

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

**VARIAÇÃO DAS RAZÕES DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS ($\delta^{18}\text{O}$ e δD)
EM UM TESTEMUNHO DE *FIRN* DA ANTÁRTICA OCIDENTAL**

MANOELA BRUM POITEVIN PORTELLA

ORIENTADOR – Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

Porto Alegre, 2021

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

**VARIAÇÃO DAS RAZÕES DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS ($\delta^{18}\text{O}$ e δD)
EM UM TESTEMUNHO DE *FIRN* DA ANTÁRTICA OCIDENTAL**

MANOELA BRUM POITEVIN PORTELLA

ORIENTADOR – Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

Banca examinadora: Filipe Gaudie Ley Lindau
(CPC/UFRGS)

Franciele Schwanck Carlos (IPH/UFRGS)

Luciano Marquette (CPC/UFRGS)

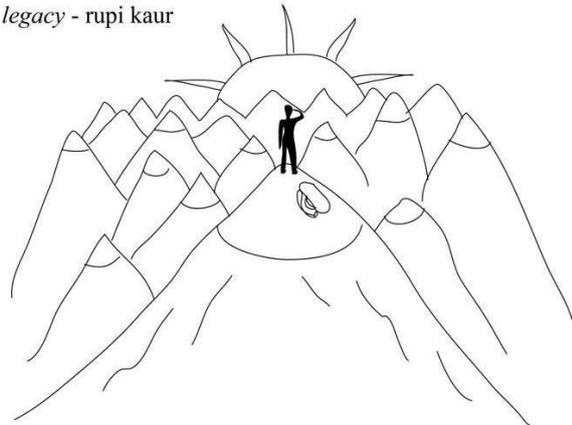
Dissertação de mestrado apresentada como requisito
parcial para obtenção do Título de Mestre em
Geociências

Porto Alegre, 2021

FICHA

i stand
on the sacrifices
of a million women before me
thinking
what can i do
to make this mountain taller
so the women after me
can see farther

legacy - rupi kaur



RESUMO

O testemunho de *firn* BR-IC-4, com 22,20 m de extensão, foi coletado durante o verão austral de 2004–2005 no manto de gelo da Antártica Ocidental (83°58'59.4" S; 80°07'01.4" W, 1.295 m acima do nível médio do mar), como parte do programa ITASE (*International Trans-Antarctic Expedition*). Um total de 599 amostras, correspondentes aos primeiros 12,97 m do testemunho, tiveram suas razões isotópicas (δD e $\delta^{18}O$) determinadas por espectrometria de massa e espectroscopia a laser de cavidade ressonante do tipo *ring-down* no *Climate Change Institute* da Universidade do Maine e no Laboratório de Glacioquímica/Isótopos Estáveis do Centro Polar e Climático da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, respectivamente. Concentrações iônicas (MS^- , Na^+ , $nssSO_4^{2-}$) e de elementos-traço (Na, S, Sr) foram utilizadas para datação do testemunho, possibilitando a contagem multiparamétrica das camadas anuais. O registro cobre aproximadamente 13 anos (de 1990 a 2003), e apresenta variações sazonais bem marcadas. A taxa de acumulação média é de $0,48 \pm 0,09$ m eq H_2O a^{-1} – o valor acentuado para os padrões da região possivelmente ocorre devido à influência de uma superfície adjacente de esmalte de gelo. A série isotópica mostrou resultados coerentes com os previamente obtidos por outros pesquisadores na área de estudo, com δD variando entre -367,90 ‰ e -256,30 ‰ e média $-314,42 \pm 19,01$ ‰ e $\delta^{18}O$ variando entre -44,96 ‰ e -35,08 ‰ e com média $-39,95 \pm 2,05$ ‰. A investigação das retrotrajetórias revelou que as principais fontes da precipitação local são os mares de Bellingshausen e Weddell e a região costeira da Terra da Rainha Maud. Os baixos valores de excesso de deutério (média de $3,70 \pm 1,54$ ‰) indicam que o transporte das massas de umidade é relativamente direto, sem um grande número de condensações.

ABSTRACT

A 22.48 m long firn core (BR-IC-4) was collected in the West Antarctic Ice Sheet (at 83° 58' 59.4" S, 80° 07' 01.4" W, 1295 m above the sea level) during the Austral summer of 2004 - 2005, as part of the Chilean-Brazilian ITASE (International Trans-Antarctic Expedition) traverse. The isotopic composition (δD e $\delta^{18}O$) of 599 samples, corresponding to the upper 12.98 m of the core, were determined by gas source mass spectrometry (IRMS) and cavity ring-down spectroscopy (CRDS) at the Climate Change Institute (CCI, University of Maine, USA) and at the Glaciochemistry Laboratory of the Centro Polar e Climático (CPC, Federal University of Rio Grande do Sul, Brazil), respectively. Relative dating was based on the isotopic ratios and major ions (MS^- , Na^+ , $nssSO_4^{2-}$) and trace elements (Na, S, Sr) concentrations. The record covers approximately 13 years (from 1990 to 2003), showing a marked seasonal variability. The mean accumulation rate of 0.48 ± 0.09 m w. eq. a^{-1} is high compared to the trends in the area, possibly due to an adjacent ice glaze surface. The stable isotope results are consistent with those found nearby by other researchers, with δD varying between 367.90 ‰ and -256.30 ‰ (mean of -314.42 ± 19.01 ‰); and $\delta^{18}O$ ranging from -44.96 ‰ to -35.08 ‰ (mean of -39.95 ± 2.05 ‰). The study of the backward trajectories shows that the primary sources of local precipitation are the Bellingshausen and Weddell seas and the coast of Queen Maud Land. Deuterium excess values (mean 3.70 ± 1.54 ‰) indicate the moisture transport was relatively direct, with few condensation processes.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Mapa mostrando a localização dos testemunhos de neve e *firm* obtidos durante a travessia antártica ao Polo Sul geográfico realizada pelo Chile, com a participação brasileira, no verão austral de 2004–2005. Os pontos (IC-1 a IC-6) representam a localização onde testemunhos foram coletados..... 13
- Figura 1.2:** Localização e limites da Região Antártica. FPA representa a posição média da Zona da Frente polar Antártica. Fonte: Simões *et al.*, 2011. 14
- Figura 1.3:** Mapa do continente antártico (A), as curvas de nível estão espaçadas em 1.000 metros. O perfil da superfície do gelo e do substrato rochoso ao longo da linha O–E (identificado na figura A) é representando em (B) . Fonte: Centro Polar e Climático. (<http://www.ufrgs.br/intcriosfera/mapas.html>)..... 16
- Figura 1.4:** Componentes da criosfera e as escalas espaciais e temporais típicas dos processos ambientais envolvidos. Fonte: Zemp *et al.* (2008). Adaptado por Simões (2011). 17
- Figura 1.5:** Extensão sazonal máxima e mínima do gelo marinho na Antártica. Fonte: NASA Earth Observatory, 2009..... 18
- Figura 1.6:** Distribuição de temperatura média mensal no continente antártico para (a) inverno e (b) verão. Fonte: Owens e Zawar-Reza (2015). 20
- Figura 1.7:** Taxa de acumulação de neve na Antártica em mm a^{-1} de água. Fonte: Thomas *et al.* (2017). 21
- Figura 1.8:** Campos vetoriais de ventos superficiais médios no período 1979–2017 no continente Antártico e mares circundantes no (A) verão e (B) inverno. Fonte: Yu *et al.* (2019). 22
- Figura 1.9:** Mapa mostrando as regiões da Antártica (A). Mapa esquemático das principais correntes oceânicas ao sul de 20°S (F= Frente, C= Corrente, G= Giro), mostrando: (i) a Frente Polar e a Frente Subantártica, que são as maiores frentes da Corrente Circumpolar Antártica, (ii) outras correntes regionais, (iii) os giros de Weddell e Ross e (iv) profundidades maiores que 3.500 metros sombreadas. Fonte: Convey *et al.* (2009). 24
- Figura 1.10:** O mais longo registro ambiental em um testemunho de gelo: Domo C (Antártica). As figuras A e C mostram variações nas concentrações de dois gases estufa (CO_2 e CH_4) ao longo dos últimos 800.000 anos. É possível observar a variação da

temperatura (dada indiretamente pelo δD no gelo polar – figura B) análoga a desses gases. A figura D detalha o aumento da concentração de CO_2 desde o início da revolução industrial até o ano 2000. Fonte: Siegenthaler <i>et al.</i> (2005), Jouzel <i>et al.</i> (2007), Lüthi <i>et al.</i> (2008). Adaptado por Simões (2011).	25
Figura 1.11: Ilustração simplificada do fracionamento isotópico de ^{18}O e 2H . Fonte: Cuffey e Paterson (2010).	31
Figura 1.12: Registros de perfis de isótopos estáveis nos testemunhos de gelo do Domo F ($77^{\circ}18' S$; $39^{\circ}42' E$), Domo C ($75^{\circ}05' S$; $123^{\circ}19' E$) e Vostok ($78^{\circ}28' S$ $106^{\circ}52' E$) e suas correspondentes reconstruções de temperatura nas séries temporais. Fonte: Hou <i>et al.</i> (2013).	32
Figura 1.13: Distribuição espacial do δD (A) e $\delta^{18}O$ (B) na neve superficial da Antártica. Fonte: Hou <i>et al.</i> (2013).	33
Figura 1.14: Travessias propostas e/ou completadas pelos países membros do ITASE. Fonte: Adaptado de ITASE (http://www2.umaine.edu/itase/content/maps/map.html)..	42
Figura 2.1: Fotos da travessia antártica no verão de 2004/2005. (A) mostra os equipamentos sendo descarregados dos aviões da FACH, (B) o comboio polar, (C) base estadunidense de Amundsen-Scott no Polo Sul geográfico em 2004 e (D) barraca para perfuração de testemunhos de gelo. Fonte: Jefferson C. Simões (A, B e D) e <i>National Science Foundation</i> (C).	44
Figura 2.2: Fotografias da perfuração e coleta de amostras durante a travessia antártica de 2004. Em (A) barraca com os equipamentos de perfuração, (B) processo de perfuração e (C) fragmentação das amostras para armazenamento. Fonte: Jefferson C. Simões. ...	46
Figura 2.3: Perfil altimétrico dos testemunhos coletados na travessia antártica de 2004/2005. Em vermelho o local do testemunho BR-IC-4, analisado nesta dissertação. Fonte: Quantarctica.	47
Figura 2.4: Os campos 1g e 2g representam duas bacias de drenagem glaciais. O testemunho BR-IC-4 foi perfurado próximo ao divisor de gelo (interface entre as duas bacias).	48
Figura 2.5: Mapa altimétrico da região de perfuração do testemunho BR-IC-4.	49
Figura 2.6: Perfil de densidade ($g\ cm^{-3}$) e estratigrafia ao longo dos 22,20 m de profundidade do testemunho BR-IC-4 (escala à esquerda é profundidade real, à direita a profundidade corrigida para a densidade, i.e., em metros equivalente de H_2O).	50
Figura 2.7: Diagrama esquemático do topo (a) e base (b) do disco de níquel usado no sistema de fusão contínua, e base de fusão aquecida (c). Fonte: Osterberg <i>et al.</i> , 2006.	54

Figura 2.8: Diagrama esquemático do sistema de fusão contínua. Os coletores fracionados coletam amostras de um fluxo contínuo de água de degelo para análises de IC, ICP-MS e IRMS/CRDS. O sistema completo pé abrigado em uma sala limpa com filtro HEPA. Fonte: Osterberg <i>et al.</i> (2006).	55
Figura 2.9: Desenho esquemático da cavidade óptica do sistema PICARRO [®] L2130-i. Fonte: PICARRO [®] (https://www.picarro.com/).....	58
Figura 3.1: Perfis isotópicos (δD , $\delta^{18}O$) e excesso de deutério em relação a profundidade (m eq H ₂ O).	64
Figura 3.2: Gráfico exibindo a relação linear entre as razões isotópicas (δD , $\delta^{18}O$) do testemunho de <i>firn</i> BR-IC-4.	64
Figura 3.3: Datação do testemunho de <i>firn</i> BR-IC-4 determinada pelas razões isotópicas (δD , $\delta^{18}O$), concentrações iônicas (MS ⁻ , Na ⁺ , nssSO ₄ ²⁻) e de elementos-traço (Na, S, Sr).	66
Figura 3.4: Taxa de acumulação anual média do testemunho BR-IC-4.....	67
Figura 3.5: Modelo HYSPLIT (NOAA) das retrotrajetórias de massas de ar que chegam ao sítio do testemunho BR-IC-4 nos meses de inverno e verão de 2001 e 1991.....	68
Figura 4.1: Gráfico de anomalia de temperatura superficial na área do testemunho BR-IC-4 durante o período do seu registro. Fonte: <i>Monthly Reanalysis Timeseries</i> (ECMWF – ERA5) – Climate Reanalyzer.	71
Figura 4.2: Gráfico de temperatura média anual superficial (2m) na área do testemunho BR-IC-4. Fonte: <i>Monthly Reanalysis Timeseries</i> (ECMWF – ERA5) – Climate Reanalyzer.	71
Figura 4.3: Secção transversal do manto de gelo sobre o embasamento rochoso. Fonte: Quantarctica.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Espécies e parâmetros investigados em testemunhos de neve, <i>firn</i> e gelo polares e informações ambientais associadas (Bernardo, 2005).	27
Tabela 2.1: Dados dos testemunhos coletados na Travessia Antártica ao Polo Sul geográfico no verão austral de 2004/2005. Em negrito o testemunho BR-IC-4, analisado nesta dissertação.	45
Tabela 2.2: Especificações do analisador PICARRO® L2130-i.....	59
Tabela 2.3: Configurações utilizadas nas análises com o ICP-MS da UMaine.	61
Tabela 2.4: Especificações do cromatógrafo iônico Dionex 500.....	62
Tabela 3.1: Resumo estatístico das concentrações isotópicas e suas análises estatísticas.	63
Tabela 4.1: Coordenadas e valores médios das razões isotópicas e excesso de deutério dos testemunhos BR-IC-2, BR-IC-4 e BR-IC-5. Dados dos testemunhos BR-IC-2 e BR-IC-5 cedidos por Ilha, 2021 (comunicação por escrito).	70
Tabela 4.2: Fatores geográficos e taxa de acumulação dos testemunhos BR-IC-2, BR-IC-4 E BR-IC-5. Dados dos testemunhos BR-IC-2 e BR-IC-5 cedidos por Ilha, 2021 (em elaboração).....	73

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO – Introdução	12
1.1	Introdução	12
1.2	Objetivos	13
1.3	A Região Antártica	14
1.3.1	A cobertura de gelo antártica.....	16
1.3.2	A Antártica e sistema climático global.....	18
1.4	O registro ambiental nos testemunhos de gelo	24
1.4.1	Datação	28
1.4.2	Isótopos Estáveis	29
1.4.3	Elementos-Traço.....	33
1.4.4	Conteúdo Iônico	38
1.5	Programa ITASE (<i>International Trans-Antarctic Scientific Expedition</i>) ..	41
2	CAPÍTULO – Metodologia e Fonte de Dados	43
2.1	Travessia antártica ao Polo Sul geográfico	43
2.1.1	Obtenção dos testemunhos de neve e <i>firn</i>	45
2.1.2	Amostragem do testemunho de <i>firn</i> BR-IC-4	47
2.1.3	Estratigrafia do testemunho BR-IC-4	50
2.2	Trabalhos laboratoriais	51
2.2.1	Subamostragem e descontaminação das amostras.....	51
2.2.2	Derretimento e quarteamento das amostras.....	53
2.2.3	Análises glacioquímicas	56
3	CAPÍTULO – Resultados	63
3.1	Concentrações de isótopos estáveis	63
3.2	Datação	65
3.3	Taxa de acumulação	67

3.4	Origem das massas de ar	67
4	CAPÍTULO – Discussões	69
4.1	Variações nas razões isotópicas de δD e $\delta^{18}O$	69
4.1.1	Fatores geográficos e origem da precipitação	69
4.1.2	Relação entre as razões isotópicas e a temperatura média anual.....	70
4.1.3	Topografia e taxa da acumulação	72
4.1.4	Excesso de deutério	73
5	CAPÍTULO – Conclusões	75
	REFERÊNCIAS	76
	ANEXOS	85

1 CAPÍTULO – Introdução

1.1 Introdução

A Antártica tem papel fundamental na dinâmica do sistema climático planetário. As circulações atmosférica e oceânica globais são controladas pelo transporte de energia de regiões de latitudes tropicais e subtropicais – que apresentam balanço positivo, ou seja, com aporte de energia solar superior à sua perda para o espaço, para os dois grandes sorvedouros de energia do planeta: as regiões polares. Investigar o passado desse sistema é imprescindível para compreender como mudanças no equilíbrio energético podem influir no clima futuramente.

O monitoramento climático através de medições instrumentais contínuas é recente, aparecendo pela primeira vez em meados do século XIX. Apenas na década de 1970 surgiram satélites capazes de realizar observações em escala global. Esses dados, associados a registros históricos, proporcionam informações que possibilitam interpretar o clima atual. No entanto, para a compreensão das mudanças ocorridas no século XX, é necessária uma ampla escala temporal, que abranja a variabilidade climática natural e seus ciclos (Mayewski *et al.*, 2009; Schwanck, 2016).

A Glaciologia é a ciência que investiga os sistemas, as propriedades e a dinâmica do gelo (Simões, 2004). A precipitação de neve no manto de gelo Antártico fornece um importante registro das condições paleoclimáticas e paleoambientais da Terra. Por meio da análise químico-estratigráfica de testemunhos de gelo, é possível acessar a assinatura físico-química da atmosfera no momento da condensação da água que formou os cristais de gelo, com a vantagem de um registro de alta resolução (da ordem de décadas) ao longo de períodos de tempo significativos (cerca de 800.000 anos) (Jouzel *et al.*, 2007; Loulergue *et al.*, 2008).

Dentro da glacioquímica, existem diversas técnicas analíticas aplicáveis às amostras de gelo, como a análise da composição isotópica, do conteúdo iônico e de elementos-traço, da concentração de gases estufa aprisionados nas bolhas de ar, além da identificação de impurezas, como poeira mineral e *black carbon* (poluente primário, gerado pela combustão incompleta de biomassa e combustíveis fósseis).

1.2 Objetivos

Esta dissertação tem por objetivo analisar e interpretar as variações das concentrações de isótopos estáveis de hidrogênio (δD) e oxigênio ($\delta^{18}O$) no testemunho de *firn* BR-IC-4, que foi obtido na travessia chileno-brasileira ao Polo Sul geográfico durante o verão austral de 2004–2005 (Fig. 1.1). Além disso, esses dados são associados a dados de variabilidade do conteúdo iônico deste mesmo testemunho, interpretados por Lindau (2014) e às concentrações de elementos-traço presentes, determinadas anteriormente por pesquisadores do Centro Polar e Climático através de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado. Por fim, os resultados são comparados com dois testemunhos adjacentes previamente analisados (BR-IC-2 e BR-IC-5), a fim de estabelecer correlação entre as análises e reconstruir a história paleoclimática.

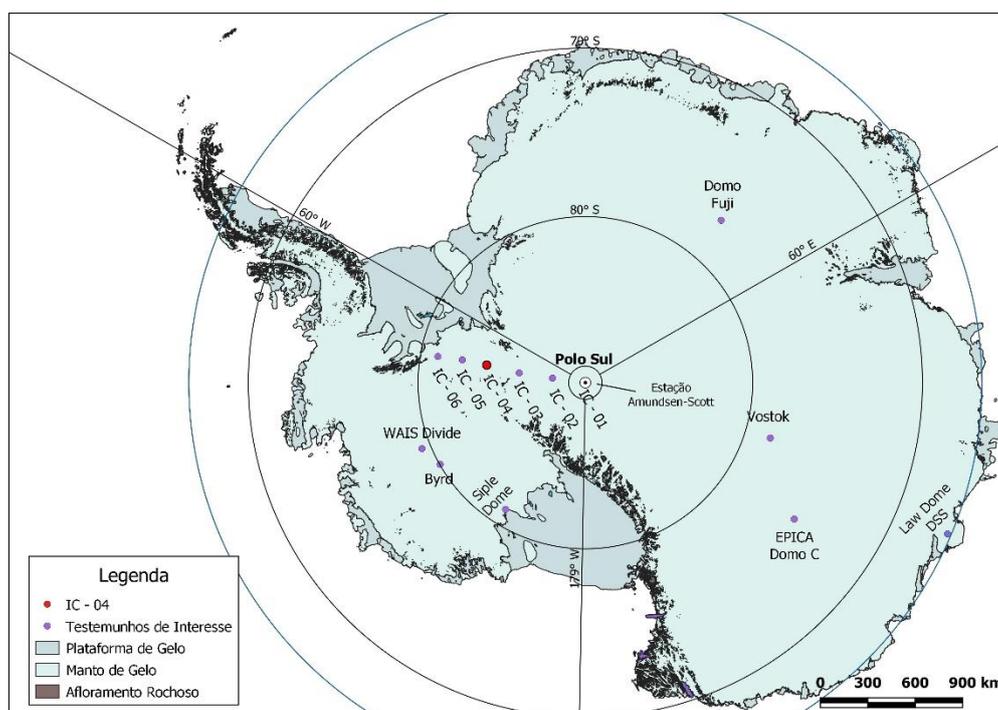


Figura 1.1: Mapa mostrando a localização dos testemunhos de neve e *firn* obtidos durante a travessia antártica ao Polo Sul geográfico realizada pelo Chile, com a participação brasileira, no verão austral de 2004–2005. Os pontos (IC-1 a IC-6) representam a localização onde testemunhos foram coletados.

As seguintes metas foram estabelecidas:

- Determinar, através da análise por espectrometria de massa, as razões de δD das 200 primeiras amostras do testemunho de *firn* e, por espectroscopia a laser, as razões de δD e $\delta^{18}O$ das demais – totalizando 599 amostras;

- Interpretar o funcionamento do fracionamento isotópico na região e seus fatores controladores.

1.3 A Região Antártica

A região antártica cobre aproximadamente 45,6 milhões de quilômetros quadrados e é constituída pelo continente antártico, que ocupa cerca de 13,8 milhões de quilômetros quadrados, e o Oceano Austral. O domínio oceânico é delimitado ao sul pela costa da Antártica e ao norte pela Zona de Frente Polar (ZFP), que oscila entre 48 e 61°S e marca encontro das águas gélidas circumpolares com aquelas mais amenas ao norte (Fig. 1.2) (Mata e Garcia, 2011).

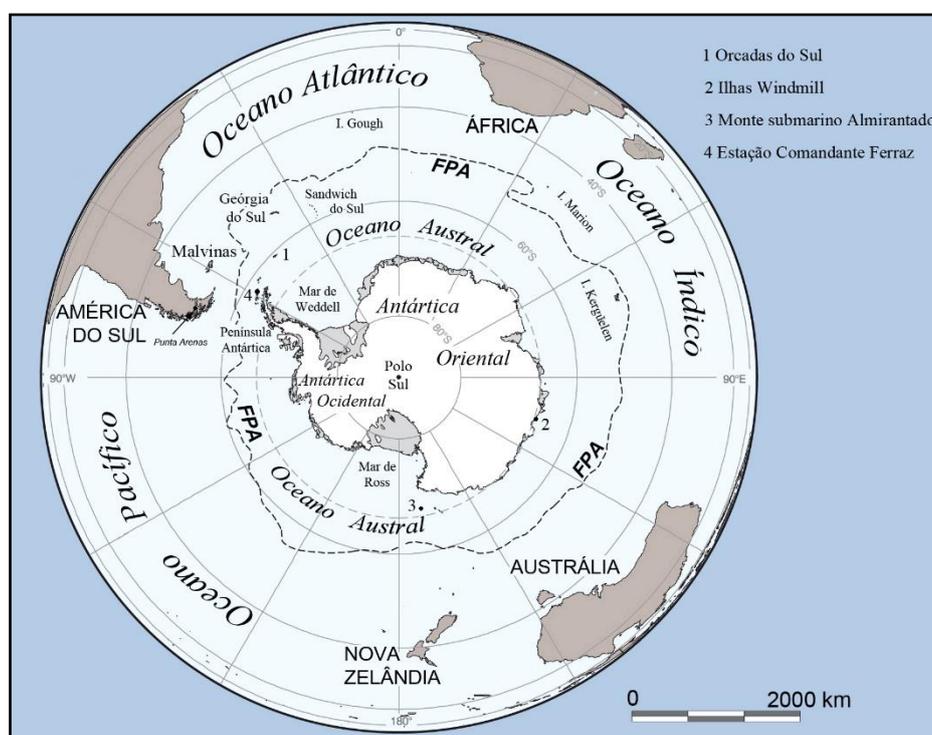


Figura 1.2: Localização e limites da Região Antártica. FPA representa a posição média da Zona da Frente polar Antártica. Fonte: Simões *et al.*, 2011.

O continente é, por convenção, dividido em três zonas principais: Antártica Ocidental e Oriental – em relação a cadeia de montanhas Transantárticas (Fig. 1.3) – e a Península Antártica.

O substrato rochoso da Antártica Oriental encontra-se, predominantemente, acima do nível do mar. Esse substrato é datado de mais de 600 Ma, formando o estável escudo pré-cambriano, cuja geologia é análoga àquelas da América do Sul, África, Índia e

Austrália (ou seja, faziam parte do Gondwana). Já na Antártica Ocidental, grande parte do substrato rochoso está abaixo do nível do mar (em média -800 m). Ali predominam rochas mesozoicas (251 a 65 Ma) e cenozoicas (65 Ma ao presente). No entanto, em diversos pontos há ocorrências geológicas mais antigas, como os montes Ellsworth, onde são encontradas rochas proterozoicas (2.500 a 542 Ma) e paleozoicas (542 a 245 Ma) (Simões, 2011a).

As montanhas Transantárticas, responsáveis por marcar o limite entre as zonas oriental e ocidental, têm a extensão de 3.300 km. A cadeia – que foi soerguida em um evento orogênico que iniciou há cerca de 50 Ma – corta o continente desde a Terra de Victória até a plataforma de gelo Filchner, e atinge 4.500 metros de altitude. Geologicamente, é constituída por uma sequência de rochas sedimentares (arenitos, folhelhos e conglomerados) do Paleozoico tardio ao Mesozoico médio (400 a 200 Ma), assentadas sobre granitos e gnaisses do Ordoviciano ao Cambriano tardio (450 a 520 Ma) (Hamilton, 1966). Estratos de carvão permiano (299 a 251 Ma), fósseis de peixes e plantas, identificados na sequência sedimentar, permitem a correlação com partes do Gondwana, inclusive o sul do Brasil (Simões, 2011a).

A região montanhosa da Península Antártica estende-se em direção à América do Sul, sendo que seu extremo norte chega próximo à latitude de 63°S. Trata-se de uma cadeia de montanhas estreita, de altura média de 1.500 m, formando uma barreira que tem grande influência na circulação oceânica e atmosférica das latitudes austrais mais altas (Convey, 2009). Sua geologia é recente, sendo composta extensivamente por rochas vulcânicas e plutônicas de idade mesozoica. Grande parte do magmatismo, dobramento e soerguimento ali encontrados são relacionados à orogenia andina cenozoica (Simões, 2011a).

Pode-se observar vulcanismo ativo na costa Pacífica da Antártica, em uma linha que inicia na ilha Ross, no vulcão Erebus (próximo à Estação McMurdo, EUA), passando pelos vulcões subglaciais na Terra de Marie Byrd e continuando na costa da Península Antártica (até as ilhas Deception e Bridgeman no arquipélago da Shetland do Sul) (Simões, 2011).

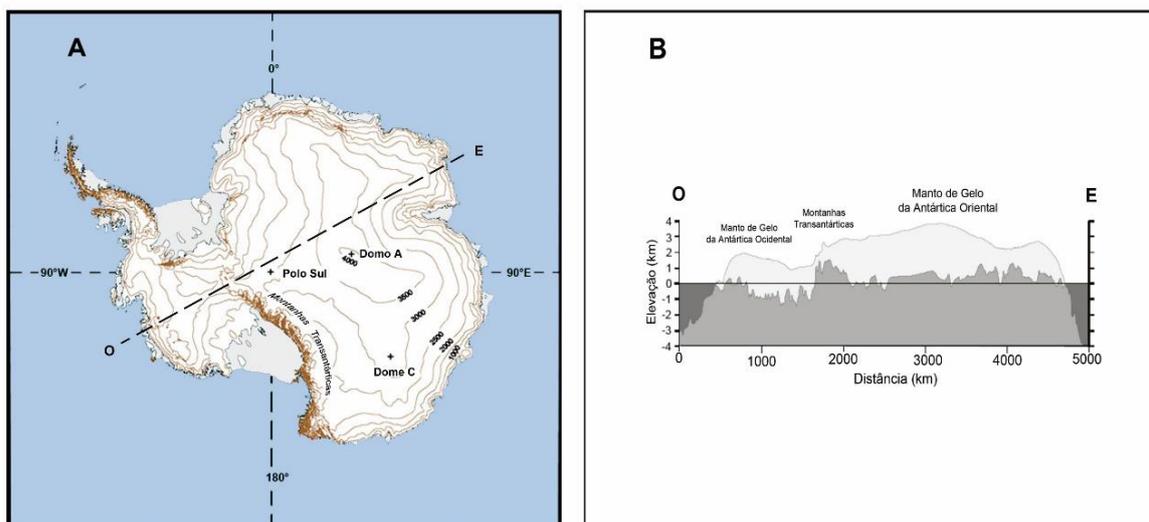


Figura 1.3: Mapa do continente antártico (A), as curvas de nível estão espaçadas em 1.000 metros. O perfil da superfície do gelo e do substrato rochoso ao longo da linha O–E (identificado na figura A) é representando em (B) . Fonte: Centro Polar e Climático. (<http://www.ufrgs.br/intcriosfera/mapas.html>).

1.3.1 A cobertura de gelo antártica

A morfologia do continente antártico reflete a presença de seus dois grandes mantos de gelo e suas partes flutuantes – as plataformas de gelo – que ocorrem onde existe um embaiamento da costa. Ainda, a cobertura de gelo da Antártica apresenta geleiras de vale (massas de neve e gelo que tem o fluxo restrito por paredes laterais) e calotas de gelo (geleiras dômicas) isoladas ou com fluxo independente (Fig. 1.4) (Simões, 2004; 2011b).

Na Antártica, o manto de gelo apresenta a forma de uma semiparábola com mais de 2.000 km de extensão, com uma superfície plana no centro cujo declive aumenta em direção à costa. É composto por diversos domos, sendo que o maior (Domo A, 80°22' S; 77°21' E) atinge 4.093 m de altitude (Simões, 2011b).

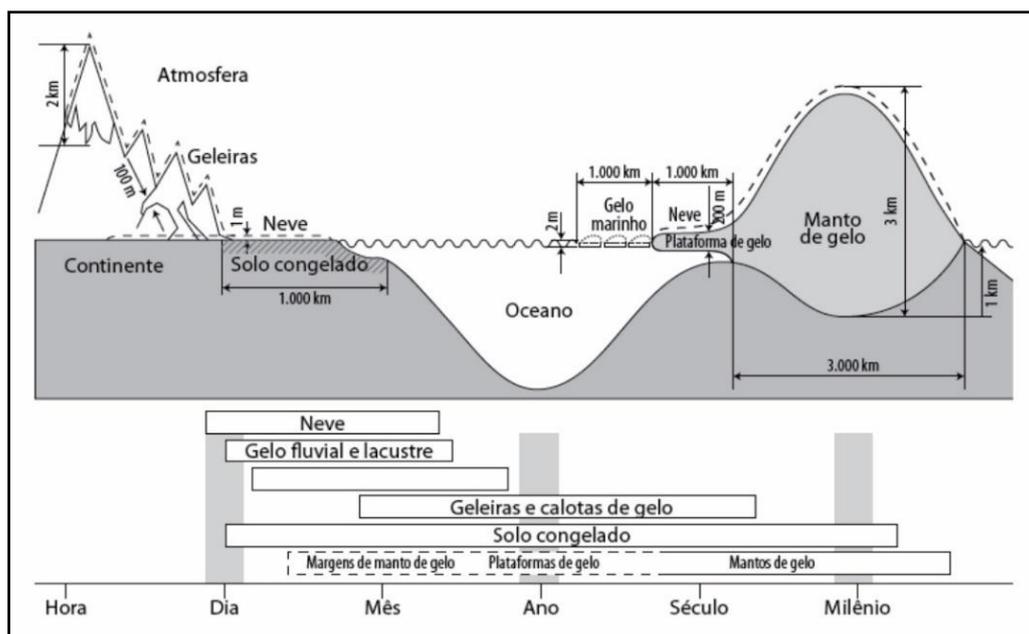


Figura 1.4: Componentes da criosfera e as escalas espaciais e temporais típicas dos processos ambientais envolvidos. Fonte: Zemp *et al.* (2008). Adaptado por Simões (2011).

O manto de gelo antártico estende-se por uma área de aproximadamente 12,3 milhões de km^2 – recobrendo 99,7% da superfície continental – e apresenta espessura média de 2.020 m, logo a maior parte da criosfera (cerca de 90% do volume) encontra-se ali. Pode ser separado em duas grandes subdivisões, análogas às divisões Oriental e Ocidental do continente. A porção oriental do manto cobre uma área de 10,1 milhões de km^2 com espessura média de 2.200 m, e está assentada sobre uma topografia subglacial que fica acima do nível médio do mar.

O manto de gelo Ocidental, por outro lado, é menor, ocupando uma área de 2,3 milhões de km^2 com espessura média de 1.300 m e está situado, em grande parte, sobre uma superfície continental posicionada abaixo do nível médio do mar – por esta razão é chamado de “manto de gelo marinho”. A maior parte desse gelo é mais quente do que aquele do manto Oriental, devido à sua menor elevação e ao fluxo de massas de ar marinhas úmidas e mornas originárias dos mares de Amundsen e Ross (Nicolas e Bromwich, 2010; Simões, 2011b).

A Península Antártica e as ilhas adjacentes têm menos de 1% do volume de gelo antártico. Constituem-se de massas de gelo pequenas, incluindo geleiras com algumas centenas de metros de extensão, calotas de gelo e a própria cobertura de gelo do platô da

Península (cerca de 120.000 km²), limitadas pela topografia que controla sua forma e condições de fluxo (Simões, 2011b).

O ambiente marítimo da Antártica possui um cinturão de gelo marinho que cerca o continente e se estende desde a costa até latitudes de aproximadamente de 55° S no fim do inverno, quando o gelo cobre em média uma área de 18 milhões de quilômetros quadrados. Esse cinturão derrete durante o verão e, no outono, passa a cobrir uma área de apenas 2 a 3 milhões de quilômetros quadrados (Fig. 1.5) (King e Turner, 1997; Convey *et al.*, 2009).

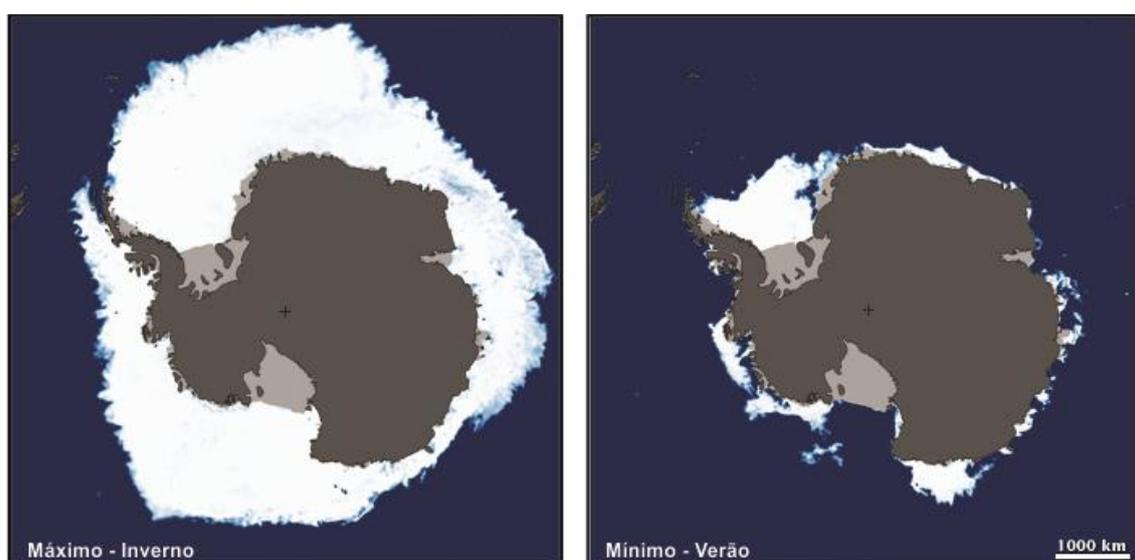


Figura 1.5: Extensão sazonal máxima e mínima do gelo marinho na Antártica. Fonte: NASA Earth Observatory, 2009.

1.3.2 A Antártica e sistema climático global

A história do clima e ambiente da Antártica nos fornece o contexto para entender o clima atual e as mudanças globais. Isso permite que se determine os processos que levam ao desenvolvimento do nosso atual período interglacial e que se defina os intervalos de variabilidade ambiental e climática em escalas de tempo que vão de décadas a milênios, e que prevaleceram nos últimos milhões de anos (Convey *et al.*, 2009).

Hoje, a Antártica armazena 70% da água doce do mundo como gelo. Juntamente com seu gelo marinho circundante, ela tem um importante papel como forçante radiativa

de altas latitudes austrais e como um componente controlador da circulação atmosférica (Mayewski *et al.*, 2009). As principais características responsáveis pela grande influência da Antártica no balanço energético global são o seu manto de gelo de dimensões continentais, elevação e albedo – que alcança de 80 a 90%. Sua elevada altitude média e localização quase centrada no Polo Sul geográfico reduzem a temperatura atmosférica na região e reforçam a condição de sorvedouro de energia (King e Turner, 1997; Wallace e Hobbs, 2006; Aquino, 2012). Além disso, a Antártica também exerce uma importante influência na circulação oceânica global. Os mares que a cercam são conhecidos por serem uma das áreas mais importantes de produção de água de fundo oceânica densa e salina que é, posteriormente, redistribuída globalmente. (King e Turner, 1997; Turner e Pendlebury, 2004).

A Antártica apresenta o predomínio de baixas temperaturas no interior do continente, entre $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde se registram as temperaturas mais gélidas do planeta. Nota-se também que, sobre a Antártica Oriental, ocorrem as menores temperaturas, graças à sua maior elevação – superior a 4.000 m. O Domo A, localizado nessa região, apresenta no seu entorno a zona mais seca e fria do planeta, tendo a precipitação de apenas 1 a 2 cm de água na forma de neve por ano. A temperatura mínima registrada na Terra ocorreu em 1983 na estação russa Vostok ($78^{\circ}28'\text{ S } 106^{\circ}52'\text{ E}$), $-89,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Turner *et al.*, 2009; Simões, 2011b) nessa parte do continente. No mesmo local, dados recentes de satélites de mapeamento termal infravermelho comparados com estações meteorológicas automáticas próximas apontam temperaturas de $-94 \pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Scambos *et al.*, 2018).

Já nas latitudes mais baixas do norte da Península Antártica e das ilhas mais afastadas, a temperatura está próxima de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na costa do continente, as temperaturas médias anuais estão entre $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 1.6) (King e Turner, 1997; Bromwich e Parish, 1998; Ferron *et al.*, 2004; Aquino, 2012).

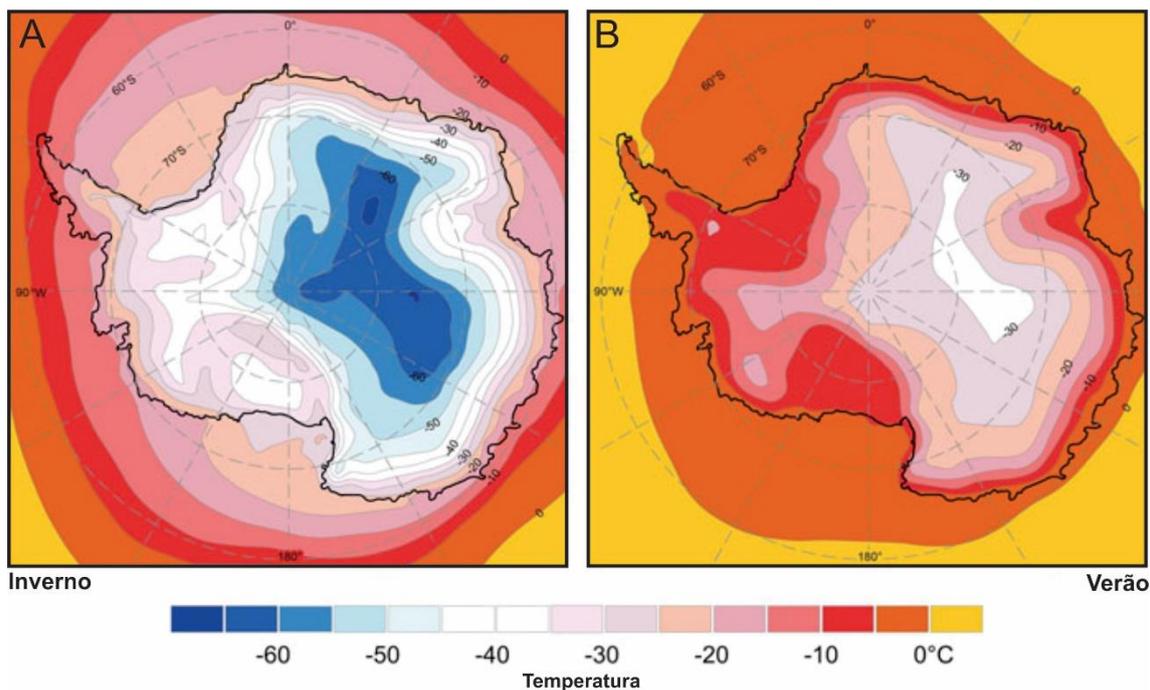


Figura 1.6: Distribuição de temperatura média mensal no continente antártico para (a) inverno e (b) verão. Fonte: Owens e Zawar-Reza (2015).

A precipitação na Antártica ocorre predominantemente na forma de neve, com exceção das chuvas na Antártica marítima – entre a costa do continente e os mares circundantes, e principalmente no setor oeste de Península Antártica, onde as temperaturas ultrapassam um pouco os 0°C . A média de precipitação de neve no interior do platô antártico ocorre, principalmente, na forma de “pó de diamante” – que é a queda contínua de cristais de gelo em um céu límpido – e é de aproximadamente 50 mm a^{-1} , valor típico de regiões desérticas, contrastando com os 1.260 mm a^{-1} do clima marítimo do norte da Península Antártica (King e Turner, 1997; Bromwich e Parish, 1998; Simões, 2011b). As taxas de acumulação de neve são baixas na porção oriental do continente, especialmente no platô antártico, inferiores às da porção ocidental. Já na costa do continente e na Península Antártica são mais elevadas, podendo chegar a $200\text{ kg m}^{-2}\text{ a}^{-1}$ em equivalente d'água (Fig. 1.7).

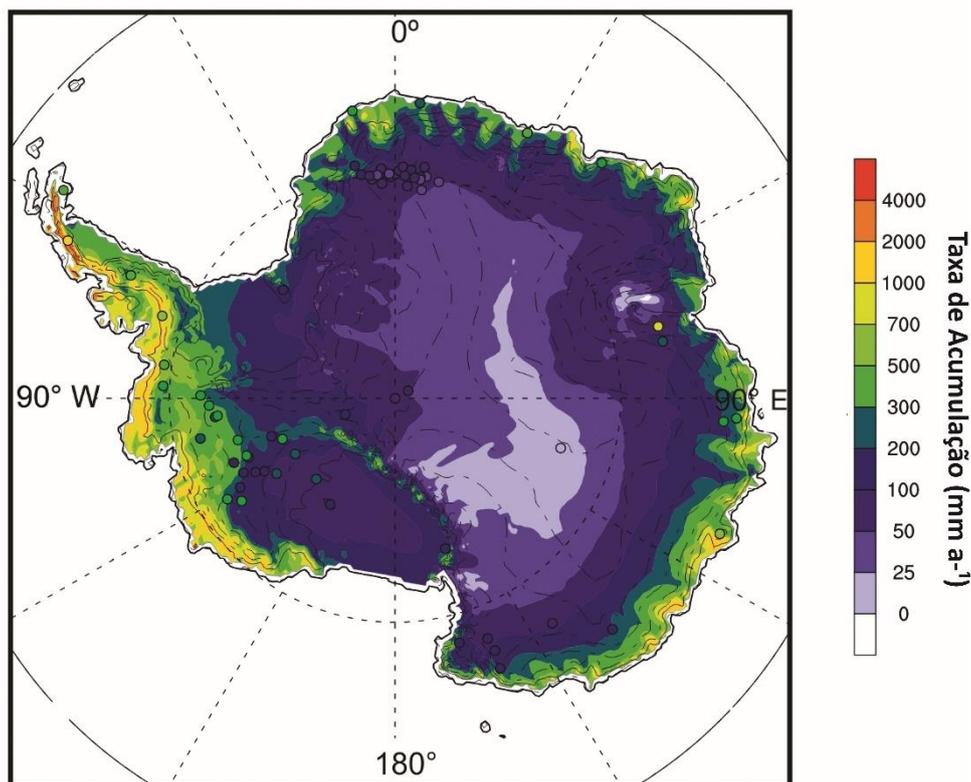


Figura 1.7: Taxa de acumulação de neve na Antártica em mm a^{-1} de água. Fonte: Thomas *et al.* (2017).

A circulação atmosférica das latitudes médias-altas no Hemisfério Sul (HS) é dominada por um vórtice circumpolar oeste que se estende desde a superfície até a estratosfera (Thompson e Solomon, 2002). Esse vórtice é uma área permanente de baixa pressão decorrente da presença de uma massa de ar muito fria e estável sobre o continente antártico e fortes ventos circumpolares, causados pelo grande gradiente termal existente entre as altas e médias latitudes do HS (Evangelista, 2011). À medida que o ar frio do sul se move sobre a superfície mais quente do oceano em direção ao norte, ocorre intensa instabilidade e convecção que, associadas à essa alta vorticidade, resultam na formação de numerosos sistemas ciclônicos em torno da borda do domínio antártico. (Turner e Pendlebury, 2004). Esse cinturão constitui uma zona persistente de centros de baixa pressão localizada entre as latitudes 60 e 65°S (Fig. 1.8), denominada cavado circumpolar. Seus valores médios anuais estão entre 985 e 995 hPa (Aquino, 2012). Existem de quatro a seis, bem destacados, centros de baixa pressão, sendo os mais importantes nos mares de Ross, Bellingshausen, Weddell e Davis (Simões, 2011a).

No interior do continente existe um anticiclone permanente, ou seja, um centro de alta pressão com valor médio de 1.040 hPa – quando corrigido ao nível médio do mar

(Simões, 2011a). Sazonalmente esse anticiclone apresenta uma variação de até 30 hPa, sendo que nos meses de verão as pressões diminuem e no inverno aumentam. Esse anticiclone é responsável pela estabilidade atmosférica no interior da Antártica, resultando na escassa precipitação durante o ano e ventos fracos constantes, movendo-se do interior para costa no sentido anti-horário (King e Turner, 1997; Bromwich e Parish, 1998; Aquino, 2012). Ainda, na porção mais interna do continente, formam-se ventos catabáticos: em decorrência do extremo frio, o ar denso adjacente à superfície acelera e desce a encosta do manto de gelo. Na parte superior do manto de gelo, onde o declive é suave, esses ventos raramente ultrapassam 18 km h^{-1} . No entanto, perto da costa, com o aumento da declividade da superfície do gelo, ventos de 70 km h^{-1} são frequentes, já tendo sido observadas velocidades de até 327 km h^{-1} na costa da Antártica Oriental (Simões, 2011a).

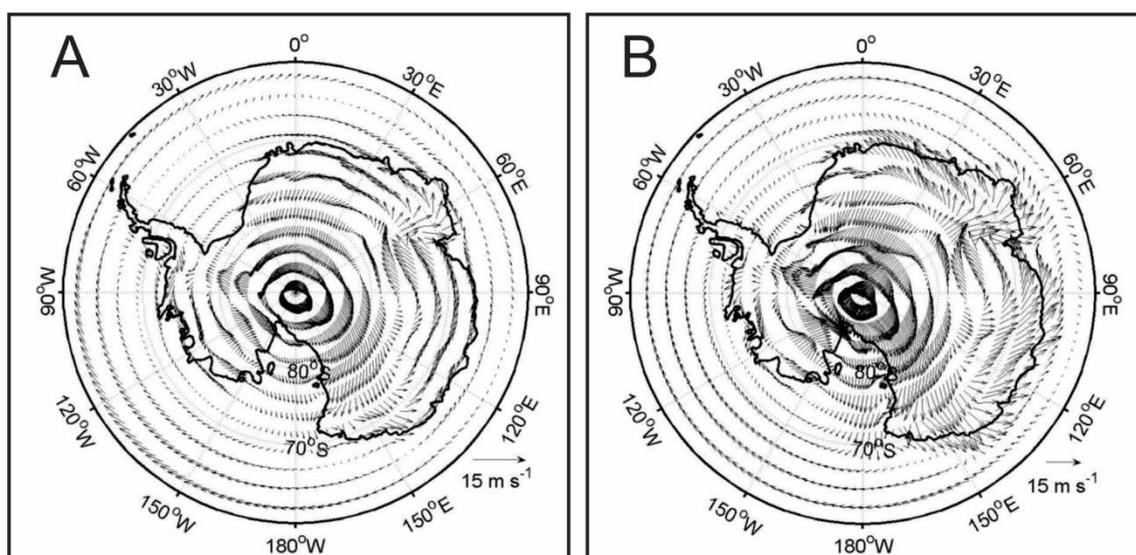


Figura 1.8: Campos vetoriais de ventos superficiais médios no período 1979–2017 no continente Antártico e mares circundantes no (A) verão e (B) inverno. Fonte: Yu *et al.* (2019).

O principal modo de variabilidade da circulação atmosférica na Antártica é caracterizado por um parâmetro definido como Modo Anular do Hemisfério Sul (*Southern Annular Mode* – SAM). Esse parâmetro reflete o deslocamento das massas de ar como função do gradiente de pressão atmosférica entre as latitudes médias e a costa da Antártica (entre 40° e 65°S) – quando essas massas de ar estão mais próximas ao equador, o índice é considerado positivo; quando estão mais ao sul, o índice é negativo. Desde a década de 1980, observa-se uma tendência predominantemente positiva do índice SAM,

uma vez que a pressão atmosférica diminuiu na costa do continente, e aumentou nas latitudes médias. O aumento desse índice pode ser resultado da combinação de dois processos: (i) as mudanças climáticas, induzidas pelo aumento da concentração de gases estufa; e (ii) a redução da camada de ozônio na Antártica, promovida pela inserção de moléculas de clorofluorcarbonos e outros gases minoritários na estratosfera polar. Presume-se que desde o final da década de 1970, o aumento do índice SAM esteja relacionado com a intensificação dos ventos de oeste que circundam a Antártica em torno de 15 a 20%, os quais atuam sobre a superfície do oceano Austral e das plataformas de gelo. Os valores positivos do índice SAM normalmente estão relacionados ao aquecimento da Península Antártica e trazem resfriamento ao setor ocidental do continente. O contrário ocorre para casos de SAM negativo (Evangelista, 2011).

O Oceano Austral tem um importante papel em determinar as condições meteorológicas e climatológicas das altas latitudes austrais através de fluxos de calor e umidade que ocorrem entre a superfície do oceano as camadas inferiores da atmosfera. (King e Turner, 1997). Esse oceano é também o único com circulação oceânica circumglobal, ou seja, que pode fluir livremente ao redor do globo terrestre. A presença da maior corrente oceânica da Terra, a grande Corrente Circumpolar Antártica (CCA) (Fig. 1.9), permite trocas e teleconexões entre as bacias oceânicas, onde anomalias e sinais climáticos podem ser carreados ao redor do planeta para influenciar climas regionais nos lugares mais remotos. Sua presença permite a existência de uma grande célula de revolvimento meridional – mecanismo responsável pelo transporte e distribuição de calor do equador para os polos, incluindo a subsidência e ressurgência de águas de fundo e profundas em altas latitudes. O principal controlador da CCA é um forte sistema de ventos de oeste que domina praticamente toda extensão do oceano Austral de 45° a 65°S (King e Turner, 1997.)

A presença de gelo no oceano Austral é de grande importância para o sistema ambiental. Todos os processos de troca entre o oceano-gelo são importantes no sistema climático da Terra. As trocas entre o oceano e atmosfera (calor, gases, água e momento) que controlam o clima planetário são altamente modificadas pela presença de gelo marinho, especialmente quando a superfície do gelo está coberta por uma camada de neve, pois o gelo e a neve são maus condutores de calor. Durante o inverno, a cobertura de gelo marinho em altas latitudes reduz radicalmente as transferências de calor entre o oceano e atmosfera, impedindo assim, o resfriamento demasiado da coluna d'água. Por outro lado,

mesmo no auge do inverno, essas trocas ocorrem intensamente nas áreas abertas do mar no meio do gelo marinho conhecidas como políneas (Mata e Garcia, 2011).

Ainda, a interação entre atmosfera, oceano e gelo marinho resulta na formação de massas de água de fundo. O ar frio que flui para fora do continente sobre o Oceano Austral rapidamente resfria as águas superficiais, promovendo subsidência. Essa tendência é aumentada devido à rejeição da água densa e salina pelo gelo marinho na superfície oceânica. Também, o derretimento na base das plataformas de gelo contribui posteriormente para a formação de água de fundo. Essas massas de água são as principais responsáveis pela ventilação do oceano profundo e, conseqüentemente, pela manutenção de 75% das águas de todo oceano com temperaturas menores que 4°C, promovendo o equilíbrio climático do planeta (King e Turner, 1997, Mata e Garcia, 2011).

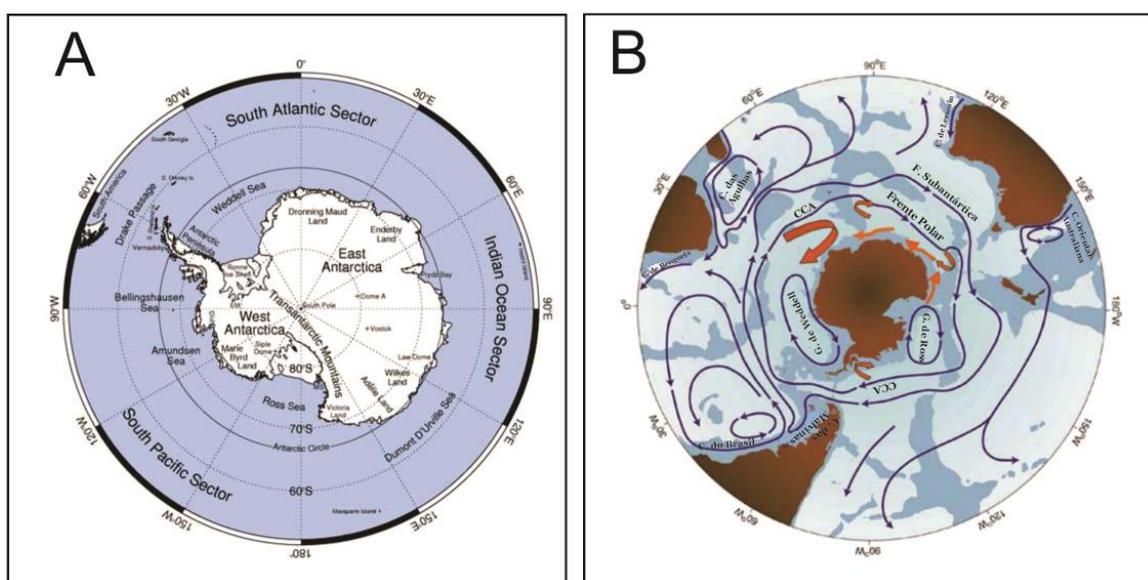


Figura 1.9: Mapa mostrando as regiões da Antártica (A). Mapa esquemático das principais correntes oceânicas ao sul de 20°S (F= Frente, C= Corrente, G= Giro), mostrando: (i) a Frente Polar e a Frente Subantártica, que são as maiores frentes da Corrente Circumpolar Antártica, (ii) outras correntes regionais, (iii) os giros de Weddell e Ross e (iv) profundidades maiores que 3.500 metros sombreadas. Fonte: Convey *et al.* (2009).

1.4 O registro ambiental nos testemunhos de gelo

Estudos com a finalidade de extrair informações ambientais de testemunhos de gelo iniciaram-se há aproximadamente meio século. Nos últimos trinta anos, eles se

intensificaram, principalmente com o aumento do esforço internacional realizado para analisar e prever futuras mudanças no clima (Schwanck, 2016). Sua obtenção se dá através da perfuração vertical das camadas de neve e gelo, sendo que o registro mais longo já obtido cobre os últimos 800.000 anos – um testemunho gelo de aproximadamente 3.260 m, recuperado no Domo C (75°05' S; 123°19' E) (Fig. 1.10) (Jouzel, 2013).

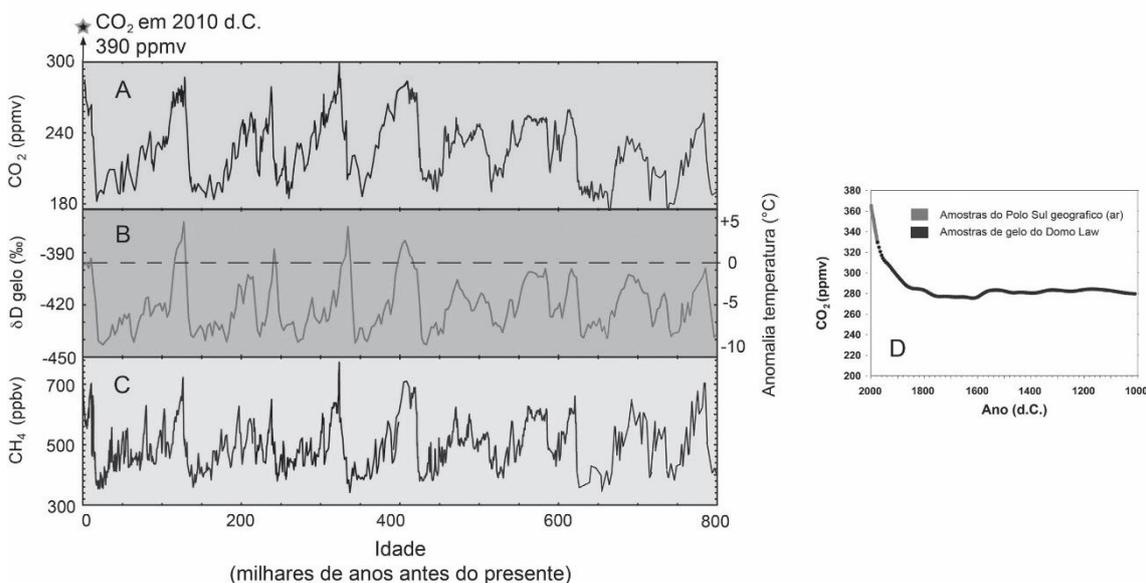


Figura 1.10: O mais longo registro ambiental em um testemunho de gelo: Domo C (Antártica). As figuras A e C mostram variações nas concentrações de dois gases estufa (CO₂ e CH₄) ao longo dos últimos 800.000 anos. É possível observar a variação da temperatura (dada indiretamente pelo δD no gelo polar – figura B) análoga a desses gases. A figura D detalha o aumento da concentração de CO₂ desde o início da revolução industrial até o ano 2000. Fonte: Siegenthaler *et al.* (2005), Jouzel *et al.* (2007), Lüthi *et al.* (2008). Adaptado por Simões (2011).

Testemunhos de gelo de regiões polares e de grande elevação, como geleiras em montanhas de áreas temperadas e tropicais, fornecem um arquivo único e valioso do passado das condições atmosféricas em alta resolução temporal (Legrand e Mayewski, 1997; Schwanck, 2016). As regiões polares, especialmente, em virtude da sua posição geográfica e condições meteorológicas, são de interesse para uma variedade de estudos desse cunho (Tab. 1.1). Primeiramente, devido à localização afastada dos continentes – onde fontes locais, como poeira carregada pelo vento, emissões biológicas de solo e vegetação ou antropogênicas dominam – resultando nos ambientes atmosféricos mais limpos em seus respectivos hemisférios. Outra característica favorável das regiões polares é a condição meteorológica: seus ciclos sazonais bem definidos com a longa noite polar, temperaturas muito frias e ar seco, resultam numa atmosfera cuja reatividade

(fotoquímica e velocidade das reações) é consideravelmente reduzida nesse período. Por fim, a precipitação sólida, isso leva ao grande acúmulo de neve nessas áreas tornando-as um dos locais mais propícios para se estudar a dinâmica climática global (Legrand e Mayewski, 1997).

Ao precipitar, o cristal de neve que formará as camadas de gelo carrega consigo as características químicas da atmosfera, retendo aerossóis (de origem marinha, vulcânica, terrestre, cósmica ou antrópica), espécies gasosas solúveis na água, impurezas sólidas (como micropartículas, pólenes, bactérias). Esses compostos podem, também, ser diretamente depositados na superfície da neve (Legrand e Mayewski, 1997; Petit, 1999; Simões, 2011b). Além disso, por meio da análise das razões isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ e δD) da água que compõe esses cristais de neve e gelo, é possível obter registros diretos da variação de temperatura em escala global e local (Legrand e Mayewski, 1997).

No início da vida do recém caído cristal de neve, suas arestas começam a ser arredondadas devido à pressão do vapor d'água ser inversamente proporcional ao raio de curvatura do mesmo (o efeito Kelvin), levando a uma rápida diminuição da superfície específica. Posteriormente, próximo à superfície, os gradientes de temperatura induzidos pelas variações diurnas e sazonais levam à evaporação e recondensação das moléculas de água e à formação de *firn*, atingindo uma densidade de entre 200 e 800 kg m⁻³. Com o passar do tempo, esse *firn* vai sendo comprimido pelo rearranjo dos grãos de neve e por deformação plástica, até tornar-se gelo. Ainda, a pressão das camadas sobrepostas expulsa parte do ar intergranular. Ao alcançar densidade superior a 830 kg m⁻³, a permeabilidade desaparece e os poros começam a encapsular volumes de ar (Schwander e Stauffer, 1984; Legrand e Mayewski, 1997). O material ali preservado proporciona informações dos gases traço da atmosfera, especialmente os gases estufa (*e.g.*, CO₂, CH₄) (Kreutz e Koffman, 2013).

Testemunhos de gelo nos dão acesso a séries paleoclimáticas que permitem que se reconstrua a química atmosférica do passado, indicando sua composição, temperatura, taxa de precipitação, força dos ventos e mudanças nos padrões de circulação (Petit *et al.*, 1999). Além disso, é importante para obter *proxies* atmosféricos de regiões de altas latitudes, visto que medidas diretas nesses locais são raras e temporalmente limitadas. Eles também podem prover valiosos dados a respeito do paleovulcanismo, da resposta da nossa atmosfera a outros fenômenos como grandes e/ou rápidas mudanças no clima e sua resposta a atividades humanas (*e.g.*, acidificação da precipitação, depleção de ozônio, e

capacidade oxidativa da atmosfera). Finalmente, essas informações nos auxiliam também a compreender a química complexa que governa os grandes ciclos biogênicos (enxofre, nitrogênio e carbono) (Legrand e Mayewski, 1997).

Tabela 1.1: Espécies e parâmetros investigados em testemunhos de neve, *firn* e gelo polares e informações ambientais associadas (Bernardo, 2005).

Estudos em 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 biogênica marinha, emissões oceânicas de enxofre
Temperatura do poço de sondagem	Temperatura média local
Feições de derretimento	Temperatura do 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 metanossulfônico (MAS)	Ciclo biogeoquímico do enxofre (correlação com ENOS – fenômeno <i>El Niño</i> Oscilação Sul)
H_2O_2	Capacidade oxidativa da atmosfera
$\delta^{13}C$, CO_2 , N_2O	Emissões de combustíveis fósseis
CO_2 , CH_4	Efeito estufa (<i>Greenhouse</i>)
Pb, Zn, Cu, Cd, pH, pesticidas (DDT), PCB's, clorofluorcarbonos (CCl_3F, CCl_2F_2)	Poluição global
Atividade total, ^{90}Sr, ^{137}Cs	Testes nucleares e acidentes
3H	Explosões termonucleares
O_2 , N_2 , N_2O , CO_2 , CO	Paleoatmosferas
Carbono negro (<i>Black carbon</i> - BC)	Combustão incompleta de biomassa e combustíveis fósseis

1.4.1 Datação

O estabelecimento de cronologias confiáveis para testemunhos de gelo é o primeiro passo necessário para estudos glacioquímicos. A datação nos permite comparar o momento histórico e a duração dos eventos nos diferentes paleoarquivos. Dependendo da precisão requerida, período de tempo e localização em questão, vários métodos podem ser utilizados para a datação de perfis em profundidade. (Legrand e Mayewski, 1997; Lemieux-Dudon, 2009).

Um importante aspecto relacionado à datação dos testemunhos de gelo que deve ser considerado é a diferença de idade entre as bolhas de ar aprisionadas e a matriz circundante: o ar é retido vários metros abaixo da superfície do manto de gelo, onde é cercado por um gelo que foi depositado como neve superficial centenas ou milhares de anos antes. Ou seja, para cada perfuração, a datação tanto das bolhas de ar quanto do gelo devem ser avaliadas de forma independente. Essa fase gasosa costuma ser datada através do metano e oxigênio 18, por meio da razão isotópica de O_2 (Lemieux-Dudon, 2009).

As idades mais precisas podem ser obtidas pela contagem anual de camadas. Essas camadas podem ser distinguidas visualmente, devido a variações sazonais nas propriedades da neve ou sinais presentes em uma variedade de parâmetros geoquímicos, como isótopos estáveis, condutividade elétrica e diversas espécies solúveis. Geralmente, adota-se uma abordagem multiparâmetro (Brook, 2007). As camadas anuais não são discerníveis em todas as localizações, sendo mais evidentes em locais com alta taxa de acumulação e em porções mais superficiais (o erro aumenta com a profundidade no testemunho). Esse método não pode ser aplicado em regiões com baixa taxa de acumulação, como na parte central da Antártica, por exemplo (Schwanck, 2016).

Segundo Lemieux-Dudon (2009), as estratégias atualmente aplicadas para a datação dos testemunhos de gelo consistem em:

- (i) O ajuste orbital, que correlaciona as variações cíclicas em dados geoquímicos com variações orbitais na distribuição e intensidade da luz do Sol (ciclos de Milankovitch). Cada parâmetro da Terra varia com uma periodicidade distinta: de 100 mil a 400 mil anos para a excentricidade da órbita; 41 mil anos para a obliquidade, isto é, a inclinação do eixo de rotação e de 13 mil a 19 mil anos para a precessão do equinócio vernal. Foi observado pela primeira vez,

por Jouzel *et al.* (1996) uma forte coerência entre a composição isotópica do oxigênio atmosférico e a insolação máxima no Hemisfério Norte durante o verão. Desde então esse parâmetro tem sido usado para ajuste orbital (Schwanck, 2016).

- (ii) A correlação com outros registros datados, como testemunhos terrestres, marinhos ou mesmo de gelo.
- (iii) A identificação de horizontes vulcânicos, como camadas de tefras, picos de sulfatos do último milênio, encontrados como marcadores estratigráficos.
- (iv) Por fim, o modelamento de fluxos de gelo combinado com o modelamento de densificação do *firn* para estimar o intervalo da idade.

1.4.2 Isótopos Estáveis

O potencial de aplicação dos isótopos estáveis dentro da glaciologia foi demonstrado inicialmente por Dansgaard (1954), sendo o primeiro a verificar a influência dos fatores geográficos nas variações das razões isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e D/H na precipitação e, a partir delas, extrair informações ambientais. Posteriormente, Epstein (1956) demonstrou que é possível observar variações sazonais na composição isotópica da neve, indicando que períodos com temperaturas atmosféricas distintas produzem registros isotopicamente diferentes. Desde então, importantes correlações foram estabelecidas entre a distribuição global de δD e $\delta^{18}\text{O}$ na precipitação moderna e determinadas variáveis climáticas (Craig, 1961; Dansgaard, 1964; Jouzel *et al.*, 1997).

O oxigênio ocorre na natureza predominantemente na forma do isótopo ^{16}O , cuja abundância é de 99,76%. Ainda, ele existe como ^{17}O e ^{18}O , com abundâncias de 0,04% e 0,2%, respectivamente. O hidrogênio também apresenta três isótopos: o ^1H , o ^2H (deutério – D) e o ^3H (trítio), sendo, nesta mesma ordem, suas abundâncias: 99,98%, 0,014% e $7 \times 10^{-16}\%$. As moléculas de água podem ocorrer em qualquer combinação entre esses elementos, no entanto, as mais importantes para os estudos de fracionamento isotópico são: H_2^{16}O , HD^{16}O e H_2^{18}O .

As concentrações relativas podem ser medidas de maneira muito mais precisa do que as absolutas, assim o método para determinação de condições paleoclimáticas pelo conteúdo de isótopos estáveis se dá por meio da razão R entre as concentrações dos

isótopos pesados e leves ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ou D/H). As diferenças de abundâncias de isótopos entre amostras distintas são muito pequenas, portanto, as concentrações são medidas em termos de desvio em relação a um padrão de referência internacional, geralmente o *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW¹) – visto que os oceanos são a maior fonte de vapor d'água atmosférico e tem uma composição isotópica praticamente uniforme e conhecida (Paterson, 1994). A equação definida por Craig (1961) para o cálculo é:

$$\delta\text{D ou } \delta^{18}\text{O } \text{‰} = \frac{\text{Ramostra}-\text{Rpadr\~{a}o}}{\text{Rpadr\~{a}o}} \times 1000$$

Os valores de delta resultantes são expressos em partes por mil (‰). A variação da composição isotópica das águas naturais cobre uma ampla gama, sendo de mais de 400‰ para δD e de 40‰ para o $\delta^{18}\text{O}$ (Dansgaard, 1964). Já a composição média dos oceanos é igual a 0‰, por convenção (Esptein e Mayeda, 1953).

1.4.2.1 O fracionamento isotópico

Em 1961, Craig investigou a distribuição global de ^{18}O e D na água doce e descobriu que existe uma relação de abundância entre esses elementos na natureza. O fracionamento isotópico ocorre durante os ciclos naturais de evaporação e condensação da água. Como a pressão de vapor dos componentes mais pesados (^{18}O e D) é levemente inferior a dos comuns (^{16}O e ^1H), as moléculas mais pesadas evaporam com menor velocidade e precipitam mais facilmente – e essa é a principal razão para a ocorrência do fracionamento. A primeira condensação de um vapor em equilíbrio com o oceano terá a mesma composição que este. Nos ciclos subsequentes, a quantidade de isótopos pesados vai reduzindo, fazendo com que o δ da precipitação seja sempre negativo (Fig. 1.11) (Dansgaard, 1964; Paterson, 1994). Na neve, as variações no conteúdo isotópico podem ser produzidas pela sua evaporação, condensação da umidade do ar na sua superfície, derretimento, sublimação e recristalização (metamorfismo) (Moser e Stichler, 1980).

¹ O padrão atual da International Atomic Energy Agency (IAEA) é o VSMOW2, pois o padrão VSMOW esgotou em 2006. Os resultados de $\delta^{18}\text{O}$ continuam sendo apresentados relativamente ao padrão VSMOW (IAEA, 2009).

Aumento nos valores de δ em testemunhos de gelo indicam aquecimento atmosférico e a diminuição mostra resfriamento ao longo do tempo (Fig. 1.12) (Schwanck, 2016).

À medida que uma massa de ar contendo vapor de água oceânica se move em direção a regiões polares, ela é resfriada e perde água como precipitação, predominantemente sobre os oceanos, na forma líquida. Outra parte é precipitada sobre os continentes, onde se converte na forma de mananciais hídricos, água subterrânea ou como neve em altas altitudes. O restante atinge altas latitudes, onde precipita em forma de neve sobre os mantos de gelo do Ártico e da Antártica (Cuffey e Paterson, 2010; Marquette, 2014).

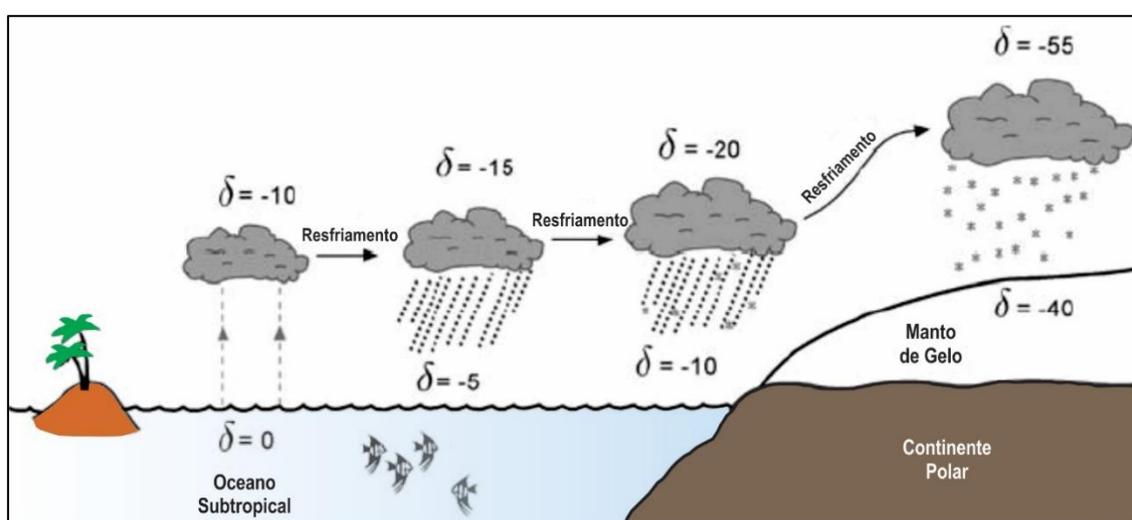


Figura 1.11: Ilustração simplificada do fracionamento isotópico de ^{18}O e ^2H . Fonte: Cuffey e Paterson (2010).

As principais características da distribuição dos isótopos de água podem ser entendidas pelos modelos *Rayleigh* que levam em conta processos isotópicos de fracionamento ocorrendo em uma parcela de ar isolada e viajando do uma fonte oceânica para uma região polar (Dansgaard, 1964). Tais fracionamentos ocorrem na maioria das transições de fase sofridas pela água durante seu ciclo atmosférico. Elas são oriundas das diferenças entre a pressão do vapor de saturação do HDO ou H_2^{18}O para o H_2^{16}O (o efeito de equilíbrio), e entre sua difusividade molecular no ar (o efeito cinético) (Jouzel *et al.*, 2003).

O modelo Rayleigh proposto por Dansgaard ocorre em condições de equilíbrio, isto é, um processo lento com remoção imediata do condensado do vapor após a

formação. Segundo Jouzel *et al.* (2003), esses modelos mostram a influência combinada da temperatura da fonte oceânica e da temperatura de condensação no conteúdo isotópico da precipitação. Além disso, muitos outros fatores podem influenciar a razão isotópica, como outras características da fonte que controlam a cinética da evaporação – a umidade relativa e velocidade do vento, por exemplo (Merlivat e Jouzel, 1979) – ou processos microfísicos prevalecendo nas nuvens, como o valor de saturação durante a formação da neve (Fisher, 1991). Eles podem resultar das mudanças na sazonalidade e intermitência de precipitação de partículas radiativas ou da erosão do vento (Gallée *et al.*, 2001), que pode afetar de maneira diferente o sinal de um interglacial para um glacial. Mudanças na atividade ciclônica e na razão entre advecção pela circulação média e transporte turbulento também podem influenciar (Jouzel *et al.*, 2003).

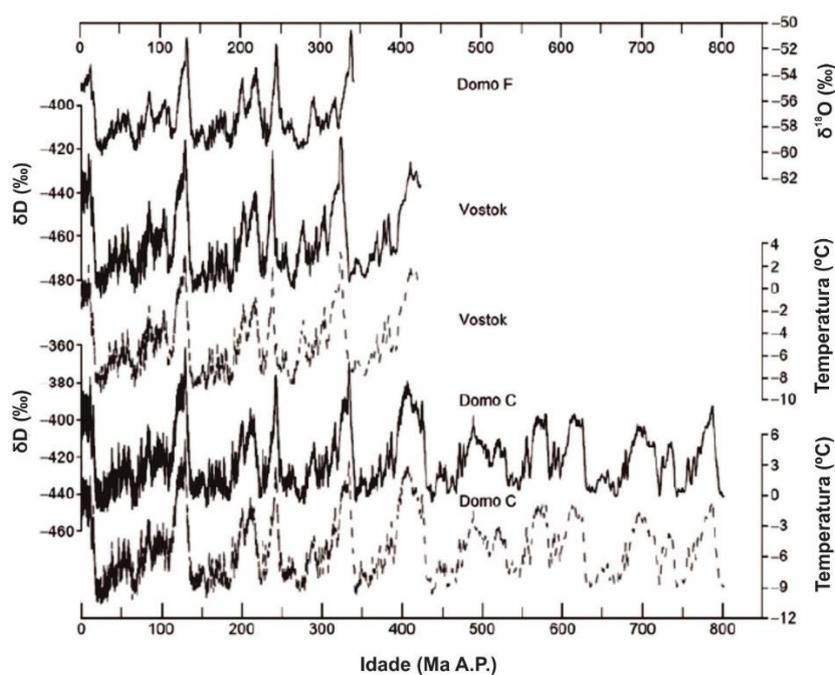


Figura 1.12: Registros de perfis de isótopos estáveis nos testemunhos de gelo do Domo F (77°18' S; 39°42' E), Domo C (75°05' S; 123°19' E) e Vostok (78°28' S 106°52' E) e suas correspondentes reconstruções de temperatura nas séries temporais. Fonte: Hou *et al.* (2013).

1.4.2.2 Fatores que influenciam o fracionamento isotópico

Dansgaard e colaboradores (1973) concluíram que o fator mais importante para determinar o valor do δ da precipitação é a diferença de temperatura entre a fonte oceânica e o sítio amostrado. As temperaturas da superfície do mar são muito mais estáveis do que

as do ar em altas latitudes, desta forma o valor do δ na neve polar depende fortemente da temperatura no local e momento de deposição. Por esta razão, as precipitações na costa da Antártica são muito mais leves que as na linha do Equador, por exemplo.

Geograficamente, ocorrem variações devido à latitude (δ 's menores em latitudes mais altas), em consequência da remoção preferencial dos componentes pesados da precipitação das nuvens que se movem para altas latitudes. Além disso, o aumento da altitude e a distância da costa (continentalidade) também resultam em δ 's menores por razões similares (Fig. 1.13).

Quanto às variações temporais, o efeito sazonal corresponde a δ 's menores no inverno do que no verão nas regiões polares e continentais, por efeito de um maior resfriamento no inverno nessas áreas em relação à fonte do vapor atmosférico nas baixas latitudes. Ainda, o efeito paleoclimático apresenta também δ 's menores em períodos frios quando comparados a períodos quentes em uma determinada localidade.

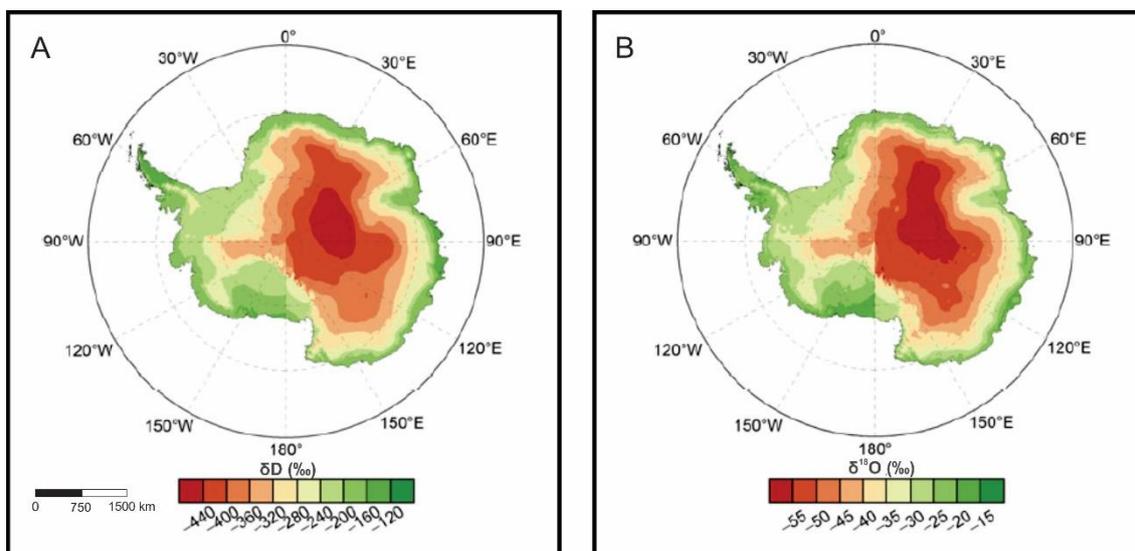


Figura 1.13: Distribuição espacial do δD (A) e $\delta^{18}O$ (B) na neve superficial da Antártica. Fonte: Hou *et al.* (2013).

1.4.3 Elementos-Traço

Metais pesados e elementos-traço são ubíquos e constantemente participam dos ciclos ambientais graças ao intemperismo químico e mecânico, bem como remobilização por atividades humanas que também aceleram sua velocidade de emissão. Alguns desses

elementos são essenciais para a vida (*e.g.*, Fe), enquanto outros são micronutrientes (*e.g.*, Se) – que são benéficos em pequenas quantidades, mas tóxicos em maiores concentrações, e ainda há os que são considerados tóxicos em qualquer concentração (*e.g.*, Hg). Níveis desses elementos são determinados pela geoquímica ambiental e emissões antrópicas, com implicações para saúde humana e do meio-ambiente (Barbante *et al.*, 2011).

Estudos de elementos-traço no gelo e na neve iniciaram-se na década de 1960, sendo um dos pioneiros Murozumi e colaboradores (1969), cujo trabalho visava avaliar os níveis de chumbo na Groenlândia e na Antártica. No final do século XX, foram desenvolvidos procedimentos capazes de descontaminar os testemunhos de gelo após sua recuperação. A partir do final da década de 1980, rigorosas técnicas de subamostragem e manipulação foram implementadas (Wolff e Peel, 1985; Boutron, 1990). Atualmente, o interesse pelos contaminantes da neve e do gelo foram ampliados, de estudos conduzidos antes exclusivamente em sítios nas regiões polares para também às altas altitudes elevadas de diferentes áreas montanhosas, como os Andes e, ainda, em áreas populosas, como os Alpes Europeus (Gabrielli *et al.*, 2006).

1.4.3.1 Fontes de elementos-traço

As interações entre a atmosfera e os vários reservatórios geoquímicos da biosfera (hidrosfera, criosfera, litosfera) são numerosas e levam a formação de muitos tipos de aerossóis contendo elementos-traço. Aerossóis têm duas origens principais: naturais (poeira eólica, *spray* marinho, vulcanismo e atividades biogênicas) ou antrópicas (combustão industrial, fundição de metais, mineração, emissões de automóveis, agricultura, aquecimento doméstico, etc.). Eles podem ser divididos em duas classes principais, originadas de dois diferentes processos básicos: (i) aerossol primário derivado da dispersão de materiais finos da superfície da terra, como sais marinhos e poeira; (ii) aerossol secundário formado por reações químicas e condensação de gases atmosféricos e vapores. Esses elementos podem ser transportados por longas distâncias pela ação do vento, geralmente na troposfera e, por vezes, através de caminhos estratosféricos. As partículas de aerossóis são incorporadas por cristais de gelo pela nucleação no nível das nuvens, abaixo delas e por deposição seca (Nriagu, 1989; Barbante, 2011).

Algumas espécies de aerossóis não são reativas ou voláteis, fazendo com que elas fiquem irreversivelmente presas na neve. Este é o caso para espécies derivadas de sal marinho, poeira do solo, *black carbon* (carbono negro) e carbono total, assim como aerossóis derivados de enxofre. Nas regiões polares, processos de deposição úmida que afetam espécies químicas incluem queda de neve, precipitação por “pó de diamante”, névoa e chuva. Processos de deposição seca ocorrem pelo impacto direto de gases ou aerossóis sobre a neve e filtração de aerossóis através da parte superior do *firn* (Cunningham e Waddington, 1993; Legrand e Mayewski, 1997).

1.4.3.1.1 Fontes Naturais

As partículas de poeira mineral são geradas principalmente por ventos em regiões continentais áridas e, esporadicamente, por erupções vulcânicas explosivas que emitem grandes quantidades de partículas de cinza, e por uma parcela negligenciável de materiais extraterrestres (Gabrielli *et al.*, 2004). Minerais aprisionados na neve e no gelo (no fim do ciclo da poeira mineral) refletem majoritariamente as características geoquímicas das fontes (Barbante, 2011).

Para avaliar a importância da contribuição da rocha/solo na concentração dos elementos-traço estudados, o Fator de Enriquecimento Crustal (FE_C) é frequentemente utilizado. O FE_C é definido pela razão de um determinado elemento em relação a do Al, Mn ou Ba (que são bons *proxies* de poeira continental) na neve ou gelo, normalizada pela mesma razão da concentração característica da crosta continental superior (CCS). Geralmente, os dados da crosta continental indicados por Wedephol (1995) são usados. No entanto, o uso de dados da composição crustal de outras publicações, como Rudnick e Fountain (1995) ou McLennan (2001), não causa nenhuma mudança significativa na interpretação dos resultados. Por exemplo, o chumbo (Pb) é calculado da seguinte forma:

$$FE_C = \frac{\frac{[Pb]_{gelo}}{[Mn]_{gelo}}}{\frac{[Pb]_{CCS}}{[Mn]_{CCS}}}$$

Valores próximos da unidade (até ± 5) indicam que o elemento correspondente se originou principalmente da poeira continental. Inversamente, valores de FE_C muito

maiores que a unidade indicam uma contribuição significativa de outras fontes naturais ou antropogênicas. Embora o FE_C não seja uma ferramenta exclusiva ou precisa para interpretação de dados, ele é bastante útil para comparar diferentes *proxies* e registros da poluição atmosférica por metais pesados.

Além das partículas de poeira mineral, as fontes naturais incluem *spray* marinho, emissões vulcânicas e atividade biogênica marinha. A maioria do *spray* marinho é produzida pela quebra das ondas na superfície do oceano. O conteúdo de elementos-traço é bastante variável na água marinha com concentrações flutuando entre $ng\ g^{-1}$ a $pg\ g^{-1}$. A distribuição desses elementos na coluna d'água e concentração na superfície do mar – onde o *spray* marinho é formado – são controladas pelo comportamento oceânico, podendo ser (i) conservativos: exibem concentrações idênticas ao longo de todo perfil vertical; (ii) reciclados: apresentam ligação com a formação do *spray* marinho, o que os torna facilmente removíveis da superfície do oceano, porém são enriquecidos em águas profundas devido à mineralização da matéria orgânica; (iii) removíveis: são adsorvidos na formação do *spray* marinho, sendo rapidamente removidos, e apresentam baixas concentrações em águas profundas (Bruland e Lohan, 2006; Barbante *et al.*, 2011). A contribuição do *spray* marinho pode ser estimada na neve e no gelo pelas concentrações de Na medidas nas amostras (Wolff *et al.*, 2006) e as concentrações razões metal/Na na água oceânica após a subtração da contribuição crustal de Na (Yoshiyuki, 1999).

Os vulcões também são outra importante fonte de gases e aerossóis na atmosfera. Grandes erupções vulcânicas que penetram na estratosfera afetam o clima na ordem de 1 a 3 anos e podem produzir mudanças climáticas significativas (Rampino e Self, 1992). Pequenos vulcões passivos que estão desgaseificando também contribuem com quantidades importantes de elementos voláteis como gases e aerossóis para a troposfera (Zreda-Gostynska e Kyle, 1997).

Ainda, existem outras possíveis fontes naturais de elementos-traço no meio-ambiente, como queimadas florestais, atividades biológicas e outras fontes minoritárias, difíceis de quantificar e geralmente limitadas a escalas locais ou regionais, e a breves intervalos de tempo (<1 ano) (Barbante *et al.*, 2011).

1.4.3.1.2 Fontes Antropogênicas

Muitos estudos foram dedicados a estimar os fluxos antropogênicos de elementos-traço na atmosfera escalas globais (Nriagu, 1990; Nriagu e Pacyna, 1998; Pacyna e Pacyna, 2001) e regionais (Barbante *et al.*, 2004). Todos esses estudos confirmam que as emissões decorrentes das atividades humanas excederam enormemente os fluxos naturais para o período atual e, particularmente, desde os anos 1950. Como exemplo, desde o desenvolvimento da demanda da civilização por Pb e outros metais aumentou constantemente, com o aumento da exploração de minérios de chumbo.

O aumento acentuado da população global e das indústrias desde o início do século passado foi acompanhada e, em certa medida, estimulada pelo rápido aumento na produção de metais. As três principais fontes industriais de poluição atmosférica por metais são mineração, fundição e refinamento de metais; a queima de combustíveis fósseis; e a produção e uso de produtos comerciais metálicos. A queima de combustíveis fósseis na geração de energia corresponde a um grande montante de vanádio e níquel como poluentes, também resulta em contribuições expressivas de mercúrio, selênio, estanho e quantidades significativas de antimônio, arsênico e cobre. A fundição representa a fonte principal de arsênico, cobre e zinco, enquanto a fabricação do aço é responsável pelas maiores frações de manganês e cromo liberados na atmosfera por atividades humanas. A partir de 1970 diversos países pararam de usar aditivos de chumbo na gasolina, restando apenas seis países que ainda fazem o uso. Isso provocou uma acentuada redução na poluição por Pb (cerca de sete vezes), que pode ser observada na neve do Ártico (Nriagu, 1996). Ainda, existe uma fração de arsênico transportada pelo ar que é derivada de herbicidas e inseticidas. Águas residuais domésticas e industriais, descarga de resíduos e esgotos urbanos também contribuem com a poluição por elementos-traço no ambiente aquático.

A sociedade moderna gera grandes quantidades de resíduos contendo metais que descartados na terra, como cinzas de carvão e madeira, instalações industriais, produtos comerciais (que corroem e decompõem). Além disso, existem grandes volumes de elementos-traço que chegam aos solos associados com a criação de animais, desmatamento, agricultura (por pesticidas, fertilizantes e adubos) e produção de alimentos. Quando essa grande contribuição é avaliada, fica evidente que a humanidade

se tornou uma agente chave na distribuição global de elementos-traço na biosfera (Nriagu, 1990).

1.4.4 Conteúdo Iônico

Os íons majoritários presentes em matrizes de gelo são constituídos principalmente pelos íons inorgânicos Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , e SO_4^{2-} . Estes representam aproximadamente 95% da composição solúvel da atmosfera e, portanto, fornecem uma ferramenta poderosa para investigar mudanças atuais e passadas na química atmosférica. Ainda, em menor proporção, aparecem também íons de ácidos orgânicos solúveis, como o formato (HCOO^-), o acetato (CH_3COO^-), o oxalato (C_2O_4^-), metilsulfonato (CH_3SO_3^- ; MS^-), e outras espécies voláteis como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e formaldeído (HCHO) que foram medidas em vários sítios de testemunho de gelo e usadas para estudar processos atmosféricos e biogeoquímicos (Kreutz e Koffman, 2013; Thoen, 2017).

A química iônica dos testemunhos de gelo é representativa dos aerossóis e sua interpretação fornece informações sobre importantes características ambientais, como extensão do gelo marinho, produtividade marinha biológica do oceano circundante, aridez dos continentes próximos, e a intensidade do transporte (Wolff *et al.*, 2006).

A composição da precipitação nas regiões polares contém diversas impurezas solúveis, introduzidas na atmosfera diretamente como aerossóis primários ou produzida na atmosfera – os aerossóis secundários – durante a oxidação dos gases traço envolvidos nos ciclos do enxofre, nitrogênio, carbono ou halogênios. Algumas dessas espécies solúveis de íons podem ter múltiplas fontes, podendo ser provenientes tanto de aerossóis primários quanto secundários (Legrand e Mayewski, 1997; Kreutz e Koffman, 2013). Essas impurezas chegam da atmosfera para o manto de gelo incorporadas nos cristais de neve ou como aerossóis independentes (Junge, 1977). As duas variações são chamadas, respectivamente, “deposição úmida” e “deposição seca”. A última prevalece apenas em regiões muito secas, como o centro da Antártica Oriental (Cuffey e Paterson, 2010).

Aerossóis de sal marinho são uma das maiores fontes de impurezas nas áreas polares e contribuem com porção significativa de diversas espécies (especialmente Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , e SO_4^{2-}) para o balanço iônico. O processo formador de *spray* de sal marinho

é complexo e o fluxo de emissão é diretamente correlacionado à velocidade do vento, mas também depende da cobertura de gelo marinho – cujas mudanças sazonais afetam a produção de *spray* marinho de duas maneiras: na primeira, a cobertura de gelo reduz a superfície de mar aberto, enfraquecendo a intensidade desta fonte; na segunda, esta superfície é o local de formação de frágeis estruturas conhecidas como “*frost flowers*”, geradas por processos de evaporação e condensação durante o crescimento da cobertura de gelo marinho. Estas apresentam um papel fundamental como fonte de sal marinho para a atmosfera. O *spray* marinho gerado pela ablação das *frost flowers* pelo vento é mais vigoroso durante a formação de gelo marinho, e sua contribuição de sais marinhos para áreas costeiras já foi demonstrada (Rankin *et al.*, 2000, 2002; Benassai, 2005). Os íons provenientes de *spray* marinho geralmente apresentam maiores concentrações no inverno, devido à contribuição das *frost flowers* e às tempestades frequentes sobre o oceano que geram um transporte mais intenso de aerossóis de sal marinho para o interior do continente durante o inverno e períodos glaciais, superando a maior distância ocasionada pela expansão do gelo marinho (Kreutz e Koffman, 2013).

Na^+ , Mg^{2+} e Cl^- apresentam diferentes fontes possíveis, além do *spray* marinho. Na^+ e Mg^{2+} também são originados de aerossol crustal primário, e o Cl^- também é suprido por processos de adsorção de HCl , por sua vez principalmente originado por trocas químicas ácido-base entre NaCl , HNO_3 ou H_2SO_4 nas partículas de aerossol ou diretamente na superfície da neve. O Na^+ sempre é predominantemente de origem marinha (*sea salt* Na^+ – *ssNa*⁺), e na Antártica considera-se que este não provenha de outra fonte significativa. Além disso, seu comportamento pós-deposicional é conservativo. Por essa razão, é um confiável marcador de *spray* marinho (Benassai *et al.*, 2005; Kreutz e Koffman, 2013; Schwanck, 2016). A contribuição crustal de Na^+ (*non sea-salt* – *nss*) é mais elevada apenas em áreas montanhosas livres de gelo ou que apresentam padrões de circulação atmosférica específicos (Magand *et al.*, 2004). Evidentemente, como consequência do maior afastamento, a porcentagem de *ssNa*⁺ apresenta uma tendência decrescente e com presença de ruído ligada ao aumento da distância do mar (Benassai *et al.*, 2005).

Quanto aos aerossóis de origem crustal, o íon majoritário mais comumente utilizado com *proxy* é o *nssCa*²⁺, visto que a maior porção de *nssCa*²⁺ encontrada em testemunhos de gelo provém de poeira continental (Legrand e Mayewski, 1997). Na neve polar moderna, a contribuição de poeira terrestre é geralmente pequena devido a longa distância das fontes disponíveis (Legrand e Mayewski, 1997) e usualmente só contribui para

medição do Ca^{2+} e potencialmente K^+ e Mg^{2+} . Existem exceções em áreas sem cobertura de gelo, os Vales Secos da Antártica, onde o solo exposto é uma fonte de material particulado solúvel (Kreutz e Koffman, 2013). Mudanças no nssCa^{2+} podem ser interpretadas como alterações no transporte atmosférico de poeira a partir das áreas fontes, aumento ou diminuição no tempo de residência da poeira na atmosfera e/ou alterações nas condições climáticas das áreas fonte (Wolff *et al.*, 2006; Fischer *et al.*, 2007; Schwanck, 2016).

Erupções vulcânicas emitem grandes quantidades de material particulado e gases (especialmente SO_4^{2-}) em diferentes alturas na atmosfera dependendo da intensidade e composição do magma, fazendo com que aerossóis de sulfato possam ser depositados até nos mantos de gelo polares. Os aerossóis vulcânicos podem contribuir também com outras espécies, incluindo o Cl^- e o F^- (Herron, 1982; Kreutz e Koffman, 2013). No Hemisfério Sul, os registros de testemunhos de gelo da costa e da Antártica Ocidental apresentam uma mistura de erupções locais/regionais e globais. Já o platô Antártico Oriental geralmente não possui sinal vulcânico local e, portanto, fornece estimativas de erupções de escala global para uso em comparações bipolares (Kreutz e Koffman, 2013).

As emissões biogênicas têm um papel importante no ciclo atmosféricos do enxofre. Nas áreas oceânicas remotas, a oxidação do dimetilsulfeto (DMS) liberado por organismos marinhos representa a maior fonte de nssSO_4^{2-} , tanto em escala global como local. Ainda, a oxidação de DMS produz ácido metanossulfônico (MSA) (medido como metilsulfonato – MS^-), sendo essa a única fonte conhecida de MS^- . Portanto, a medição de nssSO_4^{2-} e MS^- nos testemunhos de gelo é uma ferramenta potencial para separar as fontes oceânicas biogênicas das não biogênicas e também para a reconstrução de mudanças passadas nas emissões de DMS e, conseqüentemente, na produtividade oceânica (Legrand, 1995; Kreutz e Koffman, 2013).

As concentrações de NH_4^+ provém principalmente de emissões biológicas de amônia de plantas, solos e animais, decomposição bacteriana, queimadas, e potencialmente de emissões biológicas marinhas. Na Antártica, as concentrações de NH_4^+ em aerossóis costeiros e na neve são altamente variáveis e provavelmente relacionadas a solos ornitogênicos, enquanto as emissões oceânicas parecem ter um papel menor. Portanto, as baixas concentrações de áreas continentais permanecem difíceis de medir e interpretar.

Os registros de nitrato (NO_3^- – produto de oxidação de NO e NO_2), por vezes, podem ser facilmente explicados, como o claro aumento recente devido às emissões antropogênicas de países industrializados. No entanto, a interpretação de registros anteriores à industrialização permanece difícil, tendo muitas possíveis fontes, como impactos de meteoritos, supernovas e modulação solar (Mayewski *et al.*, 1986; Kreutz e Koffman, 2013).

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

O programa ITASE (*International Trans-Antarctic Scientific Expedition*) foi idealizado em 1990 por pesquisadores de doze países envolvidos em estudos de testemunhos de gelo (Mayewski e Goodwin, 1997). Atualmente é uma iniciativa científica do SCAR (*Scientific Committee on Antarctic Research*) e do IGPB-PAGES (*International Geosphere-Biosphere Program Past Global Changes*) e envolve 22 países, incluindo o Brasil. O projeto visa compreender como o ambiente atmosférico moderno (clima e composição atmosférica) é representado nas camadas superiores do manto de gelo Antártico.

O foco do projeto está centrado em registros dos últimos 200 anos, embora alguns registros do ITASE alcancem os 1.000 anos. A escolha desse intervalo foi feita devido a relativa facilidade de recuperar muitos testemunhos cobrindo esse intervalo e gerar uma grande malha de informações com numerosas perfurações (a cada 100 km), permitindo desenvolver um estudo espacialmente valioso para entender diferenças geográficas no clima da Antártica. Ademais, esse período de tempo cobre a parte mais significativa do impacto antrópico na atmosfera e o período pré-industrial.

O ITASE, desde a sua origem em 1990, realizou uma extensiva amostragem do manto de gelo antártico (Fig. 1.14), resultando numa coleção de mais de 240 testemunhos de gelo e cobrindo através de radares de penetração no solo (GPR) uma área que ultrapassa 20.000 km. Diversas propriedades foram analisadas, como isótopos, ânions e cátions majoritários, elementos-traço, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), formaldeído (HCHO), ácidos orgânicos, temperatura, estratigrafia e GPR-GPS. Adicionalmente, as travessias proporcionaram oportunidades de instalação de estações meteorológicas automáticas, e a medição da, por exemplo, química atmosférica, condutividade do gelo,

micropartículas, e ainda o desenvolvimento de experimentos importantes para “verdade de campo” no sensoriamento remoto e obtenção de dados geofísico para investigação crustal (Ferracioli *et al.*, 2001).

A fim de alcançar seus objetivos, o ITASE produziu mapas de escala local, regional e continental, elucidando as funções de transferência entre atmosfera/neve/gelo, provendo dados observacionais para modelos climáticos, e utilizando e validando sensoriamento terrestre e satelital (Mayewski *et al.*, 2005).

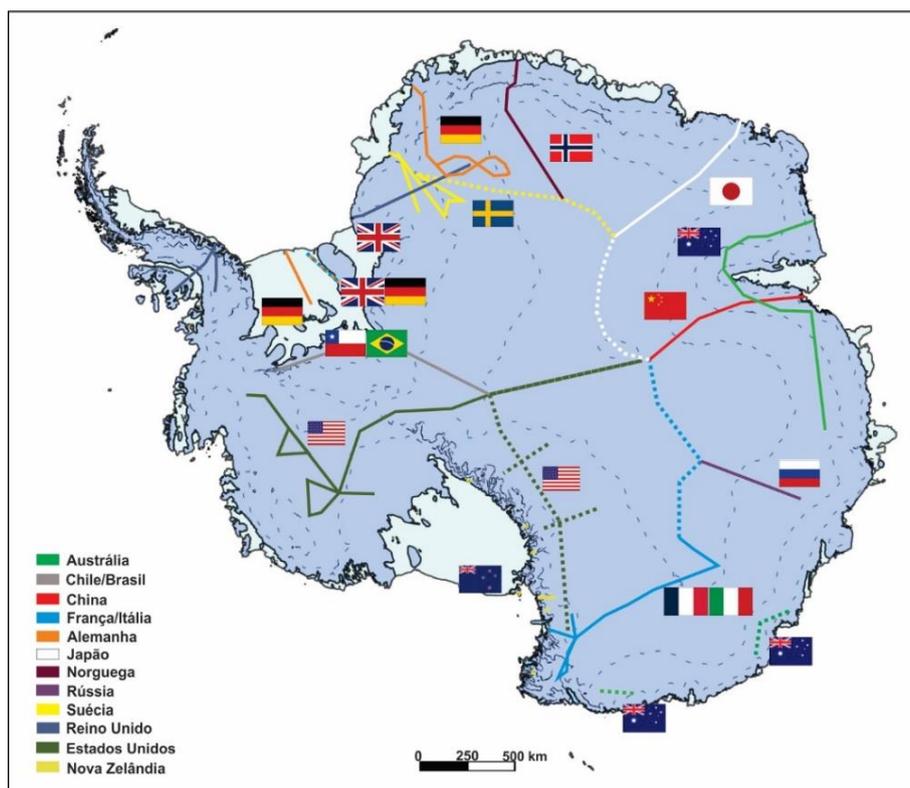


Figura 1.14: Travessias propostas e/ou completadas pelos países membros do ITASE. Fonte: Adaptado de ITASE (<http://www2.umaine.edu/itase/content/maps/map.html>).

2 CAPÍTULO – Metodologia e Fonte de Dados

2.1 Travessia antártica ao Polo Sul geográfico

A travessia antártica ao Polo Sul geográfico organizada pelo governo chileno ocorreu no verão austral de 2004/2005. A expedição, que faz parte do programa ITASE, partiu da estação chilena Tenente Parodi (80°18' S, 81°21' W, altitude 720 m) em Patriot Hills, rumo ao Polo Sul Geográfico (90°S, altitude 2.838 m). O Centro de Estudios Científicos – CECs de Valdivia e o então Núcleo de Pesquisas Antárticas e Climáticas (NUPAC/UFRGS) foram responsáveis por conduzir as atribuições científicas da missão – liderados pelo Dr. Gino Casassa (CECs), encarregado do levantamento geofísico, e pelo Dr. Jefferson Cardia Simões, que dirigiu o programa de perfuração da neve e gelo. Já a coordenação logística coube ao Exército do Chile, contando com o apoio da Força Aérea Chilena (FACH). O comboio polar partiu no dia 13 de novembro de 2004 de Parodi, chegando na estação estadunidense Amundsen-Scott (Fig. 2.1 c) no dia 30 do mesmo mês – nas imediações da qual os integrantes ficaram acampados por oito dias. No dia 9 de dezembro iniciaram o retorno à estação chilena, onde chegaram após 23 dias de viagem.

O grupo de pesquisadores era composto por doze chilenos e um brasileiro, sendo o comboio liderado pelo então Ten. Cel. Lorenzo Urrutia. O manto de gelo foi cruzado utilizando um trator polar Berco TL-6 de fabricação sueca, transporte preparado para enfrentar temperaturas de até - 60 °C. O veículo possuía três trenós rebocados, sobre os quais havia um módulo habitacional, outro voltado para pesquisa geofísica, combustível, equipamentos científicos, alimentação, material de emergência e banheiro (Fig. 2.1 a). O comprimento total do comboio era de 32 m e seu peso estimado em 20 toneladas. Esse material, bem como os expedicionários, foi integralmente transportado por três aviões (dois Hércules C-130 da FACH e um Ilyushin IL-76 fretado da *Antarctic Logistics and Expeditions*) desde Punta Arenas (Chile) até a estação Parodi, próximo da qual aterrissou utilizando a pista de gelo azul em Patriot Hills.

O trajeto completo totalizou 2.410 km, percorridos com velocidades oscilando entre 7 e 14 km h⁻¹. O grupo cruzou áreas com mais de 3.000 m de espessura de gelo, com temperaturas mínimas alcançando -34 °C e sensação térmica de -52 °C.

O levantamento geofísico consistiu em determinar a espessura e estrutura interna do gelo – até uma profundidade de 3.000 m – usando uma rádio-ecossonda (RES) de frequência 150 MHz, durante o percurso de ida e, na volta, investigar a sequência de camadas acumuladas nos 50 m superiores de gelo utilizando uma RES com frequência 440 MHz. Além disso, na primeira parte da travessia foram feitas medidas geodésicas a cada 20 km para determinar a posição e altitude de 53 marcadores, que foram novamente medidos na viagem de retorno para obter o deslocamento do fluxo de gelo. Medições gravimétricas foram realizadas a cada 10 km entre Patriot Hills e o Polo Sul, visando estipular a ondulação geoidal. Ao final, a meta foi identificar variações nas características do manto gelo da Antártica Ocidental que indicassem respostas às mudanças climáticas, bem como adquirir informações sobre a interface entre o manto de gelo ocidental e o oriental.



Figura 2.1: Fotos da travessia antártica no verão de 2004/2005. (A) mostra os equipamentos sendo descarregados dos aviões da FACH, (B) o comboio polar, (C) base estadunidense de Amundsen-Scott no Polo Sul geográfico em 2004 e (D) barraca para perfuração de testemunhos de gelo. Fonte: Jefferson C. Simões (A, B e D) e *National Science Foundation* (C).

A coleta de dados para estudos glacioquímicos foi realizada simultaneamente ao retorno da travessia. A cada 10 km foi feita amostragem da neve usando frascos de

polipropileno sob condições limpas, com o objetivo de reconstruir a variabilidade espacial da superfície manto de gelo no transecto. Ainda, usando uma perfuradora eletromecânica FELICS (*Fast Electromechanical Lightweight Ice Coring System*) – propriedade do Centro Polar e Climático - UFRGS (CPC) – foram perfurados seis testemunhos de gelo (Tab. 2.1), destinados ao estudo das variações climáticas e químicas ao longo dos últimos 200 anos. O testemunho de *firn* analisado nesta dissertação (BR-IC-4) faz parte desse conjunto. O trabalho de campo foi finalizado com uma trincheira e uma perfuração manual que alcançou 4 metros de profundidade, na latitude 89° S. No total foram recuperados 225 m de testemunhos de neve-*firn*, além de 105 amostras de neve superficial.

Tabela 2.1: Dados dos testemunhos coletados na Travessia Antártica ao Polo Sul geográfico no verão austral de 2004/2005. Em negrito o testemunho BR-IC-4, analisado nesta dissertação.

Testemunho IC	Latitude (S)	Longitude (W)	Altitude (m)	Profundidade de perfuração (m)	Temperatura (°C)
1	89°58'27.7"	28°09'53.9"	2.833	30.80	-49
2	88°01'21.3"	82°04'21.7"	2.621	42.92	-45
3	85°59'57.5"	81°35'06.3"	1.620	46.31	-36
4	83°58'59.4"	80°07'01.4"	1.295	22.20	-33
5	82°30'30.8"	79°28'02.7"	950	42.51	-29
6	81°03'10.1"	79°50'09.1"	750	35.06	-27

2.1.1 Obtenção dos testemunhos de neve e *firn*

As perfurações dos seis testemunhos de neve e *firn* realizadas durante a travessia foram executadas por uma equipe formada por pesquisadores chilenos e um brasileiro em dezembro de 2004. A extração foi feita a cada 220 km em média, entre o Polo Sul geográfico (90° S) e a estação chilena Parodi (80°18' S, 81°22' W). Os testemunhos foram recuperados em seções de cerca de 1 m de comprimento e 8,25 cm de diâmetro, e suas extensões totais variaram entre 22,48 e 46,31 m.

O equipamento utilizado foi uma perfuradora mecânica do tipo FELICS desenvolvida e fabricada pela companhia FS Inventor AG em colaboração com o Instituto Paul Scherrer (Zurique) e a Universidade de Bern na Suíça (Fig. 2.2b). O sistema

completo é bastante leve, tendo um peso líquido de 228 kg, e pode ser instalado dentro da uma barraca dômica (Fig. 2.2a), sem necessidade de escavação de trincheira. É composto por motor, broca, perfuradora de neve e gelo, sistema antitorque, cabo de aço e painel de controle. Todas as partes que entram em contato com o gelo são feitas de alumínio anodizado, aço inoxidável, polietileno e polioximetileno (Delrin[®] DUPONT). Duas fontes de energia independentes foram utilizadas: seis painéis solares flexíveis com uma potência de pico de 190 W (USF-32, Unisolar) e um gerador de pequeno porte a gasolina com potência nominal de 1000 W (UE-10, Honda), ligados a uma bateria em carregamento contínuo (capacidade de 840 Wh, 120 W, fornecendo uma corrente de 7 Ah).

Após a aquisição dos testemunhos, cada uma das seções recuperadas passou por uma escovação para a remoção de qualquer material que porventura estivesse impregnado. A seguir, foi feito um exame estratigráfico visual dos testemunhos. Por fim, foram medidas as dimensões das seções e pesadas em uma balança Bioprecisa BS3000A, com precisão de 0,1 g. A partir desses dados, determinou-se a variação de densidade volumétrica com a profundidade.

A equipe levou em média três dias de trabalho por furo. As seções de aproximadamente um metro foram armazenadas em embalagens de polietileno e acondicionadas em caixas de isopor que, posteriormente, foram transportadas por via aérea de Patriot Hills até Punta Arenas, no Chile. Ainda em 2005, os testemunhos foram levados de avião, sob refrigeração, de Punta Arenas até Nova Iorque, EUA e, finalmente, foram conduzidos por um caminhão frigorífico a Bangor, Maine, EUA.

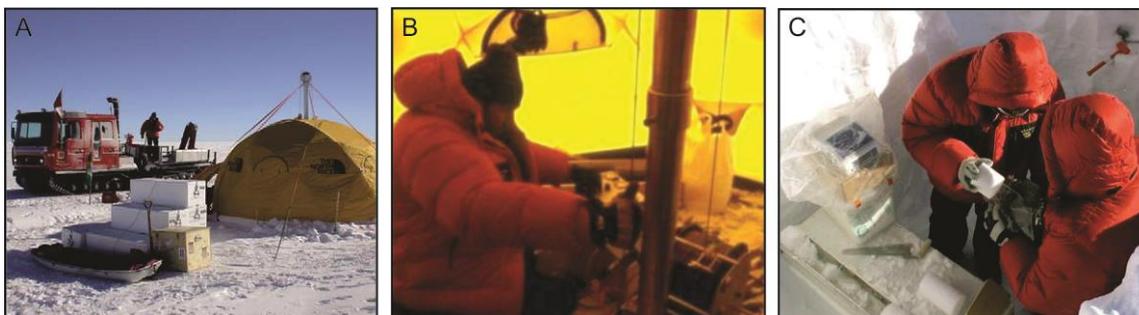


Figura 2.2: Fotografias da perfuração e coleta de amostras durante a travessia antártica de 2004. Em (A) barraca com os equipamentos de perfuração, (B) processo de perfuração e (C) fragmentação das amostras para armazenamento. Fonte: Jefferson C. Simões.

Durante a etapa de campo também foram medidas as temperaturas de cada poço de perfuração. Nesse processo foi utilizada uma sonda com resistência de prata, previamente calibrada, colocada na ponta de um cabo elétrico. Esta permaneceu no poço por um período de 24h para o estabelecimento do equilíbrio térmico. Segundo Patterson (1994), a temperatura da neve é afetada por variações sazonais da temperatura do ar apenas até 10–15 metros – pacote denominado “camada ativa da geleira”. Em profundidades maiores do que 15 m, o controle da temperatura é feito pelo fluxo de calor geotérmico (gerado pela fricção na base da geleira, pelo movimento diferencial interno, entre outros fatores). Sendo assim, a temperatura da neve entre 10 e 15 metros reflete a temperatura média do ar no local.

2.1.2 Amostragem do testemunho de *firn* BR-IC-4

A escolha do local de amostragem deve atender a algumas condições para garantir a confiabilidade no registro. Um fator essencial para preservação do gelo é o isolamento da área e temperaturas permanentemente muito baixas, o que culmina na redução do derretimento superficial, evitando percolação e recongelamento da água nas camadas de neve. Essa estabilidade auxilia na preservação das características químicas da neve do momento da deposição. Ainda, o sítio de perfuração deve apresentar dinâmica glacial simples, sendo preferencialmente plano e próximo a um divisor da bacia de drenagem glacial (Fig. 2.4), onde ocorrem os menores deslocamentos horizontais na coluna gelo – para que não sejam necessárias correções nas datações que considerem a dinâmica da massa de gelo.

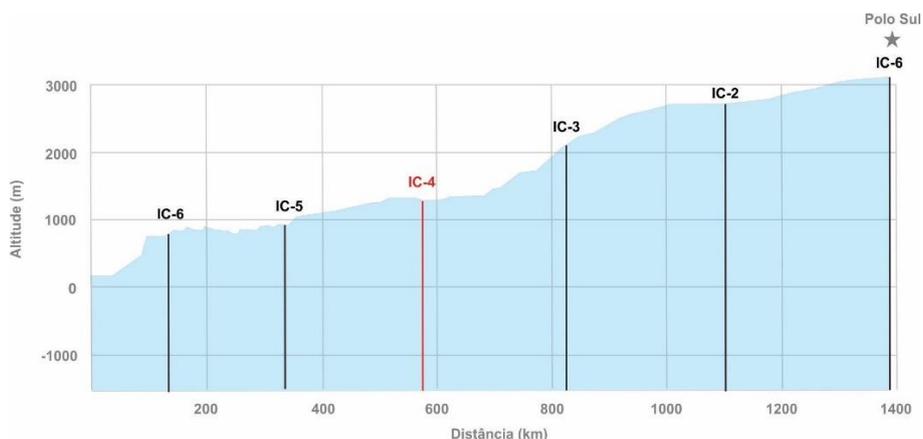


Figura 2.3: Perfil altimétrico dos testemunhos coletados na travessia antártica de 2004/2005. Em vermelho o local do testemunho BR-IC-4, analisado nesta dissertação. Fonte: Quantarctica.

O testemunho de *firn* BR-IC-4, com 22,20 m de extensão (Fig. 2.6), foi extraído nas coordenadas 83°58'59.4" S e 80°07'01.4" W, 1.295 m acima do nível médio do mar (medição feita por um altímetro com precisão de ± 10 m). A temperatura registrada no poço de perfuração, a 10 m de profundidade, foi de -33 °C – valor que representa a média de temperatura anual no sítio. O ponto de coleta está localizado no setor ocidental do manto de gelo antártico, distando 1.694 m da costa e aproximadamente 385 km das montanhas Patriot Hills.

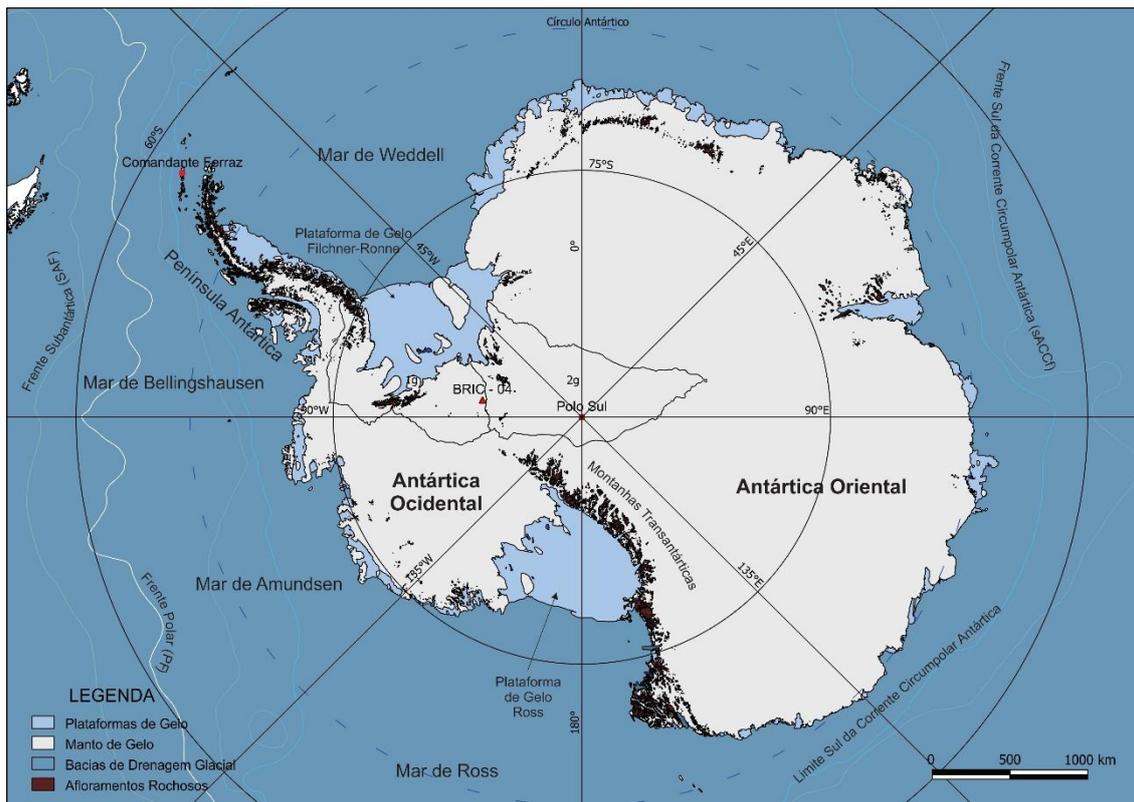


Figura 2.4: Os campos 1g e 2g representam duas bacias de drenagem glaciais. O testemunho BR-IC-4 foi perfurado próximo ao divisor de gelo (interface entre as duas bacias). Fonte: Quantarctica.

Ao longo da travessia (Fig. 2.3) foram observadas, na área entre os testemunhos BR-IC-2 e BR-IC-3, superfícies classificadas como “esmalte de gelo”, ou seja, gelo polido devido à ação do vento. Nessas zonas o balanço superficial de massa é próximo a zero, podendo oscilar entre $-0,2$ e $0,2$ metros equivalente de água ($m \text{ eq } H_2O$) a^{-1} . Na Antártica essas características são observadas geralmente acima dos 1.500 m de altitude, em regiões com topografia favorável a circulação de ventos catabáticos. As áreas adjacentes tendem a apresentar acumulação de neve mais elevada, com superfícies rugosas (identificada no sítio do testemunho BR-IC-3), podendo apresentar dunas ou

formas complexamente erodidas, tipo *sastrugi*, em que os cristais de neve apresentam uma granulação fina bem sinterizada (Lindau *et al.*, 2016). Já nas áreas vicinais a Patriot Hills (parte da cadeia de montanhas Ellsworth), a presença das montanhas exerce influência no padrão de acumulação, causando uma redução (constatada no testemunho BR-IC-6), provavelmente devido à erosão superficial provocada pela influência dos ventos catabáticos (Casassa *et al.*, 1998; Schwanck, 2012).

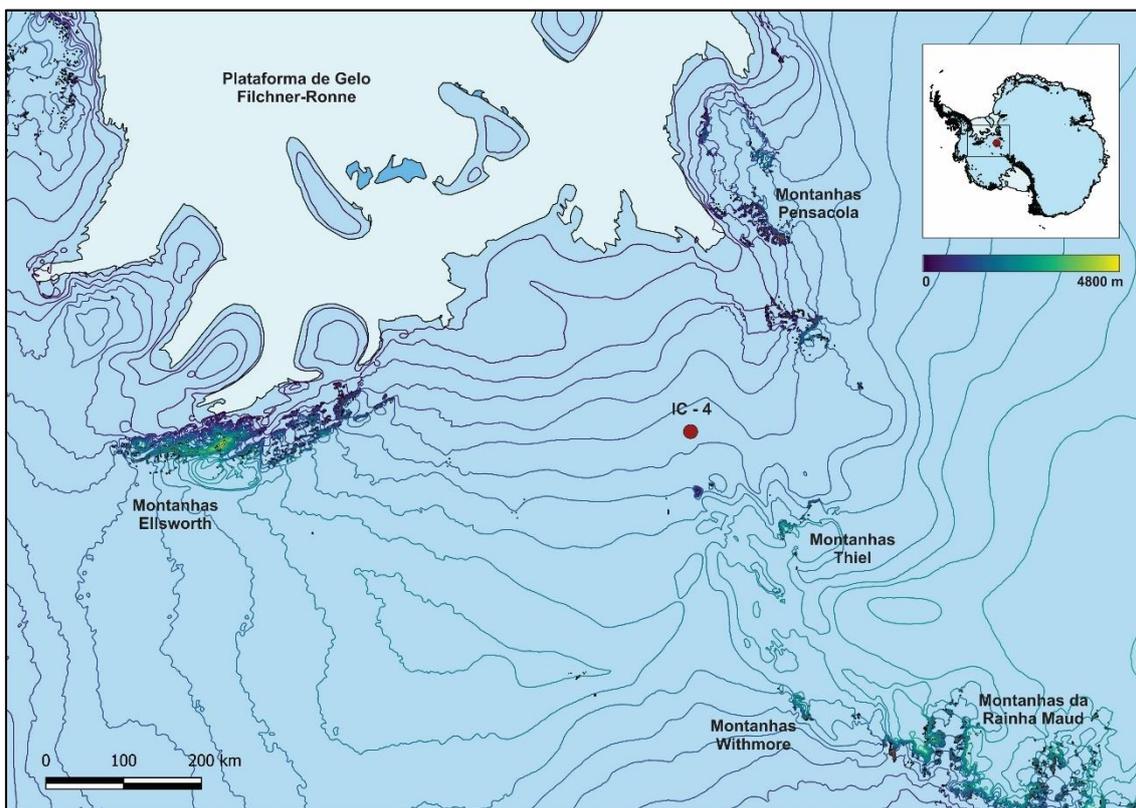


Figura 2.5: Mapa altimétrico da região de perfuração do testemunho BR-IC-4.

A taxa de acumulo anual de neve aumenta à medida que se distancia de Patriot Hills aumenta, pois perto delas ocorre ablação pela sublimação, formando campos de gelo azul. No entanto, quando se aproxima do Polo Sul, a acumulação anual tende a diminuir devido a maior continentalidade e aumento da altitude. Ainda, no ponto de recuperação do testemunho BR-IC-4, o gelo flui rumo a plataforma de gelo Filchner-Ronne (Casassa *et al.*, 1998). Os picos localizados na região (Fig. 2.5) influem também nos padrões de ventos superficiais, fazendo com o que estes fluam na direção NW, sendo as maiores cotas altimétricas encontradas nas proximidades as das montanhas Thiel (2.810 m) e Withmore (3.020 m), distantes 175 km e 165 km, respectivamente do sítio do testemunho BR-IC-4.

2.1.3 Estratigrafia do testemunho BR-IC-4

A análise estratigráfica do testemunho BR-IC-4 (Fig. 2.6) na etapa de campo foi realizada com o objetivo de identificar e classificar as camadas visíveis da neve polar – que tem origem deposicional e resultam das variações na precipitação e flutuações nas condições meteorológicas superficiais (Langway, 1970).

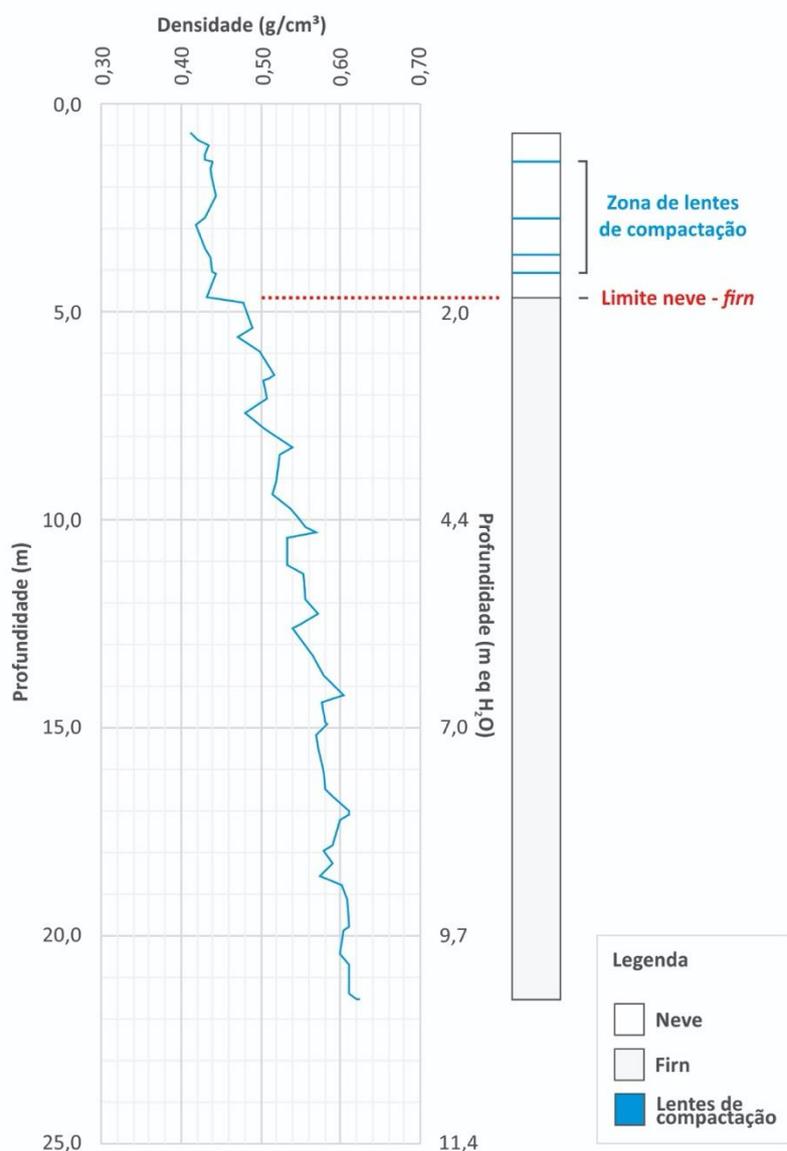


Figura 2.6: Perfil de densidade (g cm^{-3}) e estratigrafia ao longo dos 22,20 m de profundidade do testemunho BR-IC-4 (escala à esquerda é profundidade real, à direita a profundidade corrigida para a densidade, i.e., em metros equivalente de H_2O).

Os primeiros 4,7 m do testemunho constituem-se basicamente de neve (cristais de gelo que não sofreram modificações desde a sua deposição) e apresentam 4 camadas (variando entre 2 e 6 cm de espessura) intercaladas de zonas de compactação, ou seja,

camadas cuja densidade foi aumentada devido a ação do vento (Fig. 2.5). Nos metros seguintes, o testemunho é composto por uma grossa camada de *firn* que se estende até a sua base. O *firn* representa os cristais em fase intermediária, indicando uma transformação contínua das propriedades da neve, mas sem mudanças bruscas (Cuffey e Paterson, 2010). O testemunho BR-IC-4 apresenta densidade média de $0,53 \text{ g cm}^{-3}$ e não foram identificados nas observações de campo indícios de que tivesse ocorrido derretimento, percolação ou recongelamento de água, gerando modificações na estrutura da neve. Para as análises glacioquímicas, foram utilizados apenas os primeiros 12,97 m do testemunho BR-IC-4.

2.2 Trabalhos laboratoriais

2.2.1 Subamostragem e descontaminação das amostras

As análises em testemunhos de gelo exigem um protocolo rigoroso de descontaminação e preparação das amostras para assegurar resultados acurados. Em razão disso, os testemunhos de gelo da travessia antártica de 2004/2005, armazenados na cidade de Bangor (Maine, EUA), foram encaminhados para o *Climate Change Institute* (CCI) na Universidade do Maine, Orono – um dos principais centros de pesquisa sobre testemunhos de gelo no mundo. O CCI desenvolveu um sistema de derretimento contínuo de testemunhos e gelo que permite, sem manuseio, a amostragem discreta ($< 1 \text{ cm}$) para determinação de conteúdo iônico, elementos-traço e razão de isótopos estáveis (Osterberg *et al.*, 2006), permitindo a preservação de um arquivo de cada amostra, reduzindo problemas de dissolução incompleta de partículas e contaminação (Silva, 2012).

As etapas de subamostragem e descontaminação foram desempenhadas dentro de uma câmara fria ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$), cuja temperatura é mantida por sistema de resfriamento automático, capaz de evitar oscilações na mesma. Para o manuseio das seções de gelo é necessário o uso de roupas adequadas (botas, luvas, macacão e gorro) além de luvas plásticas estéreis para evitar contaminação das amostras. A limpeza do local de trabalho também é imprescindível, todos equipamentos utilizados (bancadas, serra elétrica, mesa de fluxo laminar horizontal, facas de cerâmica, canivete, régua e tubos de *Plexiglas*) devem ser limpos com água deionizada (DI) a partir de um sistema *MilliQ-Element*

(Millipore, Milford, EUA) com resistividade de 18,2 Ω para evitar contaminações. Além disso, os frascos utilizados para as análises de elementos-traço (ICP-MS – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) são embebidos em ácido HNO₃ 15% por uma semana, em seguida são lavados três vezes com água deionizada. Os frascos ficam, então, uma semana embebidos em água deionizada e após recebem novamente uma tríplice lavagem, são secos em capela e armazenados até o uso. Já os frascos usados para íons maiores (IC - *Ion Chromatography*) recebem tríplice lavagem em água deionizada, são embebidos em água deionizada durante a noite, passam pela tríplice lavagem novamente e são secos e tapados em capela equipada com filtro de ar classe 100. Testes dos frascos tanto de IC, como de ICP-MS confirmam a eficácia de sua limpeza. Os frascos para armazenamento de amostras para isótopos estáveis não necessitam esse processo de limpeza, porém devem estar secos.

As camadas externas dos testemunhos de gelo são inevitavelmente contaminadas durante a perfuração, o transporte e o armazenamento. Devido às concentrações extremamente baixas de impurezas medidas na neve/gelo polar (ppb, ou seja, $\mu\text{g L}^{-1}$), é essencial que se faça a descontaminação, eliminando o exterior sem transferir para as partes mais centrais e verificar a eficiência desse processo (Candelone *et al.*, 1994) para então dar seguimento a preparação das amostras. Para isso, as seções passam por um processo de raspagem manual da parte externa do testemunho com uma faca de cerâmica (removendo entre 2 e 4 mm), as extremidades de cada seção devem ser removidas por serem os locais mais suscetíveis a contaminações. Os pedaços descontaminados são acondicionados em tubos de *Plexiglas* (acrílico), respeitando o posicionamento estratigráfico original dos testemunhos – viabilizando a correta interpretação dos dados obtidos.

Os tubos de *Plexiglas* foram planejados pelos pesquisadores do CCI de acordo com as especificações exigidas pelo equipamento de fusão contínua por eles desenvolvido. Os tubos têm um sistema de trancas para facilitar a inserção e o manuseio dos testemunhos, impedindo sua movimentação posterior. Esses tubos são, então, envoltos em sacos plásticos e depositados dentro de cilindros revestidos com uma membrana que possui propriedade de isolamento térmico, permitindo o transporte até a sala limpa.

A primeira seção do testemunho BR-IC-4, cujo tamanho era de 88 cm, por ser constituída de neve friável, não pode ser processada no sistema de fusão contínua. Os primeiros 32 cm e os últimos 25 cm do testemunho foram removidos e enviados para análises de microbiologia por outro grupo de pesquisa.

2.2.2 Derretimento e quarteamento das amostras

Após a descontaminação, as seções foram enviadas para uma sala limpa de classe 100, ou seja, uma sala sob pressão positiva em relação às áreas adjacentes e com presença máxima de 100 partículas maiores do que 0,5 μm em cada 28,3 litros de ar (Federal Standard 209 E, 1988). Nesse local, foram armazenadas em freezer a -20 °C.

Para dar início ao derretimento do testemunho, o tubo de acrílico é acoplado ao sistema de fusão contínua, elaborado pelos pesquisadores do CCI a partir do modelo proposto por Röthlisberger *et al.* (2000), que possibilita uma amostragem discreta e quarteamento automático da seção. Segundo Osterberg *et al.* (2006), o sistema permite ainda amostrar o testemunho simultaneamente e de forma contínua para três análises glacioquímicas diferentes: elementos maiores por cromatografia iônica (IC), elementos-traço por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e isótopos estáveis por espectrometria de massas de razão isotópica (IRMS – *Isotope-ratio mass spectrometry*) ou espectroscopia de cavidade ressonante do tipo *ring-down* (CRDS – *Cavity Ring-Down Spectroscopy*).

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

O sistema de fusão contínua (Fig. 2.7) é composto por um cone e um disco de níquel (> 99,99% Ni), montados sobre uma base de alumínio que pode ser aquecida. O disco de níquel tem uma espessura de 3 mm, apresenta um furo central (onde o cone é encaixado), uma série de ranhuras radiais de 200 μm (por onde flui a água do degelo) e um anel separador (com 1 mm de elevação) que divide a água do degelo em dois canais

distintos. A água de degelo da parte externa do testemunho é direcionada pelo “canal externo” para os frascos de isótopos estáveis, e a água de degelo da porção interna do testemunho é direcionada pelo “canal interno” para os frascos de íons maiores e elementos-traço. As ranhuras no disco produzem uma força capilar descendente que impede a absorção da água do degelo pelo testemunho em derretimento, permitindo que tanto o *firn* quanto o gelo sejam derretidos continuamente (Röthlisberger *et al.*, 2000). Segundo Osterberg *et al.* (2006), a quantidade de amostra necessária para as análises de ICP-MS é de 2 mL, 4 mL para IC e pode variar entre 20 e 50 mL para isótopos estáveis. Sendo assim, a resolução máxima é de 1 cm de gelo por amostra (~2 cm de *firn*).

A água de degelo do canal interno é bombeada por duas bombas peristálticas Gilson (Middleton, WI), passando a partir do disco por tubos de PTFE (politetrafluoretileno) com 3,2 mm de espessura (sendo 1,6 mm o diâmetro interno do tubo) chega à tubulação de silicone/PTFE das bombas (STA-PURE, Gore e Associados) com 2,8 mm de diâmetro interno. Outra bomba peristáltica controla o fluxo de água de degelo do canal externo. As taxas de bombeamento são controladas pela taxa de derretimento do gelo e dimensões do testemunho de gelo. Além disso, são ajustadas para que haja sempre fluxo líquido do interior em direção a parte externa do testemunho, evitando a contaminação da amostra em posição mais interna.

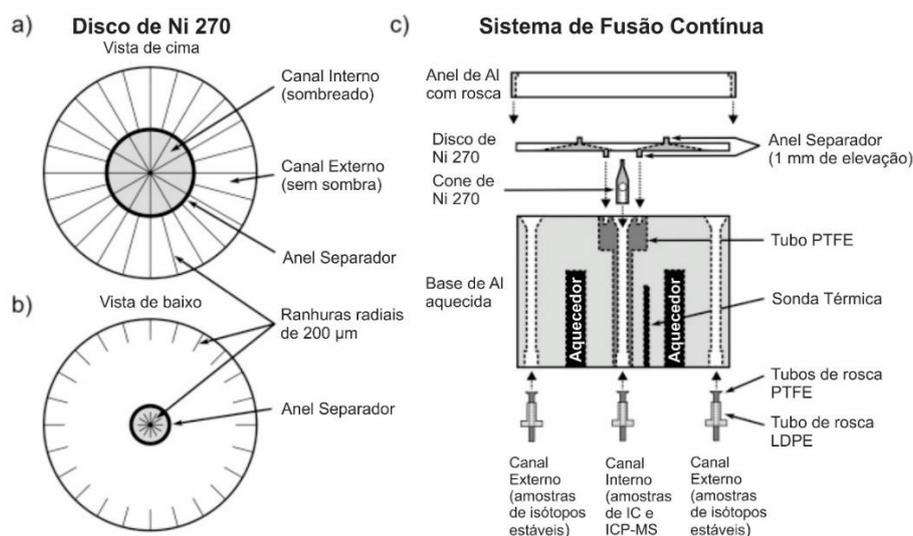


Figura 2.7: Diagrama esquemático do topo (a) e base (b) do disco de níquel usado no sistema de fusão contínua, e base de fusão aquecida (c). Fonte: Osterberg *et al.*, 2006.

Antes de cada sessão de fusão, amostras de brancos de água deionizada são verificadas para monitorar a degradação da tubulação. Os tubos e conectores são trocados a cada três meses para evitar que haja ressecamento e perda de amostra.

O degelo do canal interno é dividido em dois coletores fracionados Gilson: um que coleta as amostras de ICP-MS em frascos de polipropileno (PP), previamente limpos com ácidos em capela, e um segundo coletor fracionado que coleta amostras de IC em frascos de PP previamente limpos com água deionizada. A água de degelo potencialmente contaminada do canal exterior é apanhada por um terceiro coletor de Gilson em frascos de PP ou polietileno de alta densidade (PEAD) para análise de isótopos estáveis (Fig. 2.7). A coletora fracionada “mestre” mede o volume de amostra IC através da contagem de gotas e aciona os coletores fracionados de ICP-MS e isótopos estáveis para, simultaneamente, avançarem para a próxima amostra quando o volume predeterminado é coletado (Osterberg *et al.*, 2006). As amostras de ICP-MS e IC podem ser coletadas nos frascos que são analisadas, reduzindo o contato e risco de contaminação.

O conjunto de equipamentos é montado dentro de um freezer vertical mantido a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e somente a placa de alumínio é aquecida, fora ficam as bombas e os coletores – todos em uma sala limpa com filtros de alta eficiência de filtragem de partículas do ar (*High Efficiency Particulate Air* – HEPA) (Fig. 2.8). Além disso, os pesquisadores utilizam aventais e botas antipartículas, máscaras e luvas de polipropileno durante toda a preparação e fusão das amostras.

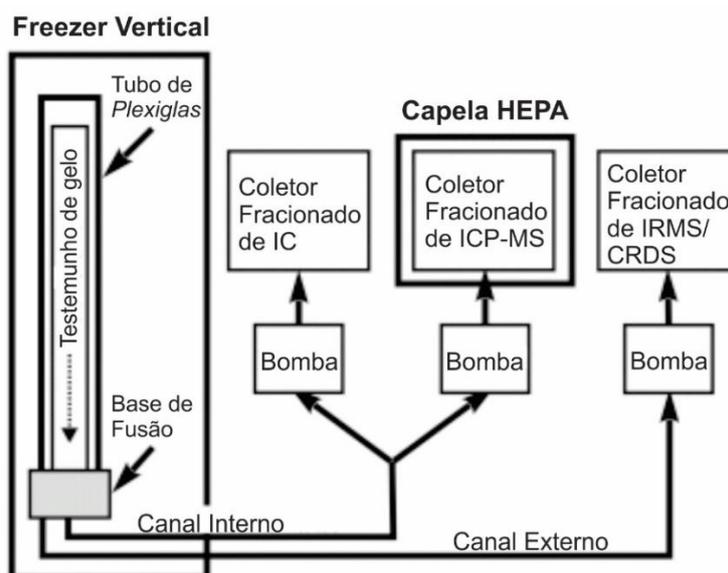


Figura 2.8: Diagrama esquemático do sistema de fusão contínua. Os coletores fracionados coletam amostras de um fluxo contínuo de água de degelo para análises de IC, ICP-MS e IRMS/CRDS. O sistema completo pé abrigado em uma sala limpa com filtro HEPA. Fonte: Osterberg *et al.* (2006).

A base de alumínio é aquecida a uma temperatura entre 15 e 25 °C (dependendo da densidade do gelo/*firn*) por dois aquecedores de 250 W, resultando numa taxa de fusão de 1,5 e 3 cm min⁻¹. A temperatura da base é medida por um termopar e mantida por um controlador de tempo e temperatura *Omega* CSC32 (Stamford, CT, EUA). A seção do testemunho de gelo/*firn* é montada reta em recipientes de *plexiglas* previamente limpos e abertos apenas no fundo, onde o gelo está em contato com a placa de Ni do aparelho de fusão. Um suporte de PEAD mantém o recipiente em posição sobre a base aquecida.

Água deionizada é bombeada durante uma hora pelo sistema de fusão antes do início dos trabalhos de derretimento, para que o mesmo seja limpo. Os brancos de água deionizada são recolhidos no fim desse processo para confirmar a limpeza. Ao fim do dia de trabalho, água deionizada é novamente bombeada por uma hora para a remoção dos resquícios do gelo que foi fundido. Posteriormente ao escoamento de todo líquido, o equipamento é desmontado, o cone e o disco são lavados com água deionizada e citranox e a secagem é feita em capela com pressão positiva.

No processo de fusão do testemunho de *firn* BR-IC-4 foram coletadas frações de 3 mL para análises de elementos-traço (ICP-MS), 6 mL para íons maiores (IC) e entre 10 e 25 mL para isótopos estáveis (IRMS/CRDS).

Após a fusão, as amostras de isótopos estáveis e de íons maiores são imediatamente congeladas. Já as de elementos-traço foram acidificadas com HNO₃ bidestilado a 1% em uma capela equipada com filtro de ar (classe 100) e foram deixadas para reagir com o ácido por aproximadamente 24h antes de serem congeladas a -20 °C.

2.2.3 Análises glacioquímicas

As análises glacioquímicas foram realizadas nos primeiros 12,97 m do testemunho BR-IC-4, correspondendo a um total de 599 amostras. Estas foram desenvolvidas nos laboratórios do CCI e no Laboratório de Glacioquímica/Isótopos Estáveis do Centro Polar e Climático da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

2.2.3.1 Análises de isótopos estáveis

As razões de $^2\text{H}/^1\text{H}$ (δD) das 200 primeiras amostras foram realizadas via espectrometria de massa com fonte gasosa (GSMS – *Gas Source Mass Spectrometry*) no CCI, segundo os procedimentos analíticos descritos por Osterberg *et al.* (2006). As razões desses isótopos foram determinadas pela técnica de redução de Cr com um analisador elementar Eurovector acoplado a um espectrômetro de massa Micromass IsoPrime. O aparelho trata-se de um espectrômetro de massa de fluxo contínuo que inclui três partes fundamentais: (i) a “fonte” de íons positivamente carregados ou íons moleculares; (ii) um analisador magnético, e (iii) os coletores de íons. A fonte é uma câmara de baixa pressão ($\sim 10^{-5}$ torr) na qual a amostra ou o gás padrão é ionizado por um forte campo eletrostático. Uma vez formados, os íons são acelerados e concentrados por placas carregadas, fazendo com que este feixe entre no “tubo de voo”. Esse tubo tem uma dobra que coincide com um eletroímã que altera o caminho dos íons de acordo com a razão de massa/carga, portanto muitos feixes deixam o setor magnético. Múltiplos detectores íons são organizados para coletar os feixes de íons de interesse. Esses coletores medem cada feixe como uma corrente que pode ser amplificada e determinada com alta precisão.

A precisão da técnica é de 0,5‰ para a razão $^2\text{H}/^1\text{H}$. O parâmetro δD foi determinado em relação ao padrão de referência VSMOW2 – *Vienna Standard Mean Ocean Water*, pela seguinte expressão:

$$\delta\text{D} \text{ ‰} = \frac{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{amostra}} - \left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{VSMOW}}}{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{\text{VSMOW}}}$$

As demais amostras (201 - 600 para $^2\text{H}/^1\text{H}$ e 01 - 600 para $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), tiveram suas razões de isótopos estáveis (δD e $\delta^{18}\text{O}$) determinadas no Laboratório de Glacioquímica/Isótopos Estáveis do CPC. Para tanto, foi utilizado o sistema PICARRO® de espectroscopia de cavidade ressonante do tipo *ring-down* (CRDS – *Cavity Ring-Down Spectroscopy*), com tecnologia a *laser* na faixa do infravermelho próximo – faixa de frequência na qual as moléculas de água sofrem absorção. Essa técnica baseia-se na medição da taxa de absorção de um pulso de luz confinado em uma cavidade óptica fechada com alto fator de qualidade (fator-Q) não na magnitude da absorção, como no IRMS.

O sistema PICARRO[®] (Fig. 2.9) apresenta os seguintes componentes fundamentais: um autoamostrador (Picarro A0325), um vaporizador (Picarro A0211), um analisador (Picarro L2130-i), duas bombas peristálticas, bandeja para amostra e estações de limpeza de seringa. O equipamento é ligado a um sistema externo de gás nitrogênio (N₂).

As análises são realizadas da seguinte forma: a seringa acoplada ao amostrador, após passar pelo processo de limpeza com água ultrapura e solução de metilpirrolidona, extrai 2µl da amostra e os deposita dentro do vaporizador, cuja temperatura é mantida a 110 °C. Em seguida, através do sistema de bombas, a amostra é conduzida por gás N₂ de alta pureza (> 99,999%) até a cavidade óptica, que contém três espelhos de alta refletividade (99,9999%), proporcionando a acurácia na determinação do tempo de decaimento da intensidade da luz na cavidade (com pressão e temperatura constantes). No interior da cavidade, o vapor d'água é incidido por um feixe de luz cujo comprimento de onda (λ) é ajustado para os espectros em que a água absorve a luz e, posteriormente, para os quais não absorve. Assim, são comparadas a constante de tempo de decaimento da luz na cavidade com amostra e na cavidade vazia, resultando no valor de absorção da amostra. As medidas são feitas por um osciloscópio interno que recebe o sinal elétrico enviado pelo fotodetector. Com essa informação, o equipamento calcula a concentração absoluta de H₂¹⁶O, H₂¹⁸O e HDO, convertidos para notação δ .

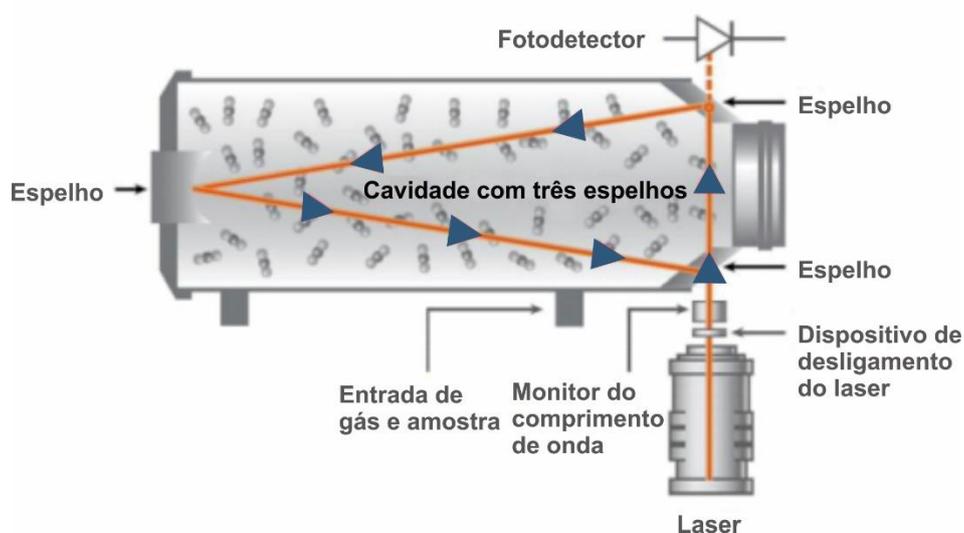


Figura 2.9: Desenho esquemático da cavidade óptica do sistema PICARRO[®] L2130-i. Fonte: PICARRO[®] (<https://www.picarro.com/>).

O limite de detecção do equipamento é de até 10 ppb e precisão garantida é de 0,03‰ para $\delta^{18}\text{O}$ e 0,2‰ para δD . Os resultados obtidos são comparados aos padrões internos do laboratório que são calibrados regularmente por padrões certificados (SLAP – *Standard Light Antarctic Precipitation* e GISP – *Greenland Ice Sheet Precipitation*). Os valores de delta resultantes são expressos em partes por mil (‰), fazendo uso da referência padrão de composição isotópica média dos oceanos (*Vienna Standard Mean Ocean Water – VSMOW2*).

Tabela 2.2: Especificações do analisador PICARRO® L2130-i.

PICARRO® L2130-i.	
Técnica de medição	CRDS
Temperatura	10 a 35°C (amostra líquida e operação do sistema)
Pressão da amostra	300 a 1000 Torr
Taxa de fluxo da amostra	~ 40 sccm a 760 Torr, sem necessidade de filtragem
Precisão	Garantida: 0,03‰/0,2‰ para $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$ Típica: 0,011‰/0,038‰ para $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$
Tempo de análise	12 a 54 minutos por amostra

2.2.3.2 Análises de elementos-traço

As análises de elementos-traço foram realizadas utilizando o *Thermo Electron Element 2* do CCI, com medições em baixa, média e alta resolução. O uso de um sistema de introdução de amostra APEX ESI de alta sensibilidade é responsável por aumentar a sensibilidade do instrumento e reduzir a formação de óxidos no plasma, baixando os limites de detecção e permitindo que os elementos menos abundantes sejam medidos. O amostrador Cetac (Omaha, NE), modelo ASX 260, está localizado dentro de uma capela HEPA classe 100 adjacente ao instrumento para reduzir contaminação posterior. O ICP-MS é calibrado diariamente com cinco padrões adequados ao intervalo de concentração da amostra esperado. O padrão de referência de água fluvial (SLRS-4, Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá, Ottawa, Canadá) é usado de referência para verificar a calibração, visto que não há um padrão certificado disponível para elementos-traço no gelo polar. Os padrões de checagem são medidos ao longo da análise para monitorar a longo prazo a deriva de sensibilidade. O software de bloqueio automático de massa *Thermo Electron* é

utilizado para compensar o desvio de massa. Em um esforço para minimizar a manipulação de amostras e possível contaminação, nenhum padrão interno é utilizado. Resultados dos padrões selecionados, padrão de referência e análises em duplicado no IC confirmam a validade desta técnica para as amostras de gelo com baixas concentrações.

O espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado é constituído basicamente por um sistema de introdução de amostra; a fonte de plasma acoplado; a região da interface; o sistema de lentes; os setores magnético e elétrico, e os sistemas de vácuo, detecção e controle. No sistema de introdução de amostra, o gelo derretido é transformado em aerossol. As gotas menores que 10 μm são selecionadas e transferidas para o plasma, onde o solvente evapora e as partículas são vaporizadas, atomizadas e ionizadas. Em seguida, os íons são extraídos do plasma através do amostrador e dos cones de *skimmer* para dentro do analisador de massa para serem separados de acordo com a sua razão de massa e carga (m/z) no setor magnético e de acordo com a energia no setor elétrico. Quando os íons saem do espectrômetro de massa, atingem uma superfície ativa do detector e geram um sinal eletrônico mensurável.

Para validar a medida de concentração dos elementos-traço foi empregado o uso de amostras de controle, denominados brancos. Os frascos contendo os brancos são preparados e tratados mesma maneira que os frascos de amostras, porém contêm água deionizada, ao invés de uma amostra de neve. Esses resultados definem os limites de detecção do método (LDM), de acordo com o qual o limite de detecção para cada elemento equivale a três vezes o desvio padrão desse elemento em uma série de brancos. (Dixon *et al.*, 2012). Os valores de brancos encontrados estavam dentro do intervalo esperado para a técnica utilizada.

É possível alterar a largura das fendas de entrada e saída dos íons, modificando a resolução em massa. No equipamento utilizado, existem três configurações disponíveis: baixa resolução ($m/\Delta m = 400$), média resolução ($m/\Delta m = 4.000$) e alta resolução ($m/\Delta m = 10.000$). No presente trabalho foi utilizado o modo de baixa resolução para a determinação do Sr e média resolução para S e Na. As especificações do sistema estão descritas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Configurações utilizadas nas análises com o ICP-MS da UMaine.

Thermo Electron Element 2	
Potência	1280 W
Vazão do gás do plasma	16 L min ⁻¹
Vazão de gás auxiliar de argônio	0,85 L min ⁻¹
Vazão de gás do nebulizador	0,8 L min ⁻¹
Cone amostrador	Ni; 1,1 mm
Cone skimmer	Ni; 0,8 mm
Sistema de introdução de amostras	ESI ApexQ
Nebulizador	ESI PFA-ST
Resolução (m/Δm)	Baixa: 400; média: 4000 e alta: 10.000
Taxa de absorção da amostra	100 μ L min ⁻¹
Sensibilidade	800 000 cps (contagem por segundo) para 100 ng 1-1 115In
Tempo total de medição	2 min 20 s

2.2.3.3 Análises de íons majoritários

As análises de íons majoritários foram desempenhadas nos laboratórios do CCI. As concentrações dos íons Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ foram determinadas nas 200 primeiras amostras do testemunho *firm*, utilizando um cromatógrafo iônico Dionex 500 com supressão química e detectores de condutividade. O sistema possui um amostrador automático *Gilson 215-Liquid Handler*, EUA, que encaminha cátions e ânions simultaneamente para análise. As especificações do sistema utilizado estão descritas na Tabela 2.4.

A técnica da cromatografia iônica explora as distintas intensidades de interação entre os íons (analitos da amostra) contidos em uma fase móvel e o substrato de separação (resina) por ela percorrido – que compõe a fase estacionária localizada no interior da coluna analítica. Quanto mais forte for a interação, maior será o tempo necessário para um determinado íon passar pela coluna e chegar até o detector – que marca o instante de sua chegada e registra da intensidade dos sinais detectados (Lindau, 2014; Thoen, 2017).

A fase móvel (eluente) utilizada consiste em: hidróxido de potássio (KOH) para ânions, com gradiente de 1 a 8 mM e 20 mM isocráticos de ácido metanossulfônico (MSA) para cátions. O eluente é introduzido no sistema por intermédio de uma bomba,

cuja pressão varia entre 1000 e 1500 psi, responsável por mobilizar o eluente através de todo o sistema. A amostra, por sua vez, é injetada por uma válvula de três vias com duas portas, conectadas a um *loop* (reservatório) de amostra. A injeção da amostra é realizada à pressão atmosférica. Inicialmente, a amostra entra no *loop* com válvula na posição “carregar”. Após o preenchimento deste, a posição da válvula é alterada para “injetar” e a fase móvel passa pelo *loop* transportando a amostra para a coluna analítica (fase estacionária). A coluna de troca iônica é usada como fase estacionária nesse tipo de análise. Os componentes da amostra ficam temporariamente presos na superfície da coluna, na qual ocorrem trocas iônicas durante a passagem do fluxo da fase móvel. O detector mede a condutividade elétrica de cada íon, assim que os mesmos vão gradativamente completando o percurso. A coluna supressora tem a função de aumentar a sensibilidade do sistema, removendo a interferência dos íons correspondentes ao eluente e reduzindo sua condutância de fundo, ao mesmo tempo em que aumenta a condutividade elétrica dos íons da amostra (Hammes, 2011; Lindau, 2014).

Tabela 2.4: Especificações do cromatógrafo iônico Dionex 500

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

3 CAPÍTULO – Resultados

3.1 Concentrações de isótopos estáveis

O resumo estatístico das análises de conteúdo isotópico (δD , $\delta^{18}O$ e d) do testemunho BR-IC-04 encontram-se na na tabela 3.1. Do total de 599 amostras analisadas, apenas três foram descartadas (215, 216 e 217), em virtude de apresentarem valores muito destoantes e incoerentes com os padrões obtidos. A provável causa é que tenham sofrido alteração pós-amostragem.

Tabela 3.1: Resumo estatístico das concentrações isotópicas e suas análises estatísticas.

Conteúdo isotópico (δD e $\delta^{18}O$) e excesso de deutério (d)			
Parâmetro isotópico	δD	$\delta^{18}O$	d
Número de amostras	596	396	396
Média	-314,42	-39,95	3,70
Valor máximo	-256,30	-35,08	6,45
Valor mínimo	-367,90	-44,96	-3,23
Mediana	-314,95	-39,91	3,77
Desvio padrão (\pm)	19,01	2,05	1,55

A série isotópica (δD e $\delta^{18}O$) e o excesso de deutério ($d = \delta D - 8\delta^{18}O$) de todas as amostras do testemunho BR-IC-4 estão representadas na Figura 3.1 em relação a profundidade em equivalente de água. Os valores isotópicos encontrados são condizentes com a compilação de resultados previamente obtidos na área de estudo, demonstrados no mapa de razões de isótopos estáveis de amostras da Antártica (Masson-Delmotte *et al.*, 2008), no qual o δD varia entre -240 e -400 ‰; e o $\delta^{18}O$, entre -30 e -50 ‰. Ainda, os valores de excesso de deutério (d) são similares aos encontrados neste setor por Dahe *et al.*, (1994).

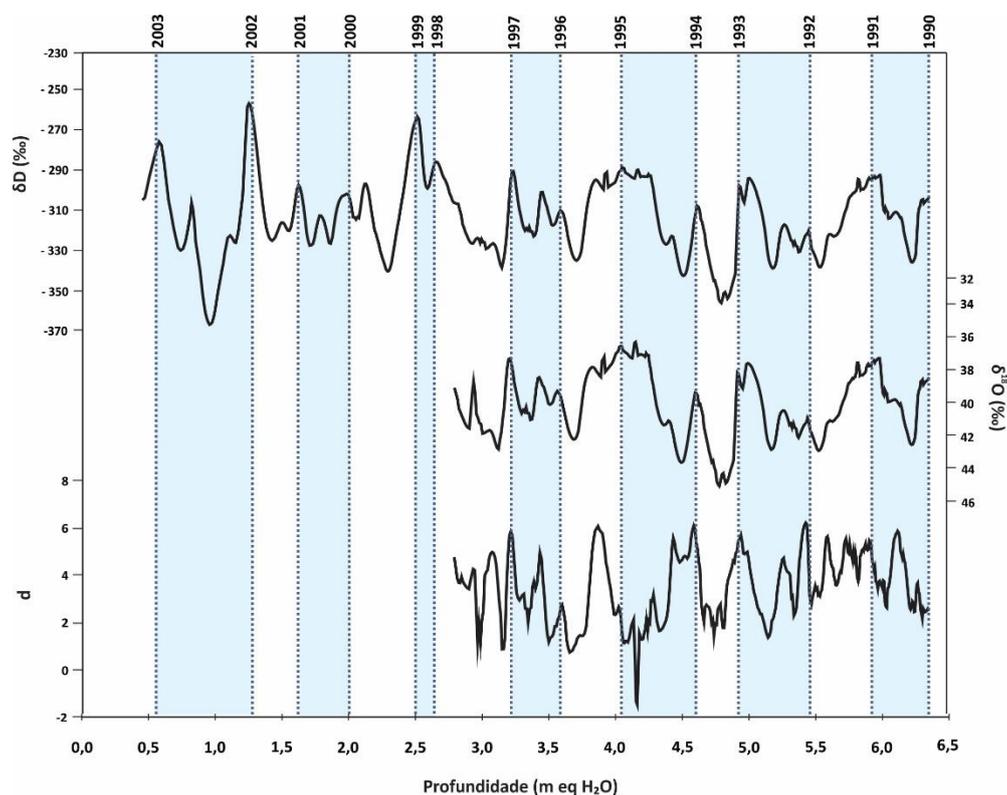


Figura 3.1: Perfis isotópicos (δD , $\delta^{18}O$) e excesso de deutério em relação a profundidade (m eq H_2O).

Os resultados do testemunho BR-IC-4 respeitam a equação da linha meteórica de água global (Craig, 1961), evidenciando a íntima relação entre os isótopos de hidrogênio e oxigênio nas moléculas de água (Fig. 3.2) e que não ocorreu fracionamento isotópico pós-deposicional (*e.g.*, por derretimento e recongelamento).

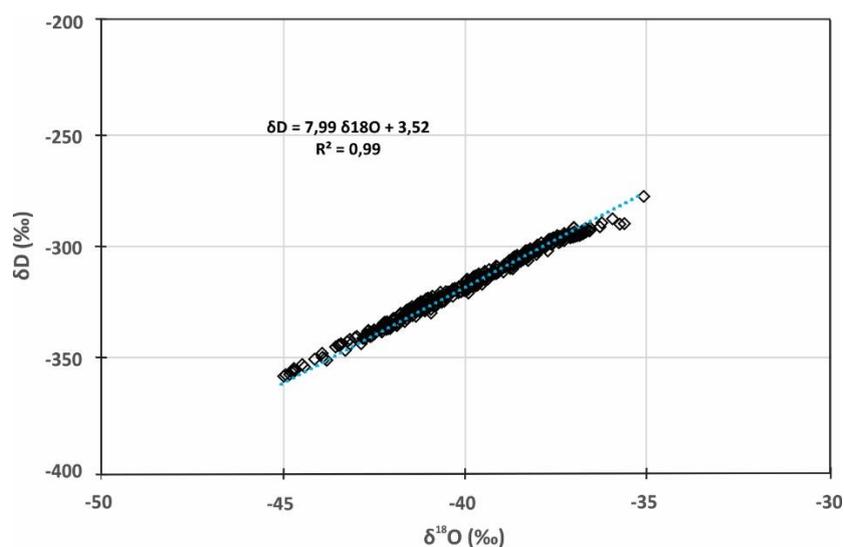


Figura 3.2: Gráfico exibindo a relação linear entre as razões isotópicas (δD , $\delta^{18}O$) do testemunho de *firn* BR-IC-4.

3.2 Datação

A datação do testemunho de *firn* BR-IC-4 foi realizada através da contagem multiparamétrica das camadas anuais (Fig. 3.3). Para a identificação das variações sazonais foram utilizados os dados das razões isotópicas (δD , $\delta^{18}O$) e as concentrações iônicas (MS^- , Na^+ , $nssSO_4^{2-}$) e de elementos-traço (Na, S, Sr). A partir desses dados, os picos correspondentes ao verão austral foram tomados como marcadores e utilizados para indicação sequencial dos anos.

Os perfis das razões isotópicas e concentrações iônicas e elementares foram elaborados utilizando a média móvel dos dois elementos adjacentes, a fim de filtrar ruídos nas séries e proporcionar maior inteligibilidade no reconhecimento dos anos.

Os picos de δD , $\delta^{18}O$ indicam precipitações do ápice do verão, quando o fracionamento isotópico menor em relação ao inverno e a maior proximidade das fontes de massa de ar que carregam umidade (devido à retração do gelo marinho) resultam em uma precipitação com valores isotópicos mais positivos. Os parâmetros iônicos MS^- (metilsulfonato) e $nssSO_4^{2-}$ (sulfato de origem não marinha) apresentam seus valores máximos verão, sendo o primeiro originado da atividade biológica marinha, e o segundo predominantemente da oxidação do metilsulfonato, podendo também ter origem de atividade vulcânica. Já as concentrações de Na^+ tem a sua máxima registrada no inverno, sendo um importante marcador de *spray* marinho gerado pela ablação de *frost flowers*. Quanto aos elementos-traço, o Sr – que é majoritariamente oriundo de sal marinho, atinge seu auge durante o inverno. O S apresenta maior variação em decorrência da diversidade de fontes possíveis (vulcânica, crustal, marinha e antropogênica), porém é possível identificar um pico de enxofre no ano de 1991, quando, entre os meses de setembro e novembro, foram constatadas plumas estratosféricas provenientes das erupções vulcânicas do Monte Pinatubo (Filipinas) e do Cerro Hudson (Chile) sobre o Polo Sul geográfico. Estima-se que essa deposição tenha continuado até meados de 1994 (Cole-Dai e Mosley Thompson, 1999).

A datação do testemunho BR-IC-4 inicia-se no ano de 2003, devido a remoção dos primeiros 32 cm do testemunho para outras análises, e estende-se até 1990 – compreendendo 13 anos de registro.

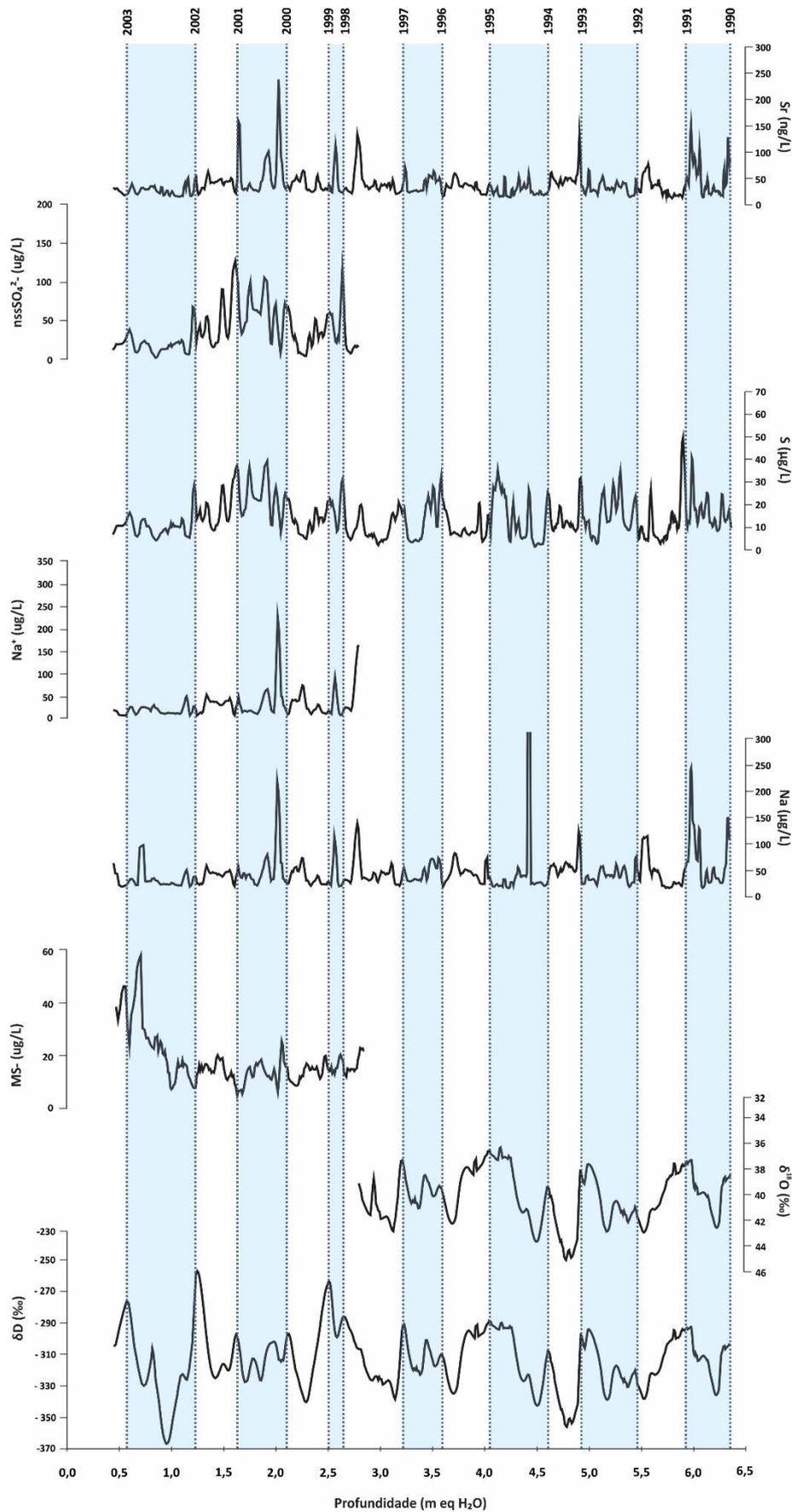


Figura 3.3: Datação do testemunho de *firn* BR-IC-4 determinada pelas razões isotópicas (δD , $\delta^{18}O$), concentrações iônicas (MS^- , Na^+ , $nssSO_4^{2-}$) e de elementos-traço (Na, S, Sr).

3.3 Taxa de acumulação

As camadas anuais de testemunhos de *firn* da Antártica fornecem registros detalhados das taxas de acumulação que podem ser utilizados para examinar a variabilidade climática através do tempo, bem como mudanças no balanço de massa do manto de gelo. A acumulação média de um sítio é parcialmente relacionada à topografia do manto de gelo e à distância das fontes de umidade, enquanto a variabilidade temporal nesses registros reflete mudanças no transporte atmosférico de umidade, posição e intensidade ciclônica, sazonalidade da precipitação, e temperatura (Zwally *et al.*, 1989; Vaughan *et al.*, 1999; Kaspari *et al.*, 2004).

No testemunho BR-IC-4, a taxa de acumulação foi determinada com base na datação obtida pela variabilidade química sazonal, utilizando-se a densidade para o cálculo em m eq H₂O. Não foram observadas deformações no testemunho que interferissem nos resultados, como o afinamento das camadas. A acumulação média anual corresponde a $0,48 \pm 0,09$ m eq H₂O a⁻¹, sendo o valor máximo detectado de 0,70 m no ano de 1999 e o mínimo de 0,37 m eq H₂O a⁻¹ em 2002. As taxas de acumulação do período 1990–2003 encontram-se na Fig. 3.4.

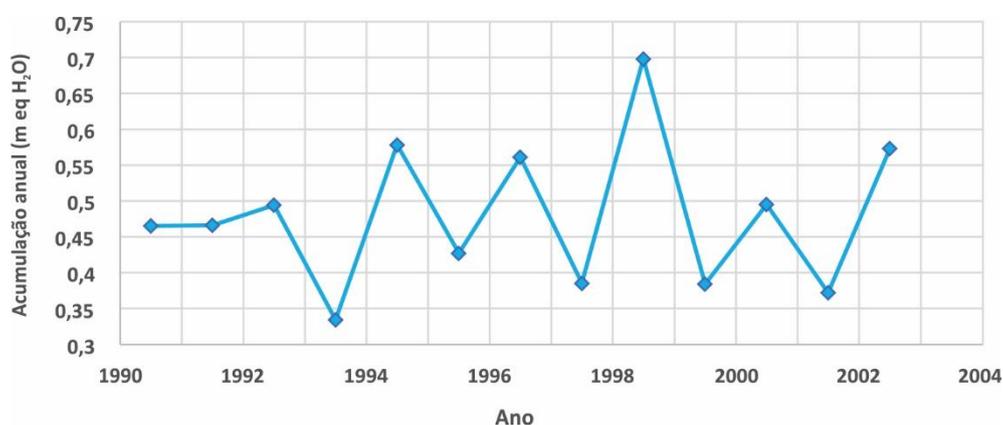


Figura 3.4: Taxa de acumulação anual média do testemunho BR-IC-4.

3.4 Origem das massas de ar

Os modelos de trajetória das massas de ar indicam que suas principais fontes de umidade durante os meses de inverno são oceânicas, sendo elas os mares de

Bellingshausen, Weddell e Amundsen. Já nos meses de verão, os ventos se originam no interior do continente e da zona costeira, especialmente da Terra da Rainha Maud.

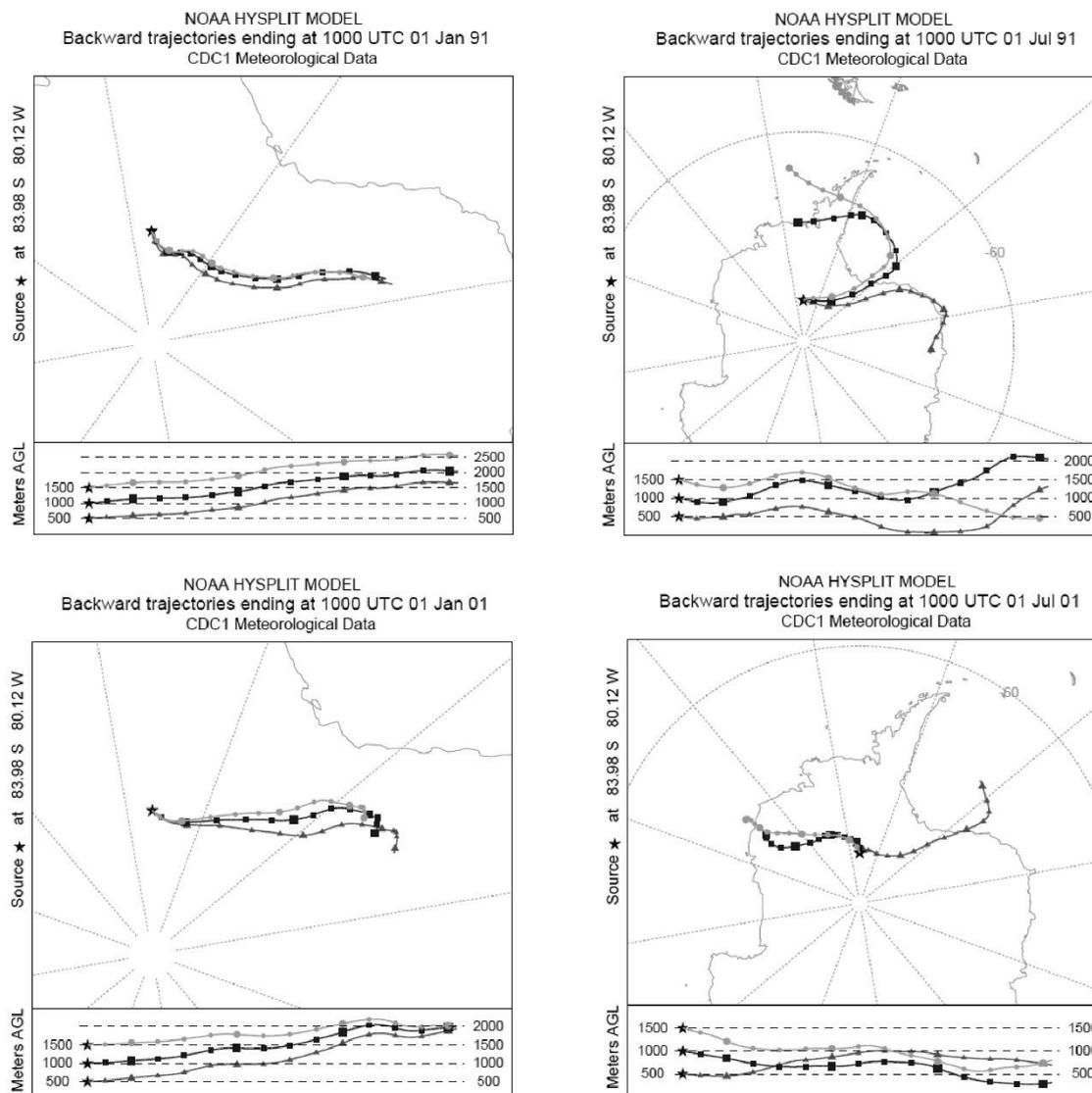


Figura 3.5: Modelo HYSPLIT (NOAA) das retrotrajetórias de massas de ar que chegam ao sítio do testemunho BR-IC-4 nos meses de inverno e verão de 2001 e 1991.

4 CAPÍTULO – Discussões

4.1 Variações nas razões isotópicas de δD e $\delta^{18}O$

A variação nos valores isotópicos, de acordo com Dansgaard (1964), é substancialmente controlada pela temperatura de condensação no local de precipitação. No entanto, diversos outros aspectos modulam a composição isotópica nos arquivos dos testemunhos de gelo, especialmente fatores geográficos (continentalidade, latitude e elevação) e as diferentes fontes das massas de umidade e sua forma de transporte (Cuffey e Paterson, 2010).

4.1.1 Fatores geográficos e origem da precipitação

O testemunho de *firn* BR-IC-4 foi coletado a 1.694 m de distância da costa, em uma altitude de 1.295 m e a temperatura média aferida no local foi de -33 °C. Apesar da área de estudo se encontrar no interior do continente, a precipitação é predominantemente originada na costa e no oceano – nos mares de Bellingshausen e Weddell e na Terra da Rainha Maud.

As razões isotópicas dependem dos processos de fracionamento, que ocorrem durante as mudanças de fase da água ao longo do seu ciclo atmosférico devido às diferentes pressões de saturação do vapor e à difusividade das moléculas de água (que é inversamente proporcional à sua massa) (Cuffey e Paterson, 2010). Os isótopos mais pesados são preferencialmente extraídos do vapor d'água durante a condensação ao longo da trajetória, fazendo com que o vapor d'água restante e suas precipitações subsequentes sejam isotopicamente mais leves.

As diferentes origens das massas de umidade e os caminhos por elas percorridos também interferem nesse fracionamento. Regiões no interior do manto de gelo da Antártica Ocidental, especialmente em altitudes superiores a 2.000 m, apresentam valores isotópicos mais negativos quando comparados a áreas próximas ao oceano Austral (Masson-Delmotte *et al.*, 2008; Hou *et al.*, 2013).

Ao compararmos o testemunho BR-IC-4 aos testemunhos BR-IC-2 e BR-IC-5, coletados na mesma travessia, podemos observar essas relações (Tab. 4.1). O testemunho BR-IC-4, por receber predominante influência da costa e provir de uma área com altitude inferior (1.295 m), apresenta menor fracionamento isotópico em relação ao testemunho BR-IC-2 (mais próximo ao Polo Sul geográfico, altitude de 2.621 m), e maior em relação ao testemunho BR-IC-5 (mais próximo à costa, altitude de 950 m). Dessa forma, podemos verificar que, ao adentrar o continente antártico (e avançar para latitudes mais altas), o fracionamento isotópico das massas de ar é intensificado em decorrência das temperaturas mais baixas associadas ao aumento da elevação e da distância da área fonte de umidade. Os valores médios das razões isotópicas podem ser conferidos abaixo.

Tabela 4.1: Coordenadas e valores médios das razões isotópicas e excesso de deutério dos testemunhos BR-IC-2, BR-IC-4 e BR-IC-5. Dados dos testemunhos BR-IC-2 e BR-IC-5 cedidos por Ilha, 2021 (comunicação por escrito).

Testemunho	BR-IC-2	BR-IC-4	BR-IC-5
Latitude	88°01'21.3"S	83°58'59.4"S	82°30'30.8"S
Longitude	82°04'21.7"W	80°07'01.4"W	79°28'02.7"W
δD	-373,18	-314,42	-285,59
δ¹⁸O	-46,66	-39,95	-35,95
d	3,17	3,70	3,25

4.1.2 Relação entre as razões isotópicas e a temperatura média anual

As razões de isótopos estáveis na neve/gelo são cruciais para a reconstrução da temperatura, graças a relação linear existente entre a razão de isótopos de oxigênio e hidrogênio e a média anual de temperatura do local de deposição (Dansgaard, 1964; Schlosser *et al.*, 2008).

Na análise de variações anômalas de temperatura, constata-se que o local do testemunho aqueceu nos últimos anos (Fig. 4.1). Embora o fracionamento isotópico seja inversamente proporcional à temperatura, essa tendência não é perceptível no registro isotópico do testemunho BR-IC-4, que no período analisado apresenta relativa uniformidade (a correlação entre as razões de isótopos estáveis e a temperatura não se aplica). No entanto, quando examinamos a temperatura anual média no local de coleta em uma escala temporal mais abrangente, podemos observar a elevação de temperatura nas últimas décadas (Fig. 4.2). Se o progressivo aumento da temperatura persistir, a

propensão é que essa alteração no fracionamento isotópico se torne cada vez mais evidente nos registros mais recentes, resultando em razões isotópicas com valores menos negativos.

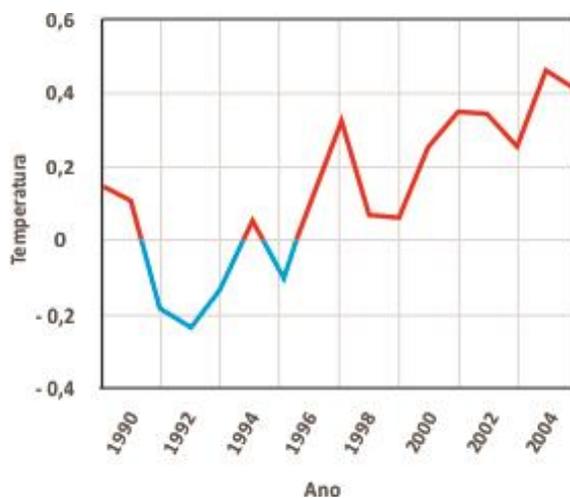


Figura 4.1: Gráfico de anomalia de temperatura superficial na área do testemunho BR-IC-4 durante o período do seu registro. Fonte: *Monthly Reanalysis Timeseries* (ECMWF – ERA5) – Climate Reanalyzer.

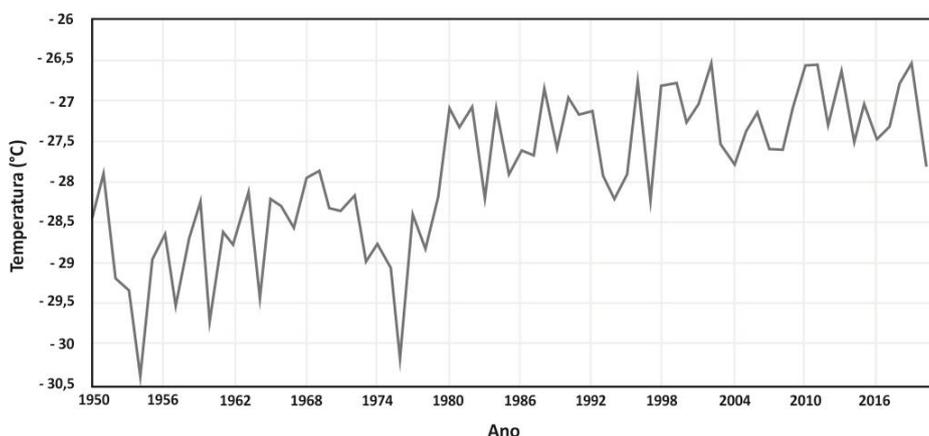


Figura 4.2: Gráfico de temperatura média anual superficial (2m) na área do testemunho BR-IC-4. Fonte: *Monthly Reanalysis Timeseries* (ECMWF – ERA5) – Climate Reanalyzer.

De acordo com Bromwich e colaboradores (2013), o centro da Antártica Ocidental é um dos locais que estão aquecendo mais rapidamente no mundo. Embora apenas uma localidade no manto de gelo ocidental tenha medidas diretas de temperatura no século passado (Estação Byrd, 80° S, 120° W), observações de satélite, a partir de 1982, forneceram as primeiras evidências de aquecimento na Antártica Ocidental, especialmente no inverno e na primavera (Bromwich *et al.*, 2013). Steig e Orsi (2013) apontam que esse cenário pode ser associado a fatores como temperaturas mais altas da

superfície oceânica em baixas latitudes, gerando convecções anômalas; variações na altitude geopotencial local; e alterações na circulação atmosférica, acarretando em mudanças nos padrões de circulação oceânica e, conseqüentemente, no aumento do aporte de águas mais quentes nas margens da Antártica Ocidental.

4.1.3 Topografia e taxa da acumulação

A taxa média de acumulação de neve é negativamente correlacionada à distância da costa e à elevação, no entanto, esses fatores não são os únicos determinantes. Durante a travessia, foi observado que a área de coleta testemunho de gelo BR-IC-4 é adjacente a uma superfície de esmalte de gelo, localizada entre os testemunhos BR-IC-2 e BR-IC-3 (Fig. 4.3). Locais com ocorrência de esmalte de gelo têm, aproximadamente, a mesma quantidade de neve precipitada anualmente removida pela ação do vento e sublimação. Isso ocorre devido à alta declividade do local, que gera ventos catabáticos. A influência dessa área pode contribuir para uma acumulação mais elevada no sítio do testemunho BR-IC-4 (0,48 m eq H₂O a⁻¹). Esses fatores podem ser claramente observados quando comparamos sua taxa média de acumulação a dos testemunhos BR-IC-2 e BR-IC-5 (Tab. 4.2). A acumulação do testemunho BR-IC-2 é de 0,25 m eq H₂O a⁻¹. Já o testemunho BR-IC-5, apesar de se encontrar mais próximo da costa, apresenta taxa de acumulação média de 0,35 m eq H₂O a⁻¹.

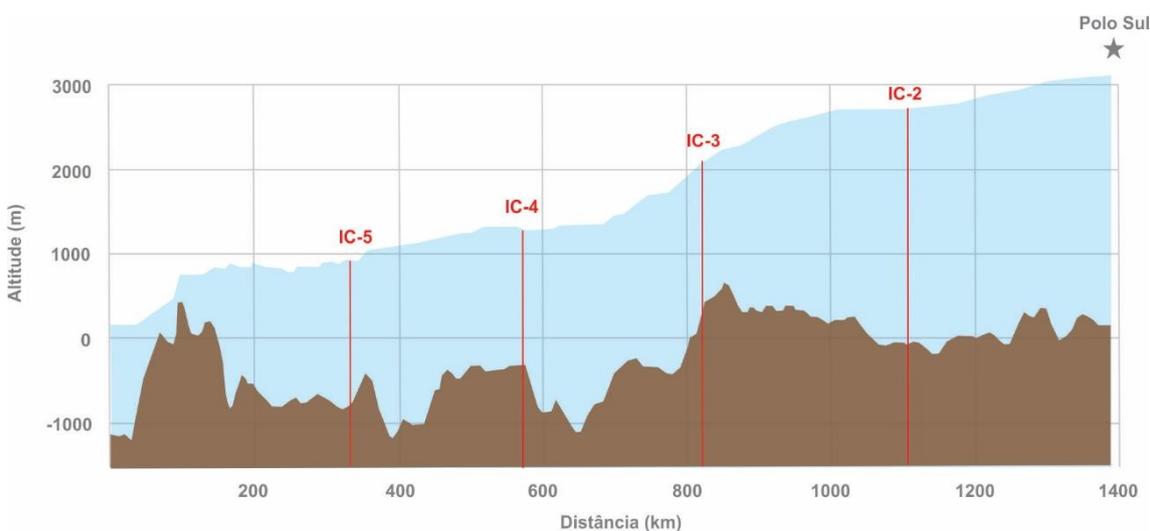


Figura 4.3: Secção transversal do manto de gelo sobre o embasamento rochoso. Fonte: Quantarctica.

Segundo Thomas e colaboradores (2017), na Terra de Ellsworth (que compreende o sítio do testemunho BR-IC-4), ocorreu aumento no volume de precipitação a partir do século XX, em decorrência da redução regional da pressão atmosférica ao nível do mar, que resulta em ventos circumpolares de oeste mais fortes e fluxo do norte amplificado. A atual fase positiva do Modo Anular Sul e a elevação da temperatura da superfície do oeste do oceano Pacífico também podem estar ligadas ao aumento da precipitação. Além disso, as condições do gelo marinho do mar de Bellingshausen têm um importante papel no sistema climático, agindo como uma barreira para o transporte de umidade e calor entre o oceano e a atmosfera. Reconstruções do gelo marinho mostram um declínio acentuado na área do mar de Bellingshausen durante o século XX (Abram *et al.*, 2010), o que ocasiona maior disponibilidade de umidade no nível da superfície e aumento do transporte de umidade atmosférica em direção ao polo.

Tabela 4.2: Fatores geográficos e taxa de acumulação dos testemunhos BR-IC-2, BR-IC-4 E BR-IC-5. Dados dos testemunhos BR-IC-2 e BR-IC-5 cedidos por Ilha, 2021 (em elaboração).

Testemunho	Altitude (m)	Distância da costa (km)	Taxa de acumulação (m eq H ₂ O a ⁻¹)
BR-IC-2	2.621	1.967	0,25
BR-IC-4	1.265	1.694	0,48
BR-IC-5	950	1.613	0,35

4.1.4 Excesso de deutério

O excesso de deutério reflete a pequena diferença no comportamento dos isótopos de hidrogênio e oxigênio durante o fracionamento cinético da água. A cinética depende das propriedades da fonte oceânica, como a temperatura da superfície do oceano que influencia a pressão de vapor de saturação; a umidade relativa, visto que esta controla a difusão do vapor; e a velocidade do vento, que controla o transporte turbulento de vapor em níveis mais elevados, assim como a cinética da formação dos cristais de gelo em nuvens (Jouzel e Merlivat, 1984). Dessa maneira, o excesso de deutério produz informação integrada sobre a origem da precipitação (Schlosser *et al.*, 2008).

As regiões costeiras apresentam valores de razões isotópicas e excesso de deutério (d) mais baixos quando comparadas ao interior do continente. Estudos estatísticos

mostram que o δd é correlacionado positivamente à altitude e à distância da costa e negativamente à temperatura (Hou *et al.*, 2013). O testemunho BR-IC-4 apresenta baixos valores de excesso de deutério (média de $3,70 \pm 1,54\text{‰}$), coerentes com a proveniência das massas de umidade e análises prévias da distribuição de razões isotópicas no manto de gelo do continente antártico (Dahe *et al.*, 1994; Masson-Delmotte *et al.*, 2008).

De modo geral, valores baixos de excesso de deutério podem ser atribuídos a um curto caminho de transporte, sem um grande número de condensações. Isso indica que as massas de umidade oriundas de fonte oceânica sofreram um transporte relativamente direto, e as provenientes do interior do continente provavelmente não passaram por uma grande elevação orográfica.

5 CAPÍTULO – Conclusões

As análises glacioquímicas do testemunho de *firn* BR-IC-4 corroboram a relação linear entre as razões isotópicas de δD e $\delta^{18}O$. O registro isotópico compreende 13 ± 1 anos e apresenta variações sazonais bem marcadas, embasadas por dados de concentrações iônicas (MS^- , Na^+ , $nssSO_4^{2-}$) e elementos-traço (Na, S, Sr). A investigação das retrojetórias e comparação com os testemunhos BR-IC-2 e BR-IC-5, também coletados na travessia antártica realizada no verão austral de 2004, possibilitaram a correlação com fatores geográficos e identificação das fontes das massas de umidade. O testemunho mostrou valores coerentes com sua distância da costa (1.694 m) e altitude (1.295 m), quando relacionado aos testemunhos vizinhos. Os baixos valores de excesso de deutério podem ser explicados pelo tipo de transporte (relativamente direto e sem grande número de condensações) e origem da precipitação, sendo esta predominantemente oriunda dos mares de Bellingshausen e Weddell, e da porção costeira da Terra da Rainha Maud. A taxa de acumulação média ($0,48 \pm 0,09$ m eq H_2O a^{-1}) do testemunho BR-IC-4 se mostrou acentuada pela topografia da área – adjacente a uma superfície de esmalte de gelo, quando confrontada com a taxa do testemunho BR-IC-5, cuja posição é mais próxima à costa.

Embora os dados de reanálise obtidos através do Climate Reanalyzer (ECMWF – ERA5) demonstrem uma clara tendência de aquecimento na região de coleta do testemunho BR-IC-4, as evidências são incipientes no arquivo isotópico, e não é possível estabelecer correlação entre o aumento da temperatura média anual do local e as razões de isótopos estáveis no período analisado. No entanto, esse testemunho abrange um curto período de tempo em uma área específica. Estudos futuros de abrangência espacial e que incluam registros mais recentes podem produzir dados que possibilitem identificar mudanças na temperatura atmosférica na Antártica Ocidental e contribuir com modelos que auxiliem em futuras projeções climáticas.

REFERÊNCIAS

- ABRAM, Nerilie J. et al. Ice core evidence for a 20th century decline of sea ice in the Bellingshausen Sea, Antarctica. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 115, n. D23, 2010.
- AQUINO, Francisco E. **Conexão climática entre o Modo Anular do Hemisfério Sul com a Península Antártica e o Sul do Brasil. 2012.** Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- BARBANTE, Carlo et al. A historical record of heavy metal pollution in Alpine snow and ice. In: **Persistent Pollution—Past, Present and Future**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 71–94, 2011.
- BENASSAI, Silvia et al. Sea-spray deposition in Antarctic coastal and plateau areas from ITASE traverses. **Annals of Glaciology**, v. 41, p. 32–40, 2005.
- BERNARDO, Ronaldo T. **O Potencial da glacioquímica dos testemunhos de gelo polares para estudos ambientais.** Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2005.
- BOUFRON, Claude F. A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 337, n. 5, p. 482–491, 1990.
- BROMWICH, David H. & ; NICOLAS, Julien P. Ice-sheet uncertainty. **Nature Geoscience**, v. 3, n. 9, p. 596–597, 2010.
- BROMWICH, David H. &; PARISH, Thomas R. Meteorology of the Antarctic. In: **Meteorology of the Southern Hemisphere**. American Meteorological Society, Boston, MA, p. 175–200, 1998.
- CANDELONE, Jean-Pierre; HONG, Sungmin; BOUFRON, Claude F. An improved method for decontaminating polar snow or ice cores for heavy metal analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 299, n. 1, p. 9–16, 1994.

- CASASSA, Gino et al. Mass balance of the Antarctic ice sheet at Patriot Hills. **Annals of Glaciology**, v. 27, p. 130–134, 1998.
- COLE-DAI, Jihong; MOSLEY-THOMPSON, Ellen; QIN, Dahe. Evidence of the 1991 Pinatubo volcanic eruption in South Polar snow. **Chinese Science Bulletin**, v. 44, n. 8, p. 756–760, 1999.
- CONVEY, Peter et al. Antarctic climate change and the environment. **Antarctic Science**, v. 21, n. 6, p. 541-563, 2009.
- CRAIG, Harmon. Isotopic variations in meteoric waters. **Science**, v. 133, n. 3465, p. 1702–1703, 1961.
- CUFFEY, Kurt M. & PATERSON, William Stanley Bryce. **The Physics of Glaciers**. Academic Press, 2010.
- CUNNINGHAM, James & WADDINGTON, Edwin D. Air flow and dry deposition of non-sea salt sulfate in polar firn: paleoclimatic implications. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 27, n. 17–18, p. 2943–2956, 1993.
- DAHE, Qin et al. Distribution of stable isotopes in surface snow along the route of the 1990 International Trans-Antarctica Expedition. **Journal of Glaciology**, v. 40, n. 134, p. 107–118, 1994.
- DANSGAARD, Willi. Oxygen-18 abundance in fresh water. **Nature**, v. 174, n. 4422, p. 234-235, 1954.
- DANSGAARD, Willi. Stable isotopes in precipitation. **Tellus**, v. 16, n. 4, p. 436–468, 1964.
- DIXON, Daniel A. et al. An ice-core proxy for northerly air mass incursions into West Antarctica. **International Journal of Climatology**, v. 32, n. 10, p. 1455–1465, 2012.
- EVANGELISTA, Heitor. A atmosfera Antártica e os sinais das mudanças globais. **Antártica e as mudanças globais: um desafio para a humanidade.**, Edgard Blucher, São Paulo, v. 9, p. 53–64, 2011.

- EPSTEIN, Samuel & MAYEDA, Toshiko. Variation of O18 content of waters from natural sources. **Geochimica et Cosmochimica acta**, v. 4, n. 5, p. 213–224, 1953.
- FERRACCIOLI, Fausto et al. Rifted (?) crust at the East Antarctic Craton margin: gravity and magnetic interpretation along a traverse across the Wilkes Subglacial Basin region. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 192, n. 3, p. 407–421, 2001.
- FERRON, Francisco A. et al. Air temperature time series for King George Island, Antarctica. **Pesquisa Antártica Brasileira**, v. 4, p. 155–169, 2004.
- FISCHER, Hubertus et al. Reconstruction of millennial changes in dust emission, transport and regional sea ice coverage using the deep EPICA ice cores from the Atlantic and Indian Ocean sector of Antarctica. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 260, n. 1–2, p. 340–354, 2007.
- GABRIELLI, Paolo et al. Meteoric smoke fallout over the Holocene epoch revealed by iridium and platinum in Greenland ice. **Nature**, v. 432, n. 7020, p. 1011–1014, 2004.
- GABRIELLI, Paolo. et al. Source and origin of atmospheric trace elements entrapped in winter snow of the Italian Eastern Alps. **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, v. 6, n. 5, p. 8781–8815, 2006.
- GALLÉE, Hubert; GUYOMARC'H, Gilbert; BRUN, Eric. Impact of snow drift on the Antarctic ice sheet surface mass balance: possible sensitivity to snow-surface properties. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 99, n. 1, p. 1–19, 2001.
- HAMILTON, Warren. Tectonics of Antarctica. **Tectonophysics**, v. 4, n. 4–6, p. 555–568, 1967.
- HAMMES, Daine Flora. **Análise e interpretação ambiental da química iônica de um testemunho do manto de gelo da Antártica ocidental**. 2011. Tese de DoutoradoDissertação de mestrado. Instituto de GeociênciasPrograma de Pós-Graduação em Geociências, UFRGSUniversidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011.

- HERRON, Michael M. Impurity sources of F^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in Greenland and Antarctic precipitation. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 87, n. C4, p. 3052–3060, 1982.
- HOU, ShuGui; WANG, YeTang; PANG, HongXi. Climatology of stable isotopes in Antarctic snow and ice: Current status and prospects. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, n. 10, p. 1095–1106, 2013.
- JOUZEL, J. et al. Magnitude of isotope/temperature scaling for interpretation of central Antarctic ice cores. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 108, n. D12, 2003.
- JOUZEL, J. et al. Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 102, n. C12, p. 26471–26487, 1997.
- JOUZEL, Jean et al. Water isotopes as tools to document oceanic sources of precipitation. **Water Resources Research**, v. 49, n. 11, p. 7469–7486, 2013.
- KASPARI, Susan et al. Climate variability in West Antarctica derived from annual accumulation-rate records from ITASE firn/ice cores. **Annals of Glaciology**, v. 39, p. 585–594, 2004.
- KING, John Christopher; & TURNER, John. **Antarctic Meteorology and Climatology**. Cambridge University Press, 2007.
- KRACHLER, Michael et al. Analytical procedures for improved trace element detection limits in polar ice from Arctic Canada using ICP–SMS. **Analytica Chimica Acta**, v. 530, n. 2, p. 291–298, 2005.
- KREUTZ, Karl & KOFFMAN, Bess. Glaciochemistry. In: Scott, A.E. & Mock, C.J. **Encyclopedia of Quaternary Science**, Oxford, Elsevier, v. 2, p. 326–333, 2013.
- LANGWAY, Chester C. **Stratigraphic analysis of a deep ice core from Greenland**. Geological Society of America, 1970.
- LEGRAND, Michel; MAYEWSKI, Paul. Glaciochemistry of polar ice cores: a review. **Reviews of Geophysics**, v. 35, n. 3, p. 219–243, 1997.

- LEGRAND, Michel. Sulphur-derived species in polar ice: a review. **Ice core studies of global biogeochemical cycles**, NATO ASI Series (Series I: Global Environmental Change), vol 30, p. 91–119, 1995.
- LEMIEUX-DUDON, Benedicte; FREDERIC, Parrenin; BLAYO, Eric. A probabilistic method to construct an optimal ice chronology for ice cores. **Low Temperature Science**, v. 68, n. Supplement, p. 233-245, 2009.
- LINDAU, Filipe Gaudie Ley. **Variabilidade do conteúdo iônico da neve e do firn ao longo de um transecto antártico**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2014.
- LOHAN, Maeve C.; BRULAND, Kenneth W. Importance of vertical mixing for additional sources of nitrate and iron to surface waters of the Columbia River plume: Implications for biology. **Marine Chemistry**, v. 98, n. 2–4, p. 260–273, 2006.
- LOULERGUE, Laetitia et al. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH₄ over the past 800,000 years. **Nature**, v. 453, n. 7193, p. 383–386, 2008.
- LÜTHI, Dieter et al. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. **Nature**, v. 453, n. 7193, p. 379–382, 2008.
- MARQUETTO, Luciano. **Variabilidade das razões de isótopos estáveis de oxigênio na neve ao longo de um transecto antártico**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2014.
- MASSON-DELMOTTE, Valérie et al. A review of Antarctic surface snow isotopic composition: Observations, atmospheric circulation, and isotopic modeling. **Journal of Climate**, v. 21, n. 13, p. 3359–3387, 2008.
- MATA, Maurício; GARCIA, Carlos. Oceano Austral e o clima. **Antártica e as mudanças globais: um desafio para a humanidade.**, Edgard Blucher, São Paulo, v. 9, p. 29–46, 2011.
- MAYEWSKI, P. A.; GOODWIN, D. International Trans-Antarctic Scientific Expedition (ITASE)–“200 years of past Antarctic and Environmental Change”. In: **Science and Implementation Plan. Workshop Report, Series**. 1997. p. 97–1.

- MAYEWSKI, Paul A. et al. Sulfate and nitrate concentrations from a south Greenland ice core. **Science**, v. 232, n. 4753, p. 975–977, 1986.
- MAYEWSKI, Paul Andrew A. et al. State of the Antarctic and Southern Ocean climate system. **Reviews of Geophysics**, v. 47, n. 1, 2009.
- MCLENNAN, Scott M. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 2, n. 4, 2001.
- MERLIVAT, Liliane & JOUZEL, Jean. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 84, n. C8, p. 5029–5033, 1979.
- MOSER, Heribert & STICHLER, Willi. Environmental isotopes in ice and snow. In: **Handbook of environmental isotope geochemistry. Vol. 1**. 1980.
- MUROZUMI, Mv; CHOW, Tsaihwa J.; PATTERSON, Claire. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 33, n. 10, p. 1247–1294, 1969.
- NRIAGU, Jerome O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. **Nature**, v. 338, n. 6210, p. 47–49, 1989.
- OSTERBERG, Erich C. et al. Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analyses. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 10, p. 3355–3361, 2006.
- OWENS, Ian & ; ZAWAR-REZA, Peyman. Weather and Climate. In: **Exploring the Last Continent**. Springer, Cham, 2015. p. 91–114.
- PATERSON, William Stanley S. Bryce B.. **Physics of glaciers**. Butterworth-Heinemann, 1994.
- PATERSON, William S. B. & ; BORGIA, Andrea. The Physics of Glaciers. **Pure and Applied Geophysics**, v. 150, n. 1, p. 162, 1997.
- PETIT, Jean-Robert et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. **Nature**, v. 399, n. 6735, p. 429, 1999.

- RAMPINO, Michael R. & SELF, Stephen. Volcanic winter and accelerated glaciation following the Toba super-eruption. **Nature**, v. 359, n. 6390, p. 50–52, 1992.
- RÖTHLISBERGER, Regine et al. Technique for continuous high-resolution analysis of trace substances in firn and ice cores. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 2, p. 338–342, 2000.
- RUDNICK, Roberta L. & FOUNTAIN, David M. Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective. **Reviews of geophysics**, v. 33, n. 3, p. 267–309, 1995.
- SCAMBOS, T. A. et al. Ultralow surface temperatures in East Antarctica from satellite thermal infrared mapping: The coldest places on Earth. **Geophysical Research Letters**, v. 45, n. 12, p. 6124–6133, 2018.
- SCHLOSSER, Elisabeth et al. Atmospheric influence on the deuterium excess signal in polar firn: implications for ice-core interpretation. **Journal of Glaciology**, v. 54, n. 184, p. 117–124, 2008.
- SCHWANCK, Franciéle.; **Variabilidade química e climática no registro do Testemunho de Gelo Mount Johns–Antártica**. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2016.
- SCHWANDER, J. & STAUFFER, B. Age difference between polar ice and the air trapped in its bubbles. **Nature**, v. 311, n. 5981, p. 45–47, 1984.
- SIEGENTHALER, Urs et al. Stable carbon cycle–climate relationship during the late Pleistocene. **Science**, v. 310, n. 5752, p. 1313–1317, 2005.
- SIMÕES, Jefferson C. et al. **Antártica e as mudanças globais: um desafio para a humanidade**. Editora Blucher, 2011.
- SIMÕES, Jefferson C. O ambiente antártico: domínio de extremos. In: SIMÕES, J.C. **Antártica e as mudanças globais: um desafio para a humanidade**. Edgard Blucher, São Paulo, p. 15–27, 2011a.
- SIMÕES, Jefferson C. O papel do gelo antártico no sistema climático. In: SIMÕES, J.C **Antártica e as mudanças globais: um desafio para a humanidade.**, Edgard Blucher, São Paulo, v. 9, p. 69–101, 2011b.

- SIMÕES, Jefferson C. Glossário da língua portuguesa da neve, do gelo e termos correlatos. **Pesquisa Antártica Brasileira**, v. 4, n. 119–154, 2004.
- STEIG, Eric J.; ORSI, Anais J. The heat is on in Antarctica. **Nature Geoscience**, v. 6, n. 2, p. 87–88, 2013.
- THOEN, Isaías Ullmann. **Conteúdo iônico em testemunho de firn/gelo do monte Johns Antártica Ocidental: 1882–2008 AD**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2017.
- THOMPSON, David W.J. & SOLOMON, Susan. Interpretation of recent Southern Hemisphere climate change. **Science**, v. 296, n. 5569, p. 895–899, 2002.
- TURNER, John & PENDLEBURY, Stephen. **The International Antarctic Weather Forecasting Handbook**. Cambridge: British Antarctic Survey, 2004.
- VAUGHAN, David G. et al. Distortion of isochronous layers in ice revealed by ground-penetrating radar. **Nature**, v. 398, n. 6725, p. 323–326, 1999.
- WALLACE, John M. & HOBBS, Peter V. **Atmospheric Science: an Introductory Survey**. Elsevier, 2006.
- WEDEPOHL, K. Hans. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 7, p. 1217–1232, 1995.
- WOLFF, Eric W. & PEEL, David A. The record of global pollution in polar snow and ice. **Nature**, v. 313, n. 6003, p. 535–540, 1985.
- WOLFF, Eric W. et al. Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. **Nature**, v. 440, n. 7083, p. 491–496, 2006.
- YU, Lejiang & ZHONG, Shiyuan. The interannual variability of surface winds in Antarctica and the surrounding oceans: A climatological analysis using the ERA-Interim reanalysis data. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 124, n. 16, p. 9046–9061, 2019.
- ZREDA-GOSTYNSKA, Grazyna et al. Volcanic gas emissions from Mount Erebus and their impact on the Antarctic environment. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, v. 102, n. B7, p. 15039–15055, 1997.

ZWALLY, H. Jay et al. Growth of Greenland ice sheet: Measurement. **Science**, v. 246, n. 4937, p. 1587–1589, 1989.

ANEXOS

- Artigo científico

Brazilian Journal of Geology - Manuscript ID BJGEO-2021-0057

Tatiana Alonso <onbehalf@manuscriptcentral.com>

Ter, 20/07/2021, 14:51

Para: <manoela@hotmail.com>

20-Jul-2021

Dear Miss Brum Poitevin Portella:

Your manuscript has been screened for possible publication in the Brazilian Journal of Geology and was forwarded to the Associated Editor, who will handle the peer-review process.

Please note that this message constitutes a confirmation of submission for manuscript ID BJGEO-2021-0057, entitled "Stable-isotope ratios ($\delta^{18}\text{O}$ e δD) in a firm core from West Antarctica", to the Brazilian Journal of Geology.

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

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

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

Sincerely,

Brazilian Journal of Geology Editorial Office

Stable-isotope ratios ($\delta^{18}\text{O}$ e δD) in a firn core from West Antarctica

Manoela Brum Poitevin PORTELLA^{1,2}, Jefferson Cardia SIMÕES^{1,2,3}, Ronaldo Torma BERNARDO², João Gomes ILHA^{1,2} & Gino CASASSA⁴

⁽¹⁾ Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, Brasil. (manoela_@hotmail.com)

⁽²⁾ Centro Climático e Polar, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil. (jefferson.simoes@ufrgs.br, rtbernardo12@gmail.com, joao.gomes.ilha@gmail.com)

⁽³⁾ Climate Change Institute, University of Maine. Orono, ME 04469-5790, EUA.

⁽⁴⁾ Universidad de Magallanes. Av. Pdte. Manuel Bulnes 01855, Punta Arenas, Chile (gino.casassa@gmail.com).

Abstract

A 22.48 m long firn core (BR-IC-4) was collected in the West Antarctic Ice Sheet (at 83° 58' 59.4" S, 80° 07' 01.4" W, 1295 m above the sea level) during the Austral summer of 2004 - 2005, as part of the Chilean-Brazilian ITASE (International Trans-Antarctic Expedition) traverse. The isotopic composition (δD e $\delta^{18}\text{O}$) of 599 samples, corresponding to the upper 12.98 m of the core, were determined by gas source mass spectrometry (IRMS) and cavity ring-down spectroscopy (CRDS). Relative dating was based on the isotopic ratios and major ions (MS^- , Na^+ , nssSO_4^{2-}) and trace elements (Na, S, Sr) concentrations. The record covers approximately 13 years (from 1990 to 2003), showing a marked seasonal variability. The mean accumulation rate of 0.48 ± 0.09 m w. eq. a^{-1} is high compared to the trends in the area, possibly due to an adjacent ice glaze surface. The stable isotope results are consistent with those found nearby by other researchers, with δD varying between 367.90 ‰ and -256.30 ‰ (mean -314.42 ± 19.01 ‰); and $\delta^{18}\text{O}$ ranging from -44.96 ‰ to -35.08 ‰ (mean -39.95 ± 2.05 ‰). The study of the backward trajectories shows that the primary sources of local precipitation are the Bellingshausen and Weddell seas and the coast of Queen Maud Land. Deuterium excess values (mean 3.70 ± 1.54 ‰) indicate the moisture transport was relatively direct, with few condensation processes.

Keywords: Antarctica, firn core, stable isotopes

1. INTRODUCTION

Ice cores from polar regions and low-latitude high-elevation areas, such as glaciers from mountainous tropical and temperate zones, provide a unique and valuable archive of past atmospheric conditions in high temporal resolution (Legrand and Mayewski, 1997). Over the last decades, substantial progress has been made, especially due to the investigation on the physical and chemical properties of Antarctic and Arctic ice cores (Schlosser, 2008).

The interpretation of stable isotope concentrations (δD e $\delta^{18}O$) in ice layers successively deposited on Antarctic ice sheets is a powerful tool for reconstructing climate change in this region. These profiles contain mainly temperature-related information since there's a linear relationship between surface temperature and oxygen and deuterium stable isotope ratios in snow and ice (Schlosser, 2008).

The history of Antarctica's climate and environment provide the context for understanding present-day climate and environmental changes. It allows researchers to determine the processes that led to the development of our present interglacial period and to define the ranges of natural climate and environmental variability on timescales from decades to millennia that have prevailed over the past millions of years (Convey et al., 2009).

In order to contribute to studies about the variability of stable isotope content in the West Antarctic Ice Sheet (WAIS), the BR-IC-4 firn core was collected during the austral summer of 2004–2005 Chilean-Brazilian ITASE (International Trans-Antarctic Expedition) traverse. The firn core had its hydrogen/deuterium (δD) and oxygen-18/oxygen-16 ($\delta^{18}O$) ratios determined, interpreted, and correlated to data previously obtained in the area, aiming to help reconstruct its paleoclimatic history.

1.2 Stable isotopes background

Oxygen occurs in nature predominantly in the form of ^{16}O isotope with a natural abundance of 99.76%. Moreover, it occurs as ^{17}O and ^{18}O isotopes with abundances of 0.04% and 0.2%, respectively. Hydrogen also has three isotopes: 1H , 2H (also known as deuterium, or D), and 3H (tritium). Their natural abundances are 99.98%, 0.014% and $7 \times 10^{-16}\%$, respectively. Water molecules may occur in any isotopic combination. However, the most common and important natural isotopic fractionation studies are $H_2^{16}O$, $HD^{16}O$, and $H_2^{18}O$.

The isotope's relative concentration can be measured in a much more precise way than the absolute concentration. Therefore, the method for inferring paleoclimatic conditions by the content of stable isotopes uses a ratio (R) between the heavy stable isotopes and the lighter stable isotopes ($^{18}O/^{16}O$ or D/H). Differences in the abundance of stable isotopes between samples are small; hence concentrations are measured in terms of a deviation between samples and an international standard, mostly the Vienna Standard

Mean Ocean Water (VSMOW). This standard is valid because oceans are the most significant water vapor sources and have a well-known and practically uniform stable isotopic composition (Paterson, 1994). Since the VSMOW standard was exhausted in 2006, the International Atomic Energy Agency (IAEA) utilizes the VSMOW2 standard sample. Results of $\delta^{18}\text{O}$ are still presented relative to the VSMOW standard (IAEA, 2009). The equation is defined by Craig (1961):

$$\delta\text{D ou } \delta^{18}\text{O } \text{‰} = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times$$

Delta values are expressed in per mille (‰). The natural isotopic composition of water covers a wide range: 400‰ for δD and 40‰ for $\delta^{18}\text{O}$ (Dansgaard, 1964). On the other hand, the ocean mean composition is, by convention, equals to 0‰ (Epstein and Mayeda, 1953). Dansgaard et al. (1973) concluded that the most critical factor for determining δ values for the precipitation is the difference between the temperatures of the oceanic source and the sampled site. Oceanic surface temperatures are more stable than the air temperatures in high latitudes; thus, the δ values in polar snow are strongly dependent on the temperature at the site and moment of deposition.

Geographically, variations occur due to the latitude effect (lower δ values in higher latitudes) due to the precipitation's heavy components removal from clouds moving poleward. Similarly, the higher the latitude and the higher the distance from the coast (continentality), the lower the δ values.

The seasonal effect is reflected as lower δ values in winter than in summer in continental and polar regions as a consequence of colder environments when compared to the atmospheric vapor source at lower latitudes. Still, the paleoclimatic effect will also have lower δ values in colder periods when compared to warmer periods in a given site.

The main characteristics of water isotope distribution can be understood by the Rayleigh models, which consider isotopic fractionation processes occurring in an isolated air portion traveling poleward from an oceanic source (Dansgaard, 1964). Such fractionation processes occur in most of the water phase transitions during its atmospheric cycle. These water phase transitions are derived from the difference between HDO's (or H_2^{18}O) saturation vapor pressure and H_2^{16}O saturation vapor pressure (equilibrium effect) and between their molecular diffusivity in the air (kinetic effect) (Jouzel *et al.*, 2003).

The Rayleigh model proposed by Dansgaard occurs at equilibrium conditions, *i.e.*, a slow process with immediate removal of the condensed vapor after its formation. According to Jouzel et al. (2003), these models present the combined influence of oceanic source temperature and the condensation temperature in the precipitate isotopic content. Aside from that, many other factors may influence the isotopic ratio, like other source characteristics that control the evaporation kinetics (*e.g.*, relative humidity and wind speed) (Merlivat and Jouzel, 1979) or microphysics processes prevailing at the clouds (*e.g.*, saturation value during snow formation) (Fischer, 1991). These factors can result in seasonality changes and intermittency in radiative particles precipitation or wind erosion

(Gallée et al. 2001), affecting the interglacial to glacial signal in different ways. Changes in the cyclonic activity and in advection ratio by the mean circulation and turbulent transport also may affect the signal (Jouzel et al., 2003).

2. MATERIALS AND METHODS

The 22.20 m long BR-IC-4 firn core was extracted at the coordinates $83^{\circ}58'59.4''$ S; $80^{\circ}07'01.4''$ W, 1.295 m above sea level (measured by an altimeter with ± 10 m precision) (Fig. 1). The registered surface temperature was -33°C – the value represents the local mean annual surface temperature. The sample site is located at the West Antarctic Ice Sheet, 1.694 m away from the coast. The core drilling was performed during the Latin-American traverse in December 2004. The group of scientists left the Parodi Chilean Station ($80^{\circ}18'$ S, $81^{\circ}21'$ W) towards the geographic South Pole (90° S), covering 2.411 km.

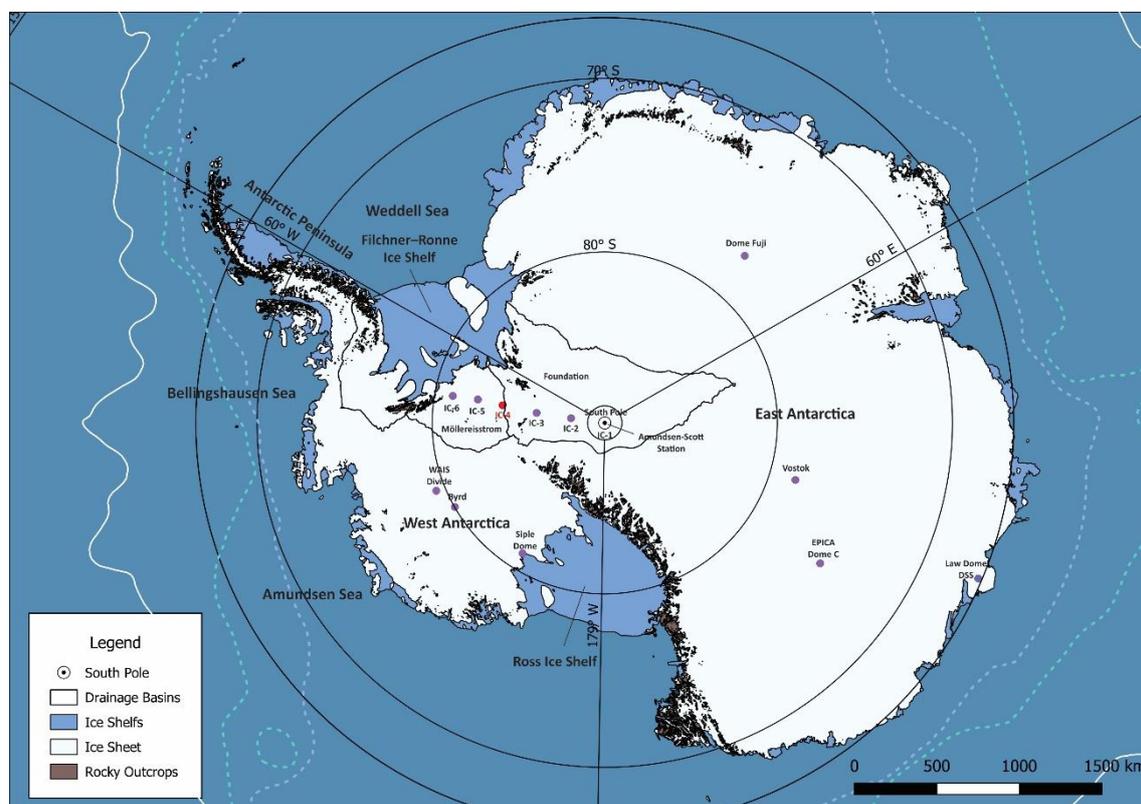


Figure 1: BR-IC-4 core drilling site, near the basin divide between the Foundation and Möllereisstrom ice streams. Source: Quantarctica.

2.1 Drilling site

The drilling site was selected based on the following conditions: (i) the area is isolated and has permanently low temperatures, avoiding superficial melting, percolation, and refreezing of the water in snow layers – this stability helps to preserve the chemical characteristics of snow at the time of deposition; (ii) the drilling site is located on drainage

basin divide (separating the Foundation and the Möllereisstrom basins) and, therefore, has a simple glacial dynamics, which avoids large horizontal displacements on the ice column, making corrections unnecessary.

2.2 Fieldwork

The firm core extraction was accomplished using an electromechanical drill FELICS (Fast Electromechanical Lightweight Ice Coring System) developed and manufactured by the FS Inventor AG company in collaboration with Paul Scherrer Institute and the University of Bern (Switzerland). During the traverse, five other cores were collected – two of them previously analyzed by researchers of the Centro Polar e Climático of the Federal University of Rio Grande do Sul (Brazil) and are used for comparison in this article: BR-IC-2 (88°01'21.3" S; 82°04'21.7" W, altitude 2.621 m) e BR-IC-5 (82°30'30.8" S; 79°28'02.7" ", altitude 950 m). The ice cores were extracted at every 220 km, on average. Immediately after acquiring the cores, each one of them was weighed with an electronic balance Bioprecisa BS3000A model with a precision of 0.1 g and had its linear dimensions (length and diameter) taken. The 10-15 m deep borehole temperatures were obtained using a probe composed of a silver strength previously calibrated and placed onto the tip of an electric cable. The probe remained in the pit for 24 hours to establish thermal equilibrium with the walls of the well.

2.3 Storage and transport

Sections of approximately 1 m length were stored in polyethylene packages and stowed in polystyrene boxes, transported from Patriot Hills to Punta Arenas, Chile. Afterward, the ice cores were taken under refrigeration to New York, USA, and finally driven by a refrigerator truck to Bangor, USA, where it was kept in an industrial refrigerator until preparation for analysis.

2.4 Decontamination and subsampling

Decontamination and subsampling were performed inside a certified cold room (-20°C) at the Climate Change Institute, University of Maine, USA. The outer layers of the sections underwent manual scraping with a ceramic knife to prevent contamination. The ends of the sections were removed as well since they are most susceptible to contamination.

The firm core melting was conducted in a cleanroom class 100, using a Continuous Ice Core Melter System developed by researchers of the CCI from the model proposed by Röthlisberger *et al.* (2000). The system allows the simultaneous and continuous sampling for three different glaciochemical analyses: major elements by Ion Chromatography (IC), trace elements by Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry (ICP-SFMS), and stable isotopes by Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) and Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) (Osterberg *et al.*, 2006).

2.5 Glaciochemical analyses

The glaciochemical analyses were performed at the upper 12.97 m of the BR-IC- 4 core, corresponding to 599 samples. The laboratory works were developed at the Climate Change Institute (CCI, University of Maine, USA) and at the Glaciochemistry Laboratory of the Centro Polar e Climático (CPC, Federal University of Rio Grande do Sul, Brazil).

2.5.1 Stable isotopes analysis

The $^2\text{H}/^1\text{H}$ (δD) ratios of the first 200 samples were analyzed using Gas Source Mass Spectrometry (GSMS) at the CCI, following the analytical procedures described by Osterberg et al. (2006). The isotopic ratios were measured via Cr reduction with a Eurovector elemental analyzer coupled to a Micromass Isoprime mass spectrometer (0.5‰ precision based on long-term standard analysis statistics). The δD parameter was determined according to the reference standard VSMOW2 – Vienna Standard Mean Ocean Water.

The other samples (201 - 600 to $^2\text{H}/^1\text{H}$ e 01 - 600 to $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) had their stable isotopic ratios (δD e $\delta^{18}\text{O}$) measured at the CPC using the PICARRO[®] L2130i Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) system. The near-infrared laser technology is based on measuring the absorption rate of an electromagnetic pulse confined in a closed optical cavity with a high-quality factor. The guaranteed equipment precision is of 0.03‰ to $\delta^{18}\text{O}$ and 0.2‰ to δD . The results are compared to internal standards of the laboratory, which are regularly calibrated by certified standards (SLAP – Standard Light Antarctic Precipitation e GISP – Greenland Ice Sheet Precipitation). The resulting delta values are expressed part per mille, using the VSMOW2 standard.

2.5.2 Trace element analyses

Trace element analyses were performed with the CCI Thermo Electron Element2 ICP-SMS, with the isotopes measured in low (Sr) and medium resolution (S and Na). An ESI Apex high-sensitivity inlet system is used to increase instrument sensitivity and reduce oxide formation in the plasma, lowering detection limits and allowing less abundant isotopes to be measured. The Cetac (Omaha, NE) Model ASX-260 autosampler is located within a class-100 HEPA clean bench adjacent to the instrument to reduce contamination further. The ICP-SMS is calibrated daily with five standards that bracket the expected sample concentration range. Certified water reference material, SLRS-4 (Environment Canada), is used to verify the calibration. In an effort to minimize sample handling and possible contamination, no internal standard is used (Osterberg, 2006).

2.5.3 Major ion analysis

Major ions were analyzed in the first 200 samples using a Dionex ion chromatograph with chemical suppression and conductivity detectors. Anions were measured using an AS-11 column, a 400 μL sample loop, and a Dionex reagent free controller producing a KOH eluent gradient of 1-8 mM. Cations were measured using a CS-12A column, 500 μL loop, with 25 mM methanesulfonic acid eluent (Osterberg, 2006). The systems were calibrated weekly using five standard solutions prepared from more concentrated stock solutions (Ultra Scientific, USA). Those results were checked with the reference solution ION-92 (National Water Research Institute, Canada).

2.6 Reanalysis data

The reanalysis data of this article were obtained in the Climate Reanalyzer of the Climate Change Institute in association with the National Science Foundation, using the ECMWF – ERA5 data set. The backward trajectories model was made at the HYSPLIT software (Windows version).

3. RESULTS

3.1 Stratigraphy

BR-IC-4 firn core stratigraphic analysis (Fig.2) was made during fieldwork, aiming to identify and classify visible polar snow layers – which were originated by deposition due to the precipitation variation and fluctuations in surface meteorological conditions (Langway, 1970).

The first 4.7 m consists of snow (ice crystals that did not go under modifications since its deposition) and present four interleaved layers (varying between 2 and 6 cm thick) of compaction zones, *i.e.*, layers whose density was increased due to wind action (Fig. 2). In the following meters, the ice core comprises a thick layer of firn, which occurs until the core's base. Firn represents crystals in an intermediate phase, indicating a continuous transformation from snow properties without sudden changes (Cuffey and Paterson, 2010). The BR-IC-4 core has a mean density of 0.53 g cm^{-3} , and no evidence of melting, percolation, or refreezing of water during fieldwork.

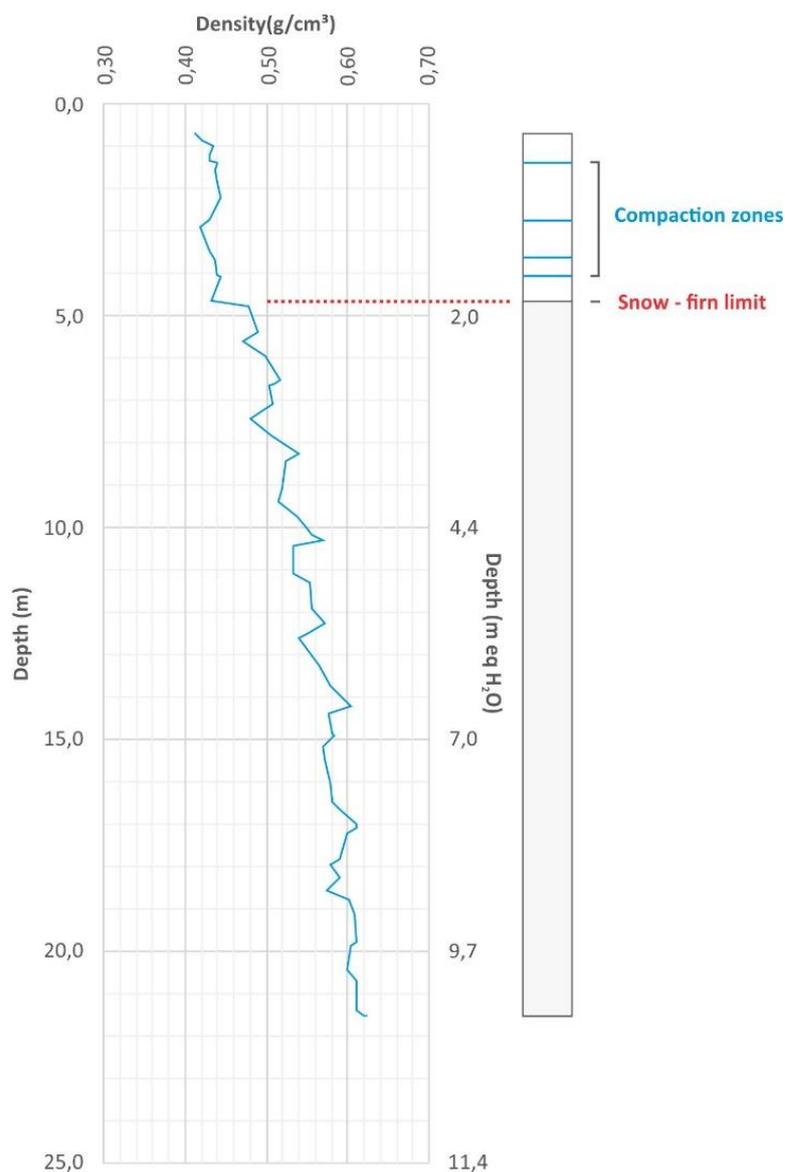


Figure 0: Density profile (g cm^{-3}) and stratigraphy of the BR-IC-4 core (real depth scale on the left and meter water equivalent on the right side).

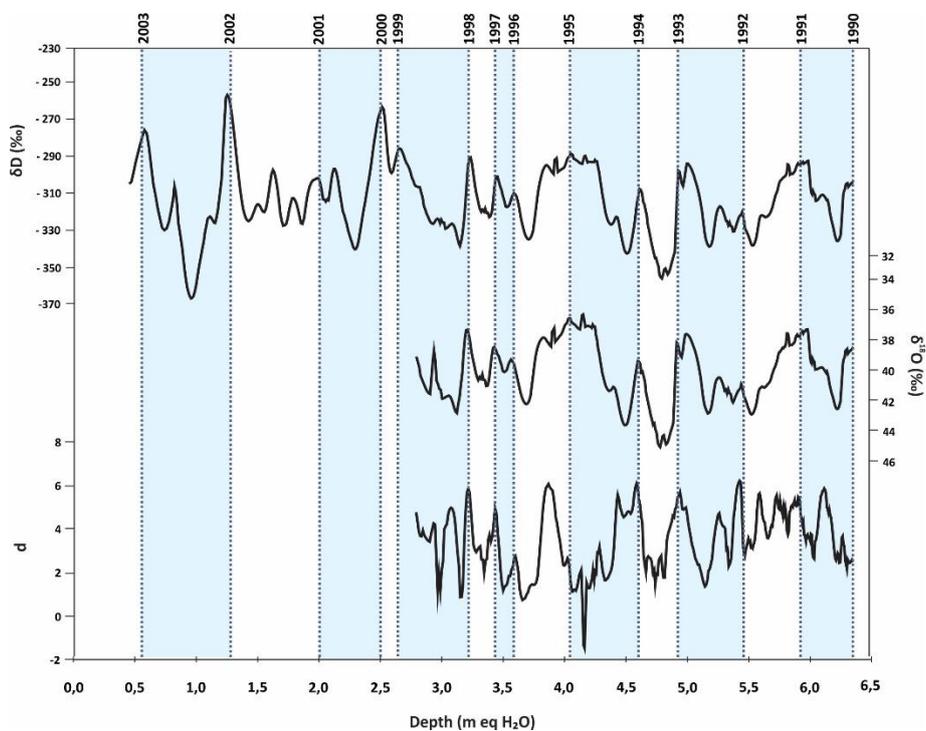
3.2 Water stable isotope ratios

The summary of the isotopic content (δD , $\delta^{18}\text{O}$ e d) and statistical analysis of the BR-IC-4 firn core samples are presented in Table 1. Only three were discarded from 599 analyzed samples (samples 215, 216, and 217) due to mismatched and incoherent values. The probable cause for this is post-sampling alteration.

Table 1: Isotopic ratios summary.

Isotopic ratios (δD e $\delta^{18}O$) and deuterium excess (d)			
Isotopic parameters	δD	$\delta^{18}O$	d
Sample number	596	396	396
Mean	-314.42	-39.95	3.70
Maximum	-256.30	-35.08	6.45
Minimum	-367.90	-44.96	-3.23
Median	-314.95	-39.91	3.77
Deviation standard (\pm)	19.01	2.05	1.55

The isotopic series (δD e $\delta^{18}O$) and the deuterium excess ($d = \delta D - 8\delta^{18}O$) in-depth scale (meter water equivalent) of all the samples are presented in Figure 3. The obtained isotopic values ratify the compilation of results from the studied area, shown in a stable isotope ratio map of Antarctica (Masson-Delmotte et al. 2008), in which the δD varies between -240 and -400 ‰ and the $\delta^{18}O$ between -30 and -50‰. The deuterium excess values are similar to those found in this sector by Dahe *et al.* (1994).

**Figure 0:** Isotopic profiles (δD , $\delta^{18}O$) and deuterium excess (depth in m eq H₂O).

The results are in accordance with the global meteoric water line (Craig, 1961), pointing out the intimate relationship between hydrogen and oxygen isotopes in water molecules. This relationship also states that there was no primary post-depositional isotopic fractionation (by melting or refreezing).

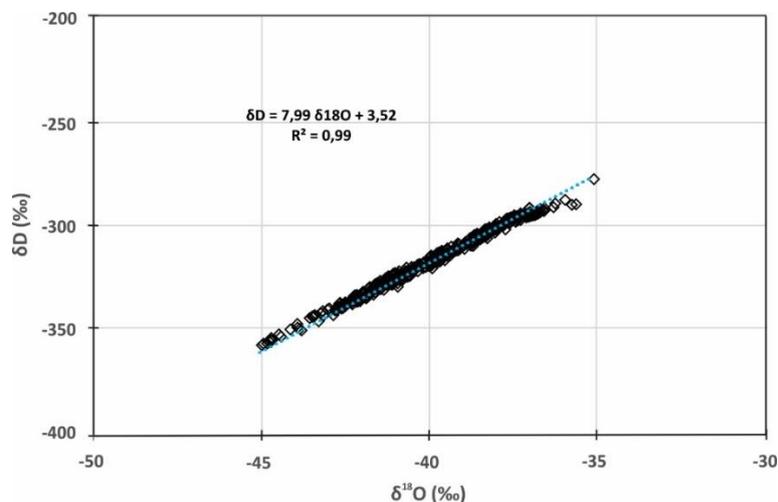


Figure 4: Graphic showing the linear relation between the isotopic ratios (δD , $\delta^{18}O$) of the BR-IC-4 core.

3.3 Dating

The BR-IC-4 core was dated by multiparametric counting of annual layers (Fig.5). Isotopic ratios (δD , $\delta^{18}O$), major ions (MS^- , Na^+ , $nssSO_4^{2-}$), and trace elements (Na, S, Sr) data were utilized for identifying seasonal variations. From this data, peaks corresponding to the austral summer signal were taken as markers to indicate annual sequences. The isotopic ratios, ionic concentrations, and trace elements profiles were elaborated with the moving average from two adjacent elements, so any noises can be filtered, giving better intelligibility in identifying the years of precipitation.

Peaks of δD and $\delta^{18}O$ indicate high-summer precipitation when isotopic fractionation is lower than in the middle winter, and near to air masses sources that carry moisture (due to sea ice retraction) result in precipitation with a more positive isotopic signal. The ionic parameters such as MS^- (methylsulfonate) and $nssSO_4^{2-}$ (non-sea-salt sulfate) have their peaks in summer. The MS originated from marine biologic activity, and the $nssSO_4^{2-}$ is predominantly derived from methylsulfonate' oxidation and volcanic activity. On the other hand, the Na^+ has its maxima in the winter, being an important proxy for marine spray generated by frost flowers ablation. The Sr mainly derived from sea salt has its peak in the winter. Sulfur is more variable and may be originated in many sources such as volcanoes, crustal particles, sea salt, marine biologic activity, and anthropogenic. However, it is possible to identify a sulfur peak in 1991 CE, when between September and November atmospheric, when plumes from Mount Pinatubo (Philippines) and Cerro Hudson (Chile) eruptions were recorded above the geographic South Pole. It is estimated that the precipitation of volcanic material continued until 1994 (Cole-Dai and Mosley Thompson, 1999).

The dating of BR-IC-4 core begins in the year 2003 CE, due to the removal of the first 32 cm for other analysis, and it extends back to 1990, covering 13 years of record.

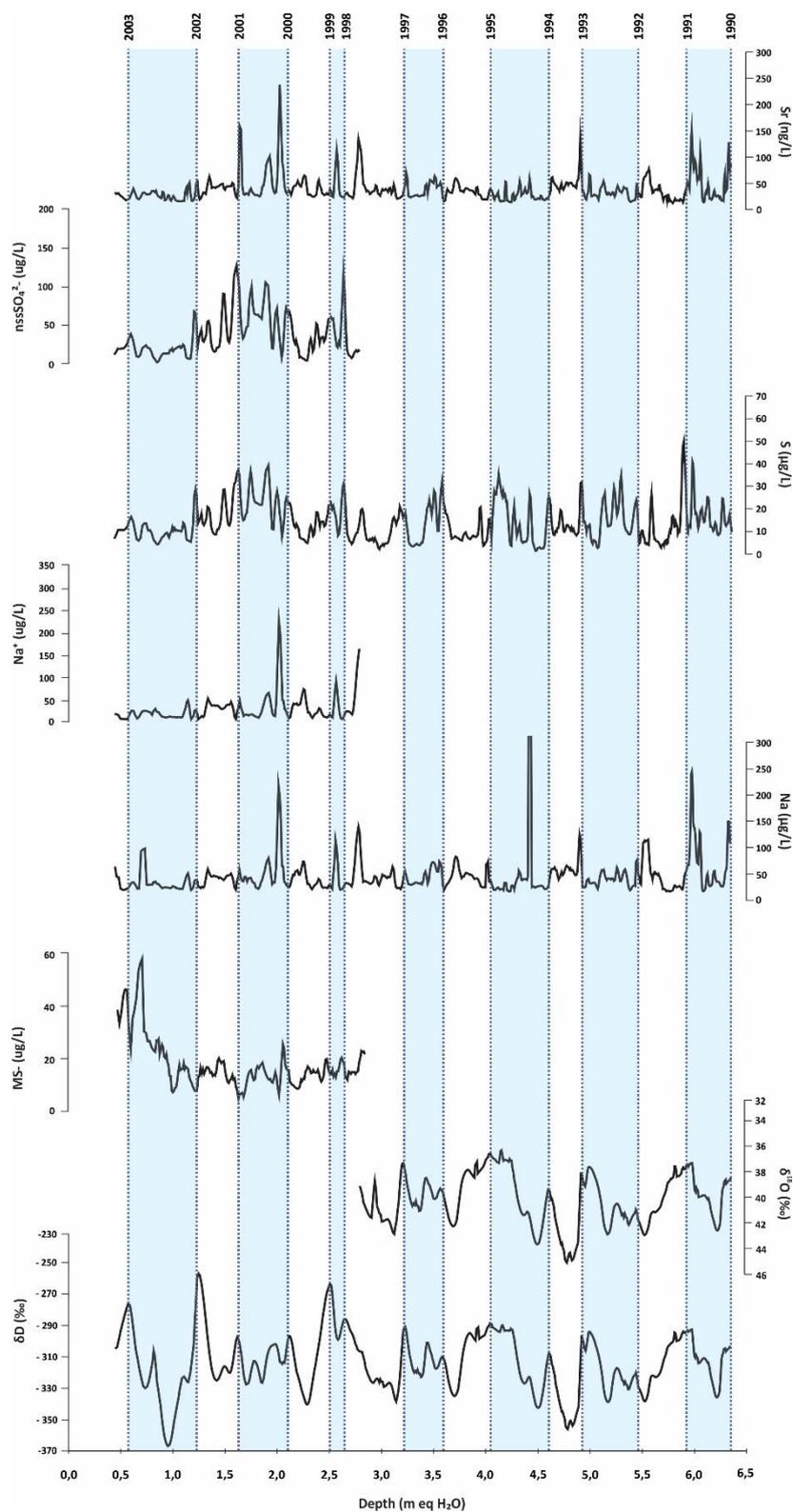


Figure 5: BR-IC-4 core dating determined by the isotopic ratios (δD , $\delta^{18}O$), major ions (MS^- , Na^+ , $nssSO_4^{2-}$) and trace element concentrations (Na , S , Sr).

3.4 Accumulation Rate

The ice core's annual layers in Antarctica provide a detailed record of accumulation rate, which can be used to examine the climatic variability through time and change in mass balance in the ice sheet. The mean accumulation rate in a given site is partially related to the topography of the ice sheet and the distance to humidity sources. At the same time, the temporal variability in these records reflects changes in atmospheric transport of humidity, cyclonic positioning and intensity, precipitation seasonality, and temperature (Zwally *et al.*, 1989; Vaughan *et al.*, 1999; Kaspari *et al.*, 2004).

The accumulation rate was determined at the BR-IC-4 core site based on the dating acquired by the seasonal chemical variability, using the density to calculate in m eq H₂O. No deformation that could interfere in the results (*e.g.*, thinning of layers) was observed. The mean annual accumulation corresponds to 0.48 ± 0.09 m eq H₂O y⁻¹ with maximum values detected in 1999, with 0.70 m eq H₂O y⁻¹ and minimum values in the year of 2002 0.37 m eq H₂O y⁻¹. Mean annual accumulation rate values in the period of 1990 to 2003 are found in Figure 6.

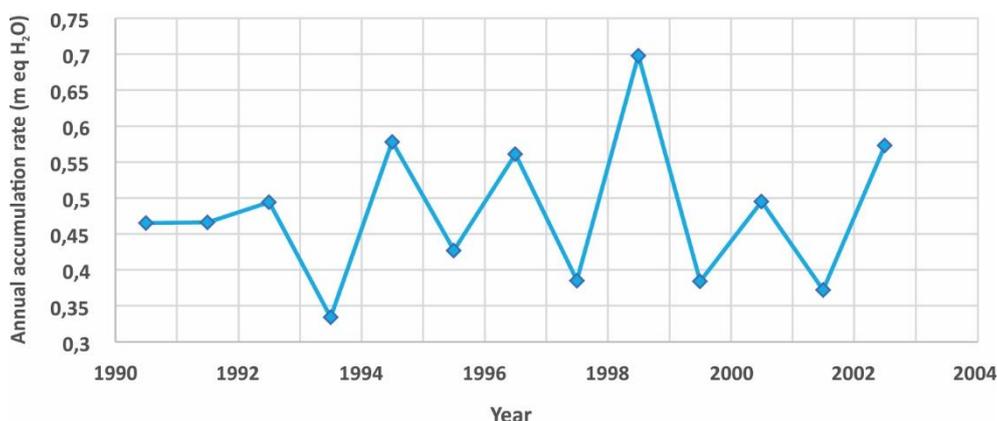


Figure 6: BR-IC-4 core annual mean accumulation rate.

3.5 Origin of air masses

Air mass trajectory models indicate that the primary moisture sources during the austral winter months are oceanic, including the Bellingshausen Sea, the Weddell Sea, and the Amundsen Sea. During the summer months, wind originates in the interior of Antarctica and the coastal zones, especially Queen Maud's Land (Figure 7).

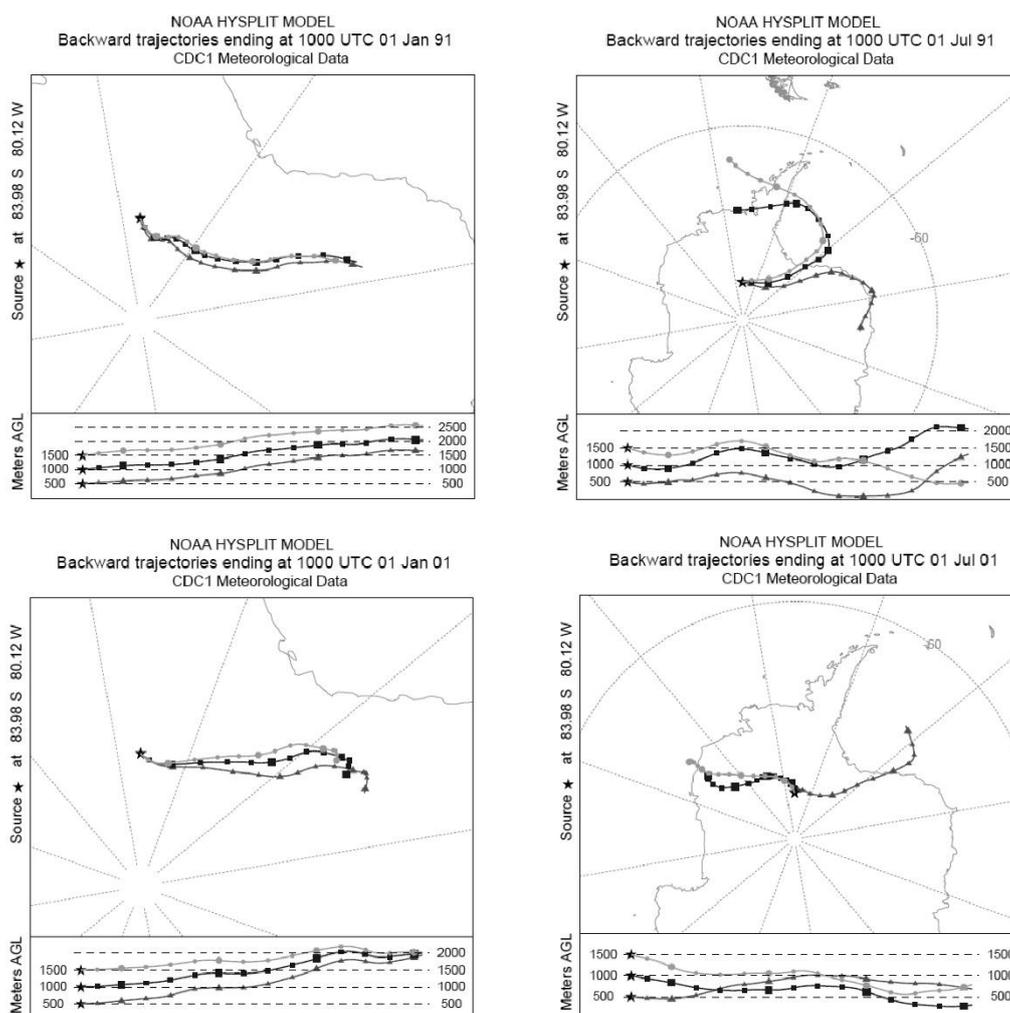


Figure 7: HYSPLIT model (NOAA) of air masses backward trajectories during the summer and winter months of 1991 and 2001.

4. DISCUSSIONS

4.1 Variations in δD e $\delta^{18}O$ isotopic ratios

According to Dansgaard (1964), the isotopic variations are substantially controlled by the condensation temperature at the precipitation site. However, many other aspects modulate the isotopic composition in the ice core archives, especially geographic factors (*e.g.*, continentality, latitude, and elevation) and different moisture sources and transport forms (Cuffey and Paterson, 2010).

4.2 Geographic factors and precipitation origin

BR-IC-4 core was collected 1.694 meters away from the coast at an altitude of 1.295 m, with a borehole temperature of $-33^{\circ}C$. Despite the study area being in the continent's

interior, the precipitation predominantly originated in the coast and ocean (Bellingshausen Sea, Weddell Sea, and Queen Maud's Land).

Isotopic ratios depend on fractionation processes during water phase changes in its atmospheric cycle and due to different saturation vapor pressures and diffusivity of water molecules (which is inversely proportional to its mass) (Cuffey and Paterson, 2010). Heavier isotopes are preferably extracted from water vapor during condensation while transported, making the rest of water vapor and its subsequent precipitations isotopically lighter.

The different origins of moisture and their paths also interfere in this fractionation. Regions in the interior of the WAIS, especially in altitudes higher than 2,000 m, present more negative isotopic values when compared to areas closer to the Austral Ocean (Masson-Delmotte et al. 2008; Hou et al. 2013).

When comparing the BR-IC-4 to other ice cores, such as BR-IC-2 and BR-IC-5 retrieved in the same traverse, it is possible to observe the mentioned relations (Table 2). Because the BR-IC-4 predominantly receives influences from the coast and due to its lower altitude (1,295 m), it presents lower isotopic fractionation when compared to the BR-IC-2 (located closer to the geographic South Pole at an altitude of 2,621 m) and greater when comparing to the BR-IC-5 (closer to the coast at an altitude of 950 m). Therefore, it's possible to verify that the farther from the coast (*i.e.*, higher latitudes), the more intense is the isotopic fractionation of the air masses, mainly due to lower temperatures associated with the increase in elevation and distance from the source of humidity. Mean isotopic ratios values can be seen below.

Table 2: BR-IC-2, BR-IC-4, and BR-IC-5 cores coordinates and mean values of isotopic ratios and deuterium excess. BR-IC-2 and BR-IC-5 data provided by Ilha, 2021.

Core	BR-IC-2	BR-IC-4	BR-IC-5
Latitude	88°01'21.3"	83°58'59.4"	82°30'30.8"
Longitude	82°04'21.7"	80°07'01.4"	79°28'02.7"
δD	-373.18	-314.42	-285.59
δ¹⁸O	-46.66	-39.95	-35.95
d	3.17	3.70	3.25

4.3 Isotopic ratios and mean annual temperature

Stable isotopic ratios in snow and ice are crucial for temperature reconstruction, mainly because there is a linear relationship between oxygen and hydrogen isotopes and

the mean annual temperature of the deposition site (Dansgaard, 1964; Schlosser et al. 2008).

The temperature anomaly variation analysis shows that the core site has been presenting warming trends in the last years (Fig. 8). Although the isotopic fractionation is inversely proportional to the temperature, this tendency is not perceptible in the core isotopic record, which is relatively uniform throughout the analyzed period (the correlation between stable isotope ratios and temperature is not applicable). However, when examining the mean annual temperature at the sampling site on a broader time scale, it is possible to observe the increase in temperature during the last decades (Fig. 9). If the progressive increase in the temperature persists, the alteration in the isotopic fractionation likely will become even more evident, resulting in less negative isotopic ratios.

According to Bromwich et al. (2013), the center of West Antarctica is one of the fastest-warming regions globally. Although only one site in the WAIS has direct temperature measurements comprising the last century (Byrd Station, 80°S, 120°W), satellite observations since 1982 provided the first evidence of the warming tendency of WAIS, especially in the winter and spring. Steig and Orsi (2013) pointed out that this scenery may be associated with factors such as higher oceanic surface temperatures in low latitudes, generating anomalous convections, variation in the local geopotential heights, and alterations in atmospheric circulation, leading to changes in the oceanic circulation pattern and, consequently, to an increase in the contribution of warmer waters in the West Antarctica margins.

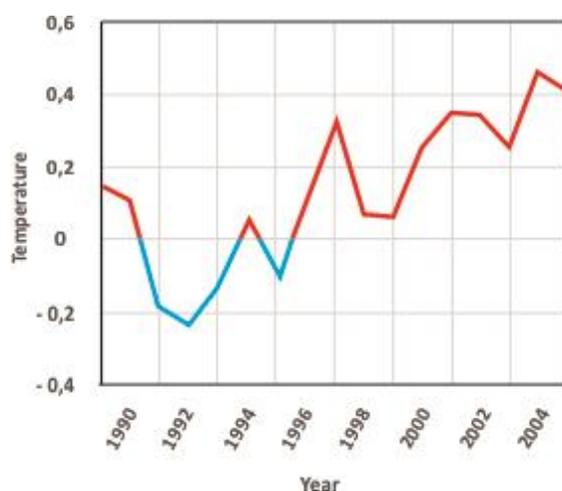


Figure 8: Graphic showing the surface temperature anomaly in the drilling site during the recording period. Source: Monthly Reanalysis Timeseries (ECMWF – ERA5) – Climate Reanalyzer.

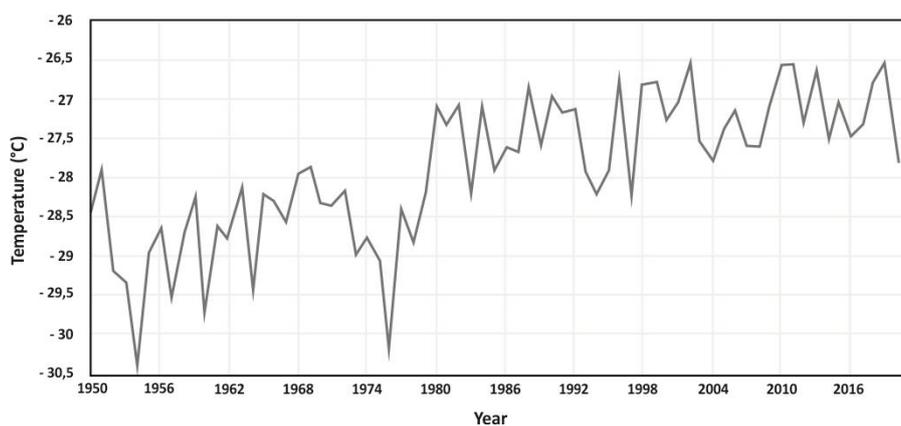


Figure 9: Annual mean surface temperature (2 m) in BR-IC-4 core drilling site, determined by the Monthly Reanalysis Timeseries (ECMWF – ERA5) – Climate Reanalyzer.

4.4 Topography and accumulation rate

The mean accumulation rate of snow is negatively related to the distance of the coast and elevation; nevertheless, these factors are not the only determining ones. During the traverse, it was observed that the sampling area is adjacent to a surface of ice glaze, placed between the BR-IC-2 and the BR-IC-3 cores (Figure 10). Localities with ice glaze surfaces have approximately the same quantity of snow precipitation annually removed by wind action and sublimation. It occurs in slopy areas which generate katabatic winds. This characteristic may contribute to higher precipitation in the site of the BR-IC-4 ($0.48 \text{ m eq H}_2\text{O y}^{-1}$). Such factors can be observed when comparing the accumulation rate of the BR-IC-4 with the accumulation rate of BR-IC-5 and BR-IC-2 (Table 3). The accumulation at the BR-IC-2 site is $0.25 \text{ m eq H}_2\text{O y}^{-1}$ and $0.35 \text{ m eq H}_2\text{O y}^{-1}$ at the BR-IC-5 site.

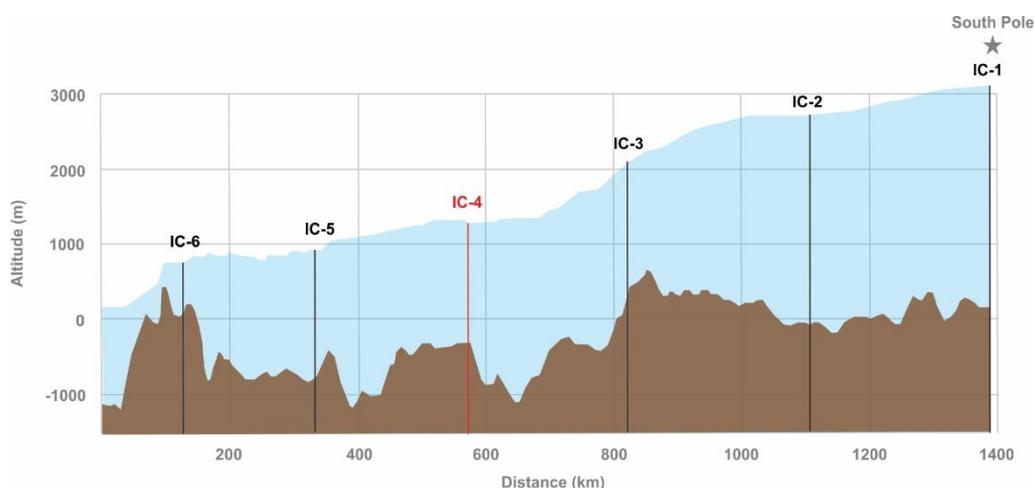


Figure 10: Cross-section of the ice sheet over the rocky basement. Source: Quantarctica.

According to Thomas *et al.* (2017), in Ellsworth Land (where the BR-IC-4 is located), there has been an increment in precipitation volumes from the XX century due to reducing regional atmospheric pressure at sea level. It results in stronger circumpolar westerly winds and amplified north flux. The current positive phase of the Southern Annular Mode and the surface temperature increase in the west Pacific may also be linked to increased precipitation. Furthermore, sea ice conditions in the Bellingshausen Sea play an essential role in the climatic system, acting as a barrier to the humidity and heat transport between the ocean and the atmosphere. Reconstructions of sea ice show a marked decline in the area of the Bellingshausen Sea during the XX century (Abraham *et al.*, 2010). It causes greater availability of moisture at surface level and an increase in atmospheric humidity transport poleward.

Table 3: BR-IC-2, BR-IC-4 E BR-IC-5 geographic information and accumulation rate. BR-IC-2 e BR-IC-5 data provided by Ilha, 2021.

Core	Altitude (m)	Distance from the coast (km)	Accumulation rate (m eq H ₂ O a ⁻¹)
BR-IC-2	2.621	1.967	0.25
BR-IC-4	1.265	1.694	0.48
BR-IC-5	950	1.613	0.35

4.5 Deuterium excess

The deuterium excess reflects the small difference in hydrogen and oxygen isotopic behavior during kinetic water fractionation. The kinetics depends on the oceanic source properties such as ocean surface temperature (which influences the saturation vapor pressure), the relative humidity (which controls the vapor diffusion), and wind speed (which control the turbulent vapor transport in higher levels) as well as the kinetics of crystal formation in clouds (Jouzel and Merlivat, 1984). Consequently, the deuterium excess yields integrated information about precipitation origin (Schlosser *et al.*, 2008).

Coastal regions show lower isotopic ratios and deuterium excess values when compared to regions in the interior of the continent. Statistical studies show that d is correlated positively to altitude and distance to the coast and negatively to temperature (Hou *et al.*, 2013). The BR-IC-4 core shows low values of deuterium excess (mean of $3.70 \pm 1.54\%$), coherent with the provenience of moisture and previous isotopic ratios distribution analysis in the Antarctic ice sheet (Dahe *et al.*, 1994; Masson-Delmotte *et al.*, 2008).

Usually, lower deuterium excess values can be attributed to a shorter transportation path and have not undergone many condensation processes. It indicates that the air masses from oceanic sources suffered a relative direct transport, and those from the continent's interior did not go through significant orographic lifting on the way.

5. CONCLUSIONS

The glaciochemical analysis of the BR-IC-4 firn core ratifies the linear relation between the isotopic ratios of δD and $\delta^{18}O$. The firn core represents 13 ± 1 years of snow accumulation, showing a marked seasonal variability, supported by major ions (MS^- , Na^+ , $nssSO_4^{2-}$) and trace elements (Na, S, Sr) concentrations. The backward trajectories investigation and comparison with the BR-IC-2 and BR-IC-5 cores also collected during the 2004-2005 austral summer Antarctic traverse enabled the correlation with geographic factors and the identification of moisture sources. The firn core showed isotopic values coherent with its coast distance (1.694 m) and its altitude (1.295 m) compared to the nearby snow and ice cores. The low deuterium values likely occur as a result of the transport path (relatively direct, with few condensation processes) and the precipitation origin, which is mainly from the Bellingshausen and Weddell seas and the coast of Queen Maud Land. The accumulation rate of 0.48 ± 0.09 m w. eq. a^{-1} is high when compared to the BR-IC-5 rate – which drilling site is closer to the coast, possibly due to the influence of an adjacent ice glaze surface.

Although the reanalysis data obtained through the Climate Reanalyzer (ECMWF – ERA5) show a clear warming trend at the BR-IC-4 drilling site, those evidences still are incipient in the isotopic archive, and it is not possible to establish correlations between the annual temperature mean elevation and the isotopic ratios over the analyzed period. However, this core covers a short time period in a specific area. Future studies with spatial coverage, including more recent records, may produce data capable of identifying changes in the atmospheric temperature in West Antarctica and contribute with models for future climate projections.

ACKNOWLEDGMENTS

This research is part of the Brazilian Antarctic Program (PROANTAR) and was financed with funds from the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), processes 558117/2005-8 and 557053/2009-9, and from the National Institute of Science and Technology of the Cryosphere (CNPq process 465680/2014-3). The fieldwork was a collaboration between the Centro de Estudios Científicos de Valdivia (Chile) and the Centro Polar e Climático/UFRGS. The logistic support was provided by the Chilean Army and the Chilean Air Force (FACH).

REFERENCES

- Abram, N. J., Thomas, E. R., McConnell, J. R., Mulvaney, R., Bracegirdle, T. J., Sime, L. C. & Aristarain, A. J. (2010). Ice core evidence for a 20th-century decline of sea ice in the Bellingshausen Sea, Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D23).

- Cole-Dai, J. & Mosley-Thompson, E. (1999). The Pinatubo eruption in South Pole snow and its potential value to ice-core paleovolcanic records. *Annals of Glaciology*, 29: 99–105.
- Convey, P., Bindschadler, R., Di Prisco, G., Fahrbach, E., Gutt, J., Hodgson, D. A., Mayewski, P. A., Summerhayes, C. & Turner, J. (2009). Antarctic climate change and the environment. *Antarctic Science*, 21(6): 541–563.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465): 1702–1703.
- Cuffey, K. M. & Paterson, W. S. B. (2010). *The Physics of Glaciers*. 4^a ed. Oxford, Pergamon/ Elsevier Science, 704 p.
- Dahe, Q., Petit, J. R., Jouzel, J. & Stievenard, M. (1994). Distribution of stable isotopes in surface snow along the route of the 1990 International Trans-Antarctica Expedition. *Journal of Glaciology*, 40(134): 107–118.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus A*, 16(4): 436-468.
- Dansgaard, W. (1973). Stable isotope glaciology. *Meddelelser om Grønland*, 197(2): 1–53.
- Epstein, S. & Mayeda, T. (1953). Variation of O¹⁸ content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4(5): 213–224.
- Fischer, H. Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Wegner, A., Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Morganti, A., Severi, M., Wolff, E., Littot, G., Röthlisberger, R., Mulvaney, R., Hutterli, M. A., Kaufmann, P., Federer, U., Lambert, F., Bigler, M., Hansson, M., Jonsell, U., de Angelis, M., Boutron, C., Siggaard-Andersen, M-L., Steffensen, J. P., Barbante, C., Gaspari, V., Gabrielli, P. & Wagenbach, D. 2007. Reconstruction of millennial changes in dust emission, transport, and regional sea ice coverage using the deep EPICA ice cores from the Atlantic and Indian Ocean sectors of Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1–2): 340–354.
- Gallée, H., Guyomarc'h, G. & Brun, E. (2001). Impact of snow drift on the Antarctic ice sheet surface mass balance: possible sensitivity to snow-surface properties. *Boundary-Layer Meteorology*, 99(1): 1–19.
- Hou, S., Wang, Y. & Pang, H. 2013. Climatology of stable isotopes in Antarctic snow and ice: Current status and prospects. *Chinese Science Bulletin*, 58(10): 1095–1106.
- Jouzel, J. 2003. Water stable isotopes: Atmospheric composition and applications in polar ice core studies. In: Keeling, R. F. *Treatise on Geochemistry*, v. 4. Elsevier, p. 213–243.
- Kaspari, S., Mayewski, P. A., Dixon, D. A., Spikes, V. B., Sneed, S. B., Handley, M. J., Hamilton, G. S. 2004. Climate variability in West Antarctica derived from annual accumulation-rate records from ITASE firn/ice cores. *Annals of Glaciology*, 39: 585–594.
- Langway, C. C. 1970. Stratigraphic analysis of a deep ice core from Greenland. *The Geological Society of America, Special Paper No. 125*, 186 p.
- Legrand, M. & Mayewski, P. 1997. Glaciochemistry of polar ice cores: A review. *Reviews of Geophysics*, 35(3): 219–243.
- Masson-Delmotte, V., Hou, S., Ekaykin, A., Jouzel, J., Aristarain, A., Bernardo, R.T., Bronwich, D., Cattani, O., Delmotte, M., Falourd, S., Frezzotti, M., Galle, H., Genoni, L., Isaksson, E., Landais, A., Helsen, M.M., Hoffman, G., Lopez, J.,

- Morgan, V., Motoyama, H., Noone, D., Oerter, H., Petit, J., Morgan, V., Motoyama, H., Noone, D., Oerter, H., Petit, J.R., Royer, A., Uemura, R., Schmidt, G.A., Schollosser, E., Simões, J.C., Steig, E.J., Stenni, B., Stievenard, M., Van Den Broeke, M.R., Van de Wal, R.S.W., Van De Berg, W.J., Vimeux, F. & White, J.W.C. 2008. A review of Antarctic surface snow isotopic composition: Observations, atmospheric circulation, and isotopic modeling. *Journal of Climate*, 21(13): 3359–3387.
- Merlivat, L. & Jouzel, J. 1979. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationships for precipitation. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 84(C8): 5029–5033.
- Osterberg, E. C., Handley, M. J., Sneed, S. B., Mayewski, P. A. & Kreutz, K. J. 2006. Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analyses. *Environmental science & technology*, 40(10): 3355–3361.
- Paterson, W. S. B. 1994. *Physics of Glaciers*. 3^a ed. Butterworth-Heinemann.
- Röthlisberger, R., Bigler, M., Hutterli, M., Sommer, S., Stauffer, B., Junghans, H. G. & Wagenbach, D. 2000. Technique for continuous high-resolution analysis of trace substances in firn and ice cores. *Environmental Science & Technology*, 34(2): 338–342.
- Schlosser, E., Oerter, H., Masson-Delmotte, V. & Reijmer, C. 2008. Atmospheric influence on the deuterium excess signal in polar firn: implications for ice-core interpretation. *Journal of Glaciology*, 54(184): 117–124.
- Steig, E. J. & Orsi, A. J. 2013. The heat is on in Antarctica. *Nature Geoscience*, 6(2), 87–88.
- Vaughan, D. G., Corr, H. F., Doake, C. S. & Waddington, E. D. 1999. Distortion of isochronous layers in ice revealed by ground-penetrating radar. *Nature*, 398(6725): 323–326.
- Zwally, H. J., Bindshadler, R. A., Brenner, A. C., Major, J. A. & Marsh, J. G. 1989. Growth of Greenland ice sheet: Measurement. *Science*, 246(4937), 1587–1589.

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

VARIAÇÃO DAS RAZÕES DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS ($d_{18}O$ e dD) EM UM TESTEMUNHO DE *FIRN* DA ANTÁRTICA OCIDENTAL

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **Manoela Brum Potevin Portella**

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

Examinador: Prof. Dr. **Luciano Marquette**

Data: 29/07/2021

Conceito: A

PARECER:

A dissertação está escrita de forma clara, a leitura é fluida e sem erros de português. A divisão dos capítulos da dissertação é pertinente e adequada, e todos tópicos são bem desenvolvidos. O trabalho realizado possui mérito científico e este membro da Comissão Avaliadora não identificou nenhuma correção significativa a ser realizada. Recomendo aprovação da dissertação.

Detalhamento da avaliação:

Resumo: O resumo está adequado, fornecendo os principais resultados obtidos na dissertação e permitindo compreender o trabalho realizado, bem como fornece comparações com demais estudos existentes nas proximidades. O abstract está bem traduzido.

Introdução: A introdução deixa claro os objetivos e metas do trabalho, justificando-os; a proponente faz um levantamento rico sobre a região Antártica e sua evolução geológica, sobre a ciência glaciológica, glacioquímica e temas correlatos à sua pesquisa, demonstrando estudo aprofundado sobre os tópicos.

Metodologia: A metodologia empregada na pesquisa foi descrita detalhadamente.

Resultados: Os resultados são apresentados de forma clara, com alguns poucos pontos a serem melhor esclarecidos caso a autora ache pertinente enriquecer o documento.

Discussões: A autora estabelece discussões entre os diversos parâmetros que afetam o fracionamento isotópico da região estudada e conseqüentemente os resultados obtidos; ainda, traça conexões entre os seus resultados e estudos prévios para construir o raciocínio que culmina nas conclusões do trabalho.

Conclusões: São apresentados de forma sucinta e direta, em concordância com as questões desenvolvidas no capítulo anterior.

Referências: Organizadas, pequenas correções sugeridas.

Anexo - Artigo Científico: A escrita segue padrão adequado da língua inglesa, indicando empenho da autora nessa questão. O manuscrito consiste dos capítulos: Introdução, Materiais e Métodos, Resultados, Discussões e Conclusões. O mesmo foi redigido com estruturação adequada para submissão à periódico científico.

Assinatura:

Luciano Marquette

Data: 29/07/2021

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

VARIAÇÃO DAS RAZÕES DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS ($d_{18}O$ e dD) EM UM TESTEMUNHO DE FIRN DA ANTÁRTICA OCIDENTAL

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **Manoela Brum Potevin Portella**

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Córdia Simões

Examinador: Prof. Dr. **Franciele Schwanck Carlos**

Data: 02/08/2021

Conceito: B

PARECER:

A dissertação "VARIAÇÃO DAS RAZÕES DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS ($d_{18}O$ e dD) EM UM TESTEMUNHO DE FIRN DA ANTÁRTICA OCIDENTAL" apresenta um tema relevante e contribui com novos dados para a área de estudo, a Antártica Ocidental é a área da Antártica que atualmente esta sujeita as maiores mudanças e estudos nessa região que possam ajudar a entender a mudança ambiental que está ocorrendo são muito importantes. O texto está bem escrito e organizado. As figuras estão excelentes, muito bem feitas e explicativas. A revisão bibliográfica foi bem construída com referências atuais e abordando de maneira clara os conceitos apresentados, bem como os estudos já desenvolvidos na área. A metodologia do meu ponto de vista apresenta alguns problemas, as técnicas de análise química são apresentadas de maneira concisa e clara porém se faz necessária uma explicação sobre o modelo de trajetórias, bem como o modelo de reanálise. Os resultados desses dois modelos são apresentados mas a metodologia e/ou como esse resultado foi atingido não aparece no texto. Os resultados são apresentados de maneira direta porém faltam referências e argumentos que corroborem as afirmações apresentadas, no geral, a descrição se apresenta superficial. Os resultados gerados são importantes mas poderiam ter sido melhor aproveitados, principalmente considerando as análises químicas de íons e elementos-traços que foram realizadas porém não aproveitadas (exceto para a datação). A discussão necessita de mais desenvolvimento, bem como adicionar trabalhos e referências que ajudem a aprofundar os argumentos/resultados que são apresentados. As afirmações feitas são coerentes porém o texto necessita de mais discussão e explicação. Por fim, as conclusões estão adequadas ao que foi apresentado anteriormente.

Assinatura:

Franciele Schwanck Carlos

Data: 02/08/2021

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

VARIAÇÃO DAS RAZÕES DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS ($\delta^{18}\text{O}$ e δD) EM UM TESTEMUNHO DE *FIRN* DA ANTÁRTICA OCIDENTAL

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **Manoela Brum Poitevin Portella**

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

Examinador: Dr. Filipe Gaudie Ley Lindau

Data: 4 de agosto de 2021

Conceito: A (EXCELENTE)

PARECER:

Avalia-se a dissertação de mestrado "Variação das razões de isótopos estáveis ($\delta^{18}\text{O}$ e δD) em um testemunho de *firn* da Antártica Ocidental" apresentada por Manoela Brum Poitevin Portella, sob orientação do Prof. Jefferson Cardia Simões, ao Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A dissertação abordou a coleta de um testemunho de neve e *firn*, a determinação das razões de isótopos estáveis de parte desse testemunho, o estabelecimento de uma cronologia e a busca de uma interpretação ambiental do registro isotópico obtido. O texto apresenta uma excelente conexão entre esses temas. Isso fica evidente na revisão bibliográfica que é robusta e, portanto, suporta a exploração dos principais fatores envolvidos no estudo de testemunhos de neve, *firn* e gelo no continente Antártico. Essa base robusta permitiu, por exemplo, a ótima interpretação dos mecanismos responsáveis na variabilidade de diferentes parâmetros que resultou na determinação da cronologia do testemunho estudado. A descrição dos métodos empregados na coleta, subamostragem e análise do testemunho de *firn* é outro destaque na dissertação. As principais escolhas e cuidados de cada uma dessas etapas estão bem fundamentadas e descritas de forma objetiva. Outras partes relevantes na estrutura da dissertação confirmam a coerência e a excelente abordagem do tema de estudo. O título descreve de forma exata e concisa o conteúdo do texto. O resumo destaca os principais resultados obtidos e os principais métodos empregados para obtê-los. A introdução contextualiza o estudo apresentando lacunas existentes em dados ambientais no continente Antártico e define um objetivo que visa auxiliar no preenchimento de tais lacunas. A discussão busca um debate entre os resultados e os principais mecanismos responsáveis pelo fracionamento isotópico, sendo estes os mecanismos abordados na revisão bibliográfica. A conclusão integra de forma breve os principais resultados, apresentando suas prováveis causas ambientais. Ao final, está anexada a versão da dissertação no formato de artigo, submetido ao *Brazilian Journal of Geology* em julho de 2021, tendo Manoela Brum Poitevin Portella como primeira autora.

Abaixo seguem algumas sugestões. Essas sugestões abordam pontos específicos da dissertação e têm o objetivo de auxiliar na construção de um trabalho ainda mais robusto:

Resumo: Sugiro que seja expresso de forma mais evidente tanto o objetivo como o escopo do estudo. Eles são fundamentais para conduzir a leitura no tema que está sendo abordado e, também, justificar a metodologia aplicada e a abordagem utilizada na discussão. Em adição, deve ser citado de forma sucinta o mecanismo que liga a presença da superfície de esmalte de

gelo com a acumulação no local. A conexão entre elevada acumulação e a presença de esmalte de gelo não é direta.

Capítulo 1.2: O termo "interpretar" não especifica de forma direta a intenção do estudo. Aqui deve estar expresso que essa interpretação é frente à fatores ambientais e/ou climáticos. Também sugiro uma revisão no uso dos termos "correlação" e "reconstruir". Eles podem levar a expectativas muito específicas. Correlação aponta para uma análise matemática da relação entre a variabilidade de dados diversos. Reconstrução paleoclimática pode gerar a expectativa de que o estudo visa obter um *proxy* para determinado parâmetro como, por exemplo, temperatura ou circulação atmosférica.

Capítulo 2.1.2: A relação entre a acumulação e as características superficiais é importante na interpretação dos resultados. Haverá uma melhoria significativa nessa seção se existir uma breve caracterização da superfície no local do IC-4.

Capítulo 2.1.3: O limite *nevel/firn* tem um critério de definição menos consolidado do que o limite *firn/gelo*. Sugiro que o texto cite qual o critério utilizado para definir o limite *nevel/firn*. Nesse capítulo também poderia ser comentado por que não foram identificadas lentes de compactação no *firn*, já que essas lentes ocorrem tanto na neve como no *firn*.

Capítulo 3.4: Os resultados mostrados nesse capítulo precisam ser apresentados de forma mais robusta para sustentar a identificação da origem das massas de ar. É fundamental que sejam explicados os critérios utilizados na escolha das retrotrajetórias. Sugiro a inserção de uma seção no capítulo 2 que detalhe os critérios empregados nessa escolha.

Capítulo 4.1.2: A relevância da Figura 4.1 aumentará se for detalhada como a anomalia de temperatura foi obtida, incluindo sua resolução espacial e seu período de referência. Ainda na Figura 4.1, seria interessante incluir ao menos uma das séries temporais isotópicas obtidas no estudo, pois a seção 4.1.2 se propõe a buscar relações entre a variabilidade na concentração dos isótopos estáveis e a temperatura. Entretanto, o texto aborda predominantemente a variabilidade da temperatura no local de coleta do IC-4. Isso vai além do objetivo do trabalho. Aqui o texto deve focar nos possíveis motivos das razões isotópicas não acompanharem a provável tendência de aumento da temperatura no período de estudo. Nesse contexto, a Figura 4.2 se encaixaria melhor num capítulo que descrevesse o local de coleta do testemunho.

Conclusões: O último parágrafo aponta uma direção para trabalhos futuros. Seria muito interessante se essa indicação fosse mais diretamente ligada àquilo que o trabalho deixa de concreto. Isso poderia partir, por exemplo, da constatação de que outros fatores além da temperatura podem ter uma maior influência na variabilidade do registro isotópico, dependendo do local de amostragem. Isso poderia motivar a exploração de ainda mais possibilidades em estudos futuros.

Por fim, parabeno a Manoela Brum Poitevin Portella por sua dedicação nessa dissertação e a toda a equipe envolvida por seu empenho. Meu conceito é **Excelente**.

Assinatura:

Data: 04/08/2021



Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: