

ORIGEM, TRANSPORTE E DISTRIBUIÇÃO ANUAL DE ELEMENTOS-TRAÇO NA ÁREA DA GELEIRA DA ILHA PINE, ANTÁRTICA

ORIGIN, TRANSPORT, AND ANNUAL DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS AT PINE ISLAND GLACIER, ANTARCTICA

Franciele SCHWANCK¹, Jefferson Cardia SIMÕES¹, Michael HANDLEY², Paul Andrew MAYEWSKI², Ronaldo Torma BERNARDO¹

¹Centro Polar e Climático, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91540-000, Porto Alegre, RS, Brasil.

Email: franschwanck@gmail.com; jefferson.simoes@ufrgs.br; ronaldo.bernardo@ufrgs.br

²Climate Change Institute, and Department of Earth Sciences, University of Maine, 04469, Orono, ME, USA. Emails: handley@maine.edu; paul.mayewski@maine.edu

Introdução
Materiais e Métodos
 Sítio de Perfuração
 Trabalhos Laboratoriais e Análise
 Simulação de Trajetórias com Modelo HYSPLIT
Resultados e Discussão
 Registros Glacioquímicos
 Variabilidade Sazonal e Anual
 Origem dos elementos-traço analisados
 Transporte Atmosférico
Conclusão
Agradecimentos
Referências

RESUMO - Esse trabalho apresenta 30 anos de deposição de doze elementos-traço (Al, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, La, Li, Na, Pr, S e V) analisados por espectrometria de massas no testemunho de gelo Mount Johns (79°55'28" S, 94°23'18" O e 2115 m de altitude). Com base na análise de fatores de enriquecimento crustal e marinho, análise de componentes principais e análise de agrupamento, as concentrações foram classificadas como de origem natural e predominantemente crustal para os elementos Al, Ce, La, Pr e V, enquanto que Na e Li são elementos derivados principalmente do aerossol marinho. A concentração de S mostrou uma importante influência de aerossol marinho, além de contribuições vulcânicas e biogênicas consideráveis. Os elementos Bi, Cd, Co e Cr apresentaram influência de fontes variadas, tanto naturais (poeira mineral e vulcânica) como de fontes antrópicas. A variabilidade das concentrações refletem mudanças nas emissões, bem como na circulação atmosférica e nos processos de transporte. A análise de trajetórias reversas mostra forte sazonalidade, com principal transporte de oeste nos meses de inverno e um transporte secundário de nordeste no verão. Durante os meses de verão, as trajetórias apresentam transporte lento (curto) e são mais influenciadas localmente do que em outras estações.

Palavras-chave: testemunho de gelo, elementos-traço, Antártica Ocidental, HYSPLIT, ICP-SFMS.

ABSTRACT - This work presents a 30 years record of deposition of twelve trace elements (Al, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, La, Li, Na, Pr, S, and V) determined by mass spectrometry in an ice core from Mount Johns (MJ) at 79°55'28"S, 94°23'18"W (2115 m a.s.l.), drilled in Pine Island Glacier drainage basin area during 2008/2009 austral summer. Based on the analysis of crustal and marine enrichment factors, principal components and cluster analysis, the concentrations were classified as natural and predominantly crustal for the elements Al, Ce, La, Pr, and V, while Na and Li are elements derived mainly from marine aerosols. Sulfur concentration shows an important influence of marine aerosol, besides considerable volcanic and biogenic contributions. Bi, Cd, Co, and Cr elements are influenced by different sources, both natural (mineral and volcanic dust) and anthropic sources. The ice core record reflects changes in emissions as well as atmospheric circulation and transport processes. Our trajectory analysis shows distinct seasonality, with strong westerly transport in the winter months and a secondary northeasterly transport in the summer. During summer months, the trajectories present slow-moving (short) transport and are more locally influenced than in other seasons.

Keywords: ice core, trace elements, West Antarctica, HYSPLIT, ICP-SFMS.

INTRODUÇÃO

Devido a menor elevação média (aproximadamente 1.100 m), a Antártica Ocidental é mais suscetível à influência marinha do que a Antártica Oriental (altitude média de 3.000 m) (Fretwell et al., 2013). A baixa elevação facilita a advecção das massas de ar em direção ao interior do continente, contribuindo assim

diretamente para o balanço de massa do manto de gelo pela precipitação (Nicolas & Bromwich, 2011). Durante as últimas décadas, ocorreram claras mudanças no manto de gelo da Antártica Ocidental, incluindo aceleração do fluxo de gelo, retração das frentes das correntes de gelo e perda de massa (Pritchard et al., 2012).

Essas mudanças influenciam diretamente o sistema climático global ao contribuírem para a elevação do nível do mar (Pritchard et al., 2009; Shepherd et al., 2012) e alterar a circulação de águas oceânicas profundas (Holland & Kwok, 2012).

Os testemunhos de gelo perfurados nas regiões polares contêm registros químicos importantes ligados ao clima e que se estendem continuamente pelos últimos 800 mil anos (Lüthi et al., 2008), tornando-os uma ferramenta valiosa para interpretar tendências climáticas. Apesar do aumento das perfurações na Antártica, esses registros são espacialmente distantes e, em particular, há falta de dados no manto de gelo da Antártica Ocidental. Estudos anteriores enfatizam a importância de se medir a composição elementar dos testemunhos de gelo nesta região, a fim de compreender as mudanças recentes na circulação atmosférica (Criscitiello et al., 2014; Pasteris et al., 2014; Tuohy et al., 2015).

Os elementos-traço em gelo polar são originados de várias fontes, como por exemplo, oceanos, poeira mineral, vulcanismo, atividade biogênica, queima de biomassa e emissões antrópicas (Legrand & Mayewski, 1997; Planchon

et al., 2002; Weller et al., 2008; Dixon et al., 2013; Schwanck et al., 2016a). Essas impurezas chegam até a Antártica por transporte de curta distância, a partir do oceano circundante ou por longa distância através da troposfera (Petit & Delmonte, 2009) e estratosfera (Krinner et al., 2010).

Esses aerossóis são fortemente influenciados por condições climáticas nas áreas fontes e o seu registro deposicional fornece importantes informações sobre atividade ciclônica, intensidade dos ventos (Koffman et al., 2014a), formação de gelo marinho (Criscitiello et al., 2014), aridez e cobertura vegetal (McConnell et al., 2007).

Este artigo apresenta um registro de 30 anos de deposição de doze elementos-traço (Al, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, La, Li, Na, Pr, S e V) analisados no testemunho de gelo Mount Johns (MJ), coletado na Antártica Ocidental. O trabalho aborda como área fonte, influências sazonais e circulação atmosférica, afetam o fluxo de transporte e a deposição desses elementos-traço nessa região da Antártica. Simulações de trajetórias de massa de ar também foram empregadas para explorar as rotas de transporte atmosférico entre 1979 a 2008.

MATERIAIS E MÉTODOS

Sítio de Perfuração

Atualmente, a geleira da ilha Pine é responsável por 20% da descarga total de gelo do setor ocidental (Rignot et al., 2008). O adelgaçamento acelerado observado nessa geleira desde a década de 1980 está diretamente relacionado à fusão basal da plataforma de gelo, induzida pela recente alteração da Corrente Circumpolar Antártica (Pritchard et al., 2012; Favier et al., 2014).

A pressão ao nível do mar e as anomalias de altura geopotencial, associadas ao aumento da força dos ventos circumpolares (Steig et al., 2012), também favorecem a redução da extensão do gelo marinho nos mares Amundsen & Bellingshausen (Schneider et al., 2011) e a advecção de ar quente para o continente (Steig et al., 2009; Ding et al., 2011).

As mudanças regionais na circulação atmosférica, as mudanças associadas com a temperatura superficial do Pacífico Sul e a variação na extensão do gelo marinho influenciam diretamente a tendência de aquecimento na Antártica Ocidental (Steig et al., 2009; Pritchard et al., 2012).

Para a realização deste estudo foi usado um

testemunho de gelo perfurado dentro da bacia de drenagem da geleira da ilha Pine (Fig. 1). O testemunho de gelo Mount Johns (MJ) coletado na posição 79°55'28" S; 94°23'18" O atingiu 91,20 m de profundidade e foi perfurado no verão austral de 2008/2009 durante a expedição 'Deserto de Cristal' do Centro Polar e Climático da UFRGS. No sítio de perfuração o manto de gelo atinge aproximadamente 2.115 m de profundidade (determinado a partir do projeto Bedmap 2; Fretwell et al., 2013).

A perfuração foi realizada usando uma perfuradora eletromecânica do tipo FELICS (*Fast Electromechanical Lightweight Ice Coring System*) (Ginot et al., 2002).

O testemunho de gelo MJ (8,5 cm de diâmetro) foi cortado em seções de aproximadamente 1 m de comprimento, embalado em tubos de polietileno e armazenado em caixas de isopor até ser transportado por avião para Punta Arenas no Chile. Do Chile as amostras foram enviadas congeladas para o *Climate Change Institute* (CCI) na Universidade do Maine (Estados Unidos) onde permaneceram congelados até a realização da descontaminação e análise.

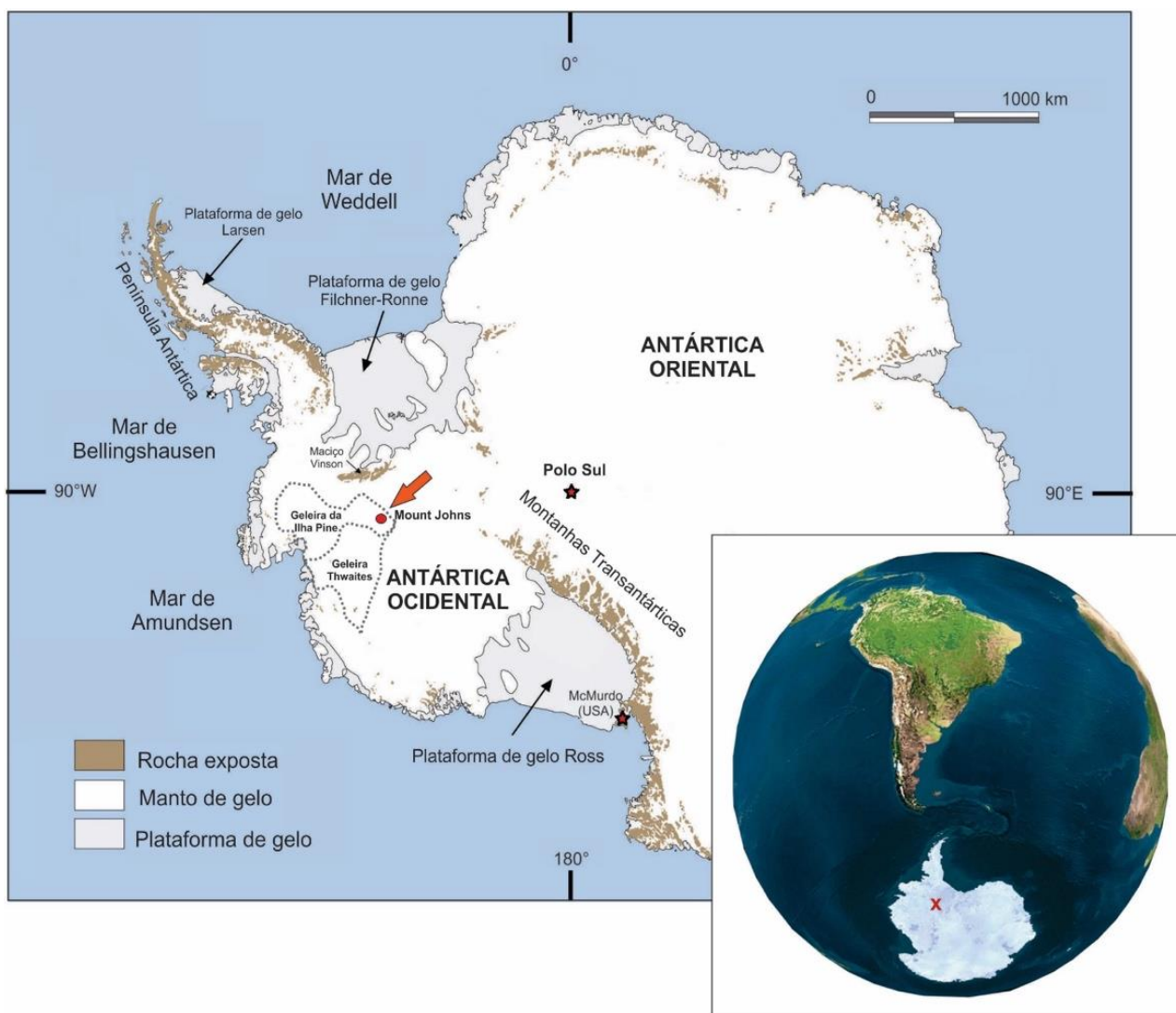


Figura 1 - Mapa da Antártica com a localização do testemunho de gelo MJ ($79^{\circ}55'28''$ S, $94^{\circ}23'18''$ W, seta em vermelho) e os principais topônimos mencionados no texto (Figura adaptada de Simões 2011). Linhas pontilhadas marcam as bacias de drenagem das geleira da ilha Pine e da geleira Thwaites.

A taxa de acumulação média para o período estudado é de 0,21 m em equivalente água por ano (calculado a partir de medidas de campo e da densidade do gelo amostrado) e a temperatura superficial média medida a 12 m de profundidade foi de -33° C. Informações sobre densidade e estratigrafia do testemunho de gelo MJ podem ser encontradas em Schwanck et al. (2016b). Os 45 m superiores do testemunho de gelo MJ cobrem o período 1883–2008.

Essa datação foi realizada pela contagem anual de camadas (usando variações sazonais das concentrações de Ca, Na, S e Sr) e pela identificação de erupções vulcânicas históricas, mais detalhes em Schwanck et al. (2017). No presente estudo serão abordados apenas os 30 anos superiores (Figura 2) desse testemunho de gelo para se fazer uma correlação com os dados do modelo HYSPLIT que abrange o período de 1979 até o presente.

Trabalhos Laboratoriais e Análise

O processo de descontaminação do testemunho de gelo MJ foi realizado em uma sala fria certificada classe 100 com temperatura inferior a -20° C. O exterior do testemunho de gelo foi removido com a ajuda de uma serra elétrica e as pontas e quebras de cada seção foram raspadas manualmente usando uma faca de cerâmica previamente limpa com água deionizada, esse processo reduz potenciais contaminações ocorridas durante a perfuração e transporte (processo realizado conforme Tao et al., 2001).

O processo de derretimento do testemunho foi realizado em sistema de fusão contínua (alojado em sala limpa classe 100). Esse sistema possibilita uma amostragem discreta e o quarteamento automático de cada seção. As amostras foram coletadas em frascos de polietileno de baixa densidade (Optima HNO₃) e acidificadas com HNO₃ 1% bidestilado. Toda a manipulação das amostras foi conduzida em

uma sala limpa classe 100 e dentro de uma capela de fluxo laminar (*high efficiency particle air* – HEPA). As amostras foram deixadas para reagir com o ácido (à temperatura ambiente) por pelo

menos um mês antes da análise. Este processo é importante para a dissolução do material particulado (detalhes em Rhodes et al., 2011 e Koffman et al., 2014b).

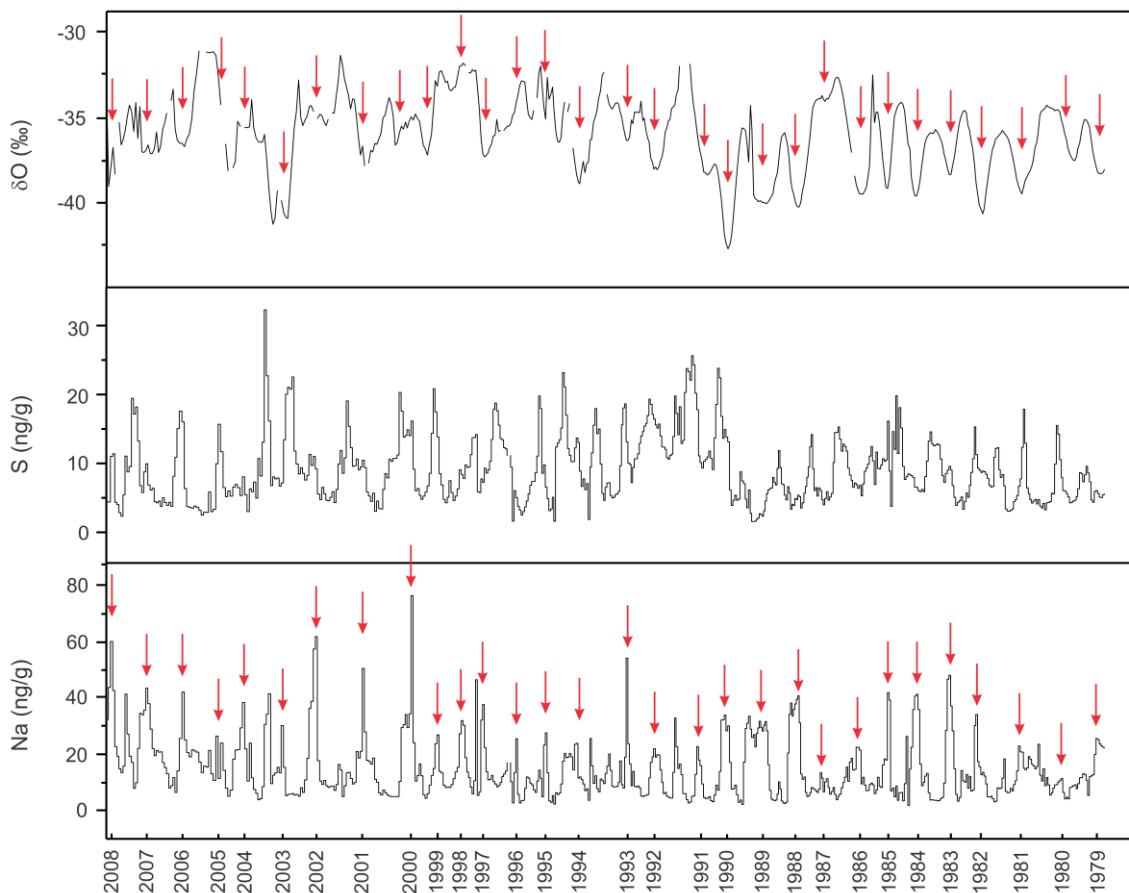


Figura 2 - Datação de MJ baseada na variabilidade sazonal de $\delta^{18}\text{O}$, S e Na (contagem anual de camadas). Setas identificam invernos.

As concentrações dos elementos-traço foram determinadas pelo ICP-SFMS *Thermo Electron Element 2* do CCI de acordo com as configurações descritas em Schwanck *et al.* (2016a). Amostras de água deionizada, ou brancos, foram preparadas, tratadas e analisadas usando o mesmo método que as amostras de gelo. Os limites de detecção (LD) foram definidos como três vezes o desvio padrão das concentrações dos brancos (foram utilizadas 10 amostras de branco). As concentrações abaixo do LD foram substituídas pelos valores do LD, isso ocorreu em menos de 1% das amostras para todos os elementos aqui apresentados.

Simulação de Trajetórias com Modelo Hysplit

A fim de explorar possíveis rotas de transporte de elementos-traço foram simuladas trajetórias de massa de ar à altitude de 1000 m acima do nível do solo sobre o sítio de perfuração. As simulações de trajetória foram realizadas utilizando o modelo *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (HySPLIT), desenvolvido pelo NOAA

Air Resources Laboratory (Draxler et al., 2010) em conjunto com os dados de reanálise global do *National Centers for Environmental Prediction* (NCEP) e do *National Center for Atmospheric Research* (NCAR), conhecido como modelo de reanálise NCEP/NCAR (NCEP1) (Kalnay et al., 1996; Kistler et al., 2001).

Mesmo com as limitações anteriores à era dos satélites (1979), o modelo de reanálise do NCEP/NCAR representa uma ferramenta útil para a compreensão do clima do Hemisfério Sul desde 1979 (Bromwich & Fogt, 2004) é utilizado com sucesso na modelagem de trajetórias reversas na Antártica (*e.g.*, Sinclair et al., 2010; Dixon et al., 2011; Markle et al., 2012).

As trajetórias reversas com cinco dias (120 horas) de duração foram simuladas diariamente a partir do sítio de perfuração às 00:00 UTC de janeiro de 1979 a dezembro de 2008 (chegando a um total de 10.655 trajetórias). Foi testado o efeito da altura de iniciação do modelo a 500 m, 1000 m

e 1500 m nas trajetórias e confirmado que elas são espacialmente consistentes. As alturas iniciais de 500 m são afetadas pela topografia superficial, que é imperfeitamente representada no modelo de reanálise (Dee et al., 2011).

Por esta razão, foi escolhido o nível de 1000 m como a condição de altura inicial para as trajetórias reversas. Nesta altitude, as influências orográficas são minimizadas enquanto as trajetórias são suficientemente próximas do terreno para serem dinamicamente ligadas ao campo de vento de superfície (Sinclair et al., 2010). A simulação com duração de cinco dias é um intervalo de tempo apropriado quando se considera o tempo máximo de transporte (10 dias) de frações de poeira mineral e outros aerossóis de tamanho pequeno (0,1–2,5 μm), enquanto o transporte de grandes partículas (> 2,5 μm) é provavelmente limitada aos primeiros dias (Albani et al., 2012). Cataldo et al. (2013)

mediram o tamanho das partículas de poeira em um testemunho de gelo perfurado na mesma área de MJ e observaram que a média do tamanho da poeira no testemunho varia de 1,2 μm a 2,4 μm .

Para obter informações sobre os padrões de transporte na área de MJ, a análise de cluster foi aplicada ao banco de dados de trajetórias individuais (10.655 trajetórias diárias). O algoritmo de análise de cluster do modelo HYSPLIT agrupa as trajetórias ao minimizar a variabilidade espacial entre trajetórias dentro de um número definido de clusters (Draxler, 1999). Para as trajetórias aqui apresentadas, foi determinado que cinco clusters são suficientes para captar a variabilidade sazonal durante o período 1979–2008. O banco de dados também foi dividido em 3 períodos com duração de 10 anos cada (1979–1988, 1989–1998 e 1999–2008) para avaliar possíveis variações no transporte.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Registros Glacioquímicos

A tabela 1 mostra um resumo estatístico das concentrações dos 12 elementos-traço (Al, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, La, Li, Na, Pr, S e V) analisados neste trabalho durante o intervalo de tempo estudado (566 amostras superiores do testemunho de gelo MJ). A avaliação da incerteza (u) referente à reprodutibilidade do método de medição foi calculada a partir do desvio padrão (s) em relação ao número de amostras (n). A estimativa de incerteza é definida pela equação

$$u = s/\sqrt{n} \quad (1)$$

A contribuição de poeira mineral para as concentrações medidas foi dada pelo fator de enriquecimento crustal (FEC) calculado de acordo com a Equação (2) (Osterberg, 2007):

$$FEC = \frac{X_{gelo}/Al_{gelo}}{X_{ref}/Al_{ref}} \quad (2)$$

onde X_{gelo} é a concentração do elemento-traço de interesse na amostra, Al_{gelo} é a concentração do alumínio na amostra e X_{ref} e Al_{ref} são as concentrações dos elementos-traço e do alumínio no material de referência, respectivamente. O alumínio foi usado como o elemento de referência por ser um dos componentes principais da crosta terrestre (Planchon et al., 2002). A concentração elementar média utilizada como referência é a composição média da crosta

continental superior obtida da literatura em Wedepohl (1995).

A figura 3 apresenta valores médios de FEC dos elementos-traço analisados no testemunho de gelo MJ. Elementos com FEC inferior a 10 são considerados não-enriquecidos e predominantemente têm como origem poeira mineral (Duce et al., 1975). FEC superior a 10 indica contribuições de outras fontes, tais como aerossóis marinhos, vulcanismo, atividade biogênica ou emissões antropogênicas. As contribuições de aerossóis marinhos foram estimadas usando o fator de enriquecimento oceânico (FEO) de acordo com a Equação (3) (Osterberg, 2007):

$$FEO = \frac{X_{gelo}/Na_{gelo}}{X_{ref}/Na_{ref}} \quad (3)$$

onde X_{gelo} é a concentração do elemento-traço de interesse na amostra, Na_{gelo} é a concentração de Na amostra, e X_{ref} e Na_{ref} são as concentrações de elementos-traço e a concentração de Na no material de referência, respectivamente.

O sódio é utilizado como elemento de referência por ser o principal constituinte do aerossol marinho (Weller et al., 2008; Dixon et al., 2013).

Foi utilizada a composição média da água do mar (Lide, 2005) como referência para as abundâncias elementares no oceano.

Tabela 1 - Resumo estatístico das concentrações de elementos-traço determinadas nas 556 amostras superiores do testemunho de gelo Mount Johns (MJ).

| Elementos | Concentração | | | Desvio padrão | Incerteza | Limite de detecção |
|-----------|--------------|--------|-------|---------------|-----------|--------------------|
| | Mínima | Máxima | Média | | | |
| Al (ng/g) | 0,74 | 4,83 | 2,41 | 0,93 | 0,04 | 0,26 |
| Bi (pg/g) | 0,05 | 20,55 | 1,43 | 2,72 | 0,12 | 0,05 |
| Cd (pg/g) | 0,02 | 8,52 | 0,52 | 0,89 | 0,04 | 0,02 |
| Ce (pg/g) | 0,02 | 4,98 | 0,50 | 0,59 | 0,03 | 0,02 |
| Co (pg/g) | 0,08 | 4,91 | 0,55 | 0,59 | 0,03 | 0,04 |
| Cr (pg/g) | 0,84 | 157,61 | 11,58 | 18,07 | 0,77 | 0,52 |
| La (pg/g) | 0,01 | 2,05 | 0,22 | 0,26 | 0,01 | 0,01 |
| Li (pg/g) | 0,22 | 23,59 | 2,69 | 2,85 | 0,12 | 0,22 |
| Na (ng/g) | 1,08 | 76,29 | 14,15 | 10,93 | 0,46 | 0,11 |
| Pr (pg/g) | 0,01 | 0,42 | 0,06 | 0,06 | 0,01 | 0,01 |
| S (ng/g) | 1,55 | 32,28 | 9,07 | 4,86 | 0,21 | 0,34 |
| V (pg/g) | 0,15 | 4,97 | 1,11 | 0,68 | 0,03 | 0,15 |

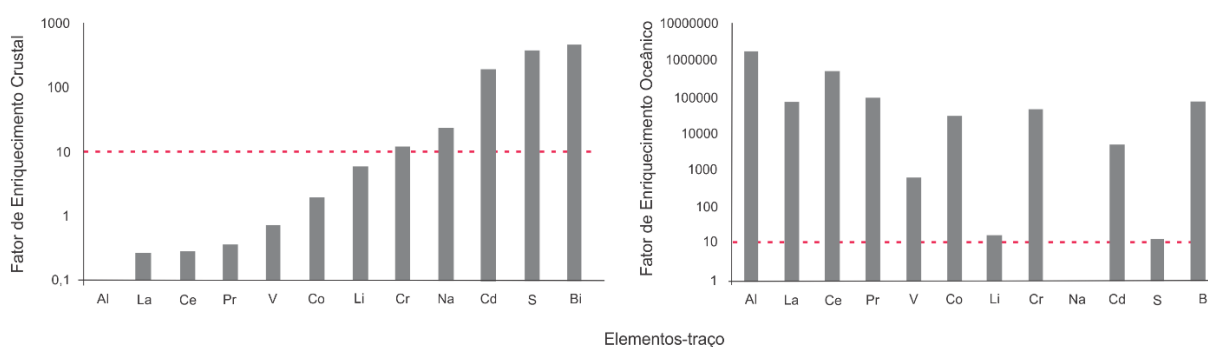


Figura 3 - Fator de enriquecimento crustal (esquerda) e fator de enriquecimento oceânico (direita) para os elementos-traço analisados. Linha pontilhada marca o limite de 10 unidades, acima do qual os elementos são considerados de origem mista.

Aproximadamente 10 a 15 % das concentrações de sulfato não marinho ($nssSO_4^{2+}$) e do enxofre na atmosfera antártica são originados pela atividade vulcânica (Boutron & Paterson, 1986; Hur et al., 2007). O método descrito por Hinkley et al. (1999) e baseado na razão elemento/S foi utilizado para calcular as contribuições de gases vulcânicos nas concentrações medidas a partir da média global de degaseificação para os elementos Bi, Cd, Co, Cr e V (não há dados disponíveis para os outros elementos).

Além disso, foram utilizadas as razões metal/S da pluma do monte Erebus (Zreda-Gostynska et al., 1997), situado na Antártica na posição 77°32'00" S, 167°10'00" E, para representar as contribuições de fontes locais para Al, Cd, Ce, Co, Cr, La, Na, e V. O primeiro passo para calcular a contribuição vulcânica é remover a fração oceânica e crustal das concentrações analisadas. Com o excesso de concentração [excesso = total - (oceânico + crustal)] são calculadas as contribuições vulcânicas locais (3% - 5%) e globais (10% - 15%).

Os elementos Bi, Cd, Co e Cr apresentam contribuições significativas de emissões vulcânicas, com incrementos chegando a 15%, 18%, 55% e 35% das concentrações excedentes, respectivamente.

Os demais elementos (Al, Ce, La, Na e V) apresentaram menos de 1% de incremento vulcânico. Devido à falta de dados na literatura, não foram calculados incrementos vulcânicos para os elementos Li e Pr.

A concentração de enxofre proveniente da atividade do fitoplâncton marinho (via oxidação atmosférica do sulfato de dimetila durante os meses de verão) foi estimada a partir da concentração de metanosulfonato (MSA é um marcador específico de emissões biogênicas marinhas) (conforme Udisti et al., 2016). Cerca de 30% da concentração de $nssS$ na área MJ foi considerada de origem biogênica.

Para bismuto, cádmio, cobalto e cromo, os fluxos de deposição natural representam apenas uma fração das concentrações depositadas na neve. No caso desses elementos,

as atividades antrópicas constituem um importante fator responsável por sua mobilização e transporte.

Para avaliar a origem e o transporte dos elementos-traço determinados no testemunho de gelo MJ foi aplicado a análise de componentes principais (do inglês, *principal component analysis* – PCA) e a análise de agrupamento (do inglês, *cluster analysis* – CA) para revelar as relações lineares existentes no conjunto de dados químicos. Neste estudo, o *software* OriginPro 2018 para Windows (OriginLab Corporation, EUA), foi utilizado para a análise estatística multivariada e para análises descritivas e de correlação.

A PCA é amplamente utilizada para reduzir

dados (Loska & Wiechuya, 2003; Gabrielli et al., 2008) e extrair um pequeno número de fatores latentes (componentes principais, PCs) analisando as relações entre as variáveis observadas. A PCA resultou em quatro PCs relatando 69,02 % da variância total de 12 variáveis químicas (Tabela 2). PC1 é dominada por Ce, Co, La, Pr e V, representando 37,69 % da variância total. PC2 é dominada por Al e V, e representa 12,68 % da variância total, enquanto Li está negativamente correlacionado. PC3 é dominada por Li e S representando 10,01 % da variância total, enquanto que Co e Cr são negativamente correlacionados. PC4 é dominada por Bi, Cd e S representando 8,65 % da variância total.

Tabela 2 - Valores da Análise de Principal Componentes (PCA) para as concentrações de elementos-traço do testemunho de gelo MJ (valores de PCA > 0,25 são mostrados em negrito e valores de PCA < - 0,25 são mostrados em cinza).

| Elemento | Componente | | | |
|--------------------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Al | 0,09 | 0,67 | -0,05 | 0,20 |
| Bi | 0,17 | -0,18 | -0,18 | 0,60 |
| Cd | 0,23 | -0,02 | -0,16 | 0,46 |
| Ce | 0,43 | 0,02 | 0,14 | -0,23 |
| Co | 0,35 | -0,20 | -0,29 | 0,07 |
| Cr | 0,24 | -0,08 | -0,56 | -0,05 |
| La | 0,43 | -0,02 | 0,14 | -0,23 |
| Li | 0,12 | -0,49 | 0,39 | 0,26 |
| Na | 0,19 | -0,21 | 0,06 | -0,16 |
| Pr | 0,42 | 0,02 | 0,18 | -0,22 |
| S | 0,11 | 0,22 | 0,54 | 0,37 |
| V | 0,33 | 0,36 | -0,05 | 0,03 |
| Autovalores | 4,52 | 1,52 | 1,20 | 1,04 |
| Percentual de variância | 37,69 % | 12,68 % | 10,01 % | 8,65 % |
| Porcentagem acumulada | 37,69 % | 50,36 % | 60,37 % | 69,02 % |

PC1 e PC2 sugerem estar associada com poeira mineral, pois os elementos que apresentam os maiores valores na correlação são os principais componentes do solo e da crosta. A PC3 aponta os elementos com incremento marinho (Li e S), enquanto PC4 está relacionada com os elementos que apresentam influência vulcânica. E por fim, os elementos negativamente correlacionados (Co e Cr) em PC3 assinala os elementos com incremento antropogênico.

A análise de agrupamento foi realizada para classificar os elementos de diferentes fontes com base nas semelhanças de suas propriedades químicas. Neste estudo foi utilizado o método de *Ward*, com as distâncias euclidianas como critério para a formação dos agrupamentos de elementos. A figura 4 apresenta quatro

agrupamentos: (1) Al-V-S; (2) Bi-Li-Na; (3) Cd-Co-Cr; (4) Ce-La-Pr. Observa-se que os aglomerados 2 e 3 se unem em um nível relativamente mais elevado, sugerindo talvez uma fonte comum e ou transporte conjunto, enquanto a distância entre Al-V-S no cluster 1 sugere que esse aglomerado pode ser dividido em dois subgrupos, um de origem crustal (Al-V) e outro de origem biogênica (S). O cluster 4 está claramente relacionado ao conteúdo de elementos terras raras.

Com base na análise de fatores de enriquecimento crustal e marinho, PCA e CA, as concentrações foram classificadas como de origem natural e predominantemente crustal para os elementos Al, Ce, La, Pr e V, enquanto que Na e Li são elementos derivados principalmente do aerossol marinho. A concentração de S mostrou

uma importante influência de aerossol marinho, além de contribuições vulcânicas e biogênicas consideráveis. Os elementos Bi, Cd, Co e Cr

apresentaram influência de fontes variadas, tanto de fontes naturais (poeira mineral e vulcânica) como de fontes antrópicas.

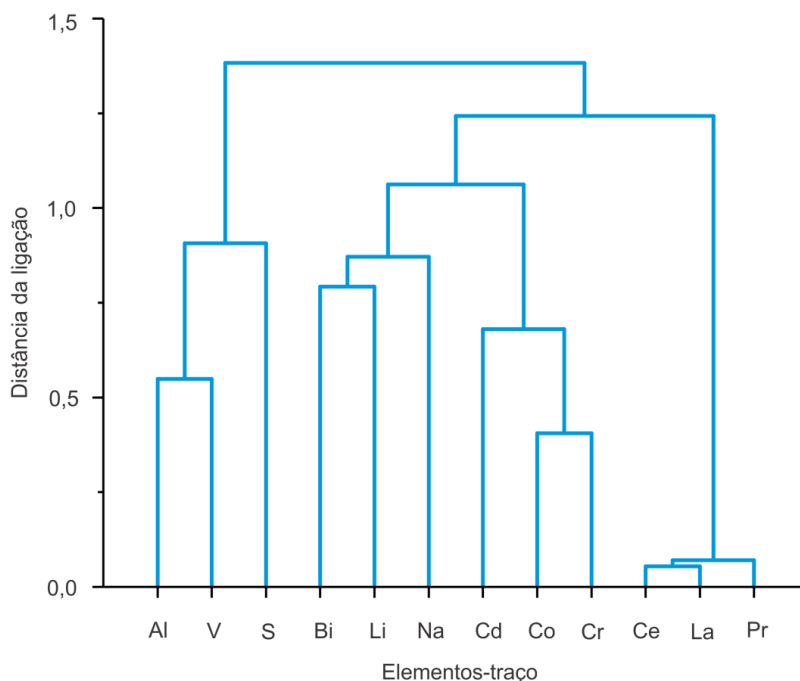


Figura 4 - Dendrograma para os 12 elementos-traço analisados usando o método *ward*.

Variabilidade Sazonal e Anual

Normalmente, as concentrações de elementos-traço de origem marinha observadas nos testemunhos de gelo da Antártida Ocidental mostram um claro sinal sazonal, com concentrações maiores nos meses de inverno e primavera austral (junho a novembro) e menores nos meses do verão austral (dezembro-fevereiro) (Legrand & Mayewski, 1997; Kaspari et al., 2005; Sigl et al., 2016). As impurezas provenientes de poeira mineral podem atingir picos tanto no verão austral como no inverno (Hur et al., 2007), dependendo da localização da perfuração (Weller et al., 2008; Tuohy et al., 2015). Adicionalmente, os aerossóis biogênicos (por exemplo, enxofre) apresentam picos nos meses de verão devido ao aumento da atividade fitoplanctônica (Weller et al., 2011).

Para os elementos estudados foram encontradas altas concentrações no inverno austral e baixas concentrações no verão austral para Na e Li, o padrão inverso foi observado para o enxofre, que apresenta picos no verão devido à contribuição biogênica e para os elementos com influência crustal (Al, Ce, La, Pr e V). Os elementos Cd, Co, Cr e Bi não apresentaram padrão sazonal visível, possivelmente com deposição ocorrendo durante todo o ano. Esta variabilidade foi confirmada pela variação

sazonal de isótopos de água. Os máximos de $\delta^{18}\text{O}$ representam os picos anuais de verão, enquanto o mínimo de $\delta^{18}\text{O}$ marca a menor temperatura anual (associada ao inverno).

A variabilidade temporal nas concentrações de elementos-traço geralmente reflete mudanças no transporte de umidade atmosférica. A oscilação da acumulação espacial na camada de gelo está relacionada à topografia e à distância da fonte de umidade predominante (Kreutz et al., 2000a). A Antártida Ocidental é amplamente influenciada pela atividade ciclônica que penetra na Antártica, transportando calor e umidade (Kaspari et al., 2004; Dixon et al., 2011).

Pesquisas anteriores sobre concentrações de elementos-traço indicam que a queda de neve fresca em locais de alta acumulação geralmente está relacionada às maiores concentrações de elementos-traço (Wolff et al., 1998; Kreutz et al., 2000a). Lembrando que a deposição seca contribui com 10% a 25% das impurezas químicas na neve, e esses mecanismos aumentam sua importância com a diminuição da acumulação anual (Davidson et al., 1981; Tuohy et al., 2015).

A concentração média anual dos 12 elementos-traço apresentados neste trabalho é mostrada na figura 5. As concentrações são variáveis ao longo do registro com os maiores

valores sendo observados depois de 2003 para a maioria dos elementos.

As concentrações dos elementos Cd, Ce, Co, Cr, La, Na e Pr apresentam tendências similares durante os 30 anos analisados. Em contraste, o registro dos elementos Al, Bi, Li, S e V não apresentam similaridades entre si ou com os

outros elementos analisados. Em particular é possível observar um aumento na concentração de enxofre por volta de 1991, referente às erupções vulcânicas dos vulcões Pinatubo (Filipinas) e Cerro Hudson (Chile), além de um máximo anômalo na concentração de lítio em 1997.

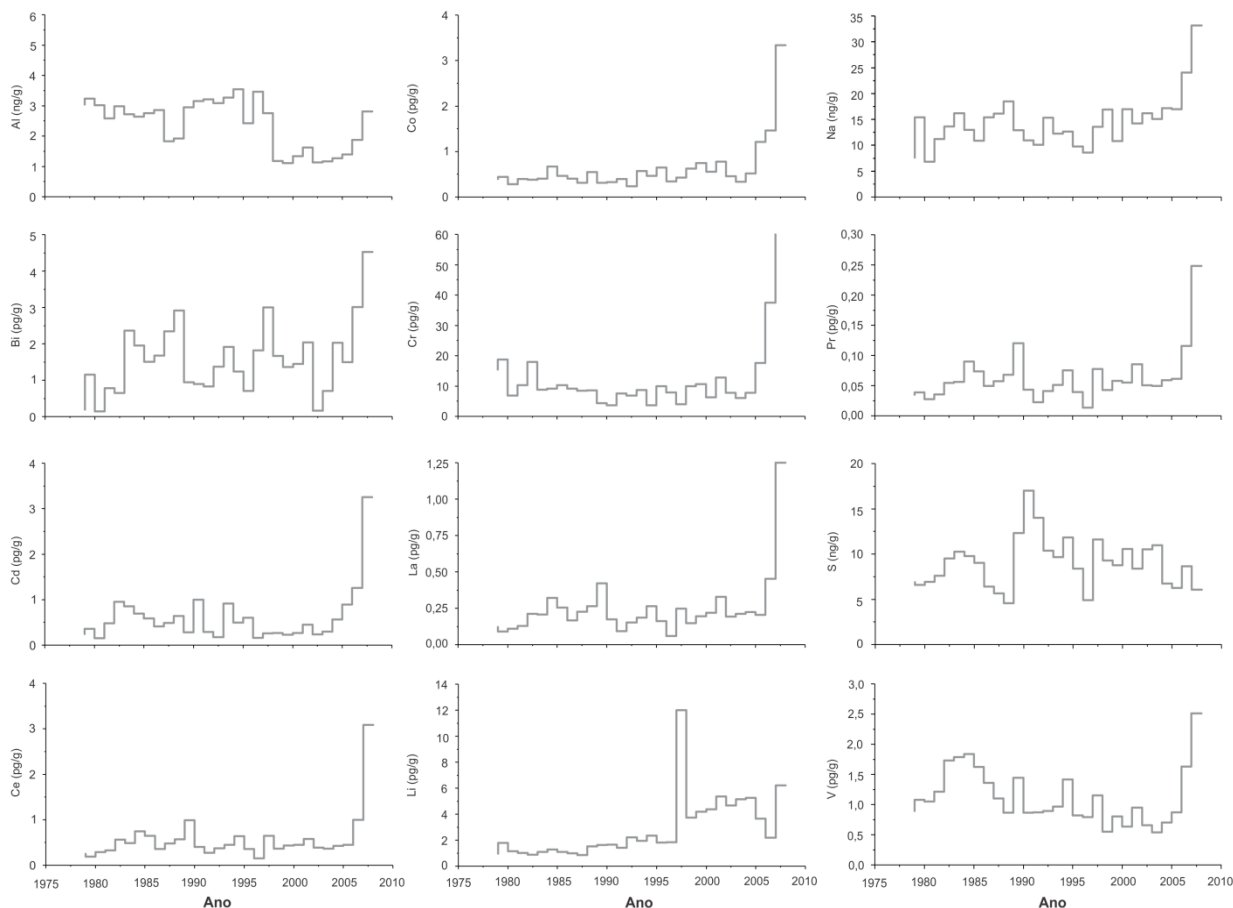


Figura 5 - Perfis de concentração anual dos elementos-traço Al, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, La, Li, Na, Pr, S e V medidos no testemunho de gelo MJ entre 1979 e 2008.

Origem dos Elementos-Traço analisados

Enquanto fontes regionais e locais são importantes áreas-fonte para aerossóis marinhos, as principais fontes de poeira mineral estão localizadas a mais de 4.000 km de distância (Krinner & Genthon, 2003).

Áreas sem gelo correspondem a menos de 0,5% da área total do continente antártico (Prospero et al., 2002). Essas regiões podem ser uma área-fonte adicional de poeira mineral para as zonas adjacentes (Bory et al., 2010; Koffman et al., 2014a), em particular em áreas próximas as montanhas Transantárticas (Delmonte et al., 2013), a Península Antártica (Bory et al., 2010), as montanhas Ellsworth, Terra de Marie Byrd (Koffman et al., 2014a; Tuohy et al., 2015; Winton et al., 2016) e

McMurdo (Dunbar et al., 2009; Chewings et al., 2014).

Poeira mineral derivada de fontes continentais e transportada até a Antártica consiste tipicamente de partículas <2,5µm de diâmetro (Delmonte et al., 2004; Gaiero et al., 2007), por outro lado contribuições de fontes locais incluem partículas >2,5µm de diâmetro (Mahowald et al., 2014). Áreas costeiras (*e.g.*, ilha Roosevelt) e próximas à margem do manto de gelo (*e.g.*, divisor da bacia de drenagem do manto de gelo da Antártica Ocidental) apresentam sedimentação de material particulado mais grossa do que a depositada no Platô Antártico (Koffman et al., 2014a; Winton et al., 2016), sugerindo contribuição de fontes locais nessas áreas.

Em trabalho anterior realizado na área de perfuração do testemunho de gelo MJ, Cataldo et al. (2013) encontraram material particulado variando de 1,1 µm até 2,4 µm de diâmetro. Com base nesses dados foi considerado que as concentrações relacionadas à poeira mineral são primariamente influenciadas por fontes distais. Embora não se descarte que contribuições locais possam ser uma fonte secundária para poeira mineral.

Concentrações de aerossóis marinhos na neve e gelo são diretamente influenciados pela concentração do gelo marinho e pela velocidade dos ventos na área fonte. Alguns estudos mostram que processos associados com a formação do gelo marinho (e.g., formação de frost flower, produção de spray e remobilização da neve sobre a superfície do gelo marinho) são importantes mecanismos de geração e concentração de aerossóis marinhos na Antártica (Kaspari et al., 2005; Criscitiello et al., 2013). Entretanto, outros autores sugerem que fortes ventos sobre o mar aberto são responsáveis pela introdução, transporte e deposição de aerossóis marinhos no continente antártico (Abram et al., 2011; Udisti et al., 2012).

A concentração máxima durante o inverno para os elementos de origem marinha analisados neste trabalho são consistentes com os fortes ventos de inverno. Em média, a velocidade média dos ventos de inverno medidos por estações meteorológicas automáticas (AWS) na estação Byrd entre 1980 e 2008 foram 16,72 m s⁻¹ contra apenas 9,34 m s⁻¹ durante o verão (projeto SCAR READER, disponível em <https://legacy.bas.ac.uk/met/READER/data.html>, acessado online em novembro de 2017).

O transporte atmosférico de aerossóis vulcânicos do sítio de erupção para o local de deposição resulta em um processo de 6 meses a 1 ano, e depende da localização da erupção, dos padrões de circulação atmosférica e das características de precipitação no local (Plummer et al., 2012). As estimativas da contribuição vulcânica mostram que as emissões vulcânicas são uma fonte importante de Bi, Cd, Co, Cr e S. As erupções dos vulcões Pinatubo nas Filipinas em abril de 1991 e do Cerro Hudson no Chile, em agosto de 1991, aparecem registradas como um aumento anômalo na concentração do enxofre. Emissões locais a partir do monte Erebus e da ilha Deception (62°57'S, 60°38'W) também são

consideradas contribuintes importantes para as concentrações medidas dos metais acima.

Sulfato (SO₄²⁻) e ácido metanosulfônico (MSA) são os dois principais compostos envolvidos no ciclo do enxofre na Antártica (Becagli et al., 2009). MSA e SO₂ (posteriormente oxidado para SO₄²⁻) são os dois maiores produtos da oxidação de sulfeto de dimetila (DMS), que é emitido pelo metabolismo de certas espécies de fitoplâncton marinho no oceano (Welch et al., 1993). As concentrações desses compostos apresentam picos máximos na primavera/verão na região costeira da Antártica com decréscimo em direção ao interior do continente devido ao afastamento das fontes geradoras de DMS, da altitude e da taxa de acumulação (Becagli et al., 2005).

Considerando a distância entre o sítio amostrado e a região costeira (cerca de 640 km), as contribuições de origem biogênicas para a concentração de nssS no testemunho de gelo MJ são bastante representativas, chegando a aproximadamente 30%.

As plantas de processamento de metais e fundições que envolvem o aquecimento do minério são conhecidas por emitir grandes quantidades de poluentes atmosféricos, como fluoreto de hidrogênio, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, vapores, gases e uma variedade de metais pesados (Nriagu & Pacyna, 1988; Csavina et al., 2012).

Os metais podem ser liberados como partículas finas ou compostos voláteis através das chaminés ou como emissões "fugitivas" das operações (Pacyna & Pacyna, 2001; Csavina et al., 2012). Se não capturados por controles de emissão esse material é liberado para a atmosfera e pode ter um tempo de residência de aproximadamente 10 dias, dando-lhes tempo suficiente para ser transportado por longas distâncias e posteriormente depositado longe de suas fontes de emissão (Pacyna & Pacyna, 2001; Marx & McGowan, 2010). Para os elementos-traço bismuto, cádmio, cobalto e cromo apresentados neste trabalho, os fluxos de deposição natural representam apenas uma fração das concentrações depositadas na neve. No caso desses elementos, as emissões a partir da fundição e refinamento de metais não ferrosos no Hemisfério Sul são os principais responsáveis por sua mobilização e concentração.

Transporte Atmosférico

O transporte atmosférico para a Antártica é dominado pelos ventos circumpolares de oeste (em inglês, *westerlies*) sobre o Oceano Austral e pelo permanente cinturão ciclônico sobre as frentes polares (Hoskins & Hodges, 2005). A zona baroclínica entre 60–70°S é uma área geradora de ciclones muito ativa devido à interação do ar frio continental e do ar úmido e relativamente quente do Oceano Austral. Os predominantes ventos de oeste conduzem os ciclones, que circulam ao redor do continente com os ventos (King & Turner, 1997). Por outro lado, o platô antártico é dominado por um sistema de alta pressão (anticiclônico) e o regime do vento é governado por ventos catabáticos (ar frio e denso que flui para baixo devido à gravidade).

O sistema de baixa pressão do mar de Amundsen (Amundsen Sea Low - ASL) é um dos principais impulsionadores da variabilidade climática na Antártica Ocidental (Turner et al., 2013), se trata de um sistema móvel que se localiza entre 170–298° E e 80–60° S, no Pacífico Sul (Kreutz et al., 2000b; Hosking et al., 2013). A profundidade e a localização do centro de baixa pressão afetam as condições climáticas e a força dos ventos de oeste ao longo das regiões costeiras e para o interior da Antártica Ocidental (Ding et al., 2011; Schneider et al., 2012).

A simulação de trajetórias reversas pode ser usada para entender os controles sinópticos sobre a precipitação e o transporte de elementos-traço no local de estudo.

As trajetórias reversas foram simuladas para 5 dias usando o modelo HYSPLIT da NOAA, os dados foram divididos em períodos de 10 anos cada e depois agrupados em *clusters* representando verão (dezembro-janeiro), outono (março-maio), inverno (junho-agosto) e primavera (setembro-novembro). As simulações diárias foram geradas durante o período 1979–2008. Para as trajetórias simuladas foi determinado que cinco clusters são suficientes para capturar a variabilidade da trajetória sazonal.

A área do MJ recebe a maioria das massas de ar pelo setor do mar de Amundsen e secundariamente da região da Península Antártica e do mar de Weddell (Figura 6). Foram identificados dois clusters com

transporte dominante de oeste que varia de movimento rápido (trajetória longa) a lento (trajetória curta) dependendo da estação (marcados em azul).

Um cluster que inclui trajetórias de movimento rápido com forte curvatura ciclônica em torno da plataforma de gelo de Ross (mostrado em verde). Outro grupo com direção que varia de oeste para nordeste, dependendo da estação (em laranja), e por fim, um agrupamento continental que marca principalmente a direção dos ventos catabáticos no interior do continente (em vermelho).

As trajetórias mostram que as massas de ar circulam pela costa do continente antártico até serem desviadas para o interior, como tempestades sinópticas, nos mares Amundsen e Bellingshausen. Em alguns casos, as massas de ar chegam a Antártica Ocidental depois de serem desviadas no mar de Weddell em direção à plataforma de gelo de Filchner-Ronne.

A distribuição de frequência dos clusters para o período estudado mostra uma sazonalidade distinta entre o verão e as outras estações, com intenso transporte de oeste durante outono e inverno e um transporte secundário de nordeste no verão.

Em média, o grupo oceânico (trajetórias de oeste) tem uma frequência sazonal máxima no inverno, enquanto o grupo continental atinge o pico no verão/outono. Durante o verão austral, as trajetórias geralmente apresentam movimento lento (curto) e exibem uma maior influência local do que em outras estações.

Quando se observa a variação das trajetórias dentro dos 3 períodos temporais analisados é possível notar um aumento no transporte de longa distância (em verde) em anos recentes (1999 – 2008) para todas as estações do ano, assim como aumento na intensidade dos ventos catabáticos (em vermelho) durante o outono e o inverno para o mesmo período.

As concentrações dos elementos Cd, Ce, Co, Cr, La, Na e Pr apresentam tendências similares de aumento nos últimos anos, mostrando que o aumento do transporte de longa distância estaria diretamente relacionado com maior deposição no sítio amostrado. A intensidade dos ventos também seria outro fator responsável por maior remobilização de elementos-traço.

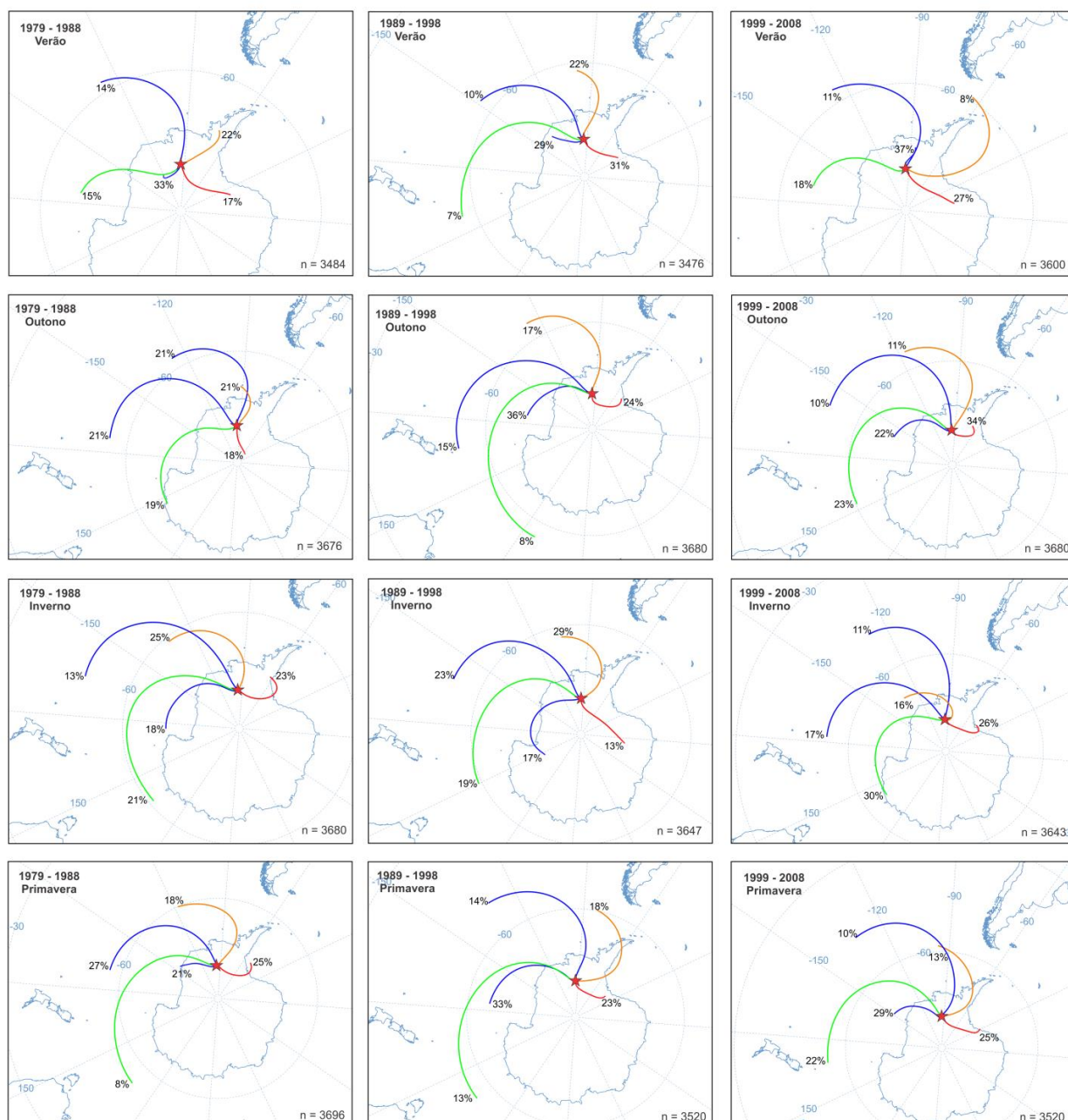


Figura 6 - Clusters sazonais das trajetórias reversas de 5 dias para o período de 1979 – 2008. A porcentagem das trajetórias diárias incluídas em cada cluster está indicada nos gráficos e o número de trajetórias diárias para cada estação é mostrado na parte inferior direita de cada painel. Em azul estão marcadas as trajetórias oceânicas com transporte de oeste, em verde estão marcadas as trajetórias de longa distância de oeste, em laranja as trajetórias mistas (com direção variando de oeste para nordeste) e por fim em vermelho as trajetórias que marcam os ventos catabáticos do interior da Antártica. Trajetórias simuladas usando o modelo NOAA HYSPLIT (versão 4.9).

CONCLUSÕES

Com base na análise de fatores de enriquecimento crustal e marinho, PCA e CA, as concentrações foram classificadas como de origem natural e predominantemente crustal para os elementos Al, Ce, La, Pr e V, enquanto que Na e Li são elementos derivados principalmente do aerossol marinho. A concentração de S mostrou uma importante influência de aerossol marinho, além de

contribuições vulcânicas e biogênicas consideráveis. Os elementos Bi, Cd, Co e Cr apresentaram influência de fontes variadas, tanto de fontes naturais (poeira mineral e vulcânica) como de fontes antrópicas.

Os elementos Na e Li apresentaram altas concentrações no inverno austral e baixas concentrações no verão austral, o padrão inverso foi observado para o enxofre, que apresenta picos

no verão devido à contribuição biogênica e para os elementos com influência crustal (Al, Ce, La, Pr e V). Os elementos Cd, Co, Cr e Bi não apresentaram padrão sazonal visível, possivelmente com deposição ocorrendo durante todo o ano. A variabilidade sazonal e interanual das concentrações estão intrinsecamente ligadas à velocidade do vento e à eficiência do transporte no momento da deposição.

Foram identificados dois grupos dominantes de trajetória de massa de ar: um influenciado pelo oceano e o outro mais continental. A análise também mostra uma sazonalidade distinta entre

o verão e as outras estações, com transporte atmosférico mais intenso nos meses frios e um transporte secundário do nordeste nos meses de verão. Geralmente, durante o verão, as trajetórias apresentam movimento lento (curto) e são mais localmente influenciadas do que em outras estações. Com base no tamanho de partícula (1,1 µm a 2,4 µm) e nas trajetórias simuladas, foi considerado que as concentrações são mais influenciadas por fontes continentais remotas do que fontes locais, embora não foi descartado que contribuições locais podem ser uma fonte secundária de poeira.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa faz parte do Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR) e foi financiada com recursos do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), projeto 407888/2013-6, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - FAPERGS, projeto 17/2551-0000518-0, e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), processo POS-DOC - 88881.120030/2016-01.

REFERÊNCIAS

- ABRAM, N.J.; MULVANEY, R.; ARROWSMITH, C. Environmental signals in a highly resolved ice core from James Ross Island, Antarctica. *Journal of Geophysical Research*. v. 116, n. D20116, 2011.
- ALBANI, S.; MAHOWALD, N.M.; DELMONTE, B.; MAGGI, V.; WINCKLER, G. Comparing modeled and observed changes in mineral dust transport and deposition to Antarctica between the Last Glacial Maximum and current climates. *Climate Dynamics*, v. 38, n. 9–10, p. 1731–1755, 2012.
- BECAGLI, S.; PROPOSITO, M.; BENASSAI, S.; GRAGNANI, R.; MAGAND, O.; TRAVERSI, R.; UDISTI, R. Spatial distribution of biogenic sulphur compounds (MSA, nssSO₄²⁻) in the northern Victoria Land-Dome C-Wilkes Land area, East Antarctica. *Annals of Glaciology*, v.41, p. 23–31, 2005.
- BECAGLI, S.; CASTELLANO, E.; CERRI, O.; CURRAN, M.; FREZZOTTI, M.; MARINO, F.; MORGANTI, A.; PROPOSITO, M.; SEVERI, M.; TRAVERSI, R.; UDISTI, R. Methanesulphonic acid (MSA) stratigraphy from a Talos Dome ice core as a tool in depicting sea ice changes and southern atmospheric circulation over the previous 140 years. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 1051–1058, 2009.
- BORY, A.; WOLFF, E.; MULVANEY, R.; JAGOUTZ, E.; WEGNER, A.; RUTH, U.; ELDERFIELD, H. Multiple sources supply eolian mineral dust to the Atlantic sector of coastal Antarctica: Evidence from recent snow layers at the top of Berkner Island ice sheet. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 291, p. 138–148, 2010.
- BOUFRON, C.F. & PATTERSON, C.C. Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature*, v. 323, p. 222–225, 1986.
- BROMWICH, D.H. & FOGT, R.L. Strong trends in the skill of the ERA-40 and NCEP/NCAR reanalyses in the high and middle latitudes of the Southern Hemisphere, 1958–2001. *Journal of Climate*, v. 17, p. 4603–4619, 2004.
- CATALDO, M.; EVANGELISTA, H.; SIMÕES, J.C.; GODOI, R.H.M.; SIMMONDS, I.; HOLLANDA, M.H.; WAINER, I.; AQUINO, F.; VAN GRIEKEN, R. Mineral dust variability in central West Antarctica associated with ozone depletion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 13, p. 2165–2175, 2013.
- CHEWINGS, J.M., ATKINS, C.B., DUNBAR, G. B.; GOLLEDGE, N.R. Aeolian sediment transport and deposition in a modern high-latitude glacial marine environment. *Sedimentology*, v. 61, n. 6, p. 1535–1557, 2014.
- CRISCITIELLO, A.S.; DAS, S.B.; EVANS, M.J.; FREY, K.E.; CONWAY, H., JOUGHIN, I.; MEDLEY, B.; STEIG, E. Ice sheet record of recent sea-ice behavior and polynya variability in the Amundsen Sea, West Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 118, p. 113, 2013.
- CRISCITIELLO, A.S.; DAS, S.B.; KARNAUSKAS, K.B.; EVANS, M.J.; FREY, K.E.; JOUGHIN, I.; STEIG, E.J.; MCCONNELL, J.R.; MEDLEY, B. Tropical Pacific influence on the source and transport of marine aerosols to West Antarctica. *Journal of Climate*, v. 27, p. 13431363, 2014.
- CSAVINA, J.; FIELD, J.; TAYLOR, M.P.; GAO, S.; LANDÁZURI, A.; BETTERTON, E. A.; SÁEZ, A. E. A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of the Total Environment*, v. 433, p. 5873, 2012.
- DAVIDSON, C.I.; CHU, L.; GRIMM, T.C.; NASTA, M.A.; QAMOOS, M.P. Wet and dry deposition of trace elements onto the Greenland ice sheet. *Atmospheric Environment*, v. 15, n. 8, p. 1429–1437, 1981.
- DEE, D.P.; UPPALA, S.M.; SIMMONS, A.J.; BERRISFORD, P.; POLI, P.; KOBAYASHI, S.; ANDRAE, U.; BALMASEDA, M. A.; BALSAMO, G.; BAUER, P.; BECHTOLD, P.; BELJAARS, A. C.M.; VAN DE BERG, L.; BIDLOT, J.; BORMANN, N.; DELSOL, C.; DRAGANI, R.; FUENTES, M.; GEER, A.J.; HAIMBERGER, L.; HEALY, S.B.; HERSBACH, H.; HÓLM, E. V.; ISAKSEN, I.; KÁLLBERG, P.; KÖHLER, M.; MATRICARDI, M.; MCNALLY, A.P.; MONGE-SANZ, B. M.; MORCRETTE, J.J.; PARK, B.K.; PEUBEY, C.; ROSNAY, P.; TAVOLATO, C.; THÉPAUT, J.N.; VITART, F. The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, v. 137, p. 553–597, 2011.
- DELMONTE, B.; BARONI, C.; ANDERSSON, P.S.; NARCISI, B.; SALVATORE, M.C.; PETIT, J.R., SCARCHILLI, C.; FREZZOTTI, M.; ALBANI, S.; MAGGI, V. Modern and Holocene Aeolian dust variability from Talos Dome (northern Victoria Land) to the interior of the Antarctic ice sheet. *Quaternary Science Reviews*, v. 64, p. 76–89, 2013.
- DELMONTE, B.; PETIT, J.R.; ANDERSON, K.K.; BASILE-DOELSCH, I.; MAGGI, V.; LIPENKOV, V.Y. Dust size evidence for opposite regional atmospheric circulation changes

- over east Antarctica during the last climatic transition. **Climate Dynamics**, v. 23, p. 427–438, 2004.
- DING, Q.; STEIG, E.J.; BATTISTI, D.S.; KÜTTEL, M. Winter warming in West Antarctica caused by central tropical Pacific warming. **Nature Geoscience**, v. 4, p. 398–403, 2011.
- DIXON, D.A.; MAYEWSKI, P.A.; GOODWIN, I.D.; MARSHALL, G.J.; FREEMAN, R.; MAASCH, K.A.; SNEED, S.B. An ice-proxy for northerly air mass incursions into West Antarctica. **International Journal of Climatology**, v. 32, p. 1455–1465, 2011.
- DIXON, D.A.; MAYEWSKI, P.A.; KOROTKIKH, E.; SNEED, S.B.; HANDLEY, M.J.; INTRONE, D.S.; SCAMBOS, T. A. Variations in snow and firn chemistry along US ITASE traverses and the effect of surface glazing. **The Cryosphere**, v. 7, p. 515–535, 2013.
- DRAXLER, R.R. **HYSPLIT4 user's guide, technical memorandum**. NOAA, Silver Spring, Md, 1999.
- DRAXLER, R.R.; GINOX, P.; STEIN, A.F. An empirically derived emission algorithm for wind-blown dust. **Journal of Geophysical Research - Atmospheres**, v. 115, n. D16212, 2010.
- DUCE, R.A.; HOFFMAN, G.L.; ZOLLER, W. H. Atmospheric trace-metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? **Science**, v. 187, n. 4171, p. 59–61, 1975.
- DUNBAR, G.B.; BERTLER, N.A.N.; MCKAY, R.M. Sediment flux through the McMurdo Ice Shelf in Windless Bight, Antarctica. **Global and Planetary Change**, v. 69, p. 87–93, 2009.
- FAVIER, L.; DURAND, G.; CORNFORD, S.L.; GUDMUNDSSON, G.H.; GAGLIARDINI, O.; GILLET-CHAULET, F.; ZWINGER, T.; PAYNE, A.J.; LE BROCCQ, A.M. Retreat of Pine Island Glacier controlled by marine ice-sheet instability. **Nature Climate Change**, v. 4, p. 117–121, 2014.
- FRETWELL, P.; PRITCHARD, H.D.; VAUGHAN, D.G.; BAMBER, J.L.; BARRAND, N.E.; BELL, R.; BIANCHI, C.; BINGHAM, R.G.; BLANKENSHIP, D.D.; CASASSA, G.; CATANIA, G.; CALLENS, D.; CONWAY, H.; COOK, A. J.; CORR, H.F.J.; DAMASKE, D.; DAMM, V.; FERRACCIOLI, F.; FORSBERG, R.; FUJITA, S.; GIM, Y.; GOGINENI, P.; GRIGGS, J.A.; HINDMARSH, R.C.A.; HOLMLUND, P.; HOLT, J.W.; JACOBEL, R.W.; JENKINS, A.; JOKAT, W.; JORDAN, T.; KING, E.C.; KOHLER, J.; KRABILL, W.; RIGER-KUSK, M.; LANGLEY, K.A.; LEITCHENKOV, G.; LEUSCHEN, C.; LUYENDYK, B.P.; MATSUOKA, K.; MOUGINOT, J.; NITSCHKE, F.O.; NOGI, Y.; NOST, O.A.; POPOV, S.V.; RIGNOT, E.; RIPPIN, D.M.; RIVERA, A.; ROBERTS, J.; ROSS, N.; SIEGERT, M.J.; SMITH, A.M.; STEINHAGE, D.; STUDINGER, M.; SUN, B.; TINTO, B.K.; WELCH, B.C.; WILSON, D.; YOUNG, D.A.; XIANGBIN, C.; ZIRIZZOTTI, A. Bedmap2: improved ice bed, surface and thickness datasets for Antarctica. **The Cryosphere**, v. 7, p. 375–393, 2013.
- GABRIELLI, P.; COZZI, G.; TORCINI, S.; CESCON, P.; BARBANTE, C. Trace elements in winter snow of the Dolomites (Italy): A statistical study of natural and anthropogenic contributions. **Chemosphere**, v. 72, p. 1504–1509, 2008.
- GAIERO, D.M.; BRUNET, F.; PROBST, J.L.; DEPETRIS, P.J. A uniform isotopic and chemical signature of dust exported from Patagonia: Rock sources and occurrence in Southern environments. **Chemical Geology**, v. 238, p. 107–120, 2007.
- GINOT, P.; STAMPFLI, F.; STAMPFLI, D.; SCHWIKOWSKI, M.; GÄGGELER, H.W. FELICS, a new ice core drilling system for high-altitude glaciers. **Memoirs of National Institute of Polar Research**, Special Issue, v. 56, p. 38–48, 2002.
- HINKLEY, T.K.; LAMOTHE, P.J.; WILSON, S.A.; FINNEGAN, D. L.; GERLACH, T.M. Metal emissions from Kilauea, and a suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 170, p. 315–325, 1999.
- HOLLAND, P.R. & KWOK, R. Wind-driven trends in Antarctic sea-ice drift. **Nature Geoscience**, v. 5, p. 872–875, 2012.
- HOSKINS, B.J. & HODGES, K.I. A new perspective on Southern Hemisphere storm tracks. **Journal of Climate**, v. 18, p. 4108–4129, 2005.
- HOSKING, J.S.; ORR, A.; MARSHALL, G.J.; TURNER, J.; PHILLIPS, T. The influence of the Amundsen-Bellinghshausen Seas low on the climate of West Antarctica and its representation in coupled climate model simulations. **Journal of Climate**, v. 26, p. 6633–6648, 2013.
- HUR, S.; CUNDE, X.; HONG, S.; BARBANTE, C.; GABRIELLI, P.; LEE, K.; BOUTRON, C. F.; MING, Y. Seasonal patterns of heavy metal deposition to the snow on Lambert Glacier basin, East Antarctica. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 8567–8578, 2007.
- KALNAY, E.; KANAMITSU, M.; KISTLER, R.; COLLINS, W.; DEAVEN, D.; GANDIN, L.; IREDELL, M.; SAHA, S.; WHITE, G.; WOOLLEN, J.; ZHU, Y.; CHELLIAH, M.; EBISUZAKI, W.; HIGGINS, W.; JANOWIAK, J.; MO, K.C.; ROPELEWSKI, C.; WANG, J.; LEETMAA, A.; REYNOLDS, R.; JENNE, R.; JOSEPH, D. The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 77, n. 3, p. 437–471, 1996.
- KASPARI, S.; DIXON, D.A.; SNEED, S.B.; HANDLEY, M.J. Sources and transport pathways of marine aerosol species into West Antarctica. **Annals of Glaciology**, v. 41, n. 1, p. 1–9, 2005.
- KASPARI, S.; MAYEWSKI, P.A.; DIXON, D.A.; SPIKES, V. B.; SNEED, S.B.; HANDLEY, M.J.; HAMILTON, G. S. Climate variability in West Antarctica derived from annual accumulation-rate records from ITASE firn/ice cores. **Annals of Glaciology**, v. 39, n. 1, p. 585–594, 2004.
- KING, J. C. & TURNER, J. **Antarctic Meteorology and Climatology**. University Press Cambridge, Cambridge, 409 p., 1997.
- KISTLER, R., KALNAY, E., COLLINS, W., SAHA, S., WHITE, G., WOOLLEN, J., CHELLIAH, M., EBISUZAKI, W., KANAMITSU, M., KOUSKY, V., VAN DEN DOOL, H., JENNE, R. & FIORINO, M. The NCEP-NCAR 50-year reanalysis: Monthly means CD-ROM and documentation. **Bulletin of American Meteorological Society**, v. 82, p. 247–267, 2001.
- KOFFMAN, B.G.; KREUTZ, K.J.; BRETON, D.J.; KANE, E.J.; WINSKI, D.A.; BIRKEL, S.D.; KURBATOV, A.V.; HANDLEY, M. J. Centennial-scale variability of the Southern Hemisphere westerly wind belt in the eastern Pacific over the past two millennia. **Climate of the Past**, v. 10, p. 1125–1144, 2014a.
- KOFFMAN, B.G.; HANDLEY, M.J.; OSTERBERG, E.C.; WELLS, M.L.; KREUTZ, K.J. Dependence of ice-core relative trace-element concentration on acidification. **Journal of Glaciology**, v. 60, n. 219, p. 103–112, 2014b.
- KREUTZ, K.J.; MAYEWSKI, P.A.; MEEKER, L.D.; TWICKLER, M.S.; WHITLOW, S.I. The effect of spatial and temporal accumulation rate variability in West Antarctica on soluble ion deposition. **Geophysical Research Letters**, v. 27, n. 16, p. 2517–2520, 2000a.
- KREUTZ, K.J.; MAYEWSKI, P.A.; PITTALWALA, I.I.; MEEKER, L.D.; TWICKLER, M.S.; WHITLOW, S.I. Sea level pressure variability in the Amundsen Sea region inferred from a West Antarctic glaciochemical record. **Journal of Geophysical Research**, v. 105, n. D3, p. 4047–4059, 2000b.
- KRINNER, G. & GENTHON, C. Tropospheric transport of continental tracers towards Antarctica under varying climatic conditions. **Tellus**, v. 55B, n. 1, p. 54–70, 2003.
- KRINNER, G., PETIT, JR.; DELMONTE, B. Altitude of atmospheric tracer transport towards Antarctica in present and glacial climate. **Quaternary Science Reviews**, v. 29, p. 274–284, 2010.

- LEGRAND, M. & MAYEWSKI, P. Glaciochemistry of polar cores: A review. **Reviews of Geophysics**, v. 35, p. 219–243, 1997.
- LIDE, D.R. Abundance of Elements in the Earth's crust and in the sea, In: Lide, D. R. ed. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Internet Version 2005, Boca Raton, CRC Press, p. 14–17, 2005.
- LOSKA, K. & WIECHULA, D. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. **Chemosphere**, v. 51, p. 723–733, 2003.
- LÜTHI, D.; LE FLOCH, M.; BEREITER, B.; BLUNIER, T.; BARNOLA, J.M.; SIEGENTHALER, U.; RAYNAUD, D.; JOUZEL, J.; FISCHER, H.; KAWAMURA, K.E.; STOCKER, T.F. High-resolution carbon dioxide concentration Record 650,000–800,000 years before present. **Nature**, v. 453, p. 379–382, 2008.
- MAHOWALD, N.; ALBANI, S.; KOK, J.F.; ENGELSTAEDER, S.; SCANZA, R.; WARD, D. S.; FLANNER, M.G. The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system. **Aeolian Research**, v. 15, p. 53–71, 2014.
- MARKLE, B.R.; BERTLER, N.A.N.; SINCLAIR, K.E.; SNEED, S.B. Synoptic variability in the Ross Sea region, Antarctica, as seen from back-trajectory modeling and ice core analysis. **Journal of Geophysical Research**, v. 17, 2012.
- MARX, S.K. & MCGOWAN, H.A. Long-distance transport of urban and industrial metals and their incorporation into the environment: sources, transport pathways and historical trends. In: Zereini, F., Wiseman, C. (Eds.). **Urban Airborne Particulate Matter: Origins, Chemistry, Fate and Health**. Springer, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, p. 103–123, 2010.
- MCCONNELL, J.R.; ARISTARAIN, A.J.; BANTA, J.R.; EDWARDS, P.R.; SIMÕES, J.C. 20th-Century doubling in dust archived in an Antarctic Peninsula ice core parallels climate change and desertification in South America. **PNAS**, v. 104, n. 14, p. 5743–5748, 2007.
- NICOLAS, J.P. & BROMWICH, D.H. Climate of West Antarctica and influence of marine air intrusions. **Journal of Climate**, v. 24, p. 49–67, 2011.
- NRIAGU, J.O. & PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature**, v. 333, p. 134–139, 1988.
- OSTERBERG, E.C. **North Pacific late Holocene climate variability and atmospheric composition**. PhD Thesis, University of Maine, Orono, USA, 161 p, 2007.
- PACYNA, J.M. & PACYNA, E.G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. **Environmental Reviews**, v. 9(4), p. 269–298, 2001.
- PASTERIS, D.R.; MCCONNELL, J.R.; DAS, S.B.; CRISCITIELLO, A.S.; EVANS, M.J.; MASELLI, O.J.; SIGL, M.; LAYMAN, L. Seasonally resolved ice core records from West Antarctica indicate a sea ice source of sea-salt aerosol and a biomass burning source of ammonium. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 119, n. 14, p. 9168–9182, 2014.
- PETIT, J.R. & DELMONTE, B. A model for large glacial-interglacial climate-induced changes in dust and sea salt concentrations in deep ice cores (central Antarctica): palaeoclimatic implications and prospects for refining ice core chronologies. **Tellus**, v. 61B, p. 768–790, 2009.
- PLANCHON, F.A.M.; BOUTRON, C.F.; BARBANTE, C.; COZZI, G.; GASPARI, V.; WOLFF, E.W.; FERRARI, C.P.; CESCON, P. Changes in heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-19th to the late-20th century. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 200, n. 1–2, p. 207–222, 2002.
- PLUMMER, C.T.; CURRAN, M.A.J.; VAN OMMEN, T.D.; RASMUSSEN, S.O.; MOY, A.; VANCE, T.R.; CLAUSEN, H.B.; VINTHER, B.M.; MAYEWSKI, P.A. An independently dated 2000-yr volcanic record from Law Dome, East Antarctica, including a new perspective on the dating of the 1450s CE eruption of Kuwae, Vanuatu. **Climate of the Past**, v. 8, p. 1929–1940, 2012.
- PRITCHARD, H.D.; ARTHURN, R.J.; VAUGHAN, D.G.; EDWARDS, L.A. Extensive dynamic thinning on the margins of the Greenland and Antarctic ice sheets. **Nature**, v. 461, p. 971–975, 2009.
- PRITCHARD, H.D.; LIGTENBERG, S.R.M.; FRICKER, H.A.; VAUGHAN, D.G.; VAN DEN BROEKE, M.R.; PADMAN, L. Antarctic ice-sheet loss driven by basal melting of ice shelves. **Nature**, v. 484, p. 502–505, 2012.
- PROSPERO, J.M.; GINOX, P.; TORRES, O.; NICHOLSON, S.E.; GILL, T.E. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 total ozone mapping spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. **Reviews of Geophysics**, v. 40, n. 1, 2002.
- RHODES, R.H.; BAKER, J.A.; MILLET, M.-A.; BERTLER, N.A.N. Experimental investigation of the effects of mineral dust on the reproducibility and accuracy of ice core trace element analyses. **Chemical Geology**, v. 286, p. 207–221, 2011.
- RIGNOT, E.; BAMBER, J.L.; VAN DEN BROEKE, M.R.; DAVIS, C.; LI, Y.; VAN DE BERG, W.J.; MEIJGAARD, E.V. Recent Antarctic ice mass loss from radar interferometry and regional climate modeling. **Nature Geoscience**, v. 1, p. 106–110, 2008.
- SCHNEIDER, D.P.; DESER, C.; OKUMURA, Y. An assessment and interpretation of the observed warming of West Antarctica in the austral spring. **Climate Dynamics**, v. 38, p. 323–347, 2011.
- SCHNEIDER, D.P., OKUMURA, Y.; DESER, C. Observed Antarctic interannual climate variability and tropical linkages. **Journal of Climate**, v. 25, p. 4048–4066, 2012.
- SCHWANCK, F.; SIMÕES, J.C.; HANDLEY, M.; MAYEWSKI, P.A.; BERNARDO, R.T.; AQUINO, F.E. Anomalous high arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile. **Atmospheric Environment**, v. 125, p. 257–264, 2016a.
- SCHWANCK, F.; SIMÕES, J.C.; HANDLEY, M.; MAYEWSKI, P.A.; BERNARDO, R.T.; AQUINO, F.E. Drilling, processing and first results for Mount Johns ice core in West Antarctica Ice Sheet. **Brazilian Journal of Geology**, v. 46, n. 1, p. 29–40, 2016b.
- SCHWANCK, F.; SIMÕES, J.C.; HANDLEY, M.; MAYEWSKI, P.A.; AUGER, J. D., BERNARDO, R. T.; AQUINO, F. E. A 125-year record of climate and chemistry variability at the Pine Island Glacier ice divide, Antarctica. **The Cryosphere**, v. 11, p. 1537–1552, 2017.
- SHEPHERD, A.; IVINS, E.R.; GERUO, A.; BARLETTA, V.R.; BENTLEY, M.J.; BETTADPUR, S.; BRIGGS, K.H.; BROMWICH, D.H.; FORSBERG, R.; GALIN, N.; HORWATH, M.; JACOBS, S.; JOUGHIN, I.; KING, M. A., LENAERTS, J.T.M.; LI, J.; LIGTENBERG, S. R. M.; LUCKMAN, A.; LUTHCKE, S.B.; MCMILLAN, M.; MEISTER, R.; MILNE, G.; MOUGINOT, J.; MUIR, A.; NICOLAS, J.P.; PADEN, J.; PAYNE, A.J.; PRITCHARD, H.; RIGNOT, E.; ROTT, H.; SØRENSEN, L.S.; SCAMBOS, T.A.; SCHEUCHL, B.; SCHRAMA, E.J.O., SMITH, B.; SUNDAL, A.V.; VAN ANGELEN, J.H.; VAN DE BERG, W.J.; VAN DEN BROEKE, M.R.; VAUGHAN, D.G.; VELICOGNA, I.; WAHR, J.; WHITEHOUSE, P.L.; WINGHAM, D.J.; YI, D., YOUNG, D.; ZWALLY, J. A reconciled estimate of ice-sheet mass balance. **Science**, v. 338, p. 1183–1189, 2012.
- SIGL, M.; FUDGE, T.J.; WINSTRUP, M., COLE-DAI, J.; FERRIS, D.; MCCONNELL, J.R.; TAYLOR, K.C.; WELTEN, K.C., WOODRUFF, T.E., ADOLPHI, F.; BISIAUX, M.; BROOK, E.J.; BUIZERT, C.; CAFFEE, M.W., DUNBAR, N.W.; EDWARDS, R.; GENG, L., IVERSON, N.; KOFFMAN, B.; LAYMAN, L.; MASELLI, O.J.; MCGWIRE,

- K.; MUSCHELER, R.; NISHIZUMI, K., PASTERIS, D.R.; RHODES, R.H.; SOWERS, T.A. The WAIS Divide deep ice core WD2014 chronology – Part 2: Annual-layer counting (0–31 ka BP). *Climate of the Past*, v. 12, p. 769–786, 2016.
- SIMÕES, J.C. O ambiente antártico: domínio de extremos. In: SIMÕES, J.C.; GARCIA, C.A.E.; EVANGELISTA, H.; CAMPOS, L.S.; MATA, M.M.; BREMER, U.F. (eds). **Antártica e as Mudanças Globais: um desafio para a humanidade**. São Paulo, Edgard Blucher, p. 15–27, 2011.
- SINCLAIR, K.E.; BERTLER, N.A.N.; TROMPETTER W.J. Synoptic controls on precipitation pathways and snow delivery to high-accumulation ice core sites in the Ross Sea region, Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, v. 115, n. D22, 2010.
- STEIG, E.J.; SCHNEIDER, D.P.; RUTHERFORD, S.D.; MANN, M.E.; COMISO, J.C.; SHINDELL, D.T. Warming of the Antarctic ice-sheet surface since the 1957 International Geophysical Year. *Nature*, v. 457, p. 459–462, 2009.
- STEIG, E.J.; DING, Q.; BATTISTI, D.S.; JENKINS, A. Tropical forcing of Circumpolar Deep Water Inflow and outlet glacier thinning in the Amundsen Sea Embayment, West Antarctica. *Annals of Glaciology*, v. 60, n. 53, p. 19–28, 2012.
- TAO, G.; YAMADA, R.; FUJIKAWA, Y.; KUDO, A., ZHENG, F.; FISHER, D.A.; KOERNER, R.A. Determination of trace amounts of heavy metals in Arctic ice core samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, v. 55, p. 765–772, 2001.
- TUOHY, A.; BERTLER, N.; NEFF, P.; EDWARDS, R.; EMANUELSSON, D.; BEERS, T.; MAYEWSKI, P. Transport and deposition of heavy metals in the Ross Sea Region, Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 120, n. 20, p. 10996–11011, 2015.
- TURNER, J.; PHILLIPS, T.; HOSKING, J.S.; MARSHALL, G.J.; ORR, A. The Amundsen Sea Low. *International Journal of Climatology*, v. 33, p. 1818–1829, 2013.
- UDISTI, R.; DAYAN, U.; BECAGLI, S.; Busetto, M.; FROSINI, D.; LEGRAND, M.; LUCARELLI, F.; PREUNKERT, S.; SEVERI, M.; TRAVERSI, R.; VITALE, V. Sea spray aerosol in central Antarctica. Present atmospheric behavior and implications for paleoclimatic reconstructions. *Atmospheric Environment*, v. 52, p. 109–120, 2012.
- UDISTI, R.; BAZZANO, A.; BECAGLI, S.; BOLZACCHINI, E.; CAIAZZO, L.; CAPPELLETTI, D.; FERRERO, L.; FROSINI, D.; GIARDI, F.; GROTTI, M.; LUPI, A.; MALANDRINO, M.; MAZZOLA, M., MORONI, B., SEVERI, M.; TRAVERSI, R.; VIOLA, A.; VITALE, V. Sulfate coarse apportionment in the Ny-Ålesund (Svalbard Islands) Arctic aerosol. *Rendiconti Lincei*, v. 27, n. 1, p. 85–94, 2016.
- WEDEPOHL, K.H.: The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, n. 7, p. 1217–1232, 1995.
- WELCH, K.A., MAYEWSKI, P.A.; WHITLOW, S.I. Methanesulfonic acid in coastal Antarctic snow related to sea-ice extent. *Geophysical Research Letters*, v. 20(6), p. 443–446, 1993.
- WELLER, R.; WOLTJEN, J.; PIEL, C.; RESENBERG, R.; WAGENBACH, D.; KONIG-LANGLO, G.; KRIEWS, M. Seasonal variability of crustal and marine trace elements in the aerosol at Neumayer station, Antarctica. *Tellus*, v. 60B, n. 5, p. 742–752, 2008.
- WELLER, R.; WAGENBACH, D.; LEGRAND, M.; ELSÄSSER, C.; TIAN-KUNZE, X.; KONIG-LANGLO, G. Continuous 25-yr aerosol records at coastal Antarctica – I: inter-annual variability of ionic compounds and links to climate indices. *Tellus*, v. 63B, n. 5, p. 901–919, 2011.
- WINTON, V.H.L.; EDWARDS, R.; DELMONTE, B.; ELLIS, A.; ANDERSSON, P.S.; BOWIE, A.; BERTLER, N.A.N.; NEFF, P.; TUOHY, A. Multiple sources of soluble atmospheric iron to Antarctic waters. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 30, p. 421–437, 2016.
- WOLFF, E.W.; HALL, J.S.; MULVANEY, R.; PASTEUR, E.C. Relationship between chemistry of air, fresh snow and firn cores for aerosol species in coastal Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, v. 103, n. D9, p. 11057–11070, 1998.
- WOOLLEY, A.R. A discussion of carbonatite evolution and nomenclature, and the generation of sodic and potassic fenites. *Mineralogical Magazine*, v. 46, p. 13–17, 1982.
- ZREDA-GOSTYNSKA, G.; KYLE, P.R.; FINNEGAN, D.; PRESTBO, K.M. Volcanic gas emissions from Mount Erebus and their impact on the Antarctic environment. *Journal of Geophysical Research*, v. 102, p. 15039–15055, 1997.

*Submetido em 30 de abril de 2018
Aceito em 4 de setembro de 2018.*