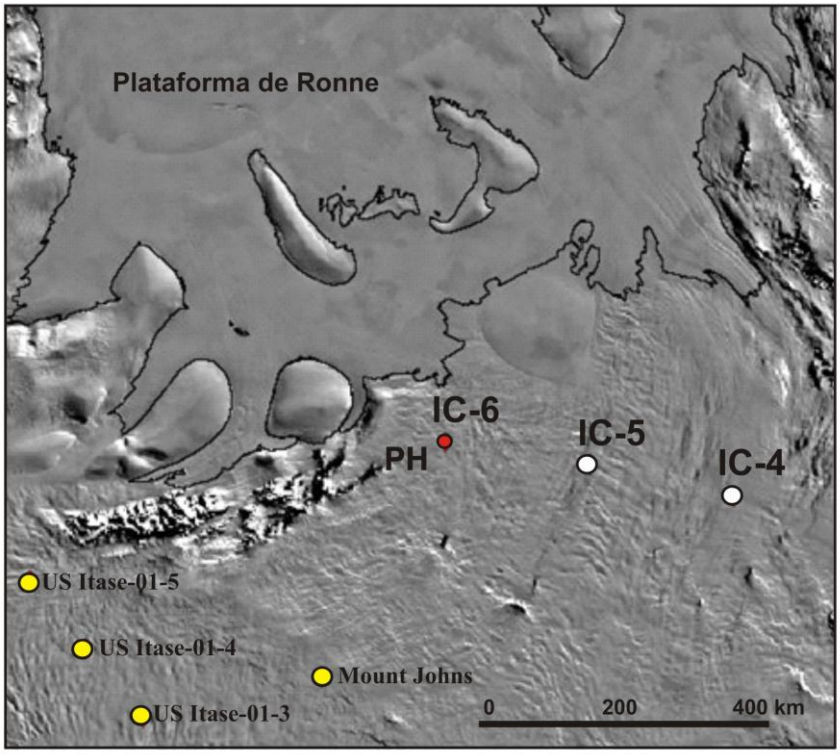

Figura 3. 1: Topografia da região e a localização dos testemunhos de gelo IC-6 (ponto vermelho), IC5 e 4 (pontos brancos) e outros locais de amostragens nas proximidades (pontos amarelos) (Fonte: http://www.icereader.org/icereader/listData.jsp). PH identifica a localização aproximada de Patriot Hills.

3.2.1- Cenário geológico

A partir do levantamento aeromagnético realizado pelo Serviço Antártico Britânico (BAS), entre 1973 e 1987, foi gerado um mapa de anomalias regionais, as quais refletem dados estruturais importantes (Johnson e Smith, 1992). Esse levantamento cobriu grande parte da Antártica Ocidental e inclui a Península Antártica,

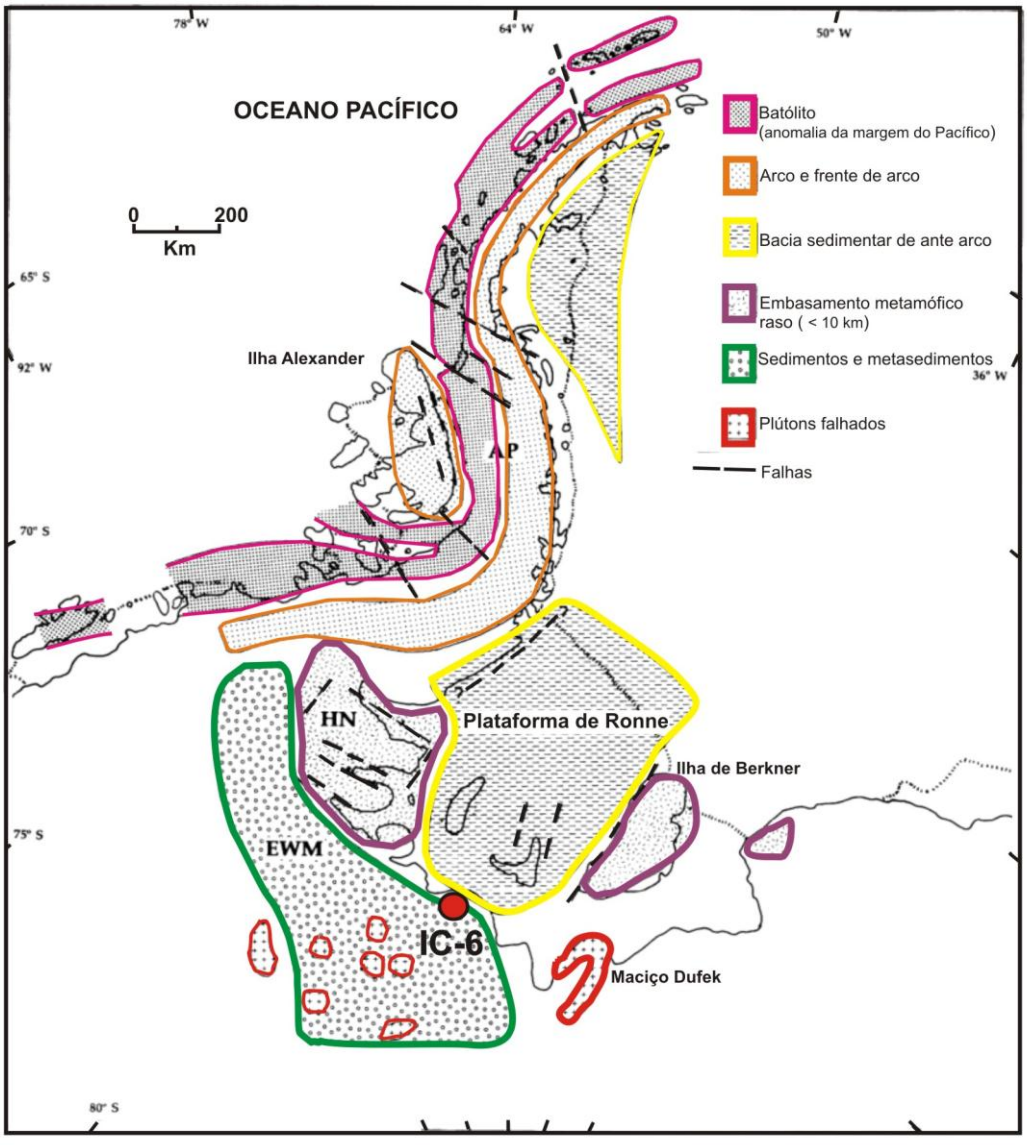

Figura 3.2: Mapa com a interpretação das zonas de anomalias aeromagnética e identificação dos seguintes blocos crustais: AP, bloco crustal da Península Antártica; HN, bloco crustal dos nunataks Haag; EWM, bloco crustal das montanhas Ellsworth –Whitmore. Modificado de Maslanyj *et al.* (1991). Localização do testemunho IC6 (ponto vermelho).

plataforma de gelo Ronne, Terra de Ellsworth e região situada entre as montanhas Ellsworth, Whitmore e Thiel. Ainda, segundo Johnson e Smith (1992), distintos grupos tectonoestratigráficos foram identificados e, conforme sugerido, essas áreas devem corresponder a blocos crustais independentes.

A interpretação e individualização, em blocos crustais, das maiores zonas de anomalias existentes nas proximidades do local do testemunho de gelo, estão representadas na figura 3.2 e foram definidas como: AP, bloco crustal da Peninsula Antártica; HN bloco crustal dos nunataks Haag e EWM, bloco crustal das montanhas Ellsworth –Whitmore (Johnson e Smith, 1992).

Ainda, Johnson e Smith (1992) relatam a ocorrência de uma espessa dobra nas montanhas Ellsworth (79º30'-80º30'S; 80º-85º W), a qual é composta por uma sequência de rochas sedimentares de idade Paleozóica, além de isolados afloramentos ao sul com rochas similares e granitos de idade Jurássica (intermediária), associado à abertura do Gondwana. A plataforma de gelo Ronne, ao norte do IC6, é formada pela deposição de uma espessa sequência sedimentar depositada em uma profunda bacia sedimentar (Masolov, 1980) e por sua vez as rochas metamórficas, expostas nos nunataks Haag, correspondem à única ocorrência de rochas pré-cambrianas na porção ocidental do continente Antártico.

3.2.2- Cenário glaciológico

Informações glaciológicas básicas foram obtidas de trabalhos realizados nas proximidades do local do testemunho IC-6. De acordo com Casassa *et al.* (1998), a medição de deslocamento de estacas, técnica muito utilizada em geofísica de geleiras, indicam que o gelo nos montes Patriot flui na direção NE, rumo a plataforma de gelo *Ronne*. Conforme mostram as linhas de fluxo do gelo representadas na figura 3.3, este também é o destino do fluxo do gelo do local onde foi feita a perfuração do testemunho IC-6. A localização do testemunho em relação à bacia de drenagem é essencial para a correta interpretação do testemunho de gelo e pode ser observada nas figuras 1.6 e 3.1.

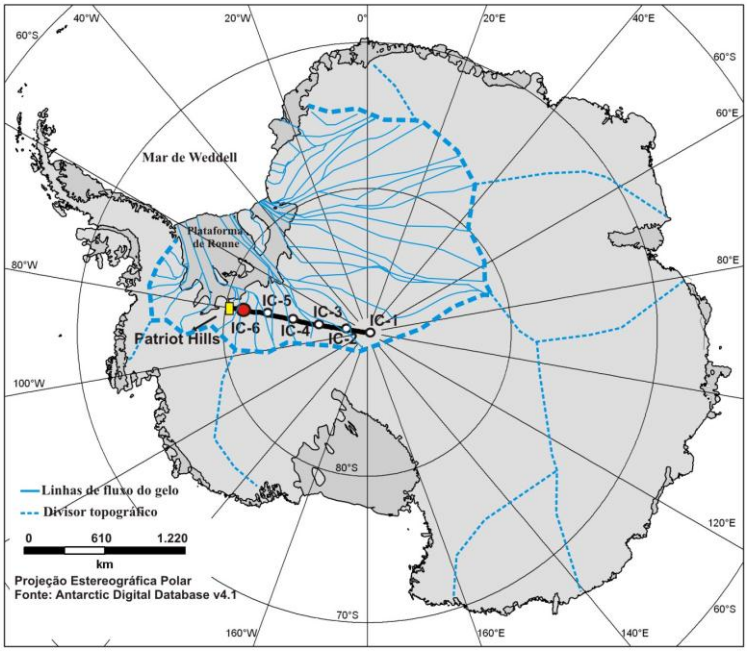

Figura 3.3: Linhas de fluxo do gelo e divisores das bacias de drenanagem glaciais extraídos de Masson-Delmotte (2008). As linhas tracejadas correspondem a superfícies delimitadas como divisores topográficos e as linhas contínuas representam linhas de fluxo de gelo.

3.3 - Trabalhos de campo no verão de 2004/2005

3.3.1 - Perfuração do testemunho de gelo

A aquisição de testemunhos de gelo por perfurações realizadas durante a travessia fez parte de um trabalho de campo integrando equipes do Brasil e Chile chefiadas pelo Dr. Gino Casassa (glaciólogo) do Centro de Estudios Científicos, Valdívia, Chile. As perfurações, no entanto, foram coordenadas e executadas pelo professor Jefferson C. Simões (glaciólogo) (Fig. 3.4).

Cada furo atingiu no máximo 50 metros de profundidade (Fig. 3.5), o equivalente a cerca de 50 seções com aproximadamente 1 m de comprimento e diâmetro de 7,5 cm. O testemunho IC-6, entretanto, media 35,06 m divididos em 37 seções de 0,9 a 1 m de comprimento.

3.3.2 - Determinação da densidade e empacotamento das seções

Cada uma das secções recuperadas dos testemunhos de gelo, durante a etapa de campo, foi medida e pesada em uma balança eletrônica, modelo Bioprecisa BS3000A, com precisão de 0,1 g (Fig. 3.5).

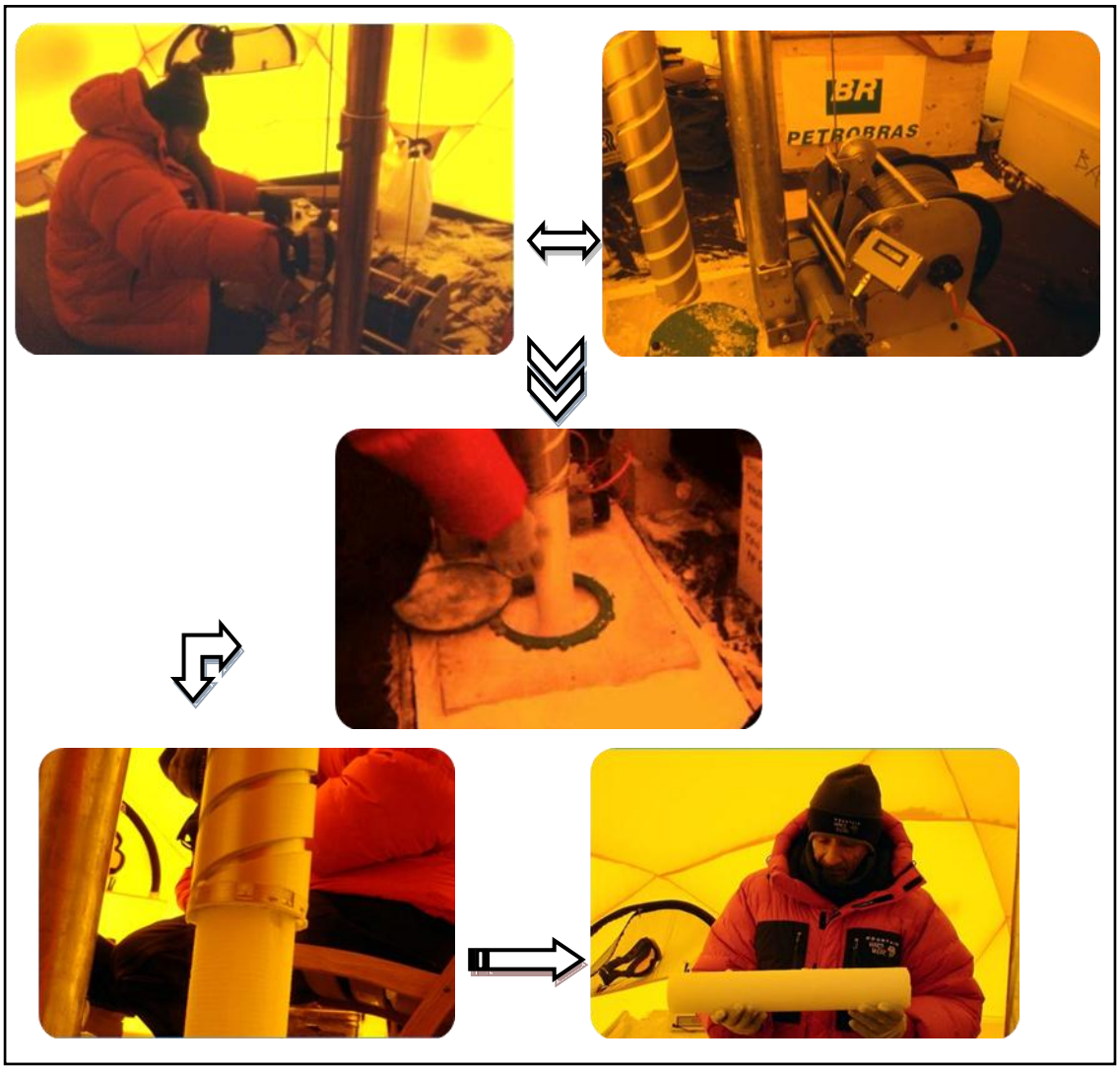

Figura 3.4: Equipamento de perfuração montado dentro de uma barraca (motor, cabo de aço, broca perfuradora de gelo (esquerda), na direita o motor e cabo de aço do equipamento (foto canto superior direito), e por fim (foto canto inferior direito) uma seção testemunho saído da perfuradora de gelo. Fonte: Jefferson C. Simões.

As secções com aproximadamente 1 m de comprimento, fragmentadas em pedaços menores de aproximadamente 20 cm, foram embaladas em sacos plásticos (diâmetro de aproximadamente 9 cm), vedadas à quente (Fig. 3.5b), e armazenada em caixas de isopor específicas (Fig. 3.5c) para armazenamento e transporte de testemunhos de gelo. Estas caixas foram enchidas com 7 a 8 seções, de

aproximadamente 1 m comprimento cada, muitas vezes fragmentadas em pedaços menores. Em torno de 4 ou 5 pedaços por cada seção de 1 m .

Figura 3.5: a) Pesagem e medição do comprimento de cada uma das seções. b) Vedação à quente das seções de aproximadamente 1 m de comprimento. c) Armazenamento dos testemunhos em caixas de isopor resistentes.

3.3.3 - Medição da temperatura do poço de perfuração

A temperatura no poço de perfuração foi medida usando-se uma sonda constituindo de uma resistência de prata, previamente calibrada, colocada na ponta de um cabo elétrico. A mesma permaneceu no poço por um período aproximadamente de 24 horas para o estabelecimento do equilíbrio térmico. O valor da temperatura, medida a 10 m de profundidade, foi de -27 ^{o}C, condizente com a média anual de temperatura do ar estimada para os montes Patriot (-30 ^{o}C) (King e Turner, 1997).

Segundo Paterson (1994), até 10-15 metros de profundidade, a temperatura da neve é afetada por variações sazonais da temperatura do ar. Este pacote é denominado de camada ativa da geleira. Em profundidades maiores do que 15 m, abaixo da camada ativa, o controle da temperatura é feito pelo fluxo de calor geotérmico, pela quantidade de calor gerado por fricção na base da geleira e pelo

movimento diferencial interno (Paterson, 1994). Assim, a temperatura da neve entre 10 e 15 m reflete a temperatura média do ar no local.

3.3.4 - Transporte das seções do testemunho

Todo o material e pessoal retornaram à cidade de Punta Arenas, Chile, em aviões Hércules C-130 da Força Aérea Chilena (FACh) - Fig. 3.6. Estes aviões aterissam com rodas diretamente sobre uma pista de gelo. Os testemunhos de gelo seguiram em aviões comerciais de Punta Arenas à Nova Iorque em câmeras frias. Dessa última cidade foram transportadas em caminhão até Bangor, Estado do Maine e armazenados em câmera frigorífica.

Figura 3.6: Embarque da carga e pessoal no dia 08 de janeiro de 2005 nos montes Patriot. O avião Hércules C-130 da Força Aérea Chilena está sobre uma pista de gelo.

3.4 - Os trabalhos laboratoriais

3.4.1 - O laboratório para análise glacioquímicas na Universidade do Maine, EUA

O material, coletado durante a travessia de 2004 que estava armazenado na cidade de Bangor (Maine, EUA), em caixas de isopor, em uma câmera fria a $^{-}20\ ^{o}C$, foi transportado para a câmera fria (–20 ºC) do *Climate Change Institute (CCI), Global Sciences Center,* Universidade do Maine, Orono. Esse material foi então sub-amostrado utilizando os laboratórios limpos e o sistema de derretimento contínuo desenvolvido pelos pesquisadores do CCI.

A equipe, responsável pelos procedimentos e metodologias empregadas na sub-amostragem de testemunhos de gelo e neve, e encaminhamento dessas amostras para análises geoquímicas era composta pelos brasileiros Dr. Jefferson C. Simões, Dra. Rosemary Vieira, Geól. Daiane F. Hammes e Msc. Maria Â. R. Santos e pela chilena Masiel S. Cerón Neculpan, doutoranda em química do Centro de Estudios Científicos (CECS), Valdivia, Chile.

3.4.2 - Descrição estratigráfica do IC-6

O testemunho IC6 possui granulometria média com diâmetro ao redor de 0,2 mm, variando entre 0,1 e 0,3 mm. Não foram observados indícios, como camadas de gelo intercaladas com neve, que pudessem indicar que no local da sondagem tivesse ocorrido derretimento, percolação e ou recongelamento d'água.

Como não foi observada a ocorrência de camadas de gelo cíclicas, não foi possível datar o testemunho e determinar a taxa de acumulação utilizando esse critério, que muitas vezes é observado em testemunhos perto da costa do continente. Também não foram observadas camadas contendo qualquer espécie de micropartículas (*e.g.*, cinzas vulcânicas), as quais poderiam ser correlacionadas com eventos vulcânicos específicos, podendo então servir como horizontes de referência na datação do testemunho.

O cálculo do volume do cilindro e da densidade, realizados em campo, possibilitarem posterior interpretação temporal dos parâmetros analisados, quando o perfil então é transformado, e neste caso reduzido para 23,96 metros em equivalente de água (Fig. 3.7). Esta transformação é feita através da correção da profundidade medida em campo de acordo com o fator de compactação da neve, que é corrigido com os valores de densidade de cada seção. 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.

O testemunho IC-6 possui densidade média de 0,70 g cm^{-3}. Nos 4 m iniciais há um aumento progressivo, mas mais acentuado da densidade com o aumento da profundidade em relação a porção do testemunho basal que continua aumentanto a densidade com a profundidade mas em proporções não tão acentuadas quanto nos 4 mentros mais superficiais. A transição *firn*/gelo (densidade 0,83 g cm^{-3}) é gradual.

Entretanto, é observada a ocorrência de uma camada de gelo com 17,5 cm de espessura na profundidade de 25,85 m (Fig. 3.7), na base de uma espessa coluna de *firn*.

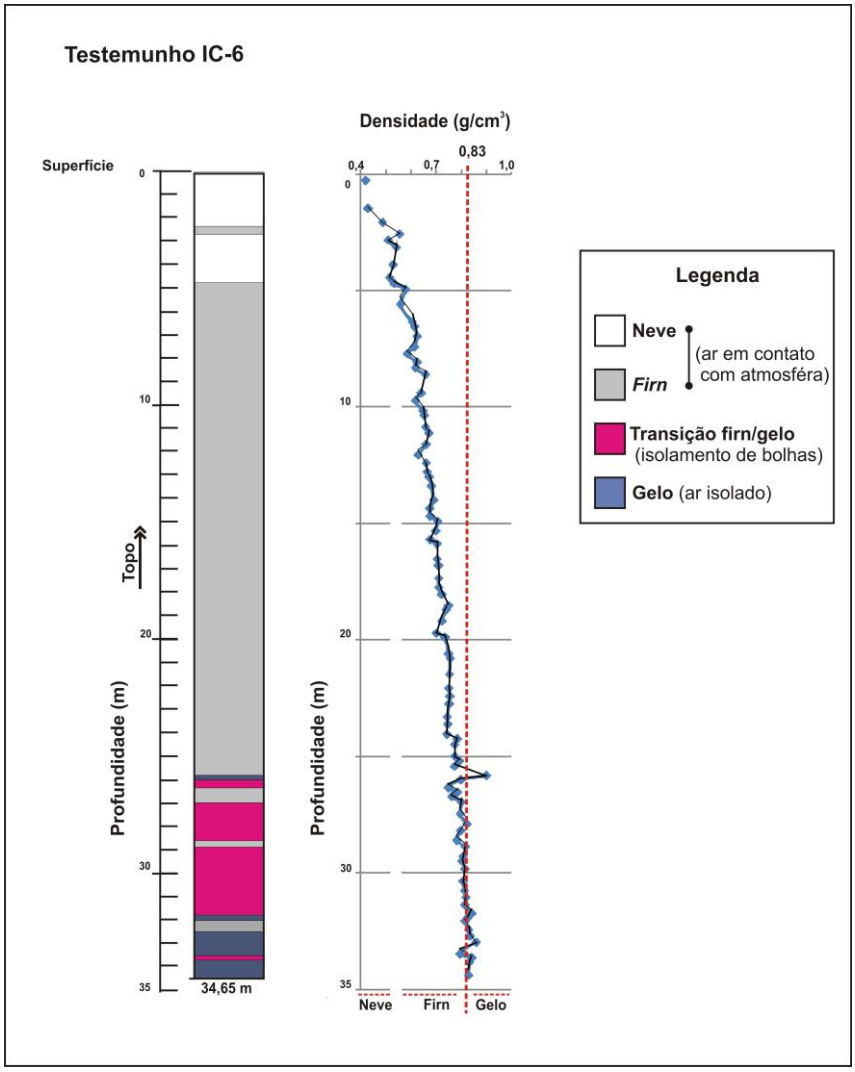

Figura 3.7: Perfis de estratigrafia e densidade do testemunho IC-6. A linha tracejada vermelha da figura representa a transição entre os estágios de *firn* e gelo.

3.4.3 - Sub-amostragem e descontaminação

As baixíssimas concentrações de impurezas na neve e no gelo polar requerem rigorosos protocolos de amostragem e descontaminação na preparação de amostras, antes da realização de análises glacioquímicas.

A descrição detalhada dos procedimentos adotados na descontaminação e sub-amostragem dos testemunhos para a realização das análises segue descrita abaixo. Esta etapa do processo foi toda desenvolvida dentro de uma sala fria (⁻20 ºC).

3.4.3a - Armazenamento das caixas e sistema de resfriamento

Para a realização dos trabalhos dentro da sala fria (Fig. 3.8a) é necessário o uso de roupas adequadas (botas, luvas, macacão, gorro) (Figuras 3.8c). A temperatura de –20 °C é mantida por um sistema de resfriamento automático e registro contínuo das oscilações de temperatura, como pode ser visto na figura 3.8b. Ao entrar no freezer é acionado automaticamente um sistema de ventiladores (Fig. 3.8d) responsáveis pelo restabelecimento imediato da temperatura ideal programada para o freezer. Neste momento, a sensação térmica decai muito, dificultando o trabalho do pesquisador.

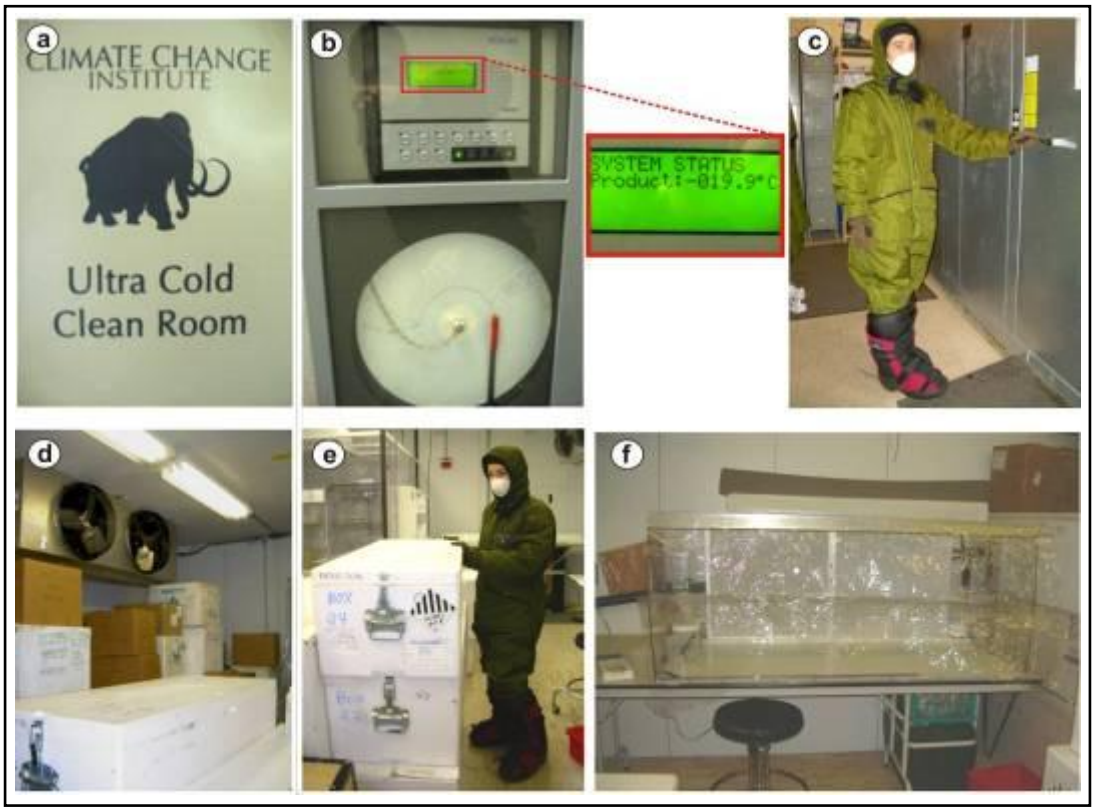

Figura 3.8: Sala fria (⁻20 ºC) onde são realizados os procedimentos de sub-amostragem e descontaminação: a) Identificação da sala fria, b) Registro das oscilações de temperatura, c) Vestimenta necessária para a realização de trabalhos dentro do freezer, d) Ventiladores, e) Armazenamento das caixas e f) Mesa de fluxo laminar onde é realizada a descontaminação e sub-amostragem dos testemunhos de neve e gelo.

3.4.3b - Descontaminação dos equipamentos utilizados

Antes de iniciarem os trabalhos na mesa de fluxo laminar horizontal, dentro da câmera fria, era realizada a limpeza com metanol dos seguintes instrumentos: faca de cerâmica, canivete, régua, bem como da própria bancada onde são realizados os

trabalhos (Fig. 3.9). Todos os procedimentos eram realizados com o uso de luvas plásticas estéreis (Fig. 3.9a).

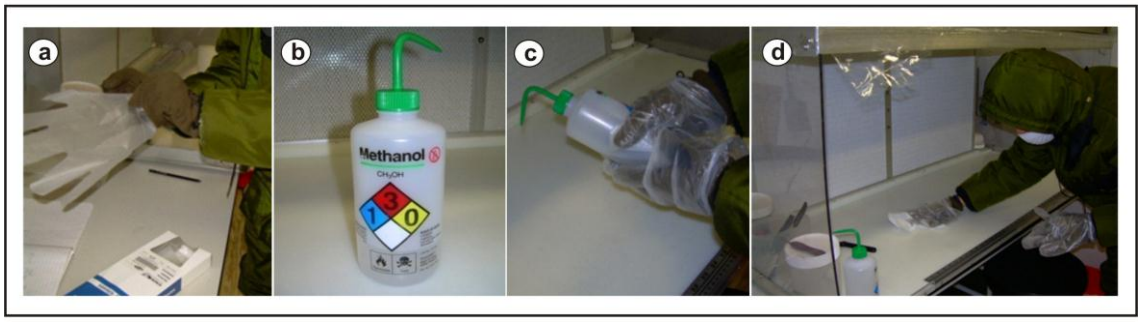

Figura 3.9: Limpeza dos equipamentos utilizados na mesa de fluxo laminar. a) Luvas. b e c) Metanol utilizado na limpeza dos equipamentos e d) Limpeza da bancada.

3.4.3c - Lavagem de frascos

Fora da sala fria, os frascos utilizados para amostras de IC são enxaguados três vezes em água deionizada (DI), embebidos nessa água na qual permanecem durante a noite. No segundo dia, 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. (Fig. 3.10). No terceiro dia, os frascos secos são tampados e armazenados. Conforme Osterber *et al.* (2006), muitos testes, ambos para IC e ICP-MS, confirmam a eficácia em limpeza dos frascos. Já os frascos para armazenamento de isótopos estáveis não necessitam serem limpos antes de amostragem, porém devem estar secos. De qualquer maneira, todos os frascos foram previamente lavados com água deionizada. O mesmo procedimento foi também adotado para a fração excedente.

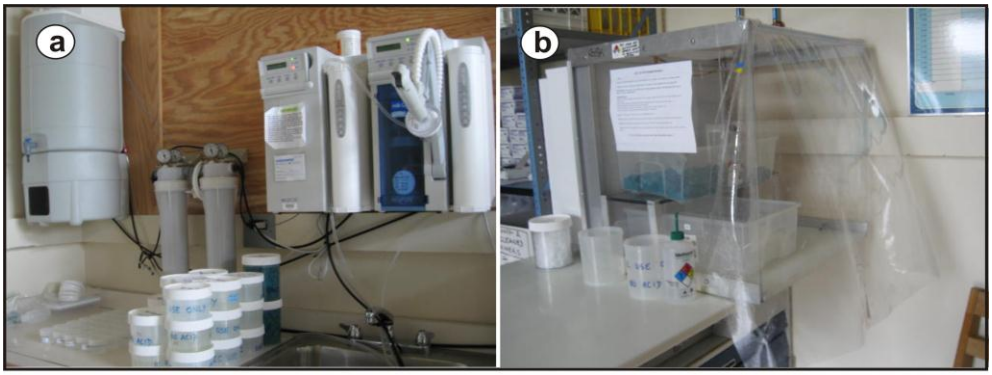

Figura 3.10: Limpeza dos frascos para cromatografia iônica: a) Enxágue dos frascos com água ultrapura (MilliQ); b) bancada de fluxo laminar equipada com filtro de ar classe 100.

3.4.3d - Descontaminação dos testemunhos

As seções do testemunho IC-6, com aproximadamente 1 m de comprimento cada (3.8d e e), passaram primeiramente por um processo de descontaminação, que consistiu na remoção da parte externa do testemunho (2 a 4 mm) por raspagem física com uma faca de cerâmica na mesa de fluxo laminar (Fig. 3.8c e d).

Após a remoção dessa parte, possivelmente contaminada por contato, cada seção de aproximadamente um metro do testemunho, seccionada em pedaços menores (média de 4 pedaços por seção de 1 m) era condicionada em tubos plásticos específicos (Fig. 3.11). Sempre cuidando-se para que fosse mantido o posicionamento estratigráfico original do testemunho, condição essencial para a correta interpretação do registro ambiental. Todo esse processo foi sempre realizado em duplas para evitar o erro no manuseio das seções.

Os tubos plásticos utilizados foram planejados pelos pesquisadores do CCI de acordo com as especificações exigidas pelo equipamento de fusão contínua por eles desenvolvido. Após a inserção dos pedaços limpos, seqüencialmente, dentro do tubo plástico, os mesmos eram fechados por um sistema de tranca como pode ser visto na figura 3.11e, a qual foi desenvolvida para facilitar o manuseio e inserção dos pedaços já limpos das seções em uso. Esses tubos eram, então, envoltos em sacos plásticos e condicionados dentro de cilindros revestidos com uma membrana de material com propriedade de isolamento térmico, assegurando o transporte destes até a sala limpa. O translado dos tubos durava em torno de 1 ou 2 minutos no máximo. Ao término dos trabalhos de descontaminação e sub-amostragem das seções na câmera fria, novamente era realizada a limpeza da bancada com remoção do gelo retirado durante a raspagem dos testemunhos (Fig. 3.11).

3.4.3e - Metodologia de descontaminação e amostragem utilizada na seção mais próxima à superfície do testemunho IC-6.

Geralmente, os primeiros metros de um testemunho de gelo são friáveis por serem formados por neve recém precipitada. A primeira seção do testemunho possui 93 cm, dos quais os primeiros 30 cm foram removidos e enviados para outras equipes. A parte

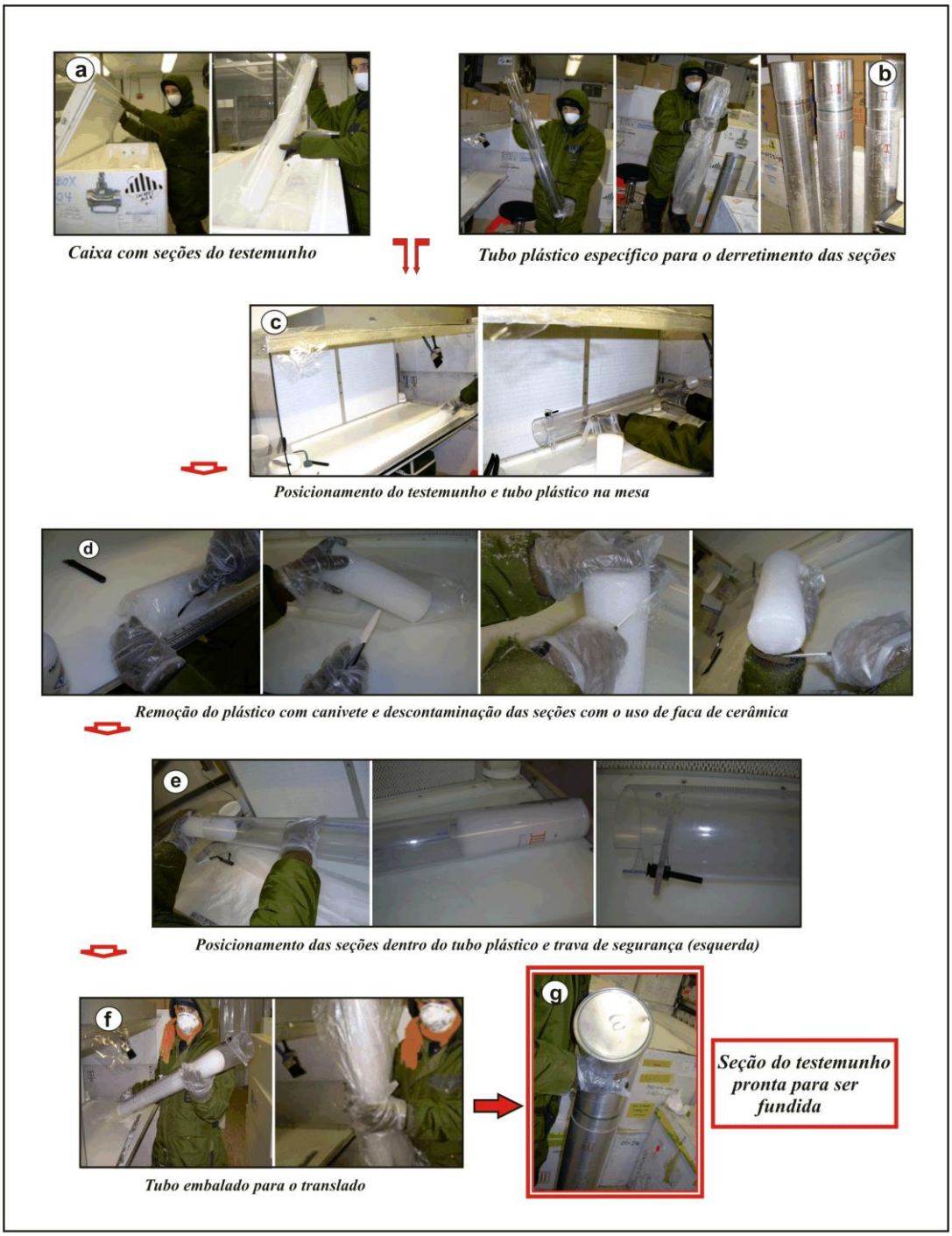

Figura 3.11: Sequência do processo de descontaminação e sub-amostragem do testemunho realizado dentro de sala fria (⁻20 ºC). a) Seções do testemunho de gelo e neve coletados em campo; b) Tubo plástico específico desenvolvido para ser acoplado ao sistema de derretimento contínuo das seções de testemunhos de gelo; c) Posicionamento do testemunho e tubo plástico na mesa de fluxo laminar onde é realizada a descontaminação e sub-amostragem; d) Verificação da posição estratigráfica e remoção do plástico com canivete e início do processo de descontaminação das seções. Remoção da parte externa do testemunho com faca de cerâmica; e) Condicionamento das seções em tubos plásticos adaptados para sistema de derretimento contínuo e na direita trava de segurança para o transporte e adaptação ao das seções no sistema de fusão; f) Tubo embalado em saco plástico; g) Seção pronta para o translado até o equipamento de derretimento contínuo.

restante desta primeira seção do testemunho IC-6 (62,5 cm de amostra friável) não pode ser processada no equipamento de derretimento contínuo desenvolvido pelos pesquisadores do CCI, e neste caso, o seguinte procedimento foi aplicado: – Remoção da parte externa do testemunho por raspagem com faca de cerâmica; corte em pedaços de ~10 cm e condicionamento em frascos plásticos pré-lavados; e posterior descongelamento nos próprios frascos a temperatura ambiente (Fig. 3.12). Sem fracionamento para análise de ICP-MS, que exige amostras em condições ultralimpas devido as baixíssimas concentrações (ppt) de alguns elementos traços.

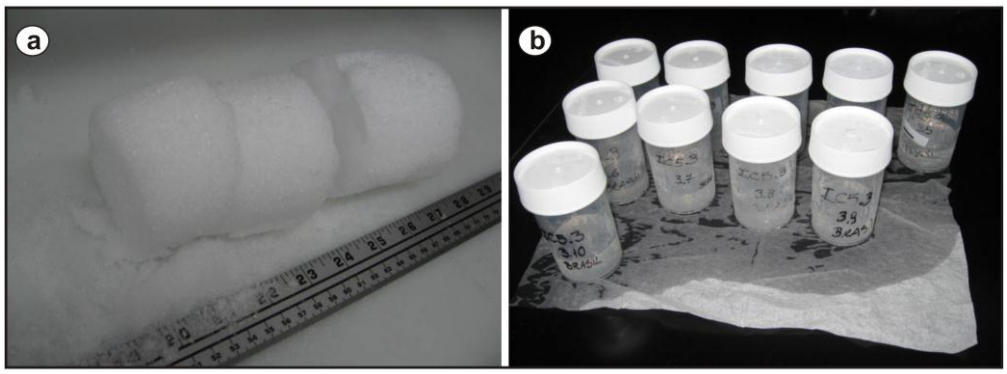

Figura 3.12: Descontaminação de amostragem para seções de neve superficial, não submetido ao sistema de derretimento contínuo. a) descontaminação e sub-amostragem de testemunho friável; b) Descongelamento de amostras à temperatura ambiente.

3.4.4 - Derretimento e quarteamento das amostras

Cada seção, após descontaminação, é enviada para uma "sala limpa, classe 100", onde é imediatamente armazenada em um freezer (−20 ^{o}C) (Fig. 3.13). 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. A seção ou cilindro permanece armazenada, dentro da sala limpa, até o momento exato em que a mesma é acoplada ao sistema de fusão, desenvolvido por pesquisadores do CCI que possibilita uma amostragem discreta e quarteamento automático da seção (Fig. 3.14 e 3.15).

Esse sistema, de acordo com Osterberg *et al.* (2006), permite amostrar continuamente e simultaneamente o testemunho para três tipos de análises geoquímicas (IC, ICP-MS e determinação das razões de isótopos estáveis por espectrometria de massa).

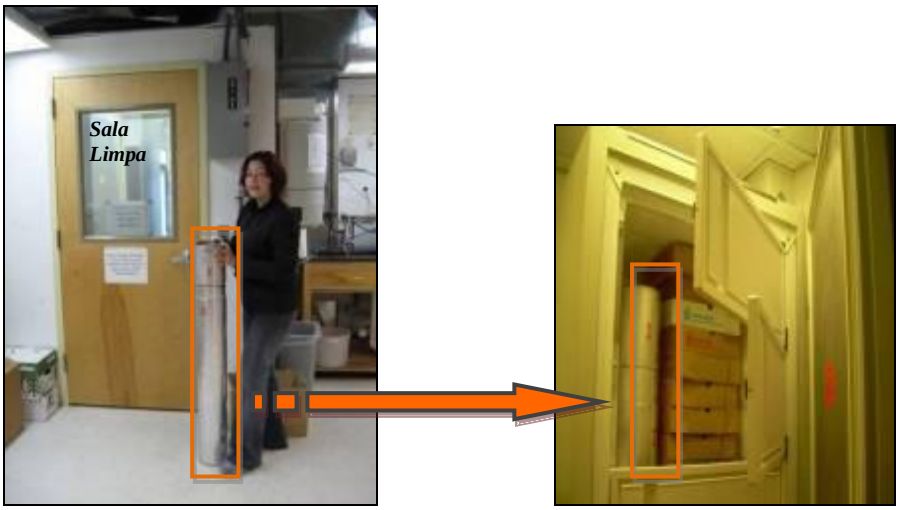

Figura 3. 13: Translado e armazenamento dos tubos até o freezer da sala limpa.

A **parte interna**, proveniente do núcleo do testemunho, é direcionada para análises de íons maiores e elementos traços, que exigem maior pureza. Já a porção **externa**, mesmo depois de passar pelo processo de descontaminação por raspagem, é direcionada somente para a determinação de razões de isótopos estáveis, que não necessita cuidados para evitar contaminação (Fig. 3.14).

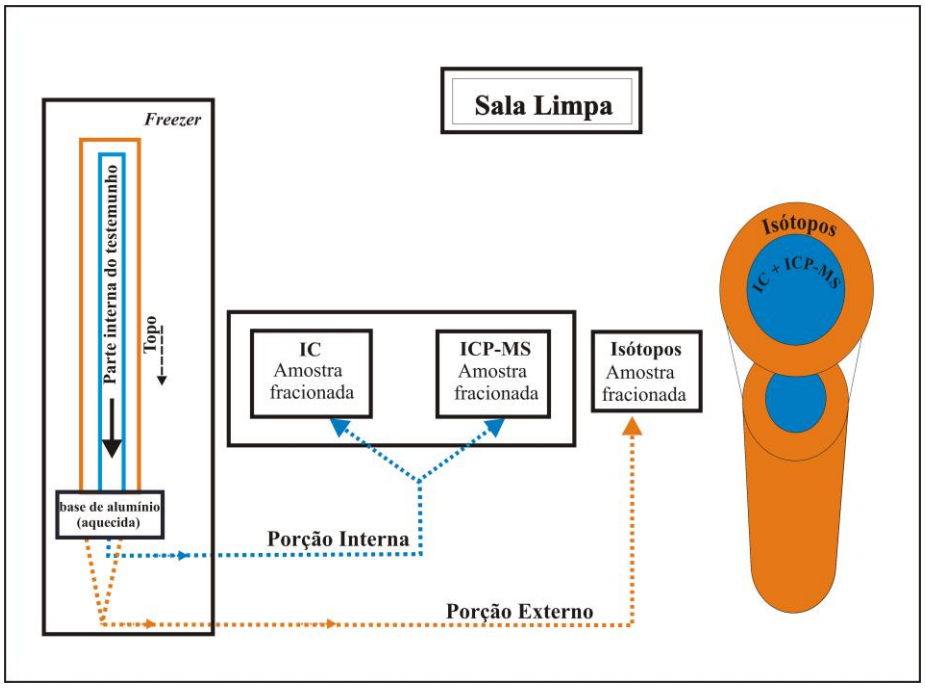

Figura 3.14: Diagrama esquemático com exemplificação do fluxo do líquido gerado pelo derretimento dos testemunhos e fluxo das porções, externa (isótopos) em laranja e interna (IC, ICP-MS) em azul, do testemunho.

O mecanismo responsável pela separação física das porções externa e interna do testemunho é mantido dentro de um freezer a ⁻20 ^{o}C, consiste de um cone e um disco, feito de níquel 270 (> 99,99% Ni), que são encaixados e montados sobre uma base de alumínio que pode ser aquecida (Fig. 3.16 e 18).

O **cone** inserido no canal interno (que fica na base de alumínio), acoplado ao centro do disco, permite o fluxo do liquido pela base sem que o mesmo entre em contato com o alumínio. Sobre essa base, mais especificamente sobre o disco, o testemunho é posicionado verticalmente com o topo da seção voltada sempre para baixo, para facilitar a ordem seqüencial e numeração das amostras obtidas. Respeitando assim a seqüência estratigráfica, essencial para a interpretação paleoambiental do testemunho (Fig. 3.15).

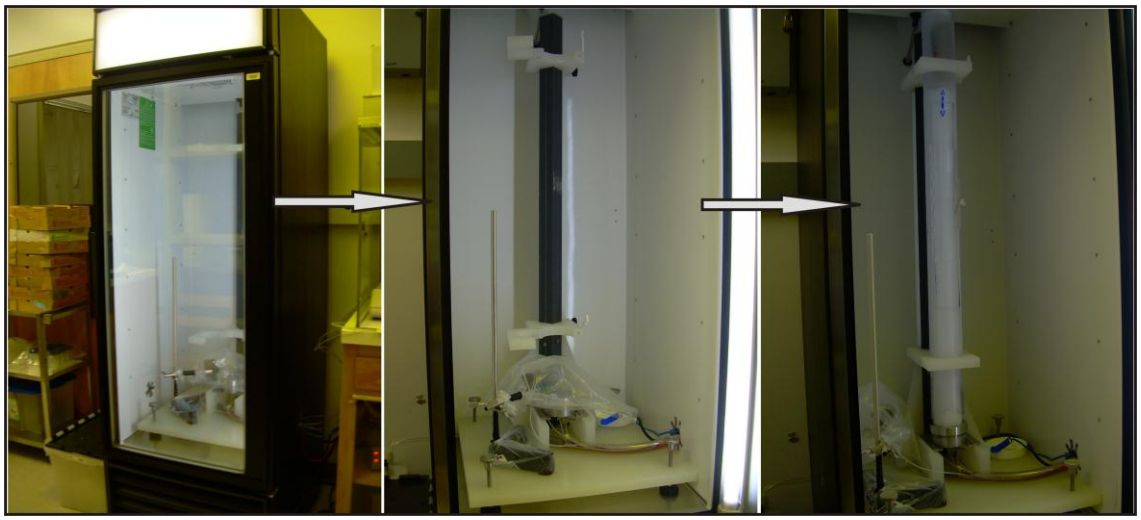

Figura 3.15: Freezer (⁻20 ^{o}C) adaptado para o derretimento da seção que é acoplada ao sistema de derretimento da amostra.

O **disco** (3 mm de espessura) possui um furo central, um anel separador (1 mm de elevação) e uma série de ranhuras (radiais) de 200 µm (Fig. 3.16) através das quais a porção derretida flui para a parte de baixo do disco pelo efeito de capilaridade. O anel, com 1 mm de elevação, posicionado no meio do disco, 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 disco, onde são coletadas por 3 canais que ficam na base de alumínio, a qual o disco foi acoplado (Fig. 3.16). Desses 3 canais, 2 coletam a **fração externa** proveniente do anel externo do testemunho, potencialmente contaminado, o qual será direcionado às análises de isótopos estáveis. O

outro canal (posicionado no centro) recebe a **fração interna**, não contaminada, proveniente do núcleo do testemunho (diâmetro 2,5 cm) que será direcionada para a análise de íons maiores e elementos traços (Fig. 3.16).

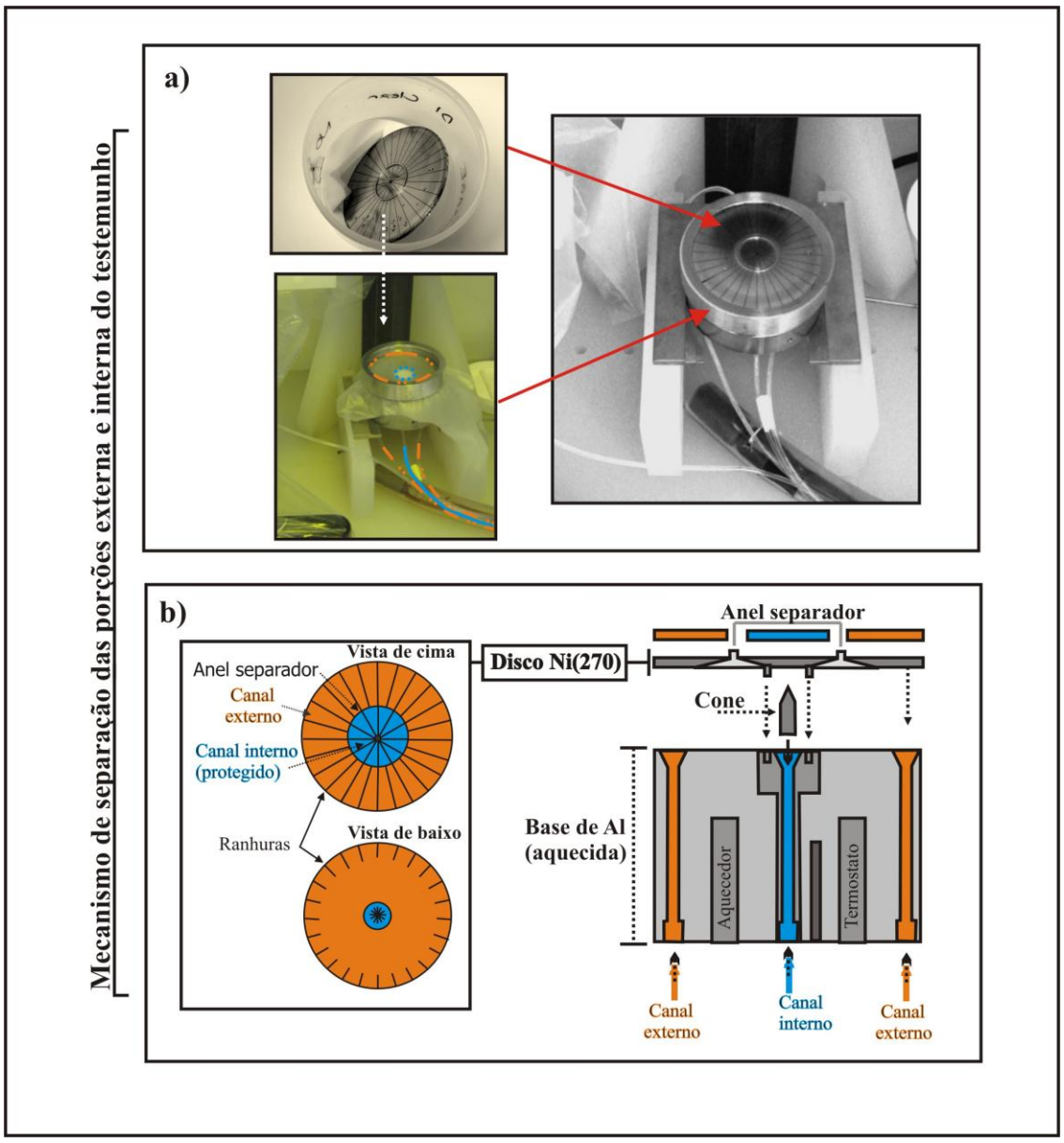

Figura 3.16: Mecanismo de aquecimento e separação da porção derretida do testemunho: a) Montagem do equipamento, disco limpo encaixado sobre a base de alumínio; b) Diagrama esquemático da dinâmica de fluxo através do mecanismo.

Todo o conjunto está montado dentro do freezer e somente a placa de alumínio é aquecida. Fora, ficam as bombas e os coletores (descritos a seguir), responsáveis pelo fracionamento das amostras, mas ambos dentro da sala limpa (Fig. 3.14).

O bombeamento e fluxo da fração derretida (externa e interna) neste mecanismo é feito por 3 bombas peristálticas (marca *Gilson - Middleton, WI*) (Fig. 3.17) responsáveis pelo fracionamento em volumes específicos, e canos de polietileno que são conectados à base de alumínio. 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 "*passer*" da marca *Gilson* (Fig. 3.19b). Esses amostradores (*passer*) funcionam como se fossem braços mecânicos. Através desses coletores, que funcionam por gotejamento (Fig. 3.17), é realizado o quarteamento automático e fracionamento do liquido em volumes específicos, pré-definidos nas 3 bombas peristálticas que compõem o sistema (Fig. 3.15).

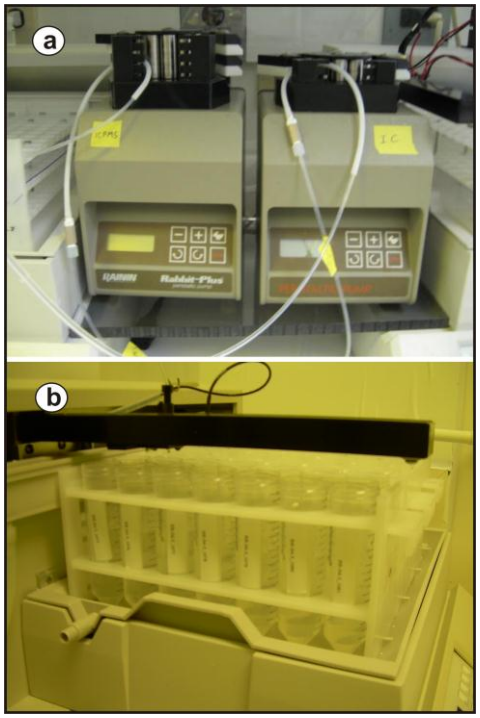

Figura 3.17: a) Mecanismo de bombas peristálticas e tubos de polietileno, responsável pelo fracionamento do líquido em volumes específicos; b) Amostradores "*passer*" que funcionam por gotejamento.

Conforme Osterberg *et al.* (2006), 2 mL geralmente são suficientes para as análises de ICP-MS, e 4 mL para IC, já para isótopos estáveis o volume pode variar entre a 20 e 50 mL. Resultando em uma resolução máxima de aproximadamente 1 cm

de gelo por amostra (~2 cm/*firn* 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 ~30 mL, para ICP-MS, IC 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 (~1 m de comprimento) foi gerado em média cerca de 2 litros (um frasco). Essas amostras foram encaminhados para outras instituições para, por exemplo, determinar a presença de algas; prováveis vestígios de contaminantes utilizados na perfuração, etc.

Abaixo pode ser visto um esquema do fluxo da fração líquida oriunda do derretimento do testemunho de gelo (Fig. 3.18).

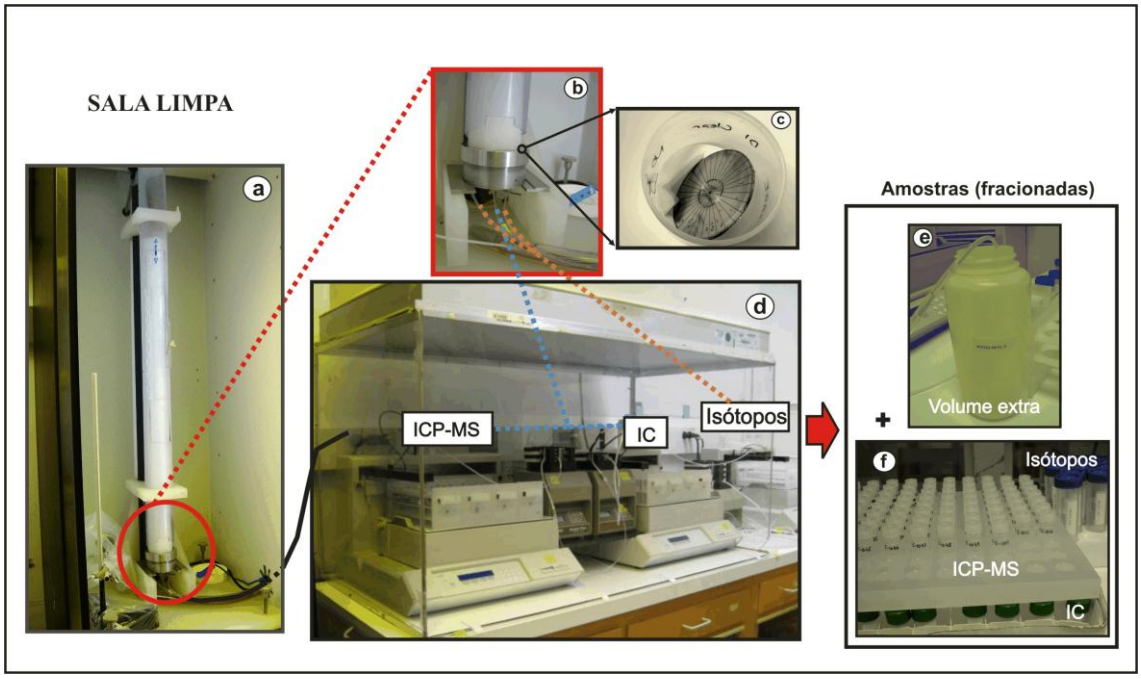

Figura 3.18: Sistema de derretimento contínuo realizado em sala limpa (classe 100) para subamostragem (IC, ICP-MS e isótopos estáveis de oxigênio) de testemunhos de gelo: a) Freezer onde ocorre o processo de fusão do testemunho (-20 ^{o}C; b) Derretimento e separação física da porção interna e externa 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 ^{o}C, dependendo da densidade da seção e o que resulta, em média, no derretimento de 1 m do testemunho (~1 seção) a cada 2 horas. A

temperatura é medida por um "*thermolyne type 45500*" e controlada por um equipamento *Omega* CSC32 *(Stamford*, CT).

Durante boa parte do trabalho, a temperatura não ultrapassou os 27 °C e foi rapidamente ajustada. No entanto, no início das atividades, a temperatura chegou aos 40 °C. Por isso, pode haver problemas com as amostras iniciais do testemunho 6 (IC-6), mais precisamente com as amostras da primeira seção (seção 2) amostrada no equipamento de derretimento contínuo, a qual corresponde as amostras 1 a 26, ou seja entre 0,93 m e 1,85 m de profundidade. A seção afetada poderia apresentar os seguintes problemas: alteração nas razões isotópicas.

O volume coletado para isótopos não ultrapassou 35 mL, mas dentro do limite proposto por Osterberg *et al*. (2006), 20 a 50 ml, para que se tenha uma resolução mínima de aproximadamente 1 cm de gelo por amostra (~2 cm/ *firn* amostra).

Excepcionalmente ocorreu 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 na seção. As seções que tiveram esse tipo de problema estão identificadas. O processo só é importante quando ocorre no derretimento de neve e *firn*, que são permeáveis.

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, bem como luvas estéreis, que foram trocadas a cada mudança de tarefa. Todos esses procedimentos tinham por objetivo evitar a contaminação das amostras.

A sala limpa utilizada possui ainda um sistema de água ultrapura *MilliQ-Element* (Millipore, Milford, EUA) que faz uso de resinas de trocas iônicas *Millipore*®, com resistividade de 18,2 MΩ. Essa água é utilizada 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. Esse cuidado é necessário para o manuseio dos materiais utilizados, 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 o 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 mesmo.

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.

Após escoamento de todo o liquido, o equipamento é então desmontado. O cone e o disco são limpos com uma solução de ácido cítrico (citranox®) e postos para secagem em uma bancada equipada com pressão positiva (Fig. 3.19).

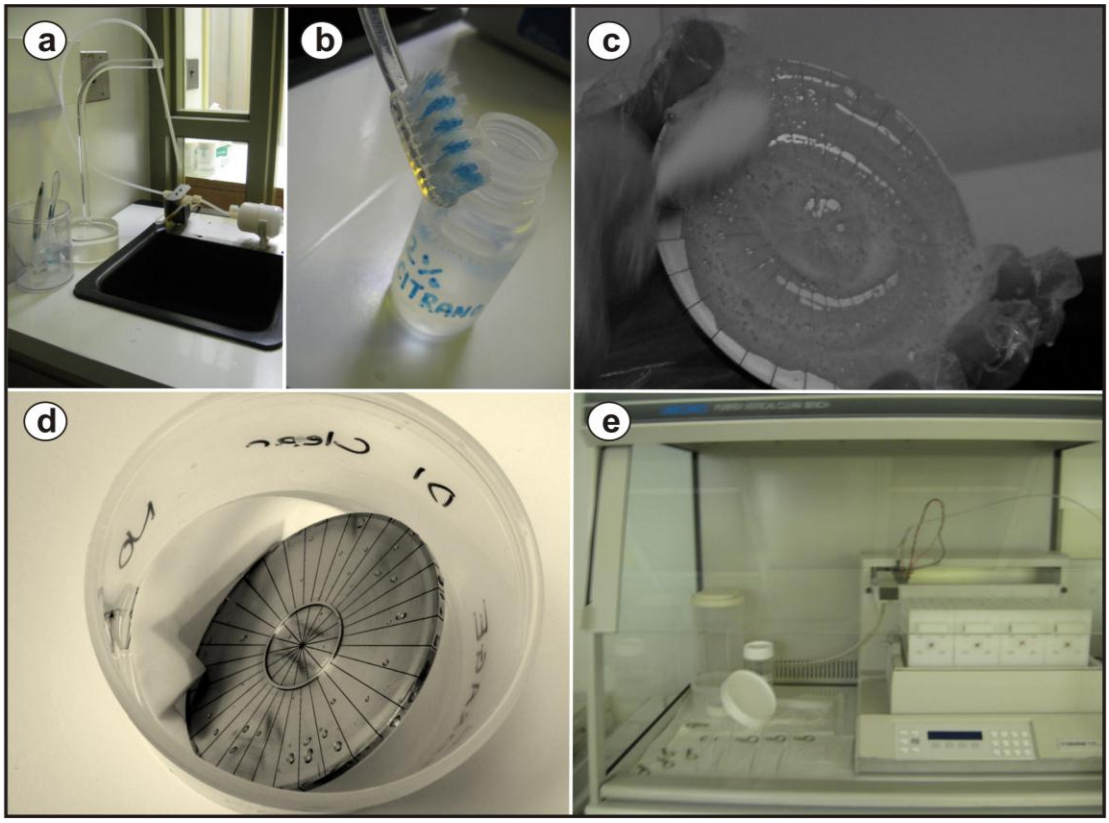

Figura 3.19: Limpeza de disco e equipamentos dentro da sala limpa: a) Água ultrapura *MilliQ*; b) Solução de ácido cítrico (citratonox®) usada para a limpeza do disco; c) Disco em processo de escovação; d) Disco limpo e posto para secagem; e) Disco e grampos postos para secagem em uma mesa de fluxo laminar.

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 após o processo de limpeza do equipamento feito no dia anterior.

3.4.5 - Análises glacioquímicas

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 (ppt e ppb).

3.4.5a - Cromatografia iônica

Cromatografia Iônica (IC) é uma técnica moderna e eficiente amplamente utilizada pela comunidade científica em estudos de regiões polares por ser muito sensível e permitir determinar concentrações em partes por bilhão (ppb) (Legrand *et al.*, 1984). A cromatografia, 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).

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 desta forma um diferencial de velocidade que será detectado e registrado pelo equipamento (Scott, 1992).

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.

As informações específicas referentes a esta técnica analítica foram dadas pela Dra. Sharon Sneed (comunicação escrita) durante visita técnica às dependencias do CCI.

- **Eluente (fase móvel):** O eluente é o líquido que percorre o sistema e carrega consigo os componentes da amostra. Neste caso o eluente utilizado foi KOH, frequentemente com um gradiente que varia entre aproximadamente 3 mM a ~8 mM, e 20 mM do ácido metano-sulfonico (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 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 3.20, modificada de Ramos (2004, p. 29, on-line[1]) apresenta um diagrama esquemático simplificado do princípio de funcionamento de um sistema de cromatografia líquida iônica.

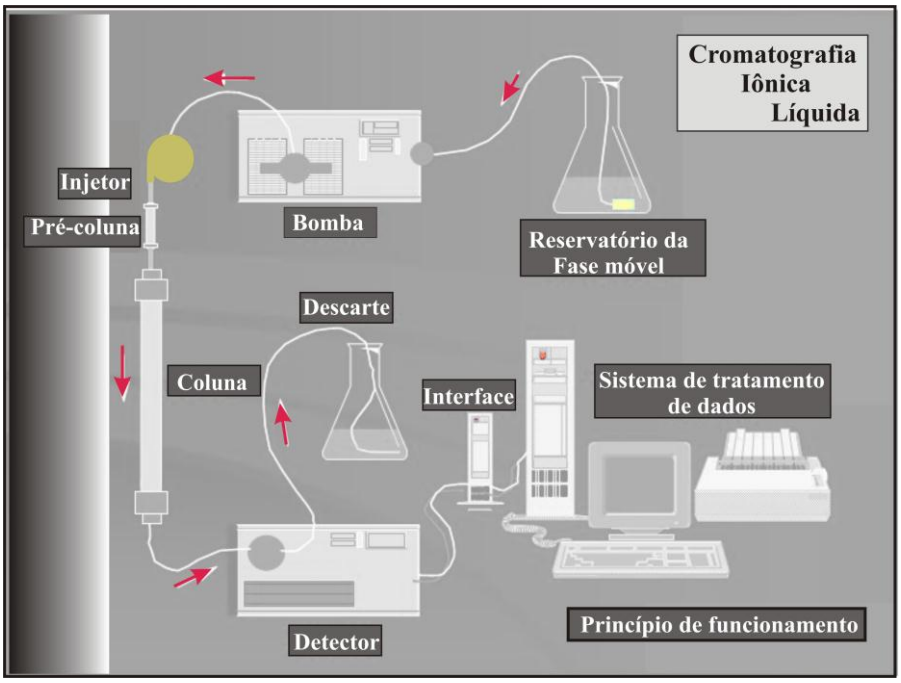

Figura 3.20: Princípio de funcionamento de um sistema de cromatografia líquida iônica. Modificada de Ramos (2004, p. 29, on-line[3]).

Ao todo foram analisadas 1382 amostras extraídas do testemunho de gelo IC-6 (37 seções). Sendo, 4 amostras (62,5 cm) da primeira seção, amostrados conforme especificado no item 3.4.3d (Fig. 3.12, amostrada como trincheira), junto as restantes 1378 (seção 2 a 37), as quais foram obtidas pelo sistema de derretimento contínuo. Todas as amostras foram analisadas por IC nas dependências do CCI, sob coordenação da Dra. Sharon Sneed, química responsável pelo Laboratório de Análises por Cromatografía Iônica (Fig. 3.21).

Todas as amostras, contendo aproximadamente 6 mL, possuem frações correlatas destinadas para análises de isótopos. A fim de testar a reprodutividade dos resultados, 66 brancos foram também analisadas por IC.

A concentração dos **íons maiores solúveis** (Na^{+}, K^{+}, Mg^{-2}, Ca^{2+}, Cl^{-}, NO_3^{-}, SO_4^{-2}) foram determinados pela utilização de dois cromatógrafos iônicos comercializado pela DIONEX *Corporation*, modelo *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 (Fig. 3.24). As concentrações são dadas em μgL^{-1} (ppb).

[3] http://www.quimica.ufpr.br/lramos/aula1.htm, acessada em 22 de janeiro de 2009.

Figura 3.21: Sistema de cromatografia iônica utilizados pelo laboratório do CCI, Universidade do Maine, composto por: 2 amostradores (*passer*), computador e dois cromatógrafos. Em detalhe, a introdução das amostras no sistema com a utilização do *passer*.

Os dois cromatógrafos iônicos utilizados no CCI foram calibrados a partir de um mostruário padrão líquido (Fig. 3.22a) e alimentados automaticamente pelos dois amostradores (*passer*) para a análise simultânea de ânions e cátions (Fig. 3.22b e c). As curvas de calibração suportam a escala de concentração prevista com coeficientes de correlação de $r > 0,99$.

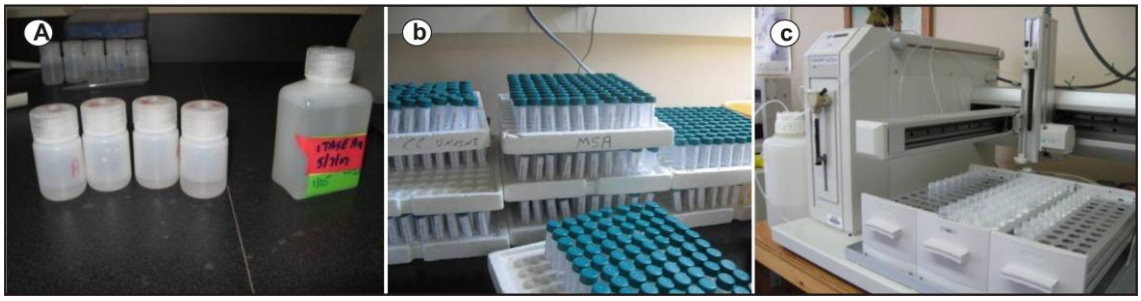

Figura 3.22: a)Mostruário padrão líquido utilizado para a calibração dos cromatógrafos; b)Frascos com amostras de IC oriundas do derretimento contínuo; c) Posicionamento das amostras e suprimento automático pelo aparelho para a análise simultânea de ânions e cátions.

Para determinar a concentração dos **ânions** ($CH_3SO_3^-$, Cl^-, SO_4^{-2} e NO_3^-) o cromatógrafo foi instalado com 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 (MAS).

A concentração de todos os íons foi determinada com precisão de 0,1 ppb.

CAPÍTULO 4 – Resultados

4.1 - Introdução

Os resultados desta dissertação são apresentados obedecendo a seguinte ordem: dados de cromatografia iônica, datação do testemunho pela variação sazonal da concentração iônica e elaboração de perfil de excesso de sulfato. Este último serve para auxiliar na datação do testemunho IC-6 e para comparações com outros testemunhos antárticos. As concentrações iônicas estão todas em micrograma por litro (μg L^{-1}), equivalente a partes por bilhão (ppb).

4.2 - Resultados das análises glacioquímicas

Conforme detalhado no capítulo anterior, cada amostra representa a composição química média na profundidade coletada. As concentrações iônicas, conforme a metodologia descrita no capítulo 3, são: sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e potássio (K^+), cloro (Cl^-), ácido metanosulfônico (MSA) (CH_3SO^-), sulfato (SO_4^{2-}) e nitrato (NO_3^-), (Fig.4.1).

A tabela 4.1, apresenta os resultados das análises (concentrações iônicas médias) das amostras do testemunho IC6. A mesma tabela mostra também a composição química média das amostras de brancos, as quais foram geradas a partir da injeção de água ultrapura *Milli-Q*. Esses "brancos", de acordo com os procedimentos especificados no capítulo 3 item 3.4.4, foram gerados após uma hora de circulação de água ultrapura *Milli-Q* pelo sistema de derretimento contínuo. Na coluna da extrema direita dessa tabela os valores correspondem à concentração media dos íons analisados (coluna da esquerda) nas amostras de brancos (água ultrapura *Milli-Q)*.

Na tabela 4.1, os valores dados na coluna de erro, que podem ser tanto positivos quanto negativos, dados em [μg L^{-1}] definem o intervalo de valores, ou variação em relação ao valor médio obtido. Por exemplo, para o sódio, com um erro de ± 2,32 o valor médio que é de 66,92 pode variar no intervalo que vai de 64,60 a 69,02 [μg L^{-1}].

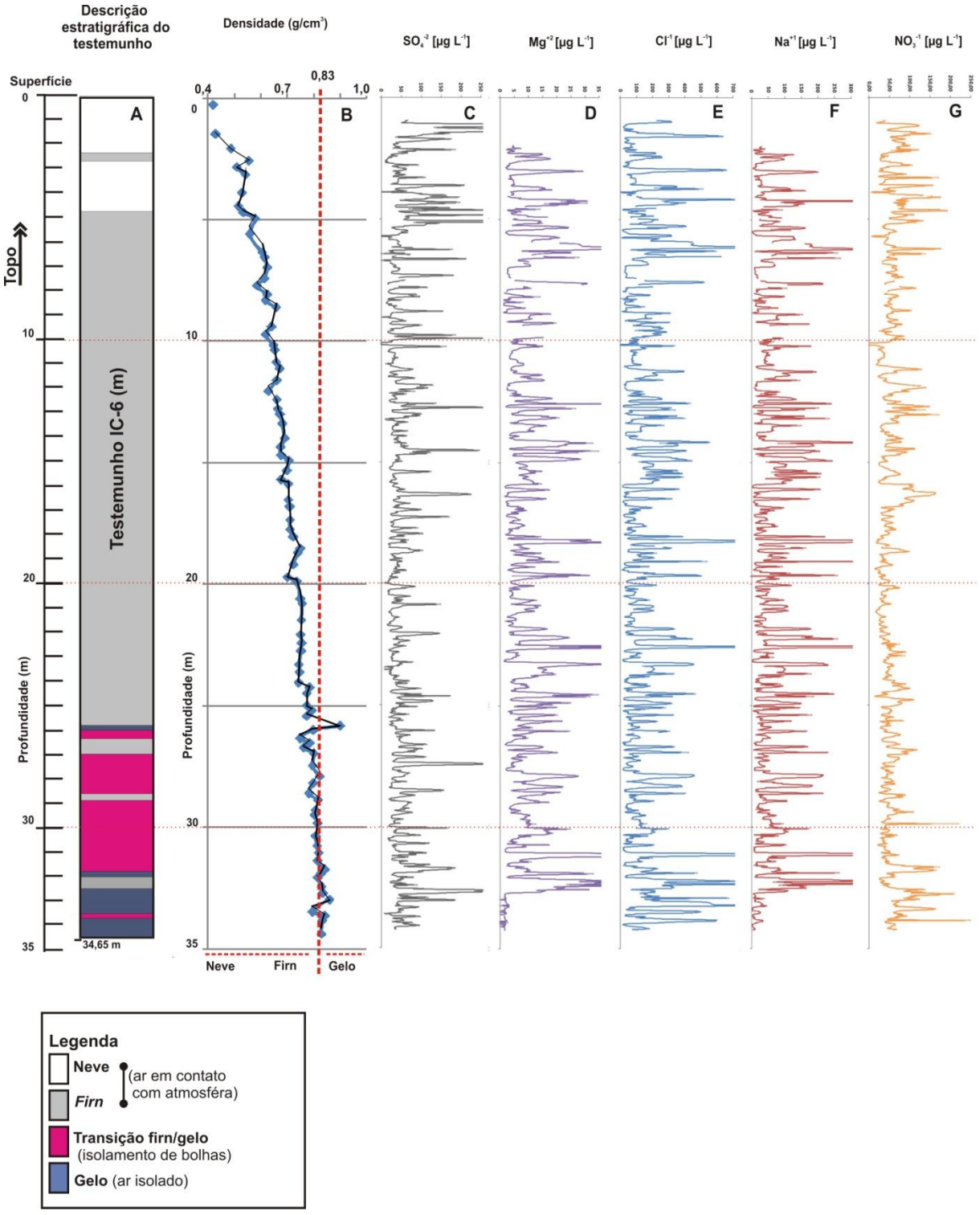

Figura 4.1: Variação composicional ao longo do testemunho IC6. As concentrações determinadas por cromatografia iônica estão em µg L^{-1} (ppb): a) Descrição estratigráfica do testemunho IC-6. b) Densidade, a linha tracejada vermelha da figura representa transição entre *firn* e gelo. c) Concentração de sulfato [µg L^{-1}]. d) Concentração de magnésio [µgL^{-1}]. e) Concentração iônica de cloro [µgL^{-1}]. f) Concentração iônica de sódio [µgL^{-1}]. g) Concentração iônica de nitrato [µgL^{-1}].

Tabela 4.1: Estatística descritiva das concentrações iônicas (em μg L^{-1}) no testemunho IC6 e em amostras de brancos.

Concentração [μg/L]	*Média [μg/L]*	*Desvio Padrão (±) [μg/L]*	*Erro (±) [μg/L]*	*Valor mín. [μg/L]*	*Valor máx. [μg/L]*	*Número de amostras*	*Concentração média dos brancos [μg/L]*
Na^+	66,92	84,11	2,32	1,40	1016,18	1317	3,19
K^+	3,31	6,67	0,18	0,00	111,05	1311	1,29
Mg^{2+}	10,07	8,94	0,25	0,00	90,79	1311	1,39
Ca^{2+}	16,93	6,64	0,38	6,37	46,82	306	28,50
$CH_3SO_3^-$	14,11	30,97	1,19	0,00	719,33	682	12,56
Cl^-	155,74	162,27	4,40	0,00	1644,35	1363	21,67
NO_3^-	56,01	29,47	0,80	0,00	247,74	1366	16,09
SO_4^{2-}	55,65	50,42	1,36	0,00	542,56	1366	12,00

4.2.1 - Íons utilizados nas análises

4.2.1.1 - Cloretos, sulfatos e Nitrato

Concentrações de cloreto, do testemunho IC-6, variam entre 0,00 e 1644,35 μg L^{-1}, com valor médio de 155,74 ± 162,27 μg L^{-1}. Já as concentrações de sulfato variaram entre 0,00 e 542,56 μg L^{-1}, com valor médio de 55,65 ± 50,42 μg L^{-1} (Tab. 4.1 e fig. 4.1).

O íon nitrato, no testemunho IC-6, possui concentrações que variam entre 0,00 e 247,74 μgL^{-1}, com valor médio de 56,01 ± 29,47 μgL^{-1}.

Nenhuma tendência de aumento ou diminuição foi observada para essas espécies.

4.2.1.2 - Sódio e Magnésio

Concentrações de sódio variam entre 1,40 e 1016,18 μgL^{-1}, com valor médio de 66,92 ± 84,11 μgL^{-1}. Já as concentrações de magnésio variaram de 0,00 à 90,79 μgL^{-1}, com valor médio de 10,07 ± 8,94 μgL^{-1} (Tab. 4.1 e fig. 4.1).

A parte do testemunho entre aproximadamente 33,00 m e o fundo, 34,65 m, apresenta valores considerados muito a baixo do restante do testemunho para os íons Na^+ e Mg^{2+}(Fig 4.1), os valores baixam drasticamente suas concentrações nessa porção

basal do testemunho, fato não observado no perfil de cloretos que apresenta distribuição similar à esses dois íons (Na^{+} e Mg^{2+}) ao longo de todo o restante do perfil.

Também não foram observadas tendências de aumento ou diminuição nas concentrações ao longo das séries dessas duas espécies.

4.3 - Datação do testemunho

4.3.1 - Determinação das variações sazonais do conteúdo iônico e a contagem dos anos

A datação do testemunho IC-6 foi realizada através da análise das variações sazonais das espécies iônicas: Cl^{-}, Na^{+}, Mg^{+2} e SO_4^{-2} (figura 4.2), partindo-se do princípio que esses íons provenientes do sal marinho, com exceção para o íons sulfato, apresentam suas maiores concentrações durante o inverno e menores durante os verões. Entretanto o perfil de excesso de sulfato está em antifase em relação às variações nas espécies Na^{+}, Cl^{-} e Mg^{+2} (origem marinha), ou seja, poderia estar marcando a variação na atividade biológica nos oceanos entre invernos e verões com maiores concentrações durante o intervalo primavera/verão. Possivelmente por se tratar da época em que há mais atividade biológica nos oceanos e consequentemente maior transporte e deposição nesse período. Portanto esse foi o critério utilizado para a contagem dos anos no testemunho IC6. Picos com maiores concentrações de Cl^{-}, Na^{+} e Mg^{+2} versus antifase com o perfil de excesso de sulfato.

A datação do testemunho é importante para obtenção da taxa de acumulação anual média, determinação do período de tempo estudado, correlação com outros testemunhos e comparação do registro iônico com séries temporais climáticas.

A variação sazonal nas concentrações dos íons em questão permite datar o testemunho pela contagem de picos ou baixos nos gráficos de concentrações (fig. 4.2). Em amostras de regiões polares a datação por esse tipo de contagem é confiável, pois nessas regiões o conteúdo depositado durante o verão e inverno é preservado, pois derretimento, percolação e recongelamento são raros. Esses processos causam homogeneização no conteúdo iônico, fato bastante comum em regiões subpolares, o que dificultaria a datação. Entretanto esses processos não foram detectados no IC-6 e não é observado remoção seletiva do conteúdo iônico ao longo do perfil analisado.

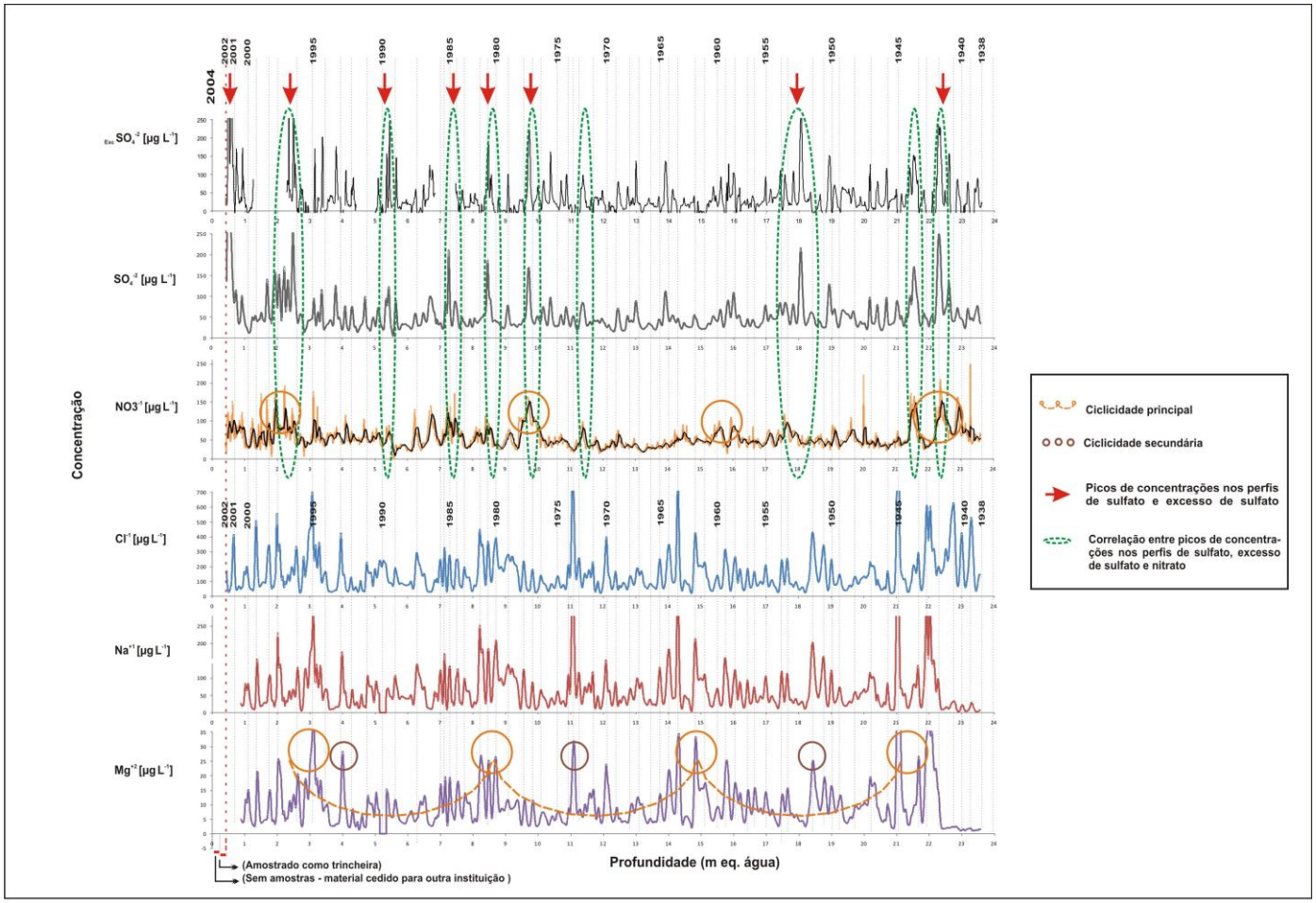

Figura 4.2: Séries de íons, analisados por cromatografia iônica, do testemunho IC6. Para a datação do testemunho IC-6, por variação sazonal na concentração dos íons, foram utilizados somente os íons Na^{+}, Cl^{-}, Mg_{2}^{+} e SO_{4}^{2-}. Estes perfis são o resultado do uso de filtros (média móvel) para a remoção de ruídos. As concentrações determinadas por cromatografia iônica estão todas em µgL-1 (ppb).

Na elaboração dos perfis de concentração iônica foi utilizado a média móvel. Esse método permite filtrar os ruídos presentes nas séries de dados dando maior clareza na identificação e contagem dos anos. Esta operação, média móvel por 2 elementos adjacentes, foi repetida por três vezes para gerar os perfis observados na figura 4.2.

Além das variações sazonais (anual), que permitiu datar o IC6, é observado um ciclo de aproximadamente 17,3 anos, principalmente nas séries de dados dos íons Na^{+}, Cl^{-} e Mg^{2+}. Este padrão esta marcado na figura 4.2 apenas na série de dados de Mg^{2+}, embora tenha sido identificado nos três íons mencionados. Esse ciclo é marcado por picos com maiores concentrações dos íons, os quais estão destacados na figura 4.2, por círculos de coloração laranja. Em marrom, também esta marcada uma possível ciclicidade secundária, com aproximadamente 10,7 anos, também representada por picos de maior concentração dos íons Na^{+}, Cl^{-} e Mg^{2}. Entretanto esses dois padrões recorrentes no tempo coexistem nas mesmas séries de dados. Embora não estejam destacados na figura também são observados intervalos que variam de 2 a 5 anos para as séries desses mesmos íons.

Para a contagem dos anos por variação sazonal de íons, foram utilizadas somente as séries cujas concentrações médias de íons nas amostras de brancos (Tab 4.1 e fig.4.a e b) sejam relativamente baixas, ou seja, menores do que trinta e três por cento do que a média de concentração dos íons. Portanto foram excluídas as séries K, Ca^{2+} e $CH_3SO_3^{-}$ que também representam as séries mais curtas de dados obtidos.

Entretanto para a contagem dos anos das séries Cl^{-}, Na^{+}, Mg^{+2} e SO_4^{-2}, optou-se pela não remoção de seções específicas, correspondentes às amostras de brancos com valores pontuais (picos aleatórios), superiores a terça parte da concentração média de cada série de íons do testemunho IC-6, pois assim não interromperia a sequência dos dados que é importante para a contagem dos anos. Todavia nestes casos, utilizaram-se os dados das outras séries de íons para comparação (Fig 4.2).

Esse procedimento foi adotado, pois seria irrelevante, não iria inibir nem gerar picos pontuais, caso fossem descontados os valores obtidos nas amostras de brancos para cada seção como um todo, já que cada conjunto de amostras de brancos corresponde a uma seção de aproximadamente 1 m do testemunho e que se divide em aproximadamente 58 amostras. Portanto foram mantidas essas seções para a contagem

dos anos por variação sazonal que é marcada por altos e baixos nas concentrações dos íons ao longo do testemunho.

4.3.2 - Determinação da acumulação média anual do local

A determinação da acumulação média para o local de onde foi extraído o testemunho IC-6 foi estimada utilizando o registro de dados de química iônica. A metodologia aplicada foi a variação sazonal dos parâmetros analisados (dados de IC, referido na figura 4.2) utilizado na contagem dos anos. A profundidade em equivalente de água foi então dividida pelos anos obtidos, obtendo-se uma taxa de acumulação média de 0,36 m a^{-1}.

4.3.3 - Estimativa da idade no fundo do testemunho

Considerando uma taxa de acumulação de 0,36 m a^{-1} e espessura da camada até o fundo do testemunho de 23,61 m (eq. água) chega se a idade de 1938. Ou ainda, até a profundidade 34,65 m. Como trata-se de um testemunho de *firn* e superficial, não foi considerado o afinamento das camadas por deformação do gelo com a profundidade (veja Paterson, 1994).

4.4 - Excesso de SO_4^{2-}

O termo excesso de sulfato [$Exc.SO_4^{-2}$] refere-se ao íon em questão quando de origem não marinha (Legrand & Mayeswski, 1997). O excesso de sulfato pode ser determinado pela relação com o Na^+ ou Cl^- conforme as seguintes equações:

$$Exc.SO_4^{2-} = (SO_4^{2-}) - 0{,}120\ (Na^+) \qquad \textit{Equação 4.1}$$

$$Exc.SO_4^{2-} = (SO_4^{2-}) - 0{,}103\ (Cl^-) \qquad \textit{Equação 4.2}$$

Nesta dissertação usou-se a equação 4.2 (Mulvaney e Peel, 1988). Cabe ressaltar que os dados de Na^+ e Cl^- apresentam similaridade estatisticamente significativa (r-Pearson = + 0,82; < 0,0001, n = 1316). Assim, a escolha da equação baseada no Na^+ ou no Cl^-, seria indiferente em nosso estudo. Por outro lado preferiu-se

utilizar a equação baseada no Cl^- por ser essa mais amplamente utilizada em trabalhos sobre a Península Antártica (Bernardo,1999; Aristarain e Delmas, 2002; Simões *et al*., 2004b) e pelo fato de ser a serie mais completa (importante para a datação do testemunho). Uma discussão detalhada sobre as diferenças da utilização do Na^+ ou Cl^- como elemento de referência da concentração de sal marinho pode ser encontrada em Mulvaney e Wolff (1994).

Concentrações de excesso de sulfato no testemunho IC-6 variam entre 0,00 e 538,28 μg L^{-1}, com valor médio de 32,67 ±1,58 μg L^{-1} (Tab.4.2 e fig.4.2). As variações nas concentrações de excesso de sulfato apresentam perfil similar ao dos sulfatos, com picos de excesso acompanhando os picos em sulfato (Fig.4.2).

Tabela 4.2: Estatística descritiva das concentrações iônicas de excesso de sulfatos (em μg L^{-1}) determinadas por cromatografia iônica para o testemunhos IC6.

Concentração [μg/L]	***Média [μg/L]***	***Desvio padrão (±) [μg/L]***	***Erro (±) [μg/L]***	***Valor mín. [μg/L]***	***Valor máx. [μg/L]***	***Número (amostras)***
Excesso SO_4^{-2}	32,67	54,33	1,58	0,00	538,28	1180

Embora os valores de concentração médios para os íons cloreto e sulfato, verificado nas amostras de brancos (Tab. 4.1 e fig.4.3a e b), tenham sido considerados relativamente baixos (menores do que 33%, tab. 4.1) para a contagem dos anos por variação sazonal de íons, e não tenham sido removidas, a presença de picos de "contaminação" observada em algumas das amostras de brancos foi considerada relevante para a elaboração do perfil superficial de excesso de sulfato e, portanto foram removidas as seções correspondentes.

Essas seções, cujos valores (picos) de amostras de brancos foram considerados relevantes para essa análise, foram então removidas, pois poderiam representar picos errôneos de excesso de sulfatos, e dessa forma interferir na identificação de possíveis eventos vulcânicos, que poderiam auxiliar na datação do testemunho. Já que os mesmos ficam registrados na forma de ocorrência de picos positivos em excesso de sulfato.

Nos gráficos das figuras 4.3a e b, podem ser observados picos de até 72,32 μg L^{-1} para sulfatos nas amostras de brancos, quando o valor médio desse íon, em

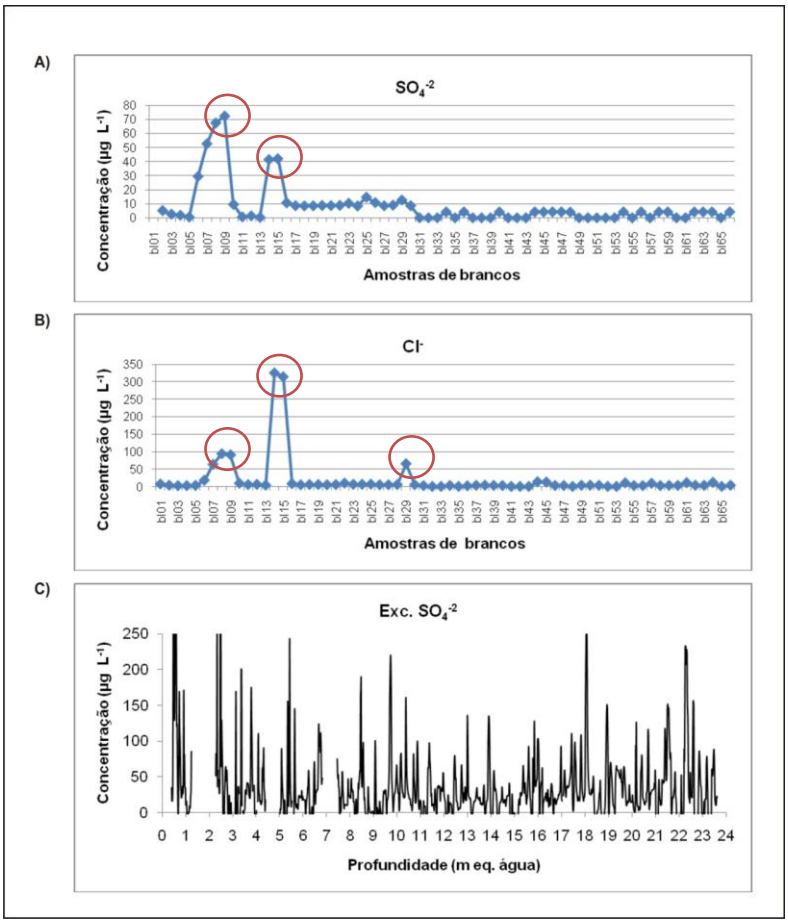

Figura 4.3: **a)** Concentração do íon sulfato presente nas amostras de brancos. As amostras foram analisadas por cromatografia iônica e estão todas em µg L^{-1} (ppb). O eixo na horizontal corresponde ao número das amostras de brancos. b) Concentração do íon cloreto presente nas amostras de brancos. As amostras foram analisadas por cromatografia iônica e estão todas em µg L^{-1} (ppb). O eixo na horizontal corresponde ao número das amostras de brancos. c) Concentração de excesso de sulfato ao longo do testemunho IC-6 após a retirada das seções que apresentavam picos (círculos vermelhos) de "contaminação" nas amostras de brancos correspondentes.

amostras de brancos, é de 12,00 µg L^{-1} (Fig. 4.3a e tab. 4.1) e picos de até 320,00 µg L^{-1} para o íon cloreto que tem como valor médio 21,67 µg L^{-1} (Fig. 4.3b).

Para a construção do perfil de excesso de sulfato, com a utilização das series de cloretos e sulfatos do testemunho IC-6, foram então retiradas às seções cujas amostras de brancos (Fig. 4.3 a e b) apresentaram valores (picos) de concentração superiores a um terço do valor da concentração média dos íons da série de dados do testemunho IC-6 (Tab. 4.1), ou seja, foram consideradas "contaminadas".

Portanto, para a série dos sulfatos do testemunho, seções cujas amostras de brancos possuíam valores superiores a 18,55 µg L^{-} foram removidas, pois poderiam comprometer os dados de concentrações de sulfato, já que a concentração média de sulfatos no IC-6 é de 55,65 µg L^{-1} (Tab. 4.1 e fig. 4.1). Já para a série dos cloretos (IC6),

que possui concentração média de 155,74 μg L^{-1}, foram desconsideradas seções cujas amostras de brancos correlatas possuíam valores superiores a 51,91 μg L^{-1}.

Para a elaboracao do gráfico 4.3c, que mostra o perfil com a concentração de excesso de sulfato ao longo do testemunho IC6, foram então retiradas as amostras de sulfatos referente as as seções 4, 5, e 10 correspondentes as amostras de brancos (bl) [bl 6 (seção 4), bl 7 à 9 (seção 5) e bl 14 e 15 (seção 10)]. Já para os dados de cloretos foram retiradas as seções 4 , 5, 10 e 14 referentes as amostras de brancos (bl) [bl6 (seção 4), bl 7 à bl 9 (seção 5), bl 14 e 15 (seção 10), e bl 29 (seção14)], (anexo I) (Fig. 4.3 a, b, e c).

Esses picos de contaminação, que ocorrem principalmente na porção basal do IC-6, referentes às primeiras amostras que foram processadas no CCI, devem estar refletindo possível contaminação referente à problemas com o equipamento no início dos trabalhos, na sala limpa (Fig. 3.15, 3.16 e 3.18) conforme anotações feitas pelas equipe brasileira no CCI/Maine, que realizou os trabalhos iniciais de derretimento das seções do testemunho. Foi relatado pela equipe problemas (aquecimento) com o equipamento e troca de disco durante processo de derretimento das seções 5, (bl 7 à 9) e 10 (bl 14 e 15), nos dias 23 e 24 de maio de 2007, respectivamente e alertado para possíveis problemas de contaminação devido a essa troca do disco. Os procedimentos recomeçaram somente no dia 31 de maio com o derretimento da seção 12 (bl 17 a 21). Após os problemas relatados foram feitas análises de amostras de brancos antes de reiniciarem os trabalhos novamento. Portanto essa deve ser a causa da contaminação observada para as seções específicas. Cabe ressaltar que a autora dessa dissertação iniciou os trabalhos com o IC-6 somente após a décima terceira seção do testemunho.

Os valores de concentração média em μg L^{-1} analisados por cromatografia iônica para as amostras de brancos do testemunho IC-6 podem ser encontradas no anexo I dessa dissertação. Ao todo foram feitas 66 amostras de brancos para o testemunho IC6, que possui 37 seções com aproximadamente um metro de comprimento cada.

Sugere-se o aumento futuramente do calibre dos canos (Fig. 3.16, 3.17 e 3.18), ou então o aumento do quantidade dos mesmos, e ou ainda aumentar o tamanho do orifício na base de alumínio do equipamento (Fig. 3.16) de derretimento pois diminuiriam os problemas com temperatura e ocorrências de wicking durante o derretimento das seções e consequentemente evitaria possíveis problemas de contaminação das amostras.

CAPÍTULO 5 – Discussão

5.1 - Introdução

Neste capítulo são discutidos os resultados das análise do testemunho IC6. Interpreta-se a variabilidade temporal da concentração iônica e compara-se com a distribuição espacial antártica determinada por outros autores.

5.2 - Interpretação da variabilidade das concentrações iônicas

Na tabela 5.1 são apresentados os valores de correlação entre as concentrações dos íons analisados nesta dissertação. Nessa matriz de correlações aparecem somente os íons que apresentaram as séries mais completas de dados. Os íons que apresentam os valores de correlação mais elevados entre si (afinidade) foram observados entre as seguintes espécies Na^{+} x Cl^{-} (0,90) e SO_4^{-2} x $exc.SO_4^{-2}$ (0,81), seguido por Na^{+} x Mg^{+2}, e Cl^{-} x Mg^{+2} com coeficiente de correlação de 0,71. Já entre NO_3^{-} x SO_4^{-2} e entre NO_3^{-} x $Exc.SO_4^{-2}$ o índice de correlação (r) é menor do que 0,5.

Tabela 5.1: Matriz de correlação entre os principais íons (concentrações iônicas) do testemunho IC-6, utilizados nessa dissertação. Em azul estão as correlações estatisticamente mais fortes (no caso, com $\alpha < 0.01$).

	Na^{+} (µg/L)	Cl^{-} (µg/L)	Mg^{+2} (ug/L)	SO_4^{-2} (µg/L)	NO_3^{-} (µg/L)	$Exc.SO_4^{-2}$ (µg/L)
Na^{+} (µg/L)	-	**0,90**	**0,71**	0,04	-0,10	0,04
Cl^{-} (µg/L)		-	**0,71**	0,04	-0,06	0,07
Mg^{+2} (ug/L)			-	0,04	-0,11	0,08
SO_4^{-2} (µg/L)				-	**0,42**	**0,81**
NO_3^{-} (µg/L)					-	**0,42**

5.2.1 - A relação entre cloro, sódio e magnésio

Tanto o perfil de sódio quanto o de magnésio apresentam distribuição muito similar à série de dados do íon Cl^{-}. Há mais afinidade entre Cl^{-} e Na^{+}, como seria

de esperar já que a maior parte deles tem origem no sal marinho, com os picos de maiores concentrações bem marcados e correlatos (Fig. 4.1). A forte correlação entre esses íons (Tab. 5.1) indica que eles provêem da mesma fonte, de origem marinha. Dentre os íons analisados nesta dissertação, esses são os três que apresentam os perfis mais similares em termos de variação sazonal. Nenhuma tendência de aumento ou diminuição foi observada para essas espécies nas séries temporais deste estudo.

Os íons Na^+ e o Cl^-, juntos, contribuem com a maior parcela dos íons totais depositados, cerca de 59% no testemunho IC6, sendo o íon Cl^- responsável pela maior porcentagem (41%). Esses valores estão de acordo com o proposto por Legrand e Mayewski (1997) que afirma que o sal marinho contribui com aproximadamente 85% das impurezas encontradas em regiões antárticas costeiras, ou seja, este valor menor (59%) estaria de acordo com localização geográfica do IC6, mais para o interior do continente e protegida por uma barreira física, a Península Antártica (PA). Além disso, o gelo marinho que se estende por ampla área durante o inverno, e que fica retido na região do mar de Weddell por quase todo o ano, poderia estar agindo como um obstáculo para o transporte de aerossóis entre o mar e o local do continente de onde foi extraído o testemunho. Outro fator controlador pode ser a elevação do local de onde foi extraído o testemunho IC6, o qual se encontra a 750 m de altitude, relativamente alto em relação à região costeira.

Aristarain e Delmas (2002), estudando a composição química de um testemunho coletado a 1640 m de altitude na ilha James Ross (IJR, 64,22°S, 57,63°W), também mostrou que os íons Cl^- e Na^+ são os principais representantes da composição iônica, com concentrações de 350 $\mu g\ L^{-1}$ e 240 $\mu g\ L^{-1}$, respectivamente. Ou seja, como esperado, valores maiores do que aqueles encontrados no IC6, já que o testemunho da IJR está mais próximo do mar aberto e sem barreira físiográfica que representa a Península Antártica (PA).

A boa correlação (r-Pearson) entre essas espécies (Cl^- e Na^+), r = 0,90 ($\alpha < 0,0001$, n = 1316) (Figura 5.1 a) (Tab. 5.1) no testemunho IC6, bem como entre as espécies Na^+ e Mg^{+2} (Figura 5.1 b), (Tab. 5.1), com coeficientes de correlação r = 0,71, $\alpha < 0,0001$, n = 1316) e também r = 0,71 ($\alpha < 0,001$, n = 1316) entre os íons cloro e sódio e entre sódio e magnésio, respectivamente, conforme mostra a figura 5.1 a e b aponta para uma mesma origem, no caso marinha (sal marinho) para essas espécies.

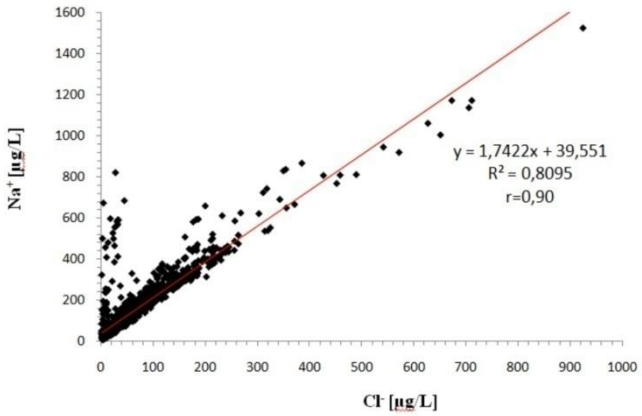

Figura 5.1a: Relação entre a concentração de Cl^- e Na^+ nas mesmas amostras do testemunho de gelo IC6. O coeficiente de correlação (Pearson) entre as duas concentrações iônicas é 0,90, com $\alpha < 0,0001$, n = 1316). A reta de regressão linear em vermelho.

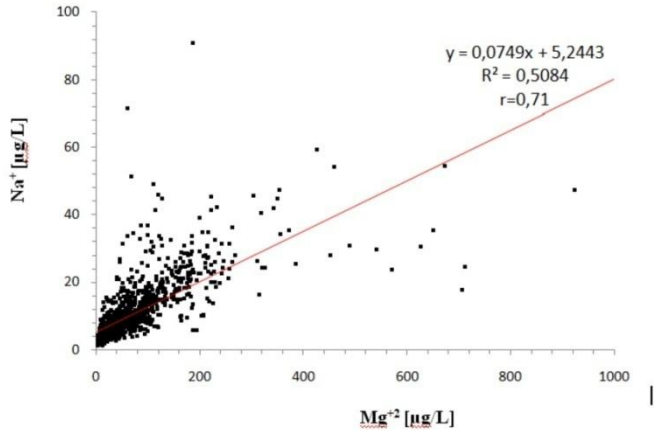

Figura 5.1b: Relação entre a concentração de Na^+ e Mg^{2+} nas mesmas amostras do testemunho de gelo IC 6. O coeficiente de correlação (Pearson) é igual a 0,71, com $\alpha < 0,001$, n = 1316). A reta de regressão linear em vermelho.

5.2.2 - Cloretos e sulfatos

No testemunho IC6, 62% dos sulfatos têm como origem o sal marinho. Essa proporção foi determinada a partir da relação com o excesso de sulfato, calculado conforme as equações 4.1 e 4.2 (capítulo anterior). Embora se saiba que o sulfato possui fontes distintas e significativas, o grau de correlação entre as duas espécies que tem como fonte principal os sais marinhos foi testado. No entanto, a falta de correlação cloreto-sulfato (r = 0,04, tab. 5.1) pode estar refletindo uma contribuição maior de material não marinho para o sulfato, mesmo que a porcentagem desse no IC6 esteja próxima a composição média dos mares (*i.e.*, 14% em peso dos elementos maiores). Ou

seja, essas duas espécies provavelmente possuem fontes distintas conforme esperado, já que o sulfato possui fontes significativas (seção 2.2.1) e o cloro é uma espécie essencialmente de origem marinha.

Para essas espécies também não foi observada tendência de aumento ou diminuição ao longo do testemunho IC6. As duas espécies cloro e sulfato em geral estão em antifase conforme pode ser visto na figura 4.2, onde os picos em cloro (invernos) correspondem a baixas em sulfatos.

5.2.3- Nitrato

De acordo com a figura 4.2 e a tabela 5.1 pode se dizer que a variação de NO_3^- tem pouca correlação com as variações nas outras concentrações iônicas. Por outro lado, alguns picos na concentração de nitrato são correlacionáveis com picos de sulfatos e excesso de sulfatos conforme destacado na figura 4.2 (elipses verdes).

Clausen e Langway Jr. (1989) associam altos valores de NO_3^- com temperaturas acima do ponto de fusão nos verões, ou seja, esses picos resultariam de fusão nas camadas superiores. Porém, esse não deve ser o caso do IC6, já que o mesmo não apresenta camadas visíveis que poderiam ser atribuídas ao derretimento de verão.

Para o nitrato, mesmo em áreas litorâneas, a fonte principal não é o oceano (Fitzgerald, 1991; Bernardo, 1999). Essa característica poderia explicar a falta de correlação entre o nitrato e espécies que tem origem principal marinha [(NO_3^- x Cl^-, r = -0,06), (NO_3^- x Na^+, r = -0,10), (NO_3^- x Mg^{2+}, r = -0,11)] (Tab. 5.1).

A formação de NO_3^- também pode estar associada a conversão gás-partícula de espécies NO_x provenientes da estratosfera ou da alta troposfera (Parker *et al.*, 1982; Legrand e Delmas, 1986). Por exemplo, o NO_3^- poderia ser transportado da América do Sul por massas de ar quente (Moreira-Nordermam *et al.*, 1989). Ainda, certos autores sugerem que grandes concentrações dessa espécie em testemunhos de neve e gelo poderiam estar associadas ao registro de ocorrências de eventos vulcânicos (Clausen e Langway Jr., 1989). Essa característica parece ser coerente com os picos correlacionáveis nos perfis de nitrato e sulfatos (Fig. 4.2). Essa possível correlação está marcada na figura 4.2 por elipses de cor verde que indicam os picos mais expressivos e coincidentes observados nos perfis de nitrato e sulfatos.

No entanto, para confirmar tal hipótese no IC6, seria esperado um valor de correlação maior entre o conteúdo de nitrato e o excedente de sulfato do que o de sulfato (total) já que no perfil de excesso de sulfato o conteúdo de sulfato de origem marinha é retirado de acordo com as equações 4.1 e 4.2 (capítulo 4).

Porém esse possível padrão não foi confirmado no teste de correlação entre os íons analisados, pois o valor da correlação do NO_3^- foi de 0,42, tanto para o perfil de SO_4^{-2} (total), quanto para o excesso de sulfato (Tab. 5.1, fig.5.2).

Esse mesmo valor de correlação, no entanto, poderia ser explicado pela pouca influência do conteúdo de sulfato de origem marinha nessa correlação. Ou ainda, poderia se dizer que o conteúdo de origem marinha não interfere, ou então, não é o que está determinando esse valor de correlação (0,42) e portanto esse mesmo valor (Tab. 5.1, fig.5.2).

Em termos de variação sazonal, nenhuma tendência de aumento ou diminuição foi observada para essa espécie.

5.2.4 - Excesso de SO_4^{2-}

As variações nas concentrações de excesso de sulfato (Fig. 4.2) apresentam perfil similar ao dos sulfatos (Fig. 4.2), com picos de excesso acompanhando os picos em sulfato, interpretados como sendo de verão. Os altos valores devem estar associados às altas temperaturas que favorecem os processos de atividade biológica no Oceano Austral. Nos invernos, os processos biológicos são atenuados.

O excedente de sulfato na Antártica pode também ter origem no H_2SO_4, o qual é ejetado na atmosfera durante a ocorrência de eventos vulcânicos e também através da oxidação fotolítica de gases sulfurosos (Bernardo, 1999). Esses gases, principalmente o SO_2, são originados do sulfeto de dimetila $(CH_3)_2S$, ou seja, o principal composto sulfurado volátil presente na camada superficial do oceano e produzido pela biota marinha (Legrand e Mayewski, 1997; Bernardo, 1999; Dixon *et al*., 2005).

No perfil de excesso de sulfato do testemunho IC6, provavelmente os picos mais expressivos estejam representando ocorrências vulcânicas de grande magnitude, por exemplo, o pico observado na profundidade de aproximadamente 3 metros em equivalente de água (Fig. 4.2) do IC6 e que pode corresponder à erupção do vulcão Pinatubo que entrou em erupção em 1991 nas Filipinas e foi detectado em

testemunhos de gelo na Antártica no ano de 1992 (Stenni *et al.*, 2001). Entretanto esse pico de maior magnitude no IC6 esta datado para o ano de 1995.

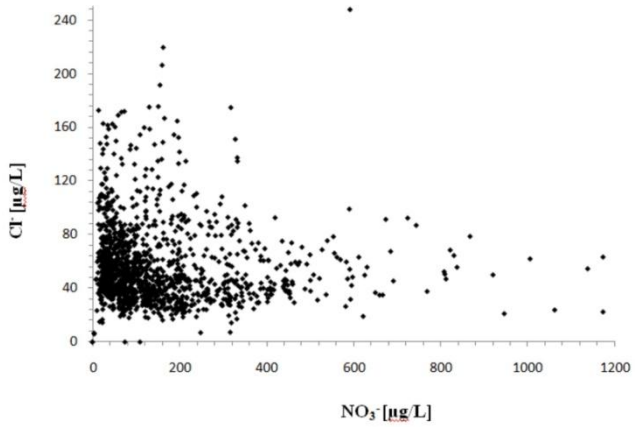

Figura 5.2a: Relação entre a concentração de nitrato e cloro para o IC-6 nas mesmas amostras do testemunho de gelo IC 6. Note a falta de correlação.

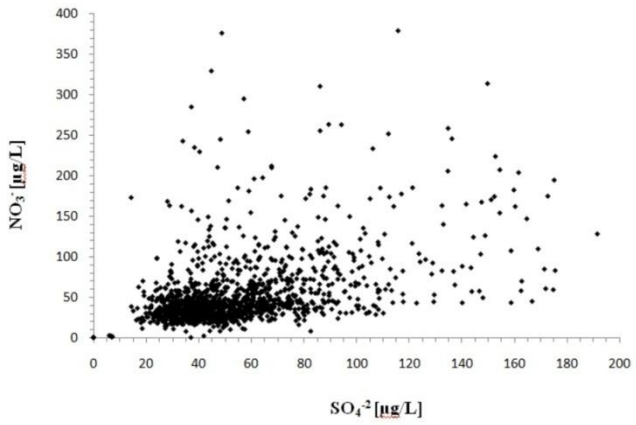

Figura 5.2b: Relação entre a concentração de nitrato e sulfalto para o IC-6 nas mesmas amostras do testemunho de gelo IC 6. Note a falta de correlação.

Conforme pode ser observado na figura 4.2, o perfil de excesso de sulfato está em antifase em relação às variações nas espécies Na^{+}, Cl^{-} e Mg^{+2} (origem marinha), ou seja, poderia estar marcando a variação na atividade biológica nos oceanos entre invernos e verões, conforme já citado.

Além da forte correlação com o íon SO_4^{-2}, como era de se esperar, também é observada uma fraca a moderada correlação com o íon nitrato (Tab.5.1, fig. 5.2b e 5.3b).

Para o perfil de excesso de sulfato também não foi observada tendência de aumento ou diminuição ao longo do testemunho IC6.

5.3- Relações entre variação sazonal no conteúdo iônico e erupções vulcânicas conhecidas

Para assegurar uma cronologia com resolução anual e buscando estabelecer correlação espacial, o perfil de excesso de sulfato obtido pela variação sazonal no registro químico ao longo do testemunho IC6 foi comparado aos dados de marcadores vulcânicos (horizontes de referência) conhecidos. Dessa forma foi amarrada a datação do IC6, obtida por variação sazonal do conteúdo iônico, às erupções vulcânicas conhecidas (Stenni, 2001; Dixon *et al.*, 2005; Kurbatov *et al*., 2006).

O IC6 também foi comparado aos dados de excesso de sulfato (picos) de outros testemunhos como pode ser observado na figura 5.3. São dados obtidos de Dixon *et al*. (2004). Esses picos podem estar representando a ocorrência de eventos vulcânicos, os quais podem ou não permanecer nos registros de testemunhos de neve e gelo, conforme seção 2.2.4 (horizontes de referência) e, portanto é importante a comparação com outros testemunhos na busca de evidências de correlação espacial e temporal.

Os principais pontos de amarração (eventos de maior magnitude) sugeridos entre os perfis de excesso de sulfato do testemunho IC6 e dos outros 16 testemunhos (Dixon *et al*., 2004), todos situados na porção oeste da Antártica, estão representados por barras transversais tracejadas de cor laranja em períodos específicos e que correspondem a intervalos com ocorrência de eventos vulcânicos de maior magnitude. Esses intervalos foram extraídos de Dixon *et al*. (2005). Dentre os cinco intervalos destacados por Dixon *et al*. (2004), somente dois deles, os mais recentes, fazem parte do intervalo (1938 a 2004) compreendido pelo testemunho IC6. Este período de comparação entre o IC6 e os outros 16 testemunhos está destacado na figura 5.3 por uma barra horizontal de cor cinza.

Na tabela 5.1, modificada de Stenni *et al.* (2001), estão representados os principais eventos vulcânicos reconhecidos e suas magnitudes, expressas pelo índice de explosividade, e que ocorreram ao longo do período (1938–2004) coberto pelo testemunho de gelo IC6.

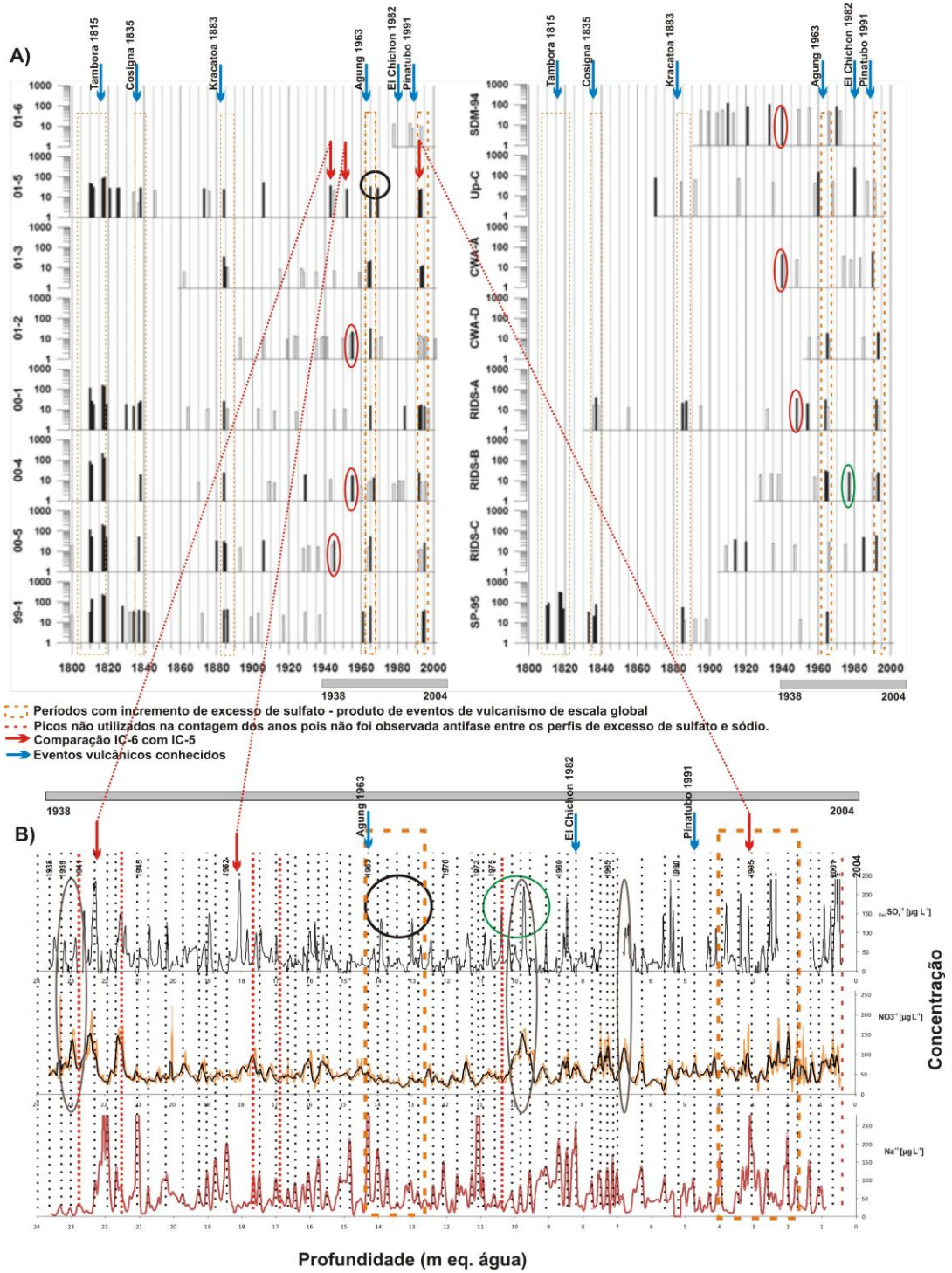

Figura 5.3: Comparação entre os perfis de variação de concentração de excesso de sulfatos dos 16 testemunhos apresentados por Dixon *et al.* (2005) e os perfis de excesso de sulfato, nitrato e sódio do testemunho IC6. A barra cinza horizontal corresponde ao intervalo de interesse compreendido no intervalo que se estende desde o ano de 1938 a 2004. As setas azuis indicam o ano em que ocorreram os principais eventos vulcânicos reconhecidos em outros testemunhos no continente. As setas vermelhas indicam eventos correlacionáveis entre o testemunho IC6 e ITASE 01-5 de Dixon (2005) e os círculos (de cor preta) correspondem a intervalos onde a correlação entre os picos não ficou clara. As elípses verdes indicam a ocorrência de intervalo com incremento pontual elevado de excesso de sulfato (1975 a 1978) no IC6 e com registro para esse mesmo período somente no testemunho RIDS-B. a) Dezesseis testemunhos (perfis de excessso de sulfatos) apresentados por Dixon *et al.* (2005) e b) Testemunho IC6. As elípses marrons sugerem concentrações elevadas evidenciados tanto no perfil de nitrato quanto no perfil de excesso de sulfato do testemunho IC6.

Tabela 5.2: Principais eventos vulcânicos detectados em testemunhos de gelo antártico. Tabela modificada de Stenni *et al.* (2001).

Detecção do sinal	Nome	Localização	Erupção (ano)	Índice de explosividade vulcânica
1992	Pinatubo	Filipinas	1991	6
1991	Cerro Hudson	Chile	1991	5
1983	El Chichon	México	1982	5
1964	Agung	Sunda Menor	1963	4
1938	Rabaul	Nova Bretanha - Papua Nova Guiné	1937	4
...	Darney	Antártica	1936	2
1921	Kelut	Java	1919	4

Embora as figuras 5.3a e b não estejam na mesma escala, o uso da figura 5.3a, modificada de Dixon *et al* (2005), é essencial para fins de comparação já que a mesma ressalta períodos com eventos que possuem correlação regional como pode ser observado em destaque dado por barras verticais (tracejado de cor laranja) situadas ao longo dos perfis da figura 5.3a e que foram estendidas para os perfis da figura 5.3b, produto desta dissertação.

Cabe ressaltar que em Dixon (2004), aos dados de excesso de sulfatos foi aplicada uma média, agrupando intervalos de cinco anos, gerando o acumulo de picos vizinhos, representados na forma de histogramas pelas barras pretas verticais. Essa análise feita por Dixon *et al.* (2005) favorece a identificação de eventos de grandes magnitudes principalmente.

De acordo com o estudo de Dixon *et al.* (2005), perfis de concentrações de excesso de sulfato versus o tempo (Figura 5.3) elaborados para os 16 testemunhos, por eles analisados, ilustram aumentos significativos nas concentrações de excesso de sulfato, em mais de uma ordem de magnitude em certos casos, imediatamente após várias grandes erupções vulcânicas de escala global (Tambora 1815, Cosiguina 1835 e Krakatou, 1883, Agung 1963, e do Pinatubo 1991) com resolução sub-anual em todos os testemunhos por eles analisados, exceto nos testemunhos SDM-94, C-cima, e CWA-A (Fig.5.3). Esses grandes eventos (erupções), de acordo com a linha do tempo, estão indicados na figura 5.3 por setas azuis para fins de comparação. Esse padrão também pode ser observado no IC6, embora contemple somente os dois intervalos mais recentes, com ocorrências de grandes erupções vulcânicas de escala global.

A maioria dos testemumnhos de gelo da Antártida Ocidental, baseado no estudo de Dixon *et al.* (2005) (01-6, 01-5, 01-3, 01-2, 00-1, 00-4, 99-1, RA, RB, RC,

Up-C, A e CWA Timmermans-D) possuem alta variação anual nas concentrações de excesso de sulfato, comumente exibindo baixas concentrações, na faixa de 0 a 10 ppb, durante os invernos. Essa característica também é verídica no testemunho IC6 e está de acordo com o padrão identificado, que é de maiores concentrações de sódio e cloro nos invernos, os quais estão em antifase com os picos de excesso de sulfato. Ou seja, as menores concentrações de excesso de sulfato correspondem aos invernos quando em antifase com os íons citados anteriormente, condição também utilizada nessa dissertação para a datação do mesmo.

Na figura 5.3, é dado destaque ao testemunho ITASE 01-5 (latitude 77,06°S, longitude 89,14°W e 1239 m de altitude) que é o principal testemunho para fins de comparação do conteúdo (picos) de excesso de sulfato, pois este é um dos testemunhos situados mais próximo (~400 km) ao IC6, compreende o intervalo de tempo analisado no IC6 e possui dados disponíveis para fins de comparação.

Ao testemunho ITASE 01-5, com 114 m de comprimento, compreendido entre o período que vai desde 1781 até 2002, foram aplicados os mesmos procedimentos de amostragem para a análise dos dados utilizados no IC6.

De acordo com Dixon (2004), o testemunho ITASE 01-5 apresenta certas características peculiares em relação aos 16 testemunhos por eles analisados. Além da alta variação na concentração de excesso de sulfato, com baixas concentrações no inverno, também foi verificado que esse testemunho contém alguns picos com excesso de sulfato (de larga escala) não relatados dentre as erupções vulcânicas de escala global conhecidas e que também não aparecem em nenhum dos outros 15 testemunhos por eles analisados.

No entanto, conforme Dixon *et al.* (2005), os maiores picos no testemunho ITASE 01-5 poderiam representar o registro de vulcanismo local e ou a entrada de excesso de sulfato de origem biogênica devido a proximidade ou reentrância de curvas de nível que expoem a área a maior interferência marinha, ou ainda, um maior aporte de partículas de “poeira”, fonte crustal, devido a próximidade com as montanhas Ellsworth (fonte provável). Cabe ressaltar que o testemunho IC6 também foi extraído de local próximo ás referidas montanhas.

Ainda, conforme o este autor, a causa da maioria destes grandes picos estaria relacionada a entrada dessas partículas de “poeira”, evidenciado pela coincidência dos picos de excesso de sulfato com os picos observados no perfil de cálcio. Entretanto, para o IC6, esta correlação com os dados do perfil de cálcio não foi possível pois os poucos

metros (~3 m) de resultados obtidos para esse mesmo íon (cálcio) apresentaram problemas de contaminação detectados no controle feito em amostras de brancos e portanto não foram utilizados nesta dissertação.

Comparando o IC6 ao IC5, que é o testemunho situado mais próximo ao IC6, observou-se a ocorrência, em âmbos, de 2 picos com excesso de sulfato conforme destacado na figura 5.3 (setas vermelhas) e que embora não sejam períodos com erupções vulcânicas de escala global conhecidos, também há registros, embora que remotos e com discrepâncias de aproximadamente 2 a 5 anos em alguns dos outros testemunhos conforme pode ser observado na figura 5.3 (elipses de cor vermelha).

No IC6 (fig. 5.3b), também é observado outro intervalo com incremento pontual elevado de excesso de sulfato (elipse verde) no período 1975–1978 no IC6. Entretanto, há registro para esse mesmo período somente no testemunho RIDS-B (elipse de cor verde, fig. 5.3a). A localização deste testemunho RIDS-B pode ser observada na figura 5.4. Contudo, em nenhum desses picos pode se identificar a provável origem dos picos observados nos perfis de excesso de sulfato, já que os mesmos não possuem correlação lateral, ou ainda evidências nos outros testemunhos próximos obtidos.

Embora o perfil utilizado para comparação com o IC6 não esteja na mesma escala e representação gráfica dos testemunhos utilizados por Dixon *et al.* (2005), em que os dados de concentraçoes iônicas foram representados em formato de histogramas, os mesmos foram importantes para comparar os dados do testemunho IC6 com testemunhos já estudados e também situados na porção ocidental do continente Antártico.

Ainda, na figura 5.3b, também é possível notar correlação entre alguns picos de excesso de sulfato e o conteúdo de nitrato, o que, no entanto não é observado no perfil de sódio que é de origem marinha essencialmente. Ou seja, esses picos não representam, ou então não estão associados a variações e registros de invernos e verões já que esse é o padrão que prevalece no controle da variação sazonal para o sódio por exemplo.

Sugere-se então que esses picos de excesso de sulfatos não estariam somente vinculados a variações entre invernos e verões devido à variação na atividade de vida propiciada pelos invernos com a proliferação de atividade biótica, mas poderia também ter relação ou ainda influência com o conteúdo do íon nitrato presente nos testemunhos de gelo. Evidenciando origem diversa para esses picos de excesso de sulfato, não somente na variação sazonal, mas outras fontes e que, no entanto poderia ser a mesma do conteúdo de nitrato e ou ainda erupções vulcânicas e por isso gerando

incrementos pontuais além da influência exercida pela sazonalidade para o perfil de excesso de sulfato.

Notar a ocorrência, correlação entre três intervalos com picos de concentrações elevadas evidenciados tanto no perfil de nitrato quanto no perfil de excesso de sulfato do testemunho IC6 conforme destacado na figura por círculos marrons (fig. 5.3b) em ambos os perfis do testemunho IC6.

Na figura 5.4 está à localização de alguns dos principais testemunhos utilizados na comparação do IC6 com outros testemunhos da porção oeste do continente.

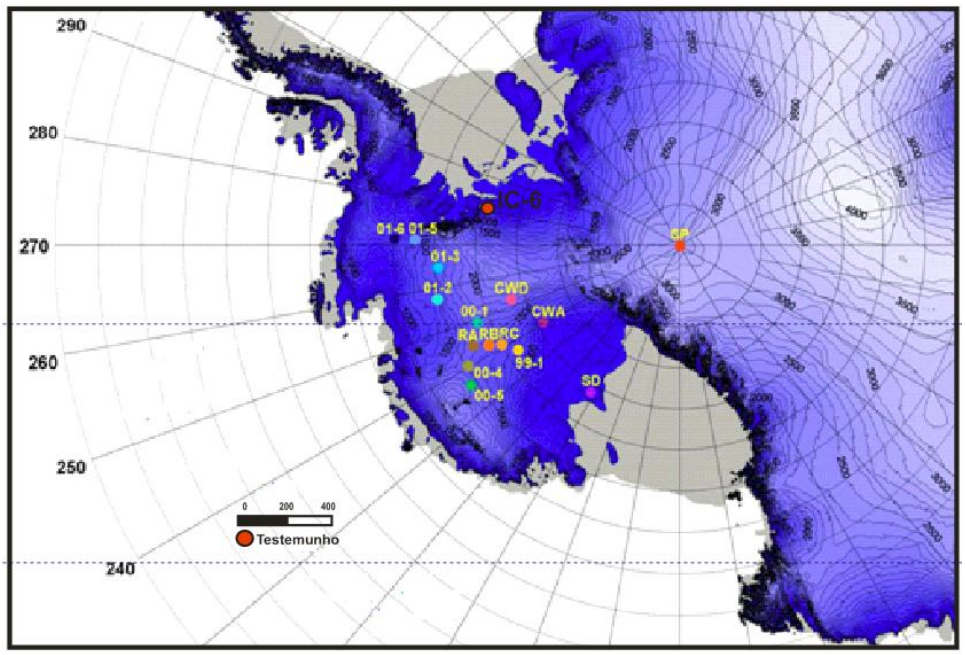

Figura 5.4- Localização do IC6 e de alguns dos principais testemunhos e amostragens feitas no continente e utilizadas para fins de comparação nesta dissertação. Em destaque (círculos de cor vermelha) está a localização dos testemunhos IC6. As siglas RA, RB, e RC representam a localização dos testemunhos RIDS-A, RIDS-B, e RIDS-C, respectivamente. SD, CWA, CWD e SP representam SDM-94, CWA-A, CWA-D e SP-95 respectivamente. Mapa modificado de Dixon (2004) o qual foi elaborado baseado no modelo digital de elevação extraído de Liu *et al.* (2001).

5.4 - Relação entre concentração iônica e elevação

Diversas são as características físicas como, por exemplo, altitude, localização, presença de obstáculos como cadeias de montanhas, sazonalidade na precipitação de neve de acordo com o regime de incidência solar (estações do ano), regime de ventos, pressão atmosférica que influenciam as mudanças glacioquímicas simultaneamente, seja geográfica ou temporalmente. Além disso, grandes variações

sazonais na extensão do gelo marinho podem complicar ainda mais a medida da verdadeira distância dos pontos de observação em relação ao mar, o qual assume papel importante principalmente para regiões costeiras. Porém de acordo com Bertler *et al.* (2005), um parâmetro que é relativamente fácil de se obter e que não altera significativamente durante curtos períodos de tempo é a relação entre concentração iônica e elevação.

Entretanto, como a acumulação anual e a distância do mar, apresentam correlação com a elevação na Antártida, os padrões observados são provavelmente causados por uma combinação variável de todos os três (Bertler *et al*., 2005).

A figura 5.5, mostra a compilação dos dados obtidos de 520 locais distintos (Bertler *et al.*,2005). São dados de amostras superficiais ou de testemunhos de gelo. Para facilitar a comparação dos dados Bertler *et al.* (2005) utilizaram o valor médio encontrado em um intervalo de 5 anos, a fim de eliminar a variabilidade sazonal e também porque esse intervalo (1992–1997) possui a maioria dos dados disponíveis.. Esse intervalo coincide com o registro (detecção em 1992) na neve e gelo (Antártica) da erupção vulcânica do Monte Pinatubo, o qual entrou em erupção em 1991 nas Filipinas.

O trabalho de Bertler *et al.* (2005) (figura 5.5) mostra a correlação entre a concentração de íons e a elevação. Portanto, para fins de comparação, na mesma figura a linha pontilhada vermelha (vertical) representa a concentração iônica correspondente obtida nessa dissertação para o testemunho IC6 que foi perfurado na altitude de 750 m de altitude (eixo y). Já o ponto, na cor laranja, mesma altitude, corresponde à média encontrada para o mesmo intervalo do estudo feito por Bertler *et al.* (2005) que vai de 1992 a 1997, porém para o IC6 (Tab. 5.3). As concentrações iônicas estão todas na escala logarítmica, com exceção da relação entre Cl^- e Na^+ (Fig. 5.5c).

Tabela 5.3- Médias das concentrações iônicas para o intervalo de 5 anos (1992 a 1997) do testemunho IC-6.

Na^+ (µg L^{-1})	K^+ (µg L^{-1})	Mg^{+2} (µg L^{-1})	Ca^{+2} (µg L^{-1})	MS (µg L^{-1})	Cl^- (µg L^{-1})	NO_3^- (µg L^{-1})	SO_4^{-2} (µg L^{-1})
78,22	4,17	12,77	16,80	9,73	189,11	64,54	67,96

Os dados do IC6 em geral apresentaram valores coerentes com os encontrados por Bertler *et al.,* (2005) (Fig. 5.5), ou seja, todos os pontos estão dentro da mesma nuvem de dispersão obtida para os dados publicados em Bertler *et al.* (2005) (grupo ITASE). Notar que o topo da linha vermelha pontilhada, ou mesmo o ponto

laranja, correspondem à altitude do local de onde foi extraído o testemunho IC6 (Fig. 5.5).

As correlações entre a elevação e os íons Cl^- e Na^+ (Fig. 5.5a e b) mostram uma relação inversa estatisticamente significativa (logarítmica) de diminuição da concentração de íon com o aumento da altitude. Além disso, a dispersão em ambos os conjuntos de dados é maior nas altitudes menores, como é o caso do IC6 (750 m de altitude) (Figura 5.5).

Ao correlacionar a fração representada pela proporção de Cl^-/Na^+ com a altitude, Bertler *et al.,* (2005) observaram que a porção situada abaixo de 2000 m, predominantemente, mostra valores próximos à relação marinha que é de aproximadamente 1,8 (Warneck, 1991). Essa relação para o IC6 é de 2,32 (todo IC-6), e 2,41 (1992 a 1997), ou seja, fica dentro dessa mesma nuvem de valores de acordo com a altitude (Fig. 5.5c). Já na porção acima de 2000 m a dispersão dos dados aumenta significativamente (Fig. 5.5c). Isto confirma que os sítios abaixo de 2.000 m, como é o caso do IC6, são predominantemente influenciados pelo sal marinho e também sugere que não há perda por processos pós-deposicionais significativo de aerossóis, e/ou enriquecimento (Bertler *et al*., 2005).

Nenhuma correlação estatisticamente significativa ao nível de significância 99,9 ‰ existe entre elevação e NO_3^- (Fig. 5.5d) (Bertler *et al*., 2005). O valor médio no IC6 (média de 5 anos) caí dentro da nuvem de dispersão de dados daquele trabalho. O NO_3^- é predominantemente um aerossol secundário produzido na ionosfera e estratosfera (Bertler *et al*., 2005) e, conforme sugerido, os processos responsáveis pela fonte principal de nitrato na atmosfera superior seriam representados pela oxidação estratosférica de N_2O, dissociação ionosférica de N_2, e nuvens estratosféricas polares via HNO_3 (Bertler *et al*., 2005). Adicionalmente, relâmpagos em latitudes médias produziriam os aerossóis primários NO_3^- na troposfera (Legrand e Delmas, 1986; Mayewski *et al*., 1990; Legrand e Mayewski, 1997).

Elevadas concentrações de NO_3^- são, portanto, esperadas dentro do limite do vórtice polar, devido à influência de massas de ar na atmosfera superior. Além disso, alguns mecanismos pós-deposicionais e fotoquímicos poderiam levar à perda de NO_3^-, especialmente em locais de baixo acúmulo (De Angelis e Legrand, 1995; Legrand e Mayewski, 1997; Mulvaney *et al*., 1998), o que compensa parcialmente a tendência de maiores concentrações de NO_3^- no interior da Antártica. Porém este efeito seria produzido, no máximo, em poucos metros de neve superficial (Bertler *et al.*, 2005).

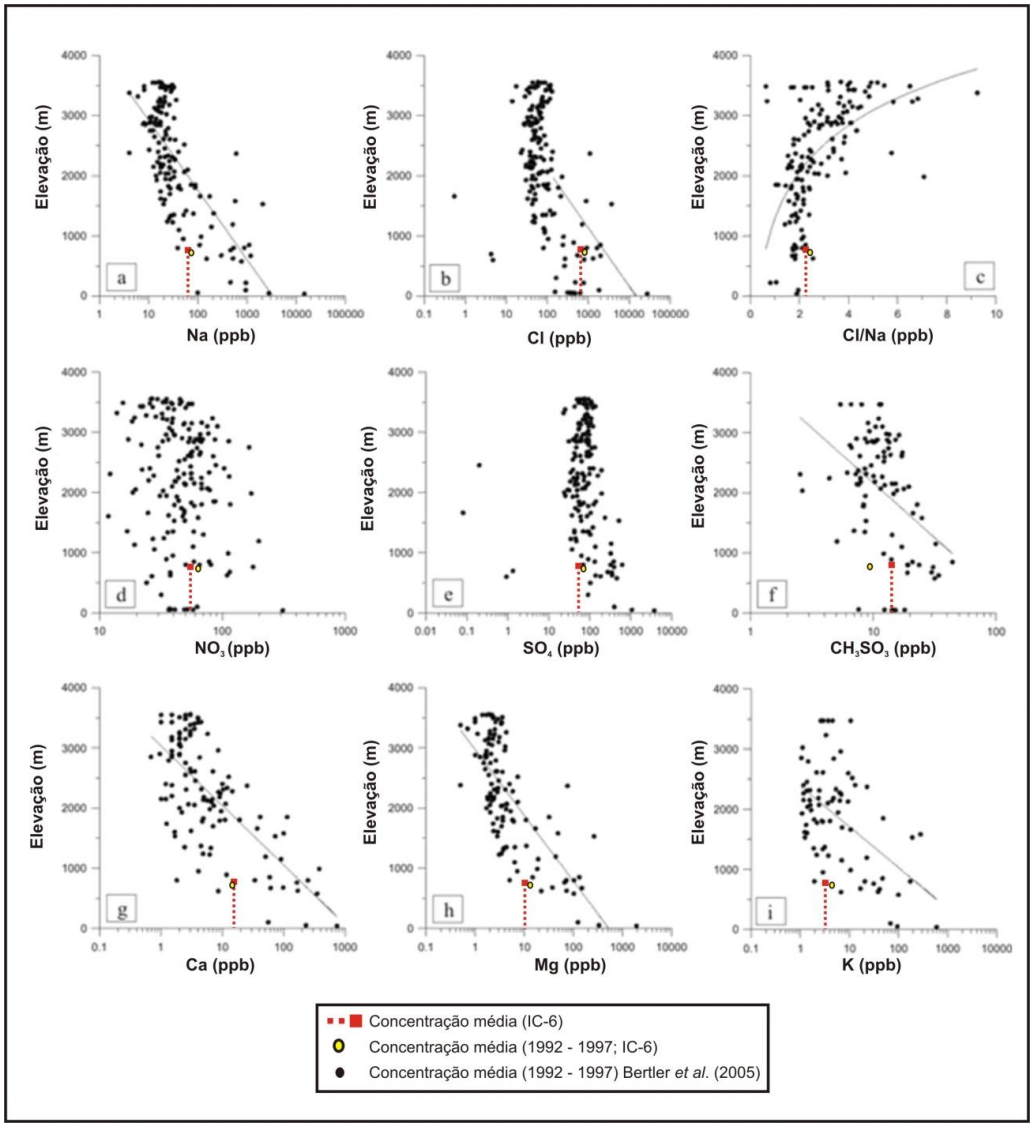

Figura 5.5- Relações entre os dados de concentração e elevação. Todas as espécies são colocadas em escala logarítmica, com a exceção de Cl^- a relação Na^+, que são traçadas em uma escala linear. As tendências logarítmicas mostradas são significativas no nível de 99,9%. A linha pontilhada vermelha (vertical) representa a concentração iônica obtida nessa dissertação para o testemunho IC6 que foi perfurado na altitude de 750 m de altitude. O ponto, na cor laranja, mesma altitude, corresponde ao valor médio das concentrações iônicas, porém do mesmo intervalo do estudo feito por Bertler *et al.*, (2005) que vai de 1992 a 1997. Figura adaptada de Bertler *et al.*, (2005).

Ainda de acordo com Bertler *et al.* (2005), a correlação entre SO_4^{-2} e elevação, também não mostra tendência estatisticamente significativa ao nível de significância de 99,9‰, embora os dados de concentração apresentem um padrão mais disperso em altitudes mais baixas, a entrada de SO_4^{2-} total não parece ser dependente da altitude (Bertler *et al.*, 2005). No entanto, como os sulfatos têm fontes diversas (Mulvaney e Wolff, 1994; Legrand e Mayewski, 1997; Dixon, 2005), sulfatos de origens distintas poderiam apresentar correlações significativas com a altitude,

conforme sua origem. Enquanto aerossóis de sulfatos de origem primária (aerossol de origem marinha) e secundária (marinha biogênicas) devem apresentar uma diminuição rápida com a elevação crescente, aerossóis de origem vulcânica têm aporte pela atmosfera superior e, portanto, devem ter um sinal mais forte no interior da Antártida. Além disso, o aporte de sulfato de origem vulcânica geralmente excede a entrada de sulfatos de outras fontes (Zielinski *et al*., 1994; Dixon *et al*., 2005).

Conforme Bertler *et al.* (2005), os dados utilizados na comparação entre os 520 pontos (Fig. 5.5) representam diferentes períodos de tempo, as amostras com aporte de SO_4^{-2} de origem vulcânica teriam potencial para ocultar qualquer relação pré-existente, especialmente para o período 1992–1997, tempo que coincide com a erupção do Monte Pinatubo em 1991 e sua detecção em 1992 na Antártica (Stenni, 2001), o que também é esperado para o dado de sulfato desse mesmo período para o IC6.

Os íons cálcio, magnésio e potássio, de acordo com Bertler *et al*. (2005), mostram relação inversa com a diminuição da concentração em locais de maior altitude (Fig. 5.5g, h). Além disso, a dispersão no conjunto de dados (Fig. 5.5) é mais freqüente em locais menos elevados, especialmente para o Ca^{2+}. Essas espécies possuem fontes de origem local, global (terrestre) e marinhas. Nas proximidades de áreas livres de gelo, como vales secos de McMurdo (~ 77°S, 166°E), a concentração de íons é influenciada a partir dessas fontes locais (Aristarain e Delmas, 2002). Entretanto, em outras partes, a entrada seria predominantemente de sal de origem marinha e poeira, partículas de origem global (Shaw, 1979), o que explicaria a relação inversa com a elevação (Bertler *et al.*, 2005).

Quanto à distribuição espacial pode se dizer que os dados apresentaram valores coerentes com os dados publicados em Bertler *et al.* (2005). No entanto, são levantadas algumas considerações quanto a este quesito. De acordo com as figuras apresentadas em Bertler *et al.* (2005), e baseada nos padrões de precipitação e deposição desses aerossóis, sugere-se que em alguns desses parâmetros (íons analisados) são afetados tanto pela elevação, como também pelas montanhas Ellsworth e/ou ainda pela cadeia de montanhas Transantárticas.

Embora não se possa precisar o quanto seria a influência puramente da elevação e ou da própria existência de uma barreira física (ou seja, pelas montanhas Ellsworth e/ou ainda as Transantárticas) esse fator deveria ser estudado. Para buscar esta resposta deveria ser estudado o comportamento, distribuição de elementos químicos

e isótopos de oxigênio, coletados ao longo de um perfil perpendicular a cadeia de montanhas mencionadas.

5.5 - Distribuição espacial

Quanto à distribuição espacial de íons, pode-se dizer que os dados referentes ao IC6 são coerentes com aqueles publicados em Bertler *et al.* (2005).

As figuras apresentadas em Bertler *et al.* (2005) e baseado nos padrões de deposição e concentração desses íons, conforme observado na figura 5.6, sugerem que as concentrações dos íons analisados são afetados diretamente pela presença da cadeia de montanhas Transantárticas, principalmente para os íons Na^{+}, Cl^{-} e Mg^{+2}.

Para os íons Na^{+}, Cl^{-} e Mg^{+2} (Fig. 5.6), de origem preferencialmente marinha, é possível notar uma variação brusca na concentração do conteúdo iônico próximo a essas montanhas, com variação gradual nas suas concentrações na porção situada a leste da cordilheira em relação aos dados do perfil da porção situada a oeste dessa "barreira física". Esse padrão foi observado no perfil elaborado por Bertler *et al.* (2005) (Fig. 5.6), o qual foi feito a partir da compilação de dados de diversos trabalhos realizados no continente Antártico para o intervalo de 5 anos e, que conforme mencionado anteriormente, estão de acordo com os dados do IC6 para esse mesmo período. Esse padrão de distribuição para os íons Na^{+}, e Cl^{-} e Mg^{+2} (Fig. 5.6), observado na compilação de dados feita por Bertler *et al.* (2005), é interpretado nessa dissertação como resposta a influência dessa provável "barreira geofísica", a qual também deve ter influência significativa nos dados adquiridos do registro geoquímico de gelo e neve de regiões próximas a essa estrutura, refletindo possivelmente similaridade preferencial entre o testemunho IC6 e outros testemunhos situados a oeste dessa barreira geofísica, embora somando-se a outros tantos parâmetros condicionantes como elevação, distância da linha de costa, etc.

Esse padrão de distribuição das concentrações, principalmente para os íons sódio, cloro e magnésio, está destacado na figura 5.6, onde a linha vermelha pontilhada mostra essa variação brusca na concentração desses íons.

Ainda de acordo com a figura perfis apresentados em Bertler *et al.* (2005), a origem de aerossóis de origem marinha é mais significativa na porção situada

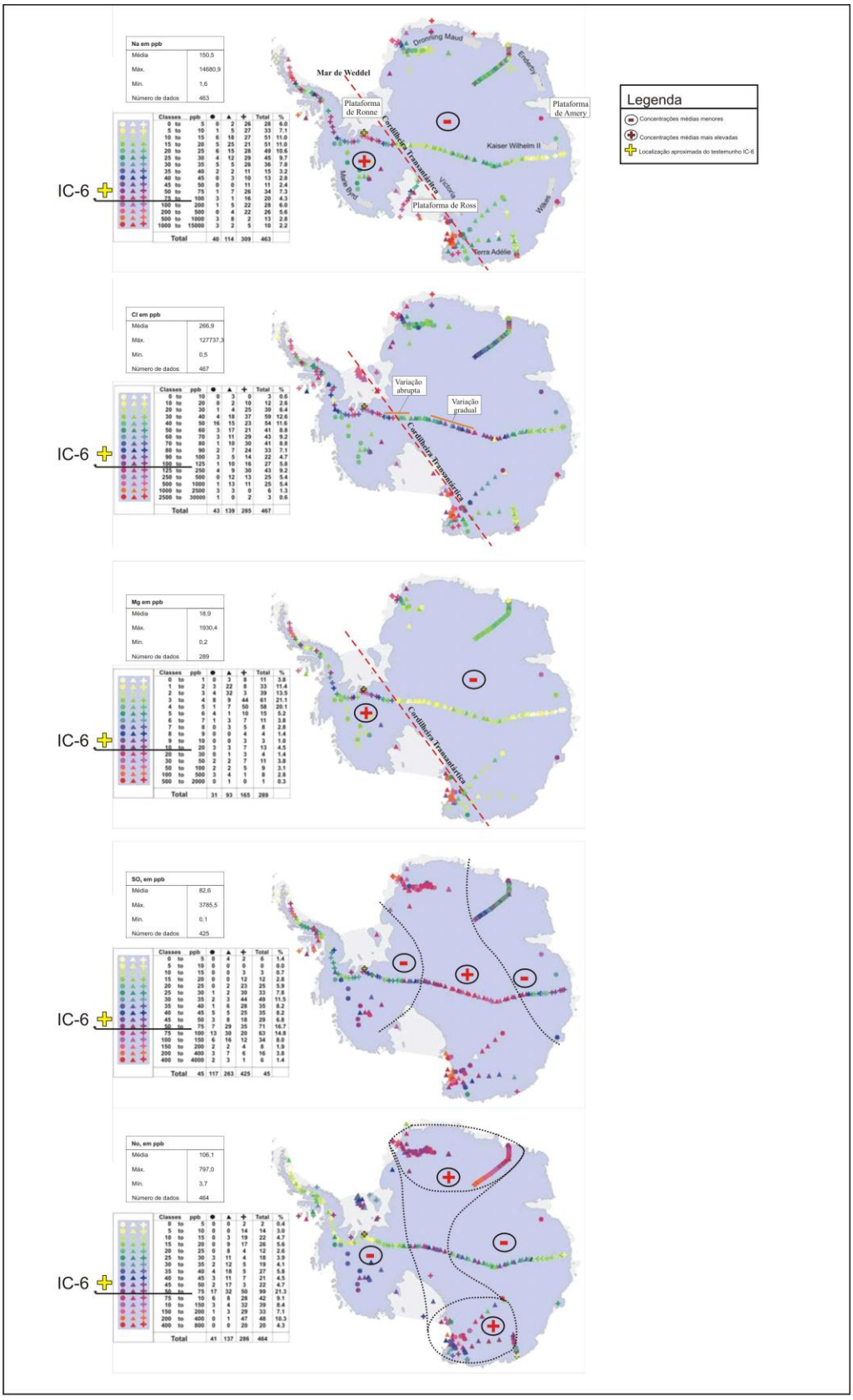

Figura 5.6: Variabilidade espacial de concentrações iônicas medidos em ppb para o continente Antártico. Os círculos sólidos representam dados medidos entre 1992 e 1997. Os triângulos sólidos representam todos os outros dados obtidos. As cruzes indicam amostras não datadas ou então não anuais. Perfis obtidos e modificados de Bertler *et al.* (2005). Observando o conjunto de dados fornecidos por Bertler *et al.* (2005), juntamente com as informações e hipóteses levantadas nessa dissertação, para os íons sódio, cloro e magnésio, foi delimitada uma linha vermelha para destacar a variação brusca nos teores de concentração desses íons próximos a ocorrência da Cordilheira Transantártica, indicando influência significativa dessa possível estrutura condicionante (barreira geofísica) representada pela cordilheira.

a oeste da cordilheira, ou ainda a presença da cordilheira poderia estar barrando o transporte desses aerossóis mais para o interior do continente.

Entretanto esse padrão de distribuição das concentrações dos íons Na^{+}, e Cl^{-} e Mg^{+2}, de origem marinha, poderia também ter forte influência da ação do regime de ventos.

Por outro lado, esse padrão não é observado para os íons nitrato e sulfetos já que as concentrações mais elevadas estão concentradas na porção central do perfil, o que poderia estar refletindo como condicionante principal o efeito gerado pelas massas de ar (pressões atmosféricas), o que já era esperado para esses íons, ou seja, que não estivessem condicionados a presença ou não dessa barreira geofísica (cordilheira Transantártica) já que de acordo com as figuras apresentadas em Bertler *et al.* (2005) os íons nitrato e sulfetos não apresentam o mesmo padrão dos íons Na^{+}, e Cl^{-} e Mg^{+2}, os quais são de origem marinha, ou seja, não apresentam condicionamento imposto pela presença dessa provável barreira geofísica.

Na figura 5.6 as cruzes amarelas além de mostrar a localização aproximada do IC-6 no continente Antártico, também indicam (setas) o intervalo (classes em ppb) de concentração para cada íon do IC6, referente ao intervalo que vai de 1992 e 1997 (tab. 5.3). Ainda na figura, também constam (quadro sobre a tabela com os intervalos) valores de concentração média, valores máximos e mínimos, e numero de amostras analisadas, para cada íon, porém para o testemunho IC-6 por inteiro (66 anos).

Cabe ressaltar que dentre os valores obtidos para o intervalo investigado (1992 e 1997) para o IC-6, o íon nitrato foi o único que apresentou concentração elevada em relação ao perfil publicado em Bertler *et al.* (2005). Entretanto valores mais aproximados para esse mesmo intervalo (1992-1995) são observados na região central do perfil principal que atravessa o continente, ou então na plataforma de Ronne, região de Dronning Maud e Terra de Adélie. Outra amostragem (pontual), também próxima as montanhas Ellsworth apresenta concentração elevada (nitrato) em relação ao perfil mais longo que atravessa o continente. Sugere-se que esses valores mais elevados possam estar sendo influenciados principalmente pela ação do regime de ventos na região.

CAPÍTULO 6 – Conclusões

6.1- Principais conclusões deste trabalho

A metodologia e técnica utilizadas para amostragem e análise do testemunho IC-6 possibilitaram a datação pela variação sazonal dos íons Na^{+} e Cl^{-}, Mg^{+2} e SO_4^{-2}. O erro de datação do IC-6 foi estimado entre 1 a 3 anos. Esse erro é devido a dúvidas quanto à variação iônica sazonal em alguns intervalos de profundidade, mesmo com a observação em mais de um perfil iônico. A partir desta datação, se estima que o testemunho compreende um intervalo de 66 ± 3anos, resultando em uma taxa de acumulação média anual no local estimada em 0,36 m de equivalente água. Considerando a espessura da camada até o fundo do testemunho de 23,61 m (eq. água) chega se a idade de 1938 ± 3 anos. As concentrações médias e o número de amostras analisadas, de cada íon medido, no IC-6, determinado por um cromatógrafo *Dionex*, são: IC6 [(Na^{+}= 66,92 ± 2,32 μg L^{-1}, n = 1317), (K^{+} = 3,31 ± 0,18 μg L^{-1}, n = 1311); (Mg^{+2} = 10,07 ± 0,25 μg L^{-1}, n = 1311); (Ca^{+2} = 16,93 ± 0,38 μg L^{-1}, n = 306); (Cl^{-} = 155,74 ± 4,40 μg L^{-1}, n=1363); (NO_3^{-} = 56,01 ± 0,80 μg L^{-1}, n = 1366); (SO_4^{-2} = 55,65 ± 1,36 μg L^{-1}, n = 1366); e (CH_3SO_3 (MS) = 14,11 ± 1,19 μg L^{-1}, n = 682)].

Os picos de concentrações em Na^{+}, Cl^{-}, e Mg^{+2} foram interpretados ambientalmente como invernos, e as menores concentrações consideradas como registros de verões. As fontes associadas aos ânions Na^{+}, Cl^{-}, e Mg^{+2} são predominantemente naturais, e associadas diretamente ao aerossol marinho circundante. As maiores concentrações no inverno, provavelmente, são respostas a advecção mais intensa de massas de ar (marinho) sobre as plataformas de gelo, são assim também um traçador marinho.

Já o perfil (série) de sulfato está em antifase, com pequenas variações, em relação às variações nas espécies Na^{+}, Cl^{-} e Mg^{+2}. De origem predominantemente marinha, o sulfato deve estar marcando a variação sazonal na atividade biológica no Oceano Austral, apresentado maiores concentrações durante a primavera e verão (a época de maior atividade biológica nos mares). Embora em alguns intervalos essa "antifase" não fique tão clara, é o que ocorre na maior parte do testemunho IC-6,

condição que auxiliou na interpretação da variação sazonal observada principalmente na série do cloro.

O perfil de excesso de sulfato e o de sulfatos total são similares, com picos concomitantes. Além da forte correlação com o íon SO_4^{-2}, como era de se esperar, também é observada uma correlação fraca a moderada com o íon nitrato. Picos concomitantes deste íon com o excesso de sulfato representam eventos episódicos como é o caso das erupções vulcânicas de grande magnitude

A variabilidade da concentração de nitrato tem origem não-marinha, como aponta a falta de correlação com as variações de Cl^-, Na^+ e Mg^{2+}. Por outro lado, o perfil de nitrato apresenta muitos intervalos bem marcados e correlatos com as concentrações de sulfato e excesso de sulfato. Para o nitrato são sugeridas como prováveis fontes: a formação de NO_3^- a partir da conversão gás-partícula de espécies NO_x transportadas e depositadas por massas de ar provenientes da estratosfera ou da alta troposfera (Parker *et al.*, 1982; Legrand e Delmas, 1986). Por exemplo, o NO_3, poderia ser transportado da América do Sul por massas de ar quente (Moreira-Nordermam *et al.*, 1989). Ainda, grandes concentrações dessa espécie em testemunhos de neve e gelo podem estar associadas a eventos vulcânicos (Clausen e Langway Jr., 1989). Essa característica parece ser coerente com os picos correlacionáveis com os perfis (séries) de nitrato e sulfatos.

Somente um pico iônico com características de origem vulcânica foi identificado no IC-6, possivelmente relacionado a erupção do vulcão Pinatubo nas Filipinas em 1991 e que ficou registrado na neve antártica em 1992 (devido ao longo transporte estratosférico). Porém, no IC-6, a identificação do pico é dúbia, pois ocorrem três picos de concentração muito próximos no intervalo 1991–1995 e outro datado originalmente como depositado entre 1989 e 1990. A dúvida permanece, pois esses dois intervalos com picos se enquadram dentro da margem de erro de datação do IC-6 (*i.e.*, 1 a 3 anos). Portanto, a confirmação do registro da erupção do Pinatubo em 1991, no IC-6, necessita estudo adicionais, como medições de acidez e análise de perfis de conteúdo de metais por ICP-MS (elementos traço).

Na escala de tempo do testemunho de gelo IC-6, não existe nenhuma tendência, estatisticamente significante, de aumento (ou redução) nas concentrações iônicas nos perfis (séries de íons) analisados.

Além da variação sazonal (anual) que permitiu datar o IC-6, foram identificados outros padrões recorrentes no tempo (ciclos), principalmente nas séries de

dos íons Na^+, Cl^- e Mg^{2+} e NO_3^-. A origem da ciclicidade principal, de aproximadamente 17,3 anos, necessita ser investigada. A secundária, em torno de 10 anos, estaria associada ao ciclo solar (ciclo de 10,7 anos). Também são observados ciclos com períodos entre 2 a 5 anos, que poderiam estar associados ao fenômeno ENOS (El Niño - Oscilação Sul).

A matriz de correlação ortogonal das séries de íons possibilita identificar mais de uma fonte para os íons estudados, os quais foram analisadas aos pares. Os valores de correlação elevados, nesse caso, foram interpretados como resposta de íons de mesma fonte, ou ainda colaboraram confirmando a hipótese, no caso de mesma fonte principal para os íons Na^+, Cl^- e Mg^2, os quais tem sua origem relacionada a aerossóis marinhos. Séries de íons com valores de correlação mais fracos foram relacionados a fontes distintas para os pares de séries de dados. A série de nitrato, por exemplo, apresentou correlação muito fraca em relação aos íons de origem preferencialmente ligada aos aerossóis de origem marinha. Já para as séries de sulfato e excesso de sulfato, em relação à série de nitrato, esse valor foi de fraco a moderado ($r = 0,42$). Os resultados dessa análise são condizentes com o esperado, ou seja, padrões relacionados a fontes já observadas para o continente antártico por Legrand e Mayewski (1997).

Os dados obtidos para o IC-6, relativos ao intervalo de cinco anos (1992 a 1997) condizem com o padrão de deposição e distribuição espacial feita por Bertler *et al.* (2005). Baseado nos nossos dados e nas observações dos padrões de distribuição de íons, conforme mapas elaborados por Bertler *et al.* (2005), sugere-se que a distribuição espacial dos íons Na^+, Cl^- e Mg^{+2}, de origem marinha, também sejam afetados pela presença das montanhas Transantárticas. Isso é evidenciado pela diferença de gradiente nas concentrações iônicas entre a Antártica Ocidental e Oriental. Na porção dita Oriental, a variação gradual na concentração difere da parte Ocidental, que apresenta variação brusca próximo dessa cordilheira, provavelmente devido a um efeito orográfico sobre a precipitação. A maior concentração na Antártica Ocidental dos íons estudados nesta dissertação sugere que a cordilheira esteja barrando o transporte dos aerossóis marinhos para o interior do continente (ou seja, para o platô do manto de gelo da Antártica Oriental).

Os íons sulfato e nitrato, por sua vez, não apresentam o mesmo padrão de distribuição espacial, e possivelmente reflitam um transporte e deposição a partir de massas de ar provenientes da estratosfera ou da alta troposfera e que, portanto, não

sofrem interferência da barreira fisiográfica representada pelas montanhas Transantártica e que afetam os aerossóis de origem marinha.

6.2 - Sugestões de trabalhos futuros

A análise dos resultados das análise de ICP-MS para o IC-6, já em elaboração, serão essenciais para a identificação e correlação de parâmetros ambientais. Por exemplo, permitindo ampliar a interpretação ambiental sobre a ação e ou comportamento de poluentes na atmosfera, seu registro e consequências. Esses resultados ainda permitiram a detecção do impacto dos metais pesados, como chumbo e zinco, na composição química do sítio do IC-6 (apesar das baixíssimas concentrações, na ordem de ppts). Possibilitará, ainda, refinar e identificar o registro de eventos vulcânicos.

Finalmente, as novas análises das amostras do testemunho IC-6 (espectrometria de massa para determinação das variações nas razões de isótopos estáveis de oxigênio e o ICP-MS para determinação dos elementos traços) poderão dar precisão a datação obtida pela variação do conteúdo iônico, diminuindo a margem de erro e auxiliando na interpretação paleoambiental do testemunho IC-6.

Entre os estudos recomendados, considerando que o IC-6 faz parte de um conjunto de testemunhos rasos e amostras superficiais amostradas ao longo de uma travessia entre um ponto na latitude 80°S e o Polo Sul geográfico, pode-se incluir investigações sobre: (a) como a variabilidade na extensão do gelo marinho no Oceano Austral afeta a distribuição espacial do conteúdo iônico na neve antártica, fornecendo melhor informação sobre interação entre as massas de ar, transporte de partículas e sua deposição; (b) o papel das montanhas Transantárticas como barreira para o transporte de aerossóis entre as diferentes partes da Antártica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, 165 p. Tese de doutorado em biociências nucleares, Instituto de Biologia Roberto Alcantara Gomes, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aquino, F.E. 2009. **A influência da antártica no sistema climático do hemisfério sul**. Porto Alegre, 38p. Exame de qualificação (Doutorando em Geociências), Instituto de Geociencias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Aristarain, A.J. & Delmas, R.J. 2002. Snow chemistry measurements on James Ross Island (Antarctic Peninsula) showing sea-salt aerosol modifications. **Atmospheric Environment**, v.36, p. 765-772.

Aristarain, A.J., Delmas, R.J. & Stievenard, M. 2004. Ice-core study of the link between sea-salt aerosol, sea-ice cover and climate in the Antarctic Peninsula area. **Climatic Change**, v. 67 (1): p. 63-86.

Bamber, J. L. & Bindschadler, R. A. 1997. An improved elevation data set for climate and ice sheet modelling: Validation with satellite imagery, **Annals of Glaciology**, v.25, p.439–444.

Bamber, J. L., Vaughan, D. G., & Joughin, I. 2000.Widespread complex flow in the interior of the Antarctic ice sheet, **Science,** v.287, p.1248–1250,

Basile, I., Grousset, F.E., Revel, M., Petit, J.R., Biscaye, P.E. & Barkov, N.I. 1997. Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2,4 and 6. **Earth and Planetary Science Letters,** v.146, p. 573-589.

Bender, M., Sowers, T, Dickson, M-L., Orchado, J., Grootes, P., Mayewski, P.A., & Meese, D.A. 1994. Climate correlations between Greenland and Antarctica during the past 100,000 years. **Nature,** v. 327, p.663-666.

Bernardo, R.T. 1999. **Conteúdo aniônico da neve e do gelo da Ilha Rei George, Antártica**. Porto Alegre. 100p. Dissertação de mestrado em Geociências), Curso de Pós Graduação, Instituto de Geociencias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Bernardo, R.T. 2005. **O potencial da glacioquímica para estudos ambientais**. Porto Alegre. 40p. Exame de qualificação (Doutorando em Geociências), Instituto de Geociencias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Bertler, N., Mayewski, P.A., Aristarain, A., Barrett, P., Becagli, S., Bernardo, R., Xiao C., Curran, M., Qin D., Dixon, D., Ferron, F., Fischer, H., Frey, M., Frezzotti, M., Fundel, F., Genthon, C., Gragnani, R., Hamilton, G., Handley, M., Hong, S., Isaksson, E., Kang J., Ren J., Kamiyama, K., Kanamori, S., Karkas, E., Karlof, L., Kaspari, S., Kreutz, K., Kurbatov, A., Meyerson, E., Zhang M., Motoyama, H., Mulvaney, R., Oerter, H., Osterberg, E., Proposito, M., Pyne, A., Ruth, U., Simoes, J., Smith, B., Sneed, S., Teinila, K., Traufetter, F., Udisti, R., Virkkula, A., Watanabe, O., Williamson, B., Winther, J-G., Li Y., Wolff, E., Li Z. & Zielinski. A. 2005. Snow chemistry across Antarctica. **Annals of Glaciology.,** v.41, p.167-179.

Boutron, C.F. Historical reconstruction of the earth's past atmospheric environment from Greenland and Antarctic snow and ice cores. **Environmental Reviews**, v.3: p.1-28, 1995.

Bradley, R.S. 1990. **Paleoclimatology Reconstructing Climates of the Quaternary.** 2ed. San Diego; International Geophysics, Elsevier,., v.58, p. 614.

Brodzikowski, K. & Van Loon, A.J. 1991. **Glacigenic Sediments. Developments in Sedimentology**, Elsevier, Amsterdam, v. 49, 674 p

Cachier, H. 1995. Combustion of carbonaceous aerosols in the atmosphere: implications for ice cores studies. In: Delmas,R. (ed.) **Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles.** New York, NATO ASI Series, Ser. I, v. 30, p.313- 346.

Candelone, J.P., Hong, S., Pellone, C. & Boutron, C.F. 1995. Post industrial revolution changes in large scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. **Journal of Geophysical Research,** v.100, p.16.605-16.615.

Casassa, G., Brecher, H.H., Cárdenas, C., & Rivera, A. 1998. Mass balance of the Antarctic ice sheet at Patriot Hills: **Annals of Glaciology**, v. 27, p.130–134.

Chýlek, P., Johnson, B., & Wu, H. 1992. Black carbon concentration in a Greenland Dye-3 ice core. **Geophysical Research Letters**, v.19, p. 1951-1953.

Clausen, H.B., & Langway Jr., C.C. 1989. **The ionic deposits in polar ice cores**. In: Oeschger, H. & Longway Jr, C.C. (Eds). Dahlen Workshop on the Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets. Berlin, John Wiley & Sons p.225-247.

Cole-Dai, J., Mosley-Thompson, E. & Thompson, L.G. 1997. Annualy resolved southern hemisphere volcanic history from two Antarctic ice cores. **Journal of Geophysical Research,** v.102, n. D14, p. 16.761-16771.

Cragin, J. M., Herron, M. M., Langway, C. C. & Klouda. G. 1977. Interhemispheric comparison of changes in the composition of atmospheric precipitation during the late Cenozoic era, in: **Polar Oceans, Proceedings of the Polar Oceans Conference**, pp. 617–631, Arct. Inst. of N. Am., Calgary, Alberta, Canada.

Dansgaard, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. **Tellus,** v.16, p. 436-468.

Eicher, D. L. 1972. Tempo geológico. São Paulo, Edgard Blucher.

De Angelis, M., & Legrand, M. 1995. Preliminary investigations of post depositional effects on HCl, NO3, and organic acids in polar firn layers. in Delmas, R. J., ed., **Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles.** NATO ASI Series I, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, p. 225-240.

Delmas, R.J. 1994. Ice records of the past environment. **The Science of the Total Environment,** v.143, p.17-30.

Delmas, R. 1998. Ice records of global climate and environment changes. **Proc. Indian Academic Science (Earth Planetary Science),** v.107, n. 104, p. 307-319.

Dixon, D., Mayewski, P.A., Kaspari, S., Sneed, S., & Handley, M. 2004. A 200 year sub annual record of the primary sources of sulfate in West Antarctica, **Annals of Glaciology,** v.39, p. 545-556.

Dixon, D., Mayewski P.A., Kaspari, S., Kreutz, K., Hamilton, G., Maasch, K., Sneed, S.B., Handley, M.J. 2005. A 200-year sulfate record from sixteen Antarctic ice cores and associations with Southern Ocean sea ice extent. **Annals of Glaciology**, v. 41, p.155-166.

Doake, C.S.M. 1987. Glacial and climatic history. In: Walton, D.W.H. (Ed.). **Antarctic Science**. Cambridge, Cambridge University Press. p.151-160.

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

EPICA community members. 2004. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. **Nature,** v.429, p. 623-628.

Ferron, F. A. 1999. **Variações nas razões de isótopos estáveis na neve e no gelo da Ilha Rei George, Antártica.** Porto Alegre. 125p. Dissertação de mestrado em Geociências, Curso de Pós Graduação, Instituto de Geociencias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Ferron, F.A., Bernardo, R.T. & Simões, J. C. 2000. Isótopos estáveis e química iônica da cobertura glacial da Ilha Rei George (Shetlands do Sul, Antártica) como indicadores de parâmetros ambientais. **Pesquisas em Geociências,** n. 28, v. 2, p.343–357.

Fily, M. 1983. **Etude de paramètres influant sur l'évolution de la glace de mer dans le secteur de la Terre-Adélie (Antarctique)**. France: 112 p. Thèse de l'Université de Paris VII.

Fitzgerald, J.W. 1991. Marine aerosols: a review. **Atmospheric Environment**, v.25A, n. 3-4, p.533-545.

Fox, A.J. & Cooper, A.P.R. 1994. Measured properties of the Antarctic ice sheet derived from the SCAR Antarctic digital database. **Polar Record**, v. 30 (174): p. 201-206.

Francey, R. J. & e Tans, P.P. 1987. Latitudinal variation in oxigen-18 of atmospheric CO_2. **Nature**, v.327, p.495-497.

Gloersen, P., Campbell, W.J., [Cavalieri, D.J., Comiso, C., Parkinson, C.L., Zwally, H.J. (Col.)]. (Eds.). 1992. **Arctic and antarctic sea ice: satellite passive-microwave observations and analysis.** Washington D.C., NASA. (NASA Special Publication, 511), 290 p.

GRIP - Greenland Ice-Core Projects Members. 1993. Climate instability during the last interglacial period recorded in the GRIP ice core. **Nature**, v. 364, 203-307.

Hammer, C.U. 1977. Past volcanism revealed by Greenland ice sheet impurities. **Nature,** v.270, p. 482-486.

Hammer, C.U. 1980. Greenland ice sheet evidence of the post glacial volcanism and its climatic impact. **Nature,** v.288, p. 230-235.

Hammer, C.U. 1989. Dating by physical and chemical seasonal variations and reference horizons. In: Oeschger, H. & Langway Jr, C.C. (eds). **Dahlen Workshop on the Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets.** Berlin, John Wiley & Sons. p. 99-121.

IPCC, 2007. Summary for Policymakers. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M. & Miller, H. L. ed. ***Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*** Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Johnson, A. C & Smith, A.M (1992): New aeromagnetic map of west Antarctica (Weddell Sea Sector): Introduction to important features.- In: Yoshida, Y; Aminuma, K. & Shiraishi, K. (eds), **Recent Progress in Antarctie Earth Seience.** TERRAPUB, Tokyo, p.552-562.

Jouzel, J., Lorius, C., Genthon, C., Barkov, N., Kotlyakov, V. M., & Petrov, V. N. 1987. Vostok ice core: A continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years), **Nature,** v. 329, p.403–409,.

Kawaguchi, S., Kasamatsu, N., Watanabe, S., Odate, T., Fukuchi, M. & Nicol, S. 2005. Sea ice changes inferred from methanesulphonic acid (MSA) variation in East Antarctic ice cores: are krill responsible? **Antarctic Science**, v. 17, n.2, p. 211–212.

King, J. C. e Turner, J. 1997. **Antarctic Meteorology and Climatology**. 5ed. Cambridge: University Press, 409 p.

Kurbatov, A. V., Zielinski, G. A. Dunbar, N. W. Mayewski, P. A. Meyerson, E. A. Sneed, S. B. & Taylor K. C. (2006). A 12,000 year record of explosive volcanism in the Siple Dome Ice Core, West Antarctica, **Journal of Geophysical Research,** 111, D12307, oi:10.1029/2005JD006072.

Lamb, H.H. 1970. Volcanic dust in the atmosphere; with a chronology and assessment of its meteorological significance. **Philosophy Trans. Real Society of London**, v.266, p.425-533.

Legrand, M., De Angelis, M. & Delmas, R.J. 1984. Ion Cromatographic determination of common ions at ultratrace levels in Antarctic snow and ice. **Analytica Chimica Acta**, v.156. p.181-192.

Legrand, M.R. & Delmas, R. J. 1986. Relative contributions of trpospheric and stratospheric sources to nitrate in antarctic snow. **Tellus**, v.38B, p. 236-249.

Legrand, M. 1987. Chemistry of Antarctic snow and ice. **Journal of Physics**, v. 48, p.77-86.

Legrand, M.R. & Delmas, R. J. 1987. A 200-year continuous record of volcanic H2SO4 in the antarctic ice sheet. **Nature,** v.327, p. 671-676.

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

Legrand, M., Lorius, C., Barkov, N.I & Petrov, V.N. 1988. Vostok (Antarctic ice core): atmospheric chemistry changes over the last climatic cycle (160.000 years). **Atmospheric Environment,** v.22, p. 317-331.

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

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 Atmospheric Chemistry, v.**14, p.245-260.

Legrand, M. 1995. Atmospheric chemistry changes versus past climate inferred from polar ice cores. In: Charlson, R.J. & Heintzenberg, J. (eds.). **Aerosol Forcing of Climate.** New York, John Wiley & Sons, p. 123-151.

Legrand, M. & De Angelis, M. 1995. Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation, **Journal of Geophysical Research**, v.100, p.1445–1462.

Legrand, M. & Chappellaz, J. 1997. Glaciochemistry of polar ice cores: a review. **Air Pollution Research Report n. 65,** Proceedings of the Advanced Study Course on Tropospheric Chemistry and Space Observation, Rion near Clermont- Ferrand, France, p. 233-238.

Legrand, M. & Mayewski, P.A. 1997. Glaciochemistry of polar ice cores: A review, **Reviews of Geophysics**, v.35, p.219-143.

Liu, H., Jezek, K.C., Li B. & Zhao. Z. 2001. RADARSAT **Antarctic Mapping Project digital elevation model.** Version 2. Boulder, CO, National Snow and Ice Data Center.

Mayewski, P. A., Lyons, W. B., Spencer, M. J., Twickler, M. S., Buck, C. F. & Whitlow, S. I. 1990. An ice-core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate. **Nature**, v.346, p.554-556.

Mayewski, P., Meeker, L. D., Morrison, M. C., Twickler, M. S, Whitlow, S. I. Ferland, K. K., Meese, D. A., Legrand, M. R. & Steffensen, J. P. 1993. Greenland ice core "signal" characteristics: An expanded view of climate change, **Journal of Geophysical Research**., v.98, n.12, p.839 –12,847.

Mayewski, P.A. 1996. US ITASE: **Science and Implementation Plan**.

Mayewski, P.A. & Goodwin, I. 1997. **ITASE Science and Implementation Plan**, Joint PAGES/GLOCANT Report.

Mayewski, P.A., Meredith, M.P., Summerhayes, C.P., Turner, J., Aoki, S., Barrett, P., Bertler, N.A.N., Bracegirdle, T., Bromwich, D., Campbell, H., Casassa, G., Garabato, A. N., Lyons, W.B., Maasch, K.A., Worby, A., Xiao, C. 2009. State of the Antarctic and Southern Ocean Climate System (SASOCS), **Reviews of Geophysics**, v.47, 38p. RG1003, doi: 10.1029/2007RG000231.

Martin, P.J. & Peel, D.A. 1978. The spatial distribution of 10 m temperatures in the Antarctic Peninsula. **Journal of Glaciology**, v.20, p.311-317.

Maslanyj, MP., Garret, S W., Johnson, A. C., Renne, R.G.B. & Smith, A.M. 1991: Aeromagnetic anomaly map of West Antarctica (Weddell Sea sector).- BAS GEOMAP Series, Sheet 2, I : 2 500 000 (com texto suplementar, 37). - Cambridge, British Antarctic Survey.

Masolov, VN. 1980. Strueture of the magnetic basement in the south-eastern part of Weddell Sea basin - Research Institute of Aretic Geology, p.14-28.

Masson-Delmotte, V., Hou, S., Ekaykin, A., Jouzel, J., Aristarain, A., Bernardo, RT., Bromwich, D., Cattani, O., Delmotte, M., Falourd, S., Frezzotti, M., Gallée, H., Genoni, L., Isaksson, E., Landais, A., Helsen, MM., Hoffmann, G., Lopez, J., Morgan, V., Motoyama, H., Noone, D., Oerter, H., Petit, J., Royer, A., Uemura, R., Schmidt, G.A., Schlosser, E., Simões, J.C., Steig, E.J., Stenni, B., Stiévenard, M., van den Broeke, M.R., van de Wal, R., van de Berg, WJ., Vimeux, F., White, J. 2008. **A** review of Antarctic surface snow isotopic composition: observations, atmospheric circulation and isotopic modelling. **Journal of Climate**, v.21(13), p.3359-3387, doi:10.1175/2007JCLI2139.1

Merlivat, L. & Jouzel, J. 1979. Global climatic interpretation of the deuterium-oxigen 18 relationship for precipitation. **Journal of Geophysical Research**, v.84, n.1, p.65-71.

Moller, D. 1984. Estimation of the global man-made sulphur emission. **Atmospheric Environment,** v.18, p. 19-27.

Moreira- Nordemann, L.M., Forti, M.C. & Setzer, A.W. 1989. Composição química das águas de chuva na Estação Comandante Ferraz. In: Pereira, E.B. & Kirchhoff, V.W. (Eds). **Ciências Atmosféricas e Espaciais na Antártica.** São José dos Campos (SP), p.193-213.

Morgan, V.I. 1982. Antarctic ice sheet surface oxigen isotope values. **Journal of Glaciology**, v.28, n.99, p.315-323.

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

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

Mulvaney, R. & Wolff, E.W. 1994. Spatial variability of the major chemistry of the Antarctic ice sheet. **Annals of Glaciology**, v.20, p. 440-447,

Neftel, A., & Fuhrer, K. 1993.A record of atmospheric oxidant from polar ice cores over the last 100,000 years: Dream or real possibility?, in **The Tropospheric Chemistry of Ozone in the Polar Regions,** NATO ASI, v.7, Ed. Niki, H. & Becker, K. H. p. 219–233,

Newhall, C.G. & Self, S. 1982. The Volcanic Explosivity Index (VEI): an estimate of explosive magnitude for historical volcanism. **Geophys. Research**, v.87C, p.1231-1238.

Oeschger, H. & Langway Jr. 1989. Introduction. In: Oeschger, H. & Langway Jr, C.C. (eds). **Dahlen Workshop on the Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets.** Berlin, John Wiley & Sons. p. 1-11.

Osterberg, E., Handley, M. J., Sneed, S.B., Mayewski, P.A. & Kreutz, K.J. 2006. Continuous Ice Core Melter System with Discrete Sampling for Major Ion, Trace Element, and Stable Isotope Analyses. **Environmental science & technology,** v. 40, p.3355-3361.

Parker, B.C., Zeler, E.D. & Gow, A.J. 1982. Nitrate fluctuations in Antarctic snow and firn: potential sources and mechanisms of formation**. Annals of Glaciology,** v.3, p.243-248.

Paterson, W.S.B. 1994. **The Physics of Glaciers.** 3 ed. Oxford, Pergamon/ Elsevier Science. 480p.

Peel, D.A. & Clausen, H.B. 1982. Oxigen-isotope and total beta-radioactivity measurements on 10 m ice cores from the Antarctic Peninsula. **Journal of Glaciology**, v.28, p. 43-55.

Petit, J.R., Basile, I., Leruyuet, A., Raynaud, D., Lorius, C., Jouzel, J., Stievenard, M., Lipenkov, V.Y., Barkov, N.I., Kudryashov, B.B., Davis, M., Saltzman, E. & Kotlyakov, V.M., 1997. Four climate cycles in Vostok ice core. **Nature,** v.387, p.359-360

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, Antarctica. **Nature,** v.399, p. 429-436.

Picciotto, E., De Maere, X. & Friedman, I. 1960. Istopic composition and temperature of formation of Antarctic snows. **Nature,** v.187, n.4740, p. 857-859.

Reeh, N. 1991. The last interglacial as recorded in the Greenland Ice Sheet and Canadian Arctic Ice Caps. **Quaternary International**,v.10-12, p**.**123-142.

Reynolds, J.M. 1981. The distribution of mean annual temperatures in the Antarctic Peninsula. **British Antarctic Survey Bulletin**, v. 54: p. 123-133.

Saigne, C., & Legrand, M. 1987. Measurements of methanesulfonic acid in Antarctic ice, **Nature,** v.330, p.240–242.

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

Shaw, G. E. 1979. Considerations on the origin and properties of Antarctic aerosol. **Reviews of Geophysics and Space Physics**, v.17 (8), p.1983-1998.

Siegenthaler, U & Oescheger, H. 1980. Correlation of 18º precipitation whith temperature and latitude. **Nature**, v.285, p. 324-327.

Sigg, A., & Neftel, A. 1988. Seasonal variations in hydrogen peroxide in polar ice cores, **Annals of Glaciology,** v. 10, p.157–162.

Steffensen, J. P., 1988. Analysis of the seasonal variation in dust, Cl2, NO3 2, and SO4 22 in two central Greenland firn cores, **Annals of Glaciology,** v10, p.171–177.

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

Simões, J.C., Ferron, F.A., Bernardo, R.T., Aristarain, A.J., Stievenard, M. & Pourchet, M. 2004b. Ice core study from King George Island ice cap, South Shetlands, Antarctica. **Pesquisa Antártica Brasileira,** v. 4, p. 9-23.

Stenni, B., Masson-Delmotte, V., Johnsen, S., Jouzel, J., Longinelli, A., Monnin, E., Rothlisberger, R. & Selmo, E. 2001. An Oceanic Cold Reversal during the last deglaciation, **Science**, v.293, p.2074– 2077.

Teixeira, W., Toledo, M.C.M., Farchild, T.R. & Taioli, F. 2000. **Decifrando a Terra**, São Paulo: Oficina de Textos.

Turner, J., Lachlan-Cope, T.A., Thomas, J.P. & Colwell, S.R. 1995. The synoptic origins of precipitation over the Antarctic Peninsula. **Antarctic Science**, v.7, n.3. p.327-337.

Vimeux, F. 1999. **Variations de l'excés en deutérium en Antarctique au cour des 400.000 dernières années: Implications climatiques**. Denis Diderot, France: 172 p. Thèse de l'Université Paris 7.

Wadhams, P. 1994. The Antarctic sea ice cover. In: Hempel, G. (Ed.). **Antarctic science-global concerns.** Berlin, Springer-Verlag. p.45-59.

Wolff, E.W. 1995. Nitrate in polar ice. In: Delmas, R. (ed.). **Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles.** New York, NATO ASI Series, Ser. I, vol. 30, p. 195-224.

Wolff, E.W., Rankin, A.M. & Röthlisberger, R. 2003. The interpretation of sea salt concentrations in ice cores. **Geophysical Research Abstracts**, 5: Art. no. 01840.

Zielinski, G.A., P. Mayewski, L.D. Meeker, S. Whitlow, M. Twickler, M.C. Morrison, D.A. Meese, A.J. Gow, & Alley, R. 1994. Record of volcanism since 7000 B.C. from the GISP2 Greenland Ice Core and implications for the volcano climate system, **Science,** v.*264*, p.948–952,

Endereços eletrônicos:

Travessias propostas e/ou completadas pelo programa ITASE até março de 2008.
Disponível em:
<http://www2.umaine.edu/itase/content/maps/map.html>
Consultado em: 14 de março de 2008

Diagrama esquemático simplificado do princípio de funcionamento de um sistema de cromatografia líquida iônica.
Disponível em:
<http://www.quimica.ufpr.br/lramos/aula1.htm>
Consultado em: 22 de janeiro de 2009

Topografia da região e a localização dos testemunhos de gelo IC-6
Disponível em:
< http://www.icereader.org/icereader/listData.jsp>
Consultado em: 12 de março de 2009

Testemunhos e amostragens feitas no continente Antártico.
Disponível em:
< http://www.icereader.org/icereader/listData.jsp>
Consultado em: 12 de março de 2009

Programa ITASE - Andamento dos projetos
Disponível em:
< http://www.ume.maine.edu/USITASE/content/sci_imp/impl.html >
Consultado em: 12 de março de 2009