Pesquisas em Geociências

http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias

Isótopos Estáveis e Química Iônica da Cobertura Glacial da Ilha do Rei George (Shetlands do Sul, Antártica) como Indicadores de Parâmetros Ambientais

Francisco Adolfo Ferron, Ronaldo Torma Bernardo, Jefferson Cardia Simões

Pesquisas em Geociências, 28 (2): 343-357, maio/ago., 2002.

Versão online disponível em:
http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/20308

Publicado por
Instituto de Geociências

Portal de Periódicos
UFRGS
UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL

Informações Adicionais

Email: pesquisas@ufrgs.br
Políticas: http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/editorialPolicies#openAccessPolicy
Submissão: http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#onlineSubmissions
Diretrizes: http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#authorGuidelines

Data de publicação - maio/ago., 2002.
Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

Pesquisas em Geociências, 28(2): 343-357, 2001
ISSN 1518-2398

Instituto de Geociências, UFRGS
Porto Alegre, RS - Brasil

Isótopos Estáveis e Química Iônica da Cobertura Glacial da Ilha Rei George (Shetlands do Sul, Antártica) como Indicadores de Parâmetros Ambientais

FRANCISCO ADOLFO FERRON[1], RONALDO TORMA BERNARDO[2,3] & JEFFERSON CARDIA SIMÕES[2]

[1] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) – UMR CEA\CNRS, CEA-Saclay, Orme des Merisiers, Bât 709, 91191 Gif-Sur-Yvette Cedex, France – e-mail: ferron@lsce.saclay.cea.fr

[2] Laboratório de Pesquisas Antárticas e Glaciológicas (LAPAG) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, Cx. Postal 15001, CEP 91570-970, Porto Alegre – RS, Brasil – e-mail: jefferson.simoes@ufrgs.br

[3] Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500 – Bairro Agronomia – 91570-970 – Porto Alegre, RS – Brasil – e-mail: rtb12@iq.ufrgs.br

(Recebido em 10/01. Aceito para publicação em 05/02)

Abstract - Hidrogen and oxygen stable isotopes and anionic concentration (sulphates, chlorides and nitrates) in snow and ice from King George Island are presented. Isotopic and chemical composition are preserved in the uppermost part of the ice cap (first meters) providing informations about some environmental parameters as the origin of precipitation and particles (impurities) e its distribution, atmospheric circulation and the physics processes occuring in the ice pack.

Keywords - Glacioquímica, Antártica, Mudanças Ambientais.

INTRODUÇÃO

As regiões polares, devido ao afastamento dos continentes e às condições meteorológicas particulares, apresentam ambientes atmosféricos limpos e podem ser consideradas como um laboratório natural gigante, no qual pode-se estudar a química atmosférica passada e presente através do registro deixado na neve e no gelo depositados ao longo do tempo. Ao precipitar-se, a neve carrega uma série de impurezas presentes na atmosfera. A sequência anual das camadas e sua composição química são preservadas, resultando em um dos melhores arquivos naturais da história ambiental (Oeschger & Langway Jr., 1989). Informações sobre atividade vulcânica, fontes terrestres de poeira, extensão do mar congelado, atividade biológica terrestre e marinha, poluição global, capacidade de oxidação da atmosfera, circulação atmosférica, dentre outros parâmetros, podem ser obtidos através da determinação de diversos parâmetros químicos da neve e do gelo, tais como acidez, conteúdo iônico, razões de isótopos estáveis, condutividade eletrolítica, etc.

Neste trabalho apresentamos um resumo dos principais resultados obtidos em alguns testemunhos de gelo perfurados na Ilha Rei George (IRG), localizada no setor oeste da Península Antártica, no Arquipélago das Shetlands do Sul (Fig. 1). Até o presente, poucos trabalhos foram publicados sobre a química do gelo e da neve da IRG, dentre os quais podemos citar Wen *et al.*(1998), Han *et al.* (1998), Han & Yoon (1990), Yan (1997).

METODOLOGIA

Perfuração dos testemunhos de gelo

Um testemunho de gelo de 49,9 metros de profundidade foi perfurado a 700 metros de altitude, no topo da calota de gelo da Ilha Rei George (62° 07' 47,2" S e 58° 37' 37,7" W) com auxílio de uma perfuradora eletromecânica do *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement* (Grenoble, França). Secções de um metro de comprimento foram recuperadas e realizada a descrição estratigráfica (visual, através de luz transmitida, e procurando identificar metamorfismo nos grãos de neve, camadas ou lentes de gelo ou camadas de cinzas vulcânicas). Cada secção foi dividida em pedaços de aproximadamente 10 cm de espessura, as quais foram pesadas e medidas para cálculo da densidade. A parte exterior de cada pedaço foi removida e armazenada em sacos de polietileno para análises isotópicas. A parte interior, destinada às análises químicas, foi descontaminada pela remoção de alguns centímetros de material em uma mesa de fluxo laminar horizontal (instalada em uma trincheira contígua à trincheira de perfuração), e colocada em frascos de polietileno (250 ml, boca larga). Todos os frascos utilizados para acondicionar amostras foram previa-

Em respeito ao meio ambiente, este número foi impresso em papel branqueado por processo parcialmente isento de cloro (ECF).

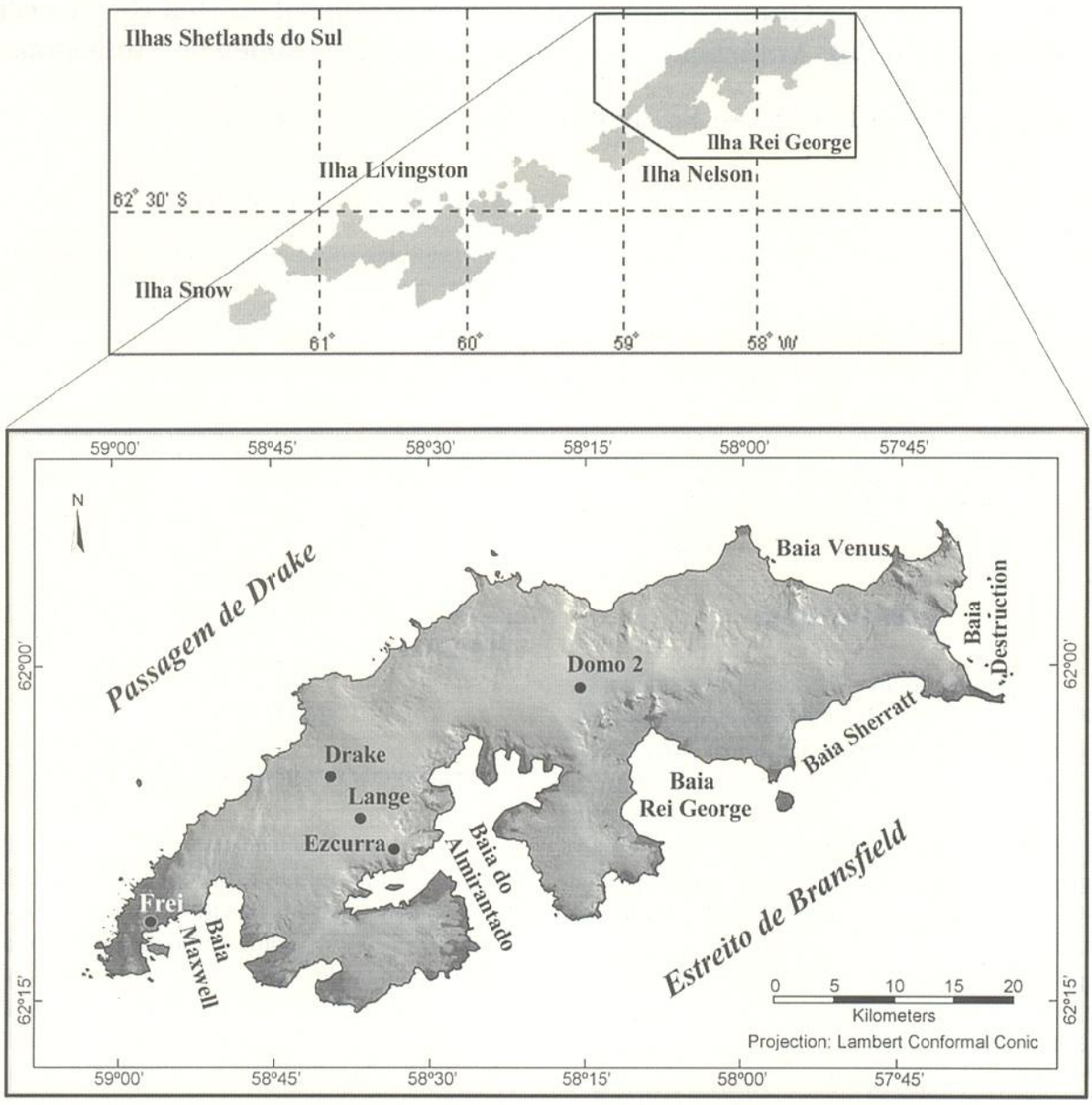


Figura 1 - Mapa de localização da Ilha Rei George e dos locais de coleta das amostras.

mente lavados com água ultrapura e secos em uma mesa de fluxo laminar. Todas as amostras foram estocadas em uma trincheira na própria calota de gelo com temperatura média entre – 3 e – 4 °C até o fim do trabalho de campo. Em seguida elas foram transportadas e mantidas congeladas até o momento da análise. Adicionalmente, foram perfurados três testemunhos de gelo rasos (profundidade de 5 metros): Drake (62° 06' 51,5" S e 58° 39' 25,2" W), Ezcurra (62° 07' 46,3" S e 58° 35' 03,9" W) e Domo 2 (62° 02' 12,9" S e 58° 17' 42,4" W), em diferentes altitudes.

Análises isotópicas e cromatográficas

As amostras destinadas às análises isotópicas (hidrogênio e oxigênio) foram derretidas e transferidas para frascos de vidro e enviadas para análise no *Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement* (LSCE - França). O conteúdo de isótopos estáveis de hidrogênio foram determinados em um espectrômetro de massa especialmente construído nesse laboratório para esse tipo de análise. A precisão é de 0,15 ‰, superior à grande maioria dos

espectrômetros disponíveis comercialmente. Um espectrômetro Finnigan MAT 252 foi utilizado para os isótopos de oxigênio, com precisão de 0,5 ‰. As razões isotópicas são comparadas ao padrão SMOW (*Standard Mean Ocean Water*; Craig, 1961) e calculadas pela seguinte relação:

$$\delta X = \frac{R_{(amostra)} - R_{(SMOW)}}{R_{(SMOW)}} \times 1000 \qquad \text{(Eq. 1) onde,}$$

$$X = {}^{18}O \text{ ou } D;\ R = {}^{18}O / {}^{16}O \text{ ou } D/H$$

δD e $\delta^{8}O$ são referidos em partes por mil (‰).

Dados isotópicos da precipitação na base chilena Presidente Eduardo Frei Montalva para o ano de 1991 foram obtidos no banco de dados da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA).

Análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O Equipamento utilizado foi um cromatógrafo iônico Dionex 2000i com detecção por condutividade eletrolítica, acoplado a um integrador Shimadzu C-R3A. O erro estimado é de 8% e o limite de detecção de 0,01 mg L^{-1} para as espécies investigadas (SO_4^{2-}, Cl^- e NO_3^-). A condutividade eletrolítica foi medida pelo método da condutometria direta (Ohlweiler, 1981) utilizando-se um condutivímetro Digimed DM-31, com precisão melhor que 0,05 % (Bernardo, 1999).

RESULTADOS

Isótopos estáveis

O registro isotópico do testemunho de gelo Lange (TG Lange) pode ser dividido em três intervalos conforme mostrado na figura 2 e discutido em detalhe por Ferron & Simões, (2000) e Ferron (1999). Os valores isotópicos médios na parte superficial do TG Lange, nos testemunhos rasos e na precipitação da IRG no ano de 1991 são mostrados na tabela 1. A parte superficial do testemunho apresenta valores isotópicos médios de δD = -72,2 ‰ e $\delta^{18}O$ = -9,74. A variação isotópica sazonal na precipitação da IRG (Fig. 3) apresenta para o dD um valor mínimo de -146,0 ‰ (julho) e máximo de -46,0 ‰ (abril). O $\delta^{18}O$ tem valor mínimo de -20,0 ‰ (julho) e máximo de - 6,5 ‰ (abril). Os valores médios anuais de δD e $\delta^{18}O$ são respectivamente, -82,3‰ e -11,3‰.

Os valores médios anuais em δD e $\delta^{18}O$ das precipitações (-82,3 ‰ e -11,3 ‰, respectivamente) obtidos por média aritmética são consideravelmente mais baixos do que as médias isotópicas na parte superior do TG Lange (-72,2 ‰ e -9,7 ‰). Já os valores médios anuais de δD e $\delta^{18}O$ da precipitação determinados por média ponderada considerando a quantidade de precipitação aproximam-se, embora sejam ainda menores, das razões isotópicas da parte superior do TG Lange. Estes valores são δD = -77,6‰ e $\delta^{18}O$ = -10,54‰. Yan (1997) apresenta um valor de $\delta^{18}O$ = - 10,78‰ para os oito primeiros metros em um testemunho perfurado no topo da calota de gelo IRG.

O excesso de deutério (δ) foi calculado na precipitação da IRG e no TG Lange a partir da equação (Dansgaard, 1964):

$$\mathbf{d = \delta D - 8\delta^{18}O} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Este parâmetro nos permite a obtenção de informações sobre a condensação das massas de ar responsáveis pela precipitação. Excesso de deutério pode ser definido como um resíduo relacionado às diferenças entre os isótopos D e ^{18}O (o efeito cinético é mais forte no segundo caso). A precipitação originada por massas de ar sujeitas à vários episódios de condensação resultará com valores elevados de **d**.

Da mesma forma que os isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio, o excesso de deutério não apresenta distribuição sazonal bem definida na precipitação. As variações entre esse parâmetro e δD ou $\delta^{18}O$ ocorrem em antifase. Os valores de excesso de deutério são mais elevados durante os meses de maio a julho, com valor médio de 15,50 ‰ em outubro e novembro, com média de 14,5 ‰. Nos meses de verão (dezembro a fevereiro) o valor médio de d é 1,6 ‰ e no inverno (junho a agosto) de 7,9 ‰. Como média anual obtém-se 8,1 ‰, e 6,7 ‰ se considerando a média ponderada com relação à precipitação. No TG Lange o excesso de deutério apresenta-se em antifase com relação aos isótopos estáveis de oxigênio (Fig. 2b,c), com valor médio na parte superficial de 5,6 ‰.

A relação entre os isótopos estáveis fornece informações sobre o fracionamento isotópico no processo de condensação e sobre a origem das fontes de precipitação. Uma relação linear destes parâmetros caracterizando a precipitação de modo geral (Linha de

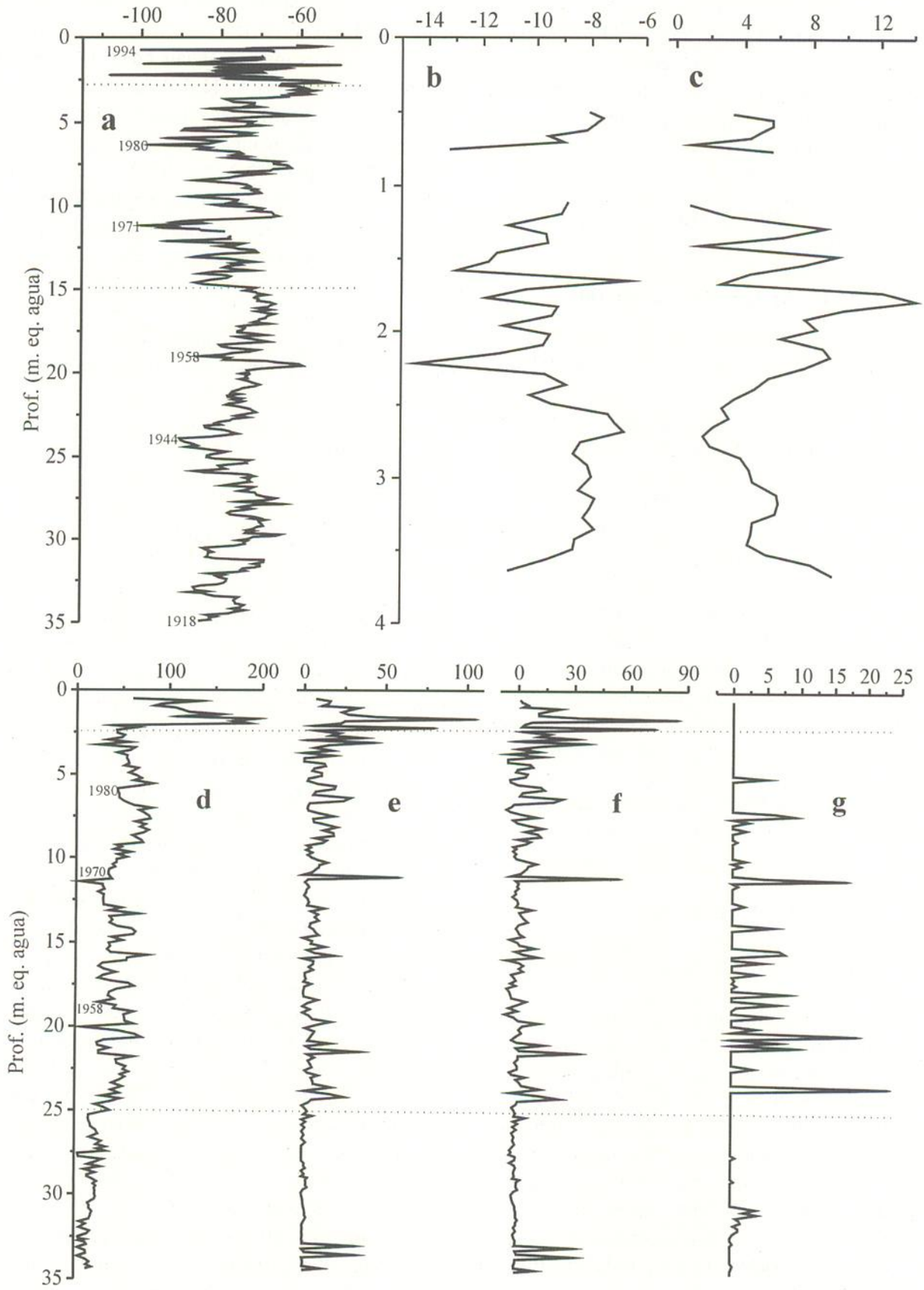


Figura 2 - Perfís isotópicos e aniônicos do TG Lange. (a) δD (‰) (b) δ^{18O} (‰) (c) excesso de deutério (‰) (d) cloreto (μEq L^{-1}) (e) sulfato (μEq L^{-1}) (f) excesso de sulfato (μEq L^{-1}) (g) nitrato (μEq L^{-1}). As linhas pontilhadas referem-se à divisão dos perfis.

Águas Meteóricas - LAM) foi obtida por Craig (1961) segundo a equação:

$$\delta D = 8*\delta^{18}O + 10\ ‰ \quad \text{(Eq. 3)}$$

A precipitação na IRG no ano de 1991 apresentou a seguinte correlação:

$$\delta D = 7{,}1*\delta^{18}O - 2{,}2\ ‰\ r^2 = 0{,}98 \quad \text{(Eq. 4)}$$

Observa-se quatro aglomerados de pontos ao longo da linha de correlação, os quais indicam a variação na origem da precipitação na IRG durante o ano (Fig. 4a). Esta relação para a parte superficial do TG Lange (Fig. 4b) também mostra os quatro agrupamentos de pontos referidos para a precipitação e a equação de correlação é semelhante àquela da precipitação:

$$\delta D = 7{,}1*\delta^{18}O - 3{,}1\ ‰\ r^2 = 0{,}96 \quad \text{(Eq. 5)}$$

Nos dois gráficos observa-se quatro aglomerados de pontos e uma pequena dispersão de pontos. Os valores médios dos quatro agrupamentos são mostrados na Tabela 2.

Em regiões polares, a variação isotópica é controlada pela diferença entre as temperaturas de condensação e precipitação da massa de ar (Dangaard *et al.*, 1973). Relação linear entre temperatura nas nuvens durante o evento de precipitação e composição isotópica da neve antártica foi evidenciada por Picciotto

Tabela 1 - Dados estatísticos para os testemunhos de gelo e precipitação na Ilha Rei George. A indicação Nº Am. refere-se ao número de amostras analisadas. Os valores apresentados para o TG Lange referem-se somente aos primeiros 2,1 metros.

Elem.	Amostra	Média	Desvio	Máx.	Mín.	Ampl.	N° de Am.
			Isótopos Estáveis (‰)				
Hidrogênio	Lange	-72,20	13,20	-50,40	-108,00	57,60	35
	Prec.IRG	- 82,33	35,70	-46,00	-146,00	100,00	12
	Ezcurra	-79,82	17,34	-57,38	-137,11	79,73	22
	Domo 2	-77,02	15,59	-41,09	-119,62	78,53	21
	Drake	-64,31	5,33	-52,32	-71,55	19,23	23
Oxigênio	Lange	-9,74	1,85	-6,63	-14,44	7,81	34
	Prec. IRG	-11,30	4,97	- 6,50	- 20,00	14,00	12
Excesso Deutério	Lange	5,61	3,17	14,10	0,80	13,30	34
	Prec. IRG	8,07	7,14	20,00	- 3,00	23,00	12
			Cromatografia iônica (μEq L^{-1})				
Cloreto	Lange	120,40	46,96	195,19	37,80	157,39	13
	Ezcurra	589,27	275,78	1.158,30	302,41	855,89	8
	Drake	857,55	475,57	1.844,93	390,99	1.453,94	8
Sulfato	Lange	27,66	25,48	104,52	5,62	98,89	13
	Ezcurra	48,54	33,16	113,26	14,16	99,10	8
	Drake	118,00	104,57	356,85	29,98	326,87	8
Excesso Sulfato	Lange	15,26	22,83	84,41	0,65	83,76	13
	Ezcurra	-12,16	43,49	63,05	-94,32	157,37	8
	Drake	29,67	66,96	166,83	-22,13	188,96	8
Nitrato	Lange	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13
	Ezcurra	24,44	17,47	39,03	0,65	38,39	8
	Drake	19,84	9,38	23,39	16,29	7,10	8

Tabela 2 - Dados estatísticos dos agrupamentos de pontos nas correlações δD x $\delta^{18}O$ na precipitação e no testemunho de gelo Lange.

	Grupo 1	*Grupo 2*	*Grupo 3*	*Grupo 4*
	Precipitação Frei			
Máximo	-46,0	-61,0	-84,0	-132,0
	-6,0	**-8,7**	**-11,1**	**-17,1**
Mínimo	-59,0	-63,0	-97,0	-146,0
	-7,5	**-9,7**	**-13,7**	**-20,0**
Amplitude	13,0	2,0	13,0	14,0
	1,5	**1,0**	**2,6**	**2,9**
Média	*-53,3*	*-61,3*	*-90,5*	*-136,7*
	-6,8	***-9,2***	***-12,4***	***-18,7***
	TG Large			
Máximo	-50,4	-64,0	-71,2	-99,5
	-6,63	**-8,86**	**-10,24**	**-12,98**
Mínimo	-61,50	-75,5	-87,0	-108,0
	-8,18	**-9,76**	**-11,87**	**-14,44**
Amplitude	11,04	11,50	-15,80	8,50
	1,55	**0,90**	**1,63**	**1,46**
Média	*-56,01*	*-70,02*	*-80,32*	*-102,63*
	-7,46	***-9,35***	***-11,13***	***-13,56***

et al. (1960) e confirmada por estudos posteriores de Dansgaard *et al.* (1973) e Johnsen *et al.* (1989), dentre outros. Na precipitação da IRG, a relação entre $\delta^{18}O$ e temperatura apresenta grande dispersão de pontos (Fig. 5), tendo a seguinte correlação:

$$\delta^{18}O = 0{,}71*T\ (°C) - 9{,}06\ ‰\quad r^2 = 0{,}3 \qquad \text{(Eq. 6)}$$

Se considerarmos o valor $\delta^{18}O$ médio para a parte superior do TG Lange (-9,74 ‰) e a temperatura média (- 2,54 °C) da série temporal de temperaturas para a IRG (Ferron *et al.*, submetido) do período de tempo correspondente (*i.e,* 1987-1994), o ponto situa-se sobre a curva obtida por Peel & Clausen (1982) na Península Antártica com gradiente aproximado de 0,5 ‰ $°C^{-1}$.

Considerando os valores isotópicos do TG Lange e dos testemunhos rasos em relação às altitudes de perfuração, observa-se um gradiente isotópico em função da altitude segundo a equação (Ferron & Simões, 2000):

$$\delta D = -0{,}1\ \text{Altitude (m)} - 0{,}15\quad R^2 = 0{,}88 \qquad \text{(Eq. 7)}$$

CROMATOGRAFIA IÔNICA

Os perfis iônIcos (sulfato, excesso de sulfato, cloreto, nitrato) do TG Lange (Fig. 2) também permitem a divisão do testemunho em três intervalos:

a) O **intervalo superior** (0,5 a 2,1 m) apresenta para as maiores concentrações de cloretos e sulfatos e os maiores desvios padrão e amplitudes. Estima-se que as médias de concentração neste intervalo reflitam os valores da precipitação no local. A correlação cloreto-sulfato (Fig. 6) mostra uma contribuição de sulfato próxima a da composição média do mar (14% em peso), confirmando esta hipótese.

b) O **intervalo intermediário** (2,1 a 25 m) mostra significativa diminuição da amplitude e dos valores de concentração. Ainda é possível o reconhecimento da sazonalidade, porém se comparada com o intervalo superior, apresenta uma homogeneização do sinal de aproximadamente 60 % (Bernardo, 1999).

c) O **intervalo inferior** (25 a 34,9 m) apresenta os menores valores médios de concentração para os íons majoritários do TG Lange. A remoção iônica neste intervalo situa-se em torno de 80 % (Bernardo, 1999).

A acentuada homogeneização do conteúdo iônico ao longo da coluna de gelo sugere que, a partir do intervalo intermediário, o gelo foi afetado por processos de derretimento, percolação e recongelamento com eluição preferencial de íons (Bernardo, 1999). As concentrações de **cloretos** em todo testemunho (o TG Lange) variam entre 4,80 e 195,21 μEq L^{-1}, com valor médio de 43,60 μEq L^{-1}. A parte preservada (intervalo superior) tem valor médio de 120,40 μEq L^{-1}. O **sulfato** varia de < 0,21 (limite de detecção do equipamento) a 104,52 μEq L^{-1}, com valor médio de 8,01 μEq L^{-1}. O intervalo superior tem por média 27,7 μEq L^{-1}. As variações na concentração do **excesso de sulfato** (sulfato que não tem como origem o sal marinho) apresentam perfil semelhante ao do sulfato (*c.f.* Fig. 2) com os picos de excesso acompanhando os picos de verão em sulfato. A concentração média do excesso de sulfato encontrada em todo TG Lange é de 3,50 μEq L^{-1}, enquanto que para o intervalo superior o valor atinge 15,26 μEq L^{-1}. O elevado desvio padrão, acima do valor médio encontrado, já evidencia alguma movimentação preferencial de cargas nesta secção. O nitrato tem valor médio de 0,88 μEq L^{-1}. Na parte preservada do testemunho este ânion não foi detectado. Valores das concentrações iônicas nos testemunhos rasos (Drake e Ezcurra) são listadas na Tabela 1.

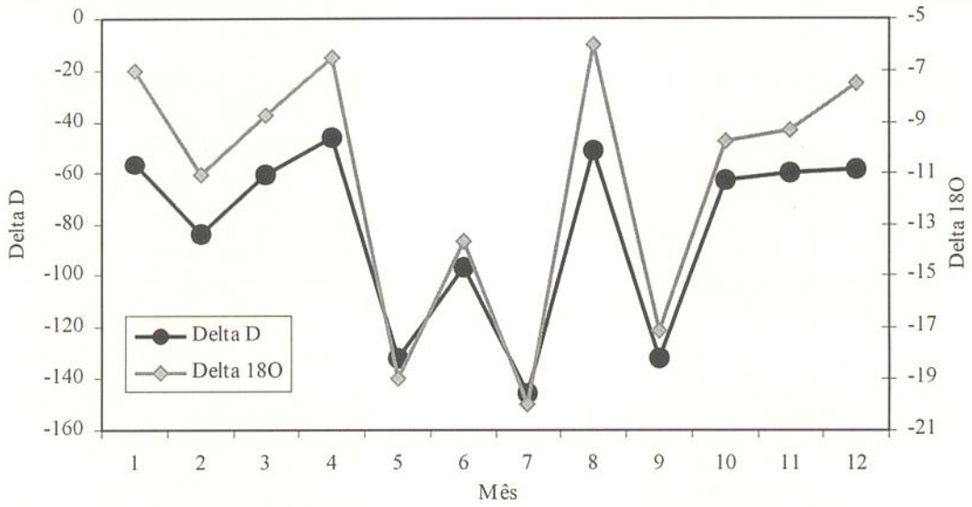


Figura 3 - Variação isotópica da precipitação na Ilha Rei George no ano de 1991.

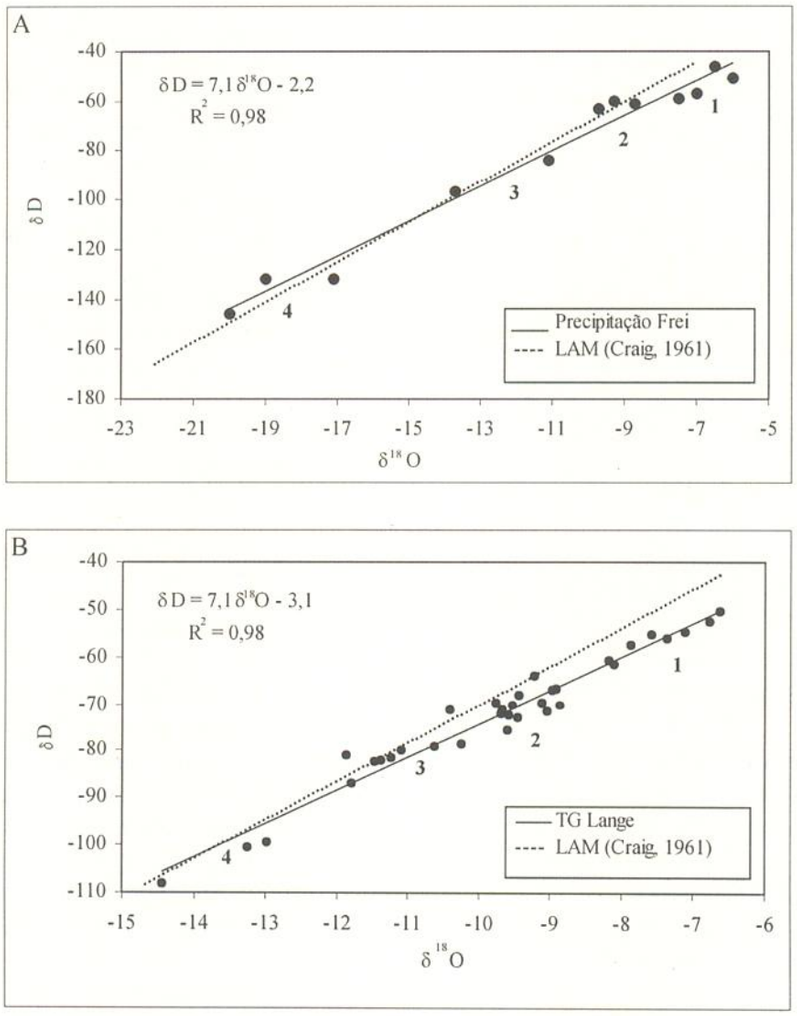


Figura 4 - Relação isotópica (δD x $\delta^{18}O$) na precipitação da Ilha Rei George (a) e na parte superior do TG Lange (b).

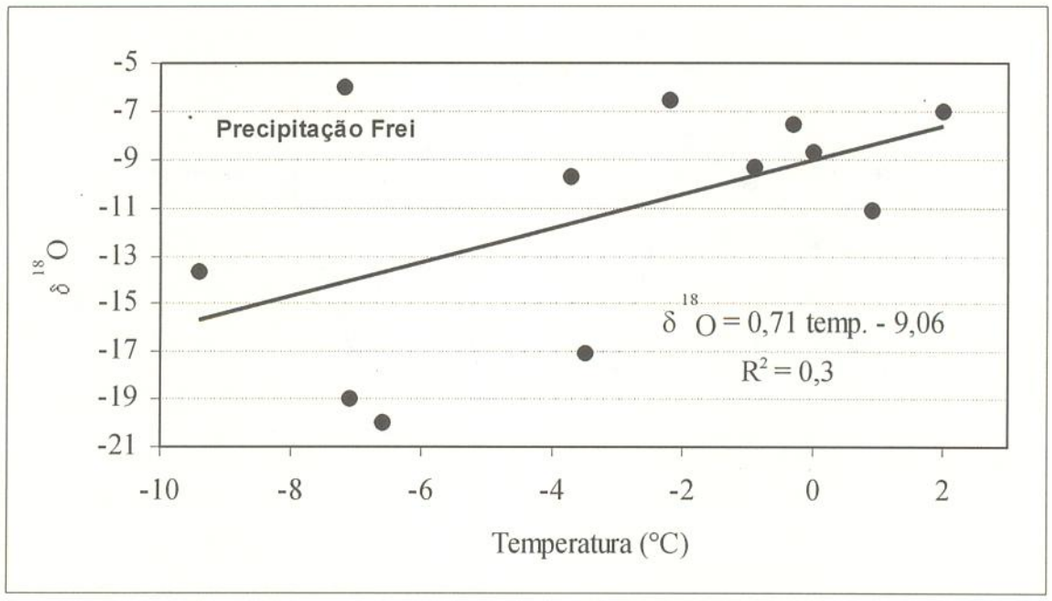


Figura 5 - Relação entre composição isotópica ($d^{18}O$) e temperatura na precipitação.

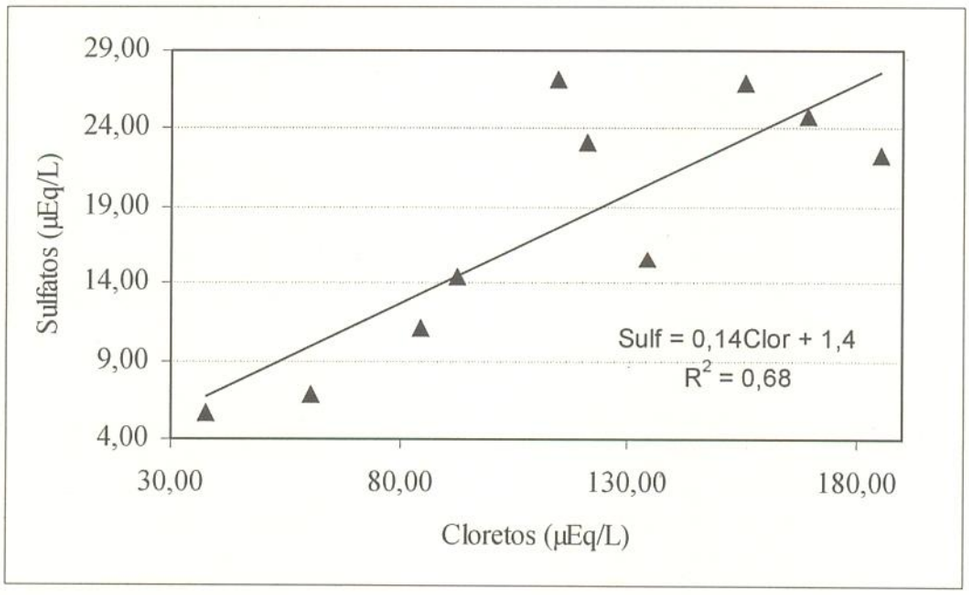


Figura 6 - Relação entre sulfatos e cloretos na parte superior do TG Lange.

A condutividade eletrolítica (CE) na parte preservada do TG Lange varia entre 2,45 e 59,40 $\mu S\ cm^{-1}$, com média de 21,21 $\mu S\ cm^{-1}$.

DISCUSSÃO

Circulação atmosférica e origem da precipitação

O fato dos valores isotópicos na precipitação da IRG serem mais baixos que na parte superior do TG Lange é explicado parcialmente se considerarmos que no ano de 1991 a temperatura média anual foi mais baixa e, em consequência, a extensão do gelo marinho em torno da IRG aumentou (Ferron *et al.*, submetido; Ferron, 1999), de forma que as massas de ar têm seu percurso aumentado devido à maior distância da área fonte de precipitação, ocorrendo um consequente fracionamento isotópico com valores mais negativos. Desta forma, a razão entre a composição isotópica média anual e a temperatura média anual da precipita-

ção, comparada com a razão entre a composição isotópica média na parte superior do TG Lange (1987 a 1994) e a temperatura atmosférica média anual registrada na série temporal para a ilha devem apresentar valores semelhantes. De fato, as razões dD/T para a precipitação e o testemunho são respectivamente, 25,73 e 28,43 ‰ (diferença de 9,50 %), e as razões $d^{18}O/T$ são respectivamente, 3,53 e 3,82 ‰ (diferença de 7,60 ‰). Estas pequenas diferenças entre as razões d/T podem indicar que a parte superior do testemunho sofreu fraco fracionamento isotópico, de forma que pode ser considerado como negligenciável. As diferenças em porcentagem calculadas considerando os valores isotópicos em relação à média ponderada da precipitação são para o dD e o $d^{18}O$ de respectivamente, 14,7 e 9,42 %.

O valor de excesso de deutério mais elevado no período de inverno reflete um maior gradiente de temperatura oceano-continente (embora a IRG não se localize no continente, a extensão do gelo marinho no inverno gera condições climáticas continentais), ocorrendo um maior número de condensações nas massas de ar, aumentando o valor do excesso, gerando a antifase entre d e d. O baixo valor médio de d registrado no verão pode ser devido à vários fatores, dentre os quais os mais importantes são a re-evaporação da precipitação líquida (Gat, 1980), a mistura da precipitação com água re-evaporada (Simões, 1990), ou ao aumento no teor de umidade no local da origem da precipitação (Johnsen *et al.*, 1989). No caso da IRG o primeiro fator pode explicar o fenômeno, uma vez que foram registradas temperaturas elevadas durante o verão. O mês de agosto apresenta um valor particularmente baixo para um mês de inverno (- 3 ‰), o qual poderia ser explicado seja pela diminuição da temperatura da superfície do oceano no local da origem da precipitação (Johnsen *et al.*, 1989), seja por uma abertura no gelo marinho próxima à IRG, com a precipitação originada localmente sem fracionamento isotópico causado por diversas condensações.

Nas massas de ar que atingem a IRG supõe-se que o processo de fracionamento ocorre em equilíbrio termodinâmico de acordo com o modelo proposto por Ciais & Jouzel (1994), onde coexistem na nuvem as fases vapor, líquido e sólido, e a precipitação compõe-se de cristais de gelo e gotículas de água superesfriada. A semelhança entre as reta de correlação dD x $d^{18}O$ na precipitação e no TG Lange com a LAM nos permite propor este mecanismo para a precipitação na área. De acordo com a interpretação dessas correlações, o grupo 1 caracteriza a precipitação que apresenta menor fracionamento isotópico devido à condensação, sendo originada nas proximidades da IRG nos meses em que o gelo marinho está mais restrito (verão). O grupo 4 caracteriza a precipitação gerada no momento em que o gelo marinho tem sua extensão máxima (inverno), representando massas de ar que percorreram maior distância para chegar à IRG, sendo portanto, mais fracionadas isotopicamente.

Composição da precipitação e origem das partículas

O aerossol oceânico, através do sal marinho, contribui com cerca de 85% das impurezas encontradas no gelo das regiões costeiras da Antártica. Na IRG, a alta concentração média em cloretos na parte superior do TG Lange (120,40 μEq L^{-1}) é similar àquela medida em um testemunho de gelo obtido por uma equipe chinesa nas proximidades (120,82 μEq L^{-1}) [Wen *et al.*,1998], sendo aproximadamente 5 a 6 vezes maior do que em outras regiões costeiras da Antártica (Bernardo, 1999). Esses autores registraram uma porcentagem de sais marinhos (Cl^- e Na^+) de 84% nesse testemunho. A porcentagem do íon cloreto em relação aos sulfatos e nitratos nos testemunhos Lange (700 m), Drake (600 m) e Ezcurra (575 m) é de, respectivamente, 69%, 86% e 89%, confirmando a forte presença de sais marinhos na atmosfera, os quais são depositados preferencialmente nas menores altitudes.

Outra fonte possível para os cloretos é o HCl antropogênico ou gerado através da conversão gás-partícula, porém esta fonte contribui com menos de 1% da carga iônica total (Legrand & Mayewski, 1997). Aerosóis do tipo sal marinho são produzidos através de vários mecanismos, sendo predominante o de geração mecânica consequente da interação entre o vento e a superficie do oceano (Fitzgerald, 1991). O tamanho das partículas produzidas por este mecanismo varia entre alguns décimos de mícron a 100 μm, ou mesmo superiores. Encontramos normalmente entre 0,5 e 2 partículas de sal marinho com raio superior a 1 μm em 1 cm^3 de volume de ar na camada limite da atmosfera com o oceano. Essas partículas, chamadas "gigantes", diminuem rapidamente com a altitude. Ao longo da linha de costa, aerossóis deste tipo alcançam altitudes maiores devido à turbulência da interação do oceano com a terra, e este processo é favorecido em regiões onde ocorrem tempestades (Shaw, 1989). Este fenômeno é comprovado nos estudos de micropartículas

solúveis em testemunhos de gelo rasos na IRG (Wen *et al.*, 1998), nos quais estas foram associadas aos cristais de sal marinho.

Da mesma forma que para os cloretos, o aerossol oceânico também é responsável pela grande concentração de sulfatos no TG Lange, sendo que, em média, 45% do sulfato tem como origem o sal marinho. A proporção máxima chegou a 91% (em picos de inverno dos primeiros dois metros do testemunho). No TG Drake, a porcentagem média atinge 75 %, devido à menor altitude e à proximidade da costa deste testemunho. Com diferença de altitude entre os dois testemunhos de apenas 100 metros (Fig. 1), observa-se uma diminuição em média de 30 % da quantidade de sulfato originário do sal marinho depositada na maior elevação. Estes valores são derivados a partir da comparação com o excesso de sulfato, também designado como *non-sea-salt sulphate* (nss-SO_4^{2-}). O excesso de sulfato se trata da concentração de sulfato corrigida pela contribuição marinha (0,14 [Cl^-] em peso) [Clausen & Langway Jr., 1989], da qual se deriva a expressão:

[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] – 0,103[Cl^-], em Eq L^{-1} (Udisti, 1996) (Eq. 8)

O excesso de sulfato na Antártica pode ser originado a partir do H_2SO_4 ejetado na atmosfera pelas erupções vulcânicas e pela oxidação fotolítica de gases sulfurosos. Estes gases (principalmente SO_2) têm como origem principal o sulfeto de dimetila (DMS), que é o principal composto sulfurado volátil da camada superficial do oceano, sendo produzido pela biota marinha (O'Dowd *et al.*, 1997 ; Legrand *et al.*, 1997 ; Minikin *et al.*, 1998). A degradação do DMS, e a consequente produção de SO_2, favorece a conversão gás-partícula desses gases em aerossóis ácidos ($SO_2 \rightarrow H_2SO_4$). Este processo é importante devido à interação eficiente destes aerossóis sub-micrométricos com a radiação solar incidente, e ao seu papel na microfísica das nuvens. Entretanto, as condições climáticas certamente afetam estes mecanismos biológicos e controlam as emissões marinhas de DMS. Interações entre o clima e as taxas de produção de DMS indicam que a produção dessas espécies são favorecidas durante o período de verão.

Estudos de aerossóis na IRG indicam que o sulfato produzido indiretamente pela biota marinha (através da conversão do DMS) domina 78% do aerossol particulado fino ($d < 0,4\ \mu m$) no verão (Correia, 1998), indo de encontro ao detectado no TG Lange. Este estudo confirma, portanto, que na Antártica o ciclo do enxofre é regulado por essa espécie (sulfeto de dimetila). Dessa forma, os picos em excesso de sulfato, bem marcados nos verões, têm como fonte principal o enxofre produzido pela atividade biológica no oceano que circunda a IRG. Análises de MSA (sigla inglesa para o ácido metanosulfônico, composto também derivado do DMS) na IRG efetuadas por Han *et al.* (1998) em um testemunho de aproximadamente 10 metros de profundidade e datação por isótopos estáveis de oxigênio, indicam picos de MSA durante o outono, registrando uma diferença de fase com relação às concentrações da atmosfera marinha. A interpretação desses picos deve ser feita com cautela, pois de acordo com Wagnon *et al.* (1999) eles podem ter sofrido modificações pós-deposicionais. Nos invernos esses processos biológicos são atenuados, e além disso, com a expansão do mar congelado, o transporte do aerossol é dificultado pelo aumento da distância entre o oceano aberto e a IRG. O alto valor registrado na parte preservada do testemunho associa-se às altas temperaturas que caracterizam a região, favorecendo os processos acima descritos.

As concentrações iônicas médias do TG Lange são menores que nos testemunhos rasos (Drake e Ezcurra) e para sulfatos e nitratos em um testemunho raso na Península Fildes (Han & Yoon, 1990), o que é esperado uma vez que o TG Lange localiza-se em maior altitude e mais afastado da costa. Segundo Shaw (1989), a concentração dos aerosóis oceânicos decai exponencialmente em relação à altitude na faixa de 10-50 km de distância da costa.

Nas regiões costeiras, como no caso da IRG, a condutividade eletrolítica (CE) é controlada pela concentração de sal marinho, devendo apresentar sazonalidade bem marcada devido ao aumento da concentração deste em épocas de mar aberto no verão e/ou em eventos de tempestade (Shaw, 1989). Ao compararmos o perfil de cloretos (ânion encontrado em maior concentração) com o de CE na parte superficial do TG Lange verifica-se a similaridade entre eles, inclusive no número de picos obtidos (Fig. 7a). Os picos de CE têm como fonte principal o ânion dominante do componente marinho, no caso o Cl^-. Esta afirmação é também confirmada nos testemunhos rasos, principalmente a partir dos gráficos de correlação entre os valores de CE e de concentração de Cl^- (Fig. 7b,c).

Perfis de NO_3^- nas águas da Baía do Almirantado, com medidas a diferentes profundidades, desde a superfície até 50 metros, indicam concentrações entre

16,0 e 24,0 μEq L^{-1} (Moreira-Nordemann *et al.*, 1989), valores que não condizem com os picos de concentração obtidos para este íon no testemunho Lange, o qual inclusive alcançou valor máximo de 23,06 μEq L^{-1} , o que indica uma origem não marinha para esta espécie. Os nitratos não têm o oceano como fonte principal, mesmo em áreas costeiras (Fitzgerald, 1991 ; Wagenbach *et al.*, 1998), diferentemente dos cloretos e sulfatos. Podemos supor duas origens para os nitratos registrados no TG Lange:

(1) a formação de NO_3^- pode estar ligada à conversão gás-partícula de espécies NO_x provenientes da estratosfera ou da alta troposfera (Parker *et al.*, 1982 ; Legrand & Delmas, 1986 ; Legrand & Kirchner, 1990) ;

(2) o NO_3^- pode ser trazido por massas de ar quente originadas na América do Sul (Moreira-Nordemann *et al.*, 1989). Esta possibilidade foi demonstrada em estudos sobre a variabilidade da concentração de ^{222}Rn na IRG, o qual evidencia o transporte de massas de ar a partir do continente sul-americano (Pereira, 1990).

Processos físicos na cobertura glacial – fusão parcial, eluição e recongelamento

De acordo com Clausen & Langway Jr. (1989), os picos de nitrato são associados com altas temperaturas no verão e fenômenos de derretimento. Esses picos seriam originados pelo recongelamento da água proveniente da neve derretida nas camadas superiores. Observa-se pelos perfis de cromatografia que ocorre eluição preferencial de íons, com o sulfato sendo removido preferencialmente em relação aos íons cloreto, conforme com o aumento da razão sulfato-cloreto nos primeiros metros dos testemunhos rasos e do TG Lange (Fig. 8). Uma explicação proposta por Tranter *et al.* (1986) para a eluição preferencial dos íons é que existem efeitos cromatográficos quando a água percorre a coluna de gelo. Esta, atuaria como um cromatógrafo iônico, com os grãos de neve e gelo retendo e retardando a eluição de certos íons (*e.g.*, Cl^-) frente a outros (*e.g.*, SO_4^{2-} e NO_3^-). Outros autores também reportam perdas em nitrato por re-emissão desta espécie na atmosfera (Dibb & Whitlow, 1996 ; Mulvaney *et al.*, 1998).

Os testemunhos rasos, por serem localizados em menores altitudes e portanto em regiões da cobertura glacial com temperaturas mais elevadas, apresentam indícios de derretimento superficial da neve. Estas evidências são as camadas de gelo (produto do derretimento e recongelamento) na neve, presença de cristais com granulometria grossa e concentrações iônicas mais baixas nos primeiros 30 cm de neve em comparação com as camadas inferiores.

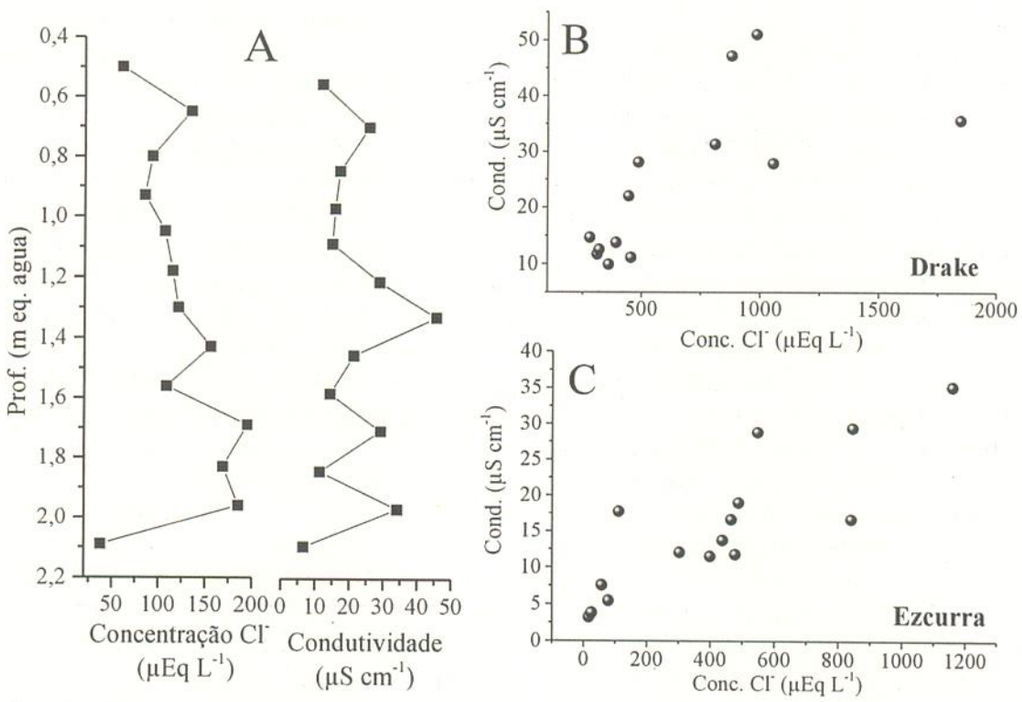


Figura 7 - Perfis de concentração de cloretos e condutividade na parte superior do TG Lange (A), correlação entre condutividade e cloretos para os testemunhos rasos Drake (B) e Ezcurra (C).

A atenuação dos perfis iônicos abaixo de 2,09 metros e a grande quantidade de camadas de gelo observadas no perfil estratigráfico denota o intenso processo de fusão parcial, eluição e recongelamento, da mesma forma que observado no perfil isotópico (Ferron & Simões, 2000).

Isótopos e íons comparados com parâmetros ambientais

Há similaridade de comportamento entre as médias anuais da concentração de cloretos com relação à extensão do gelo marinho e à temperatura, evidenciando correlação entre a transferência aerossol e parâmentros ambientais. No primeiro caso, a queda nos valores de concentração ocorrem nos anos em que a cobertura de gelo estendeu-se mais ao norte (1980 e 1986). Os anos com temperatura significativamente menos elevadas, inferiores a -2 °C (1980 e 1987), são acompanhados por decréscimo na concentração salina (Fig. 9a,b) (Bernardo, 1999). Isto demonstra a importância do gelo marinho como barreira ao transporte de espécies aerossóis salinas, e confirma que a distância do mar congelado até a costa tem relação direta com a taxa de transporte. Como a extensão do gelo marinho está associada à temperatura atmosférica, esta é controlador indireto do transporte das referidas espécies. No caso do registro isotópico, não foram observadas correlações estatisticamente significantes com a temperatura e a extensão do gelo marinho (Ferron, 1999).

CONCLUSÕES

A comparação da relação entre os isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio na parte superficial do TG Lange e na precipitação revela que a assinatura isotópica da precipitação resta preservada na neve depositada nos primeiros metros da cobertura glacial da ilha. Nas massas de ar que originam a precipitação local o processo de fracionamento isotópico ocorre à medida que as massas de ar se movimentam em direção à IRG e em equilíbrio termodinâmico. Interpretação do excesso de deutério mostra que ocorre fracionamento isotópico durante a precipitação na IRG devido à re-evaporação da precipitação líquida causada pelas altas temperaturas no verão. Foram distinguidas

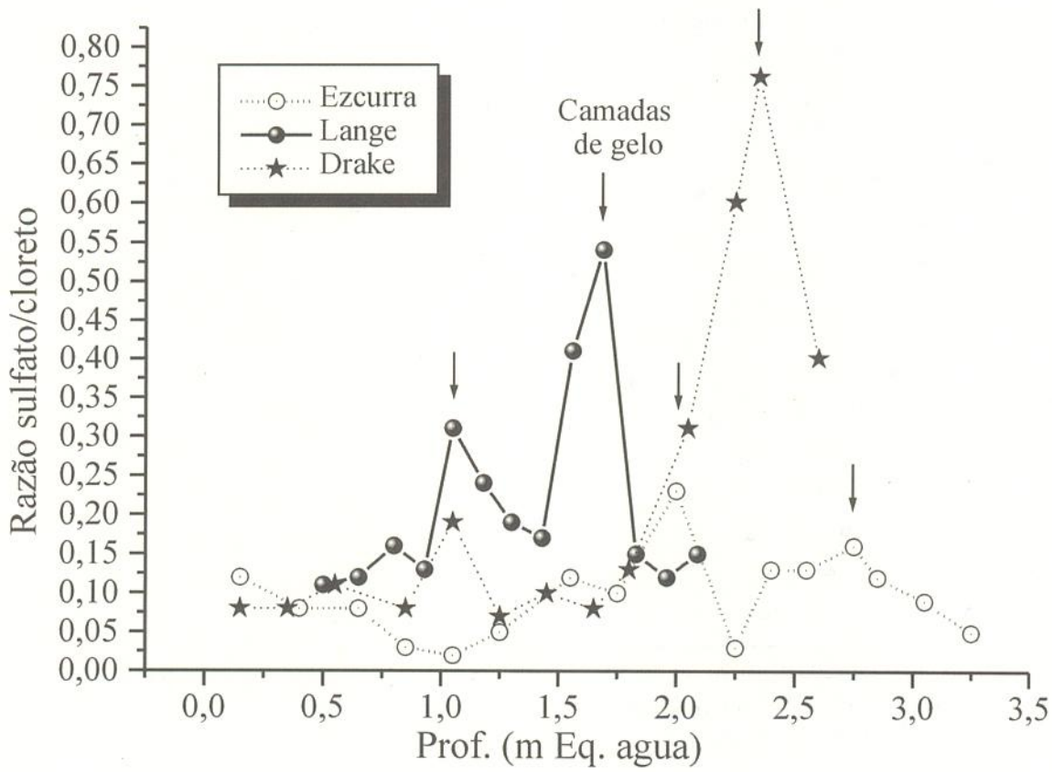
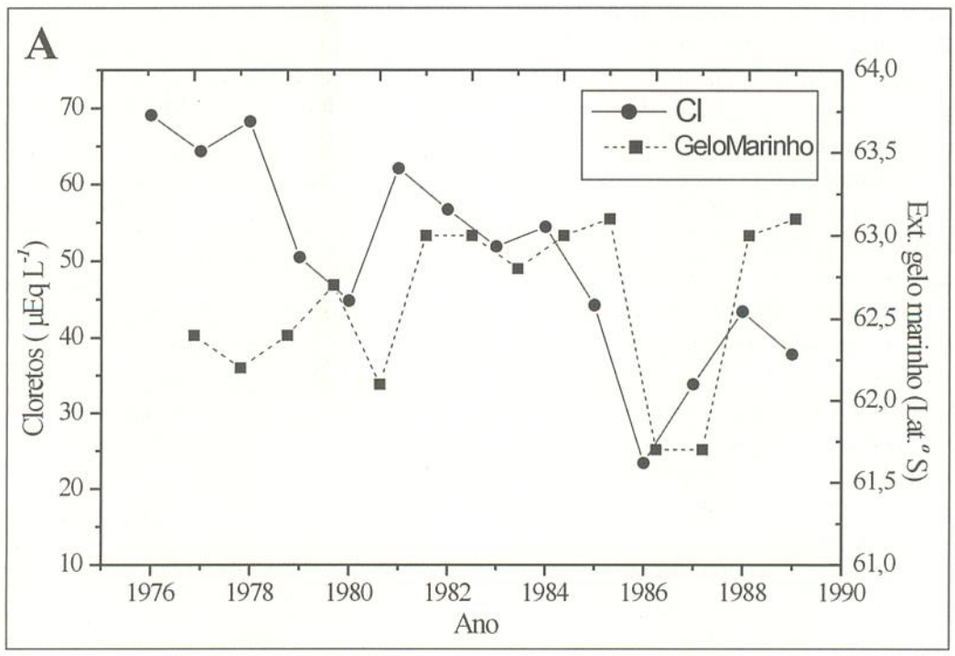


Figura 8 - Razão sulfato/cloreto na parte superficial do TG Lange e nos testemunhos rasos.



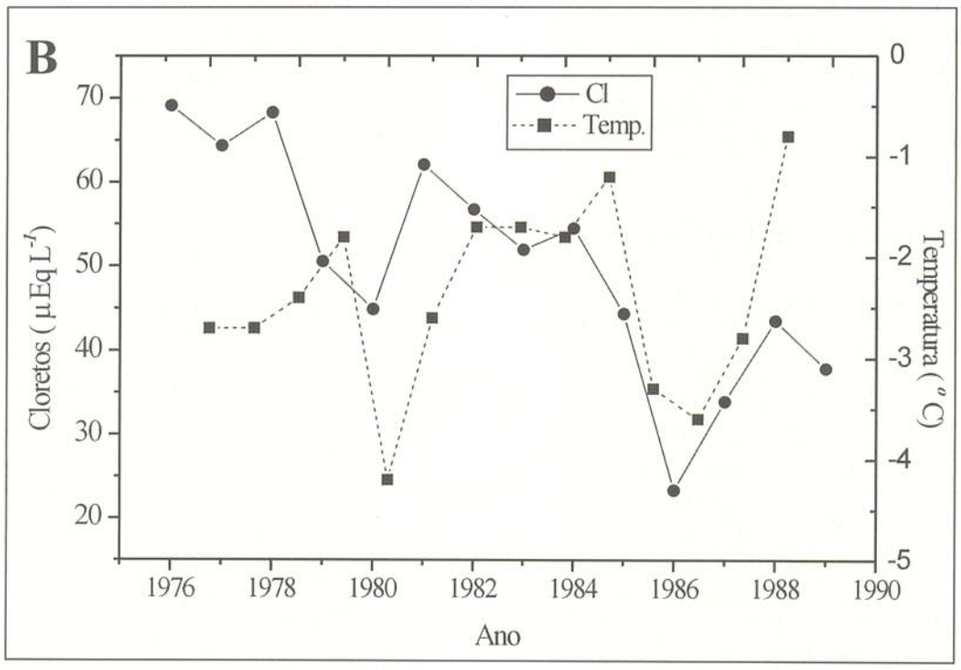


Figura 9 - Gráficos de concentração de cloretos no TG Lange com relação à extensão média do gelo marinho (A) e a temperatura média anual (B) no período 1976-1989.

quatro assinaturas isotópicas características da precipitação da ilha, com valores de acordo com a origem diversa das massas de ar e da época do ano. Não há correlação entre composição isotópica da precipitação e temperatura, indicando que nesta área existem outros fatores determinantes do conteúdo isotópico, por exemplo, como condesação em condições de não-equílibrio no verão.

O sal marinho é o principal componente das impurezas encontradas no gelo da IRG. Nas áreas menos elevadas da parte superficial da cobertura glacial os cloretos perfazem mais de 80 % das principais impurezas encontradas no gelo (sulfatos, cloretos e nitratos). O sulfato em sua grande parte (em torno de 45 %) é originado a partir do sal marinho, conforme indicado pela análise do excesso de sulfato. A composição iônica apresenta melhor correlação com a extensão do gelo marinho do que a composição isotópica. A concentração iônica diminui com o aumento da extensão do mar congelado em torno da IRG.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq através do Programa Antártico Brasileiro – PROANTAR (Processo 49.0047/99-8). Os autores agradecem à Jorge Arigony Neto pela cessão da imagem de satélite da Ilha Rei George.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Ciais, P. & Jouzel, J. 1994. Deuterium and oxygen 18 in precipitation : isotopic model, including mixed cloud processes. **Journal of Geophysical Research, 99**(D8): 16793-16803.

Clausen, H.B. & Langway Jr., C.C. 1989. The ionic deposits in polar ice cores. In : Oeschger, H. & Langway Jr., C.C. (eds.). **Dahlen Workshop on the Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets**. Berlin, John Wiley & Sons, p. 225-247. (Physical, Chemical, and Earth Sciences Research Report, n. 8)

Correia, A. L. 1998. **Aerossóis atmosféricos na Antártica: sazonalidade, composição elementar e relação com "El Niño"**. São Paulo. 145p. Dissertação de Mestrado em Ciências, Instituto de Física, Universidade de São Paulo. (inédito).

Craig, H. 1961. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. **Science, 133**(3467): 1833-1834.

Dansgaard, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. **Tellus, 16**(4): 437-468.

Dansgaard, W.; Johnsen, S.J.; Clausen, H.B. & Gundestrup, N. 1973. Stable isotopes in glaciology. **Kommissionen for Videnskabelige UndersØgelser I GrØnland, 197**(2), 53p.

Dibb, J.E. & Withlow, S.I. 1996. Recent climate anamalies and their impact on snow chemistry at South Pole. **Geophysical Research Letters, 23**: 1115-1118.

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

Ferron, F.A. & Simões, J.C. 2000. O registro de isótopos estáveis de hidrogênio em testemunhos de gelo da Ilha Rei George, Antártica. **Pesquisas em Geociências, 27**(2): 87-96.

Ferron, F.A; Simões, J.C.; Aquino, F.E. & Setzer, A.W. (submetido). Série temporal de temperatura atmosférica para a Ilha Rei George, Antártica. **Revista do Departamento de Geografia USP**.

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

Gat, J.R. 1980. The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. In: Fritz, P. & Fontes, J. Ch. (eds.). **Handbook of environmental isotope geochemistry**, Amsterdam, Elsevier, v.1, p. 21-48.

Han, M.W. & Yoon, H.I. 1990. Effect of sea salts in the major anion distribution in an ice core of the Fildes Peninsula ice field: a preliminary study result. **Korean Journal of Polar Research, 1**(2): 17-23.

Han, J.; Xie, Z.; Mayewski, P.A. & Twicler, M.S. 1998. Seasonal distribution of MSA in the snow/ice of a subantarctic glacier. **Journal of Glaciology and Geocryology, 20**(4): 343-347.

Johnsen, S.J.; Dansgaard, W. & White, J.W.C. 1989. The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions. **Tellus, 41B**: 452-468.

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

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

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

Legrand, M.; Hammer, C.; De Angelis, M.; Savarino, J.; Delmas, R.; Clausen, H. & Johnsen, S.J. 1997. Sulfur-containing species (methanesulfonate and SO_4) over the last climatic cycle in the Greenland Ice Core Project (central Greenland) ice core. **Journal of Geophysical Research, 102**: 26663-26679.

Minikin, A.; Legrand, M.;Hall, J.; Wagenbach, D.; Kleefeld, C.: Wolff, E.; Pasteur, E.C. & Ducroz, F. 1998. Sulfur containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal antarctic aerosol and precipitation. **Journal of Geophysical Research, 103**: 10975-10990.

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

Mulvaney, R.; Wagenbach, D. & Wolff, E.W. 1998. Postdepositional change in snowpack nitrate from observation of year-round near-surface snow in coastal Antarctica. **Journal of Geophysical Research, 103**(D9): 11021-11031.

O'Down, C.D.; Smith, M.H.; Consterdine, I.E. & Lowe, J.A. 1997. Marine aerosol, sea salt, and the marine sulphur cycle: a short review. **Atmospheric Environment, 31**: 73-80.

Oeschger, H. & Langway Jr., C.C. 1989. Introduction. In : Oeschger, H. & Langway Jr., C.C. (eds.). **Dahlen Workshop on the Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets**. Berlin, John Wiley & Sons, p. 1-11. (Physical, Chemical, and Earth Sciences Research Report, n. 8)

Ohlweiler, O.A. 1981. **Fundamentos de Análise Instrumental**. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 486p.

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

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

Pereira, E.B. 1990. Radon-222 time series measurements in the Antarctic Peninsula (1986-1987). **Tellus, 42B**: 39-45.

Picciotto, E. ; De Maere, X. & Friedman, I. 1960. Isotopic composition and temperature of formation of Antarctic snows. **Nature, 187**(4740): 857-859.

Shaw, G.E. 1989. Aerosol transport from sources to ice sheets. In: Oeschger, H. & Langway Jr., C.C. (eds.). **Dahlem Workshop on the Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets**. Berlin, John Willey & Sons, p. 13-27. (Physical, Chemical, and Earth Sciences Research Report, n. 8)

Simões, J.C. 1990. **Environmental interpretation from Svalbard ice cores**. Cambridge. 236p. Tese de doutorado, Scott Polar Research Institute, University of Cambridge. (inédito).

Tranter, M.; Brinblecombe, P.; Davies, T.D.; Vincent, C.E.; Abrahams, C.W. & Blackwood, I. 1986. The composition of snowfall, snowpacks and meltwater in the scottish higlands: evidence for preferencial elution. **Atmospheric Environment, 20**: 517-525.

Udisti, R. 1996. Multiparametric aproach for chemical dating of snow layers from Antarctica. **International Journal Environmental Analytical Chemistry, 63**: 225-244.

Wagenbach, D.; Legrand, M.; Fischer, H.: Pichlmayer, F. & Wolff, E.W. 1998. Atmospheric near-surface nitrate at coastal Antarctic sites. **Journal of Geophysical Research, 103**: 11007-11020.

Wagnon, P.; Delmas, R.J. & Legrand, M. 1999. Loss of volatile acid species from upper firn layers at Vostok, Antarctica. **Journal of Geophysical Research, 104**(D3): 3423-3431.

Wen, J.; Kang, J.; Han, J.; Xie, Z.; Liu, L. & Wang, D. 1998. Glaciological studies on the King George Island Ice Cap, South Shetland Islands, Antarctica. **Annals of Glaciology, 27**: 105-109.

Yan, M. 1997. A preliminary study on oxygen isotope of ice cores of Collins Ice Cap, King George Island, Antarctica. **Chinese Journal of Polar Science, 8**(1): 65-71.