UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Histórico da deposição de elementos traço na Bacia Amazônica Ocidental ao longo do século XX

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3930 ex. 1

Alexandre Lima Correia

Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto (IFUSP)

Prof. Dr. Vito Roberto Vanin (IFUSP)

Prof. Dr. Pedro Leite da Silva Dias (IAG-USP)

Prof. Dr. Carlos Afonso Nobre (INPE)

Prof. Dr. Norbert Miekeley (PUC-RJ)

Orientador:

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

Apoio: CNPq, CAPES

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

São Paulo
Agosto de 2003

del 17/10/03

628.53
C824h
D
M. 1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Correia, Alexandre Lima

Histórico da deposição de elementos traço na
Bacia Amazônica Ocidental ao longo do século XX.

Tese (Doutoramento) Universidade de São Paulo
Instituto de Física - Depto. de Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Físico-química da atmosfera;
2. Bacia Amazônica; 3. Fluxos de deposição;
4. Elementos traço; 5. Testemunhos de gelo.

USP/IF/SBI-068/2003

SBI-IFUSP

305M810T3930

Para Gisele

*Quem quer passar além do Bojador
Tem que passar além da dor.
Deus ao mar o perigo e o abismo deu,
Mas nele é que espelhou o céu.*

Fernando Pessoa, Mar Português, 1934

Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível com a ajuda de muitas pessoas, colegas de trabalho, familiares e funcionários de instituições no Brasil e na França. Usualmente inicia-se a seção de agradecimentos pelas relações profissionais e em seguida as relações pessoais. Começo, então, agradecendo ao professor Paulo Artaxo, pela orientação nesse trabalho, mas muito mais que isso, pela convivência ao longo dos anos, procurando sempre desenvolver em seus alunos uma perspectiva global para a compreensão dos problemas ambientais. Ao professor Robert Delmas, agradeço pela orientação na França, e por suportar meus incontáveis erros no aprendizado da glaciologia: “A glaciologia para os sul-americanos é apenas pegar gelo no congelador?!”. Muito mais que apenas orientação, o professor Delmas ajudou-me muitíssimo durante meu estágio na França, muito além dos limites profissionais, resolvendo problemas práticos sem nunca perder o bom humor. À equipe franco-suíça que extraiu o testemunho de gelo de Illimani, em especial aos coordenadores Bernard Pouyaud e Patrick Ginot, agradeço pelo trabalho perfeito sob condições extremas, que garantiu a qualidade das análises e a realização deste trabalho. Uma lista completa com todos os participantes da expedição Illimani 1999 está disponível em: <http://www.mpl.ird.fr/hydrologie/illimani/>. Ao Jean-Denis Taupin, que também participou da equipe de extração do testemunho, agradeço pela ajuda constante nas câmaras frias e salas limpas em Grenoble, sempre solícito e disposto a trabalhar em qualquer situação. Ao professor Bernard Dupré, agradeço pela coordenação do LMTG em Toulouse, que tornou possível a realização das análises ICP-MS. Ao Rémi Freydier, agradeço por todo o apoio com as análises ICP-MS em Toulouse, mas também pela amizade, pela ajuda com as estadias em Toulouse, e por me ensinar a “tocar maracas”, isto é, agitar os frascos para limpeza nas longas horas na sala limpa. Ao professor Michel Valladon, agradeço pela gerência ágil da sala limpa em Toulouse, que permitiu que produzíssemos ácido nítrico bidestilado em tempo recorde para que pudéssemos analisar todas aquelas 744 amostras. Ao professor Jefferson Simões, companheiro de laboratório em Grenoble, agradeço por toda a ajuda nas câmaras frias, salas limpas, pelas medidas

de aerossóis insolúveis e por ajudar no meu aprendizado pedestre de glaciologia, mas também pela convivência extra-laboratório em meio à sua família. À Martine De Angelis, agradeço pela paciência ao ensinar a utilização das salas limpas em Grenoble e os procedimentos corretos no ambiente classe 100, bem como pela ajuda com o desenvolvimento das técnicas de amostragem e pelas medidas de cromatografia iônica. Ao Jean-Robert Petit, agradeço pela disposição em discutir nossos problemas de laboratório, que não constituíam parte de suas obrigações, pela amizade e principalmente pela cortesia face aos pesquisadores estrangeiros do LGGE. Ao Hervé Bonnaveira, agradeço pela ajuda nos laboratórios de Grenoble e Toulouse, mas também pela grande amizade, alegria e simpatia. Aos funcionários dos laboratórios em Grenoble, Toulouse e do Instituto de Física da USP, agradeço pelo apoio, essencial para o desenvolvimento deste trabalho. Aos amigos do LFA (ex-GEPA), agradeço pelas discussões científicas e não-científicas, pelos d.g. e sobretudo pela grande amizade que vem crescendo há anos, estendendo-se muito além dos limites profissionais. À Márcia Akemi, agradeço pela ajuda com as sugestões e com a revisão do texto, mas principalmente por ser uma grande amiga, e estar sempre por perto quando preciso. Aos meus pais e à toda minha família, agradeço por sempre terem acreditado, pela compreensão da minha reclusão (in)voluntária durante a fase de redação, e pelo acompanhamento e apoio à distância durante o estágio na França. Ao CNPq, agradeço pela bolsa de estudos no Brasil (processo 142.638/98-1). À CAPES, agradeço pela bolsa de estudos na França (processo BEX 0458/99-6), dentro do acordo CAPES-COFECUB 249/98.

Finalmente, o maior agradecimento é para minha esposa Gisele Paulucci, que abandonou seu emprego, sua família e seus amigos para me acompanhar durante minha estadia na França, sempre me ajudando e confortando nos momentos mais críticos. Não apenas isso, mas também me ajudou muitíssimo após o retorno ao Brasil, incentivando-me com dedicação, carinho e muita paciência, e ainda participando na tradução do prefácio, contribuindo na revisão do texto e digitando apêndices. Muito deste trabalho só foi possível com a ajuda dela, e por isso a ela dedico esta tese.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Contexto das mudanças globais.....	1
1.2	Variações climáticas em testemunhos de gelo.....	5
1.3	Testemunhos de gelo tropicais de altitude e a extração no Nevado Illimani.	10
2	Objetivos.....	15
3	Metodologia experimental e analítica.....	16
3.1	Extração e transporte do testemunho de gelo.....	16
3.2	Manipulação e amostragem do testemunho de gelo.....	18
3.3	Processamento das alíquotas e configuração do sistema ICP-MS.....	22
3.4	O método de calibração externa com padrão interno.....	26
3.5	Pós-processamento das medidas de concentração.....	29
4	Resultados e discussões.....	34
4.1	Perfil de densidade e datação do testemunho.....	34
4.2	A taxa de acumulação no testemunho de Illimani.....	40
4.3	Qualidade das medidas por ICP-MS e amostras de controle.....	48
4.4	Medidas de concentrações elementares por ICP-MS.....	52
4.5	A solubilidade do aerossol no testemunho de Illimani.....	54
4.6	Separação sazonal de amostras.....	60
4.7	Comparação das medidas de concentrações elementares com outros trabalhos	64
4.8	Fatores de Enriquecimento.....	69
4.9	Caracterização do aerossol regional.....	73
4.10	O histórico da concentração de metais pesados.....	80
4.11	Fluxos efetivos de deposição de elementos traço, espécies iônicas e aerossol insolúvel.....	86
4.12	Análises estatísticas multivariadas: identificação qualitativa e quantitativa de fontes.....	101
5	Conclusões.....	109
5.1	Mudanças climáticas globais e o testemunho de Illimani.....	109
5.2	Elementos traço depositados nos Andes no século XX.....	110
6	Perspectivas para trabalhos futuros.....	114
7	Referências Bibliográficas.....	115
8	Apêndice A – Artigo publicado.....	131
9	Apêndice B – Artigo publicado.....	148
10	Apêndice C – Artigo em preparação.....	153
11	Apêndice D – Estratigrafia dos 50 metros superiores do testemunho de gelo de Illimani.....	193
12	Apêndice E – Protocolos de limpeza de frascos e preparação de amostras.....	200

Índice de Figuras

- Figura 3.1 - Local de extração dos testemunhos de gelo na Cordilheira dos Andes, entre os picos Sul e Central do Nevado Illimani ($16^{\circ}37'S$, $67^{\circ}46'W$, 6350 m anm). A distância linear entre La Paz e o local de extração é de cerca de 40 km. Dois testemunhos foram extraídos, com cerca de 137 e 139 metros de comprimento total e 8 cm de diâmetro. Fotos da expedição cedidas por Bernard Pouyaud (IRD).....17
- Figura 3.2 - Esquema ilustrativo de plano de corte para cada seção do testemunho de gelo, medindo aproximadamente 1 metro de comprimento e 8 cm de diâmetro.....19
- Figura 3.3 - Planos de corte realizados sobre cada seção do testemunho. A área branca à esquerda é reservada para análises futuras. A área cinza indica a fração utilizada nas análises. A área hachurada é reservada para análises de ^{137}Cs19
- Figura 3.4 - Esquema ilustrativo do protocolo de produção de amostras de neve compactada. Amostras próximas do topo têm tamanhos de cerca de 10 cm, enquanto amostras profundas têm cerca de 6 cm, em função da variação de densidade da neve compactada com a profundidade e do volume necessário de material líquido previsto para as análises.....20
- Figura 3.5 - Esquema ilustrativo do sistema de introdução de amostras e dimensões típicas: a) nebulizador concêntrico tipo Meinhard (adaptado de Williams, 1997); b) câmara ciclônica de geração de aerossol; c) dessolvatador tipo Knauer (adaptado de Montaser *et al.*, 1998).....25
- Figura 3.6 - Correção do efeito de memória do Th a partir de medidas reais. As amostras são ordenadas em função do tempo em intervalos de cerca de 5,5 minutos. As intensidades medidas para amostras de controle (*i.e.* 2% HNO_3) são utilizadas para ajustar a curva. Os valores de intensidade ajustada para cada amostra, indicados pelas setas, são subtraídos das medidas.....31
- Figura 4.1 - Perfil de densidade medida em seções do testemunho de gelo. Picos de densidade representam em geral níveis nos quais há fusão parcial das camadas. A partir de cerca de 30 metros de profundidade os poros existentes encontram-se vedados. A densidade em cerca de 10 metros do testemunho após a profundidade de 100 metros não pôde ser medida em razão da presença majoritária de fragmentos.....35
- Figura 4.2 - Comparação entre medidas independentes de concentrações de Al, realizadas por ICP-MS, de Ca^{+2} , realizadas por cromatografia iônica, e de partículas insolúveis, determinadas por contador Coulter.....37
- Figura 4.3 - Datação completa para os 50 metros superiores do testemunho de gelo de Illimani. Simões e colaboradores (2003) utilizaram a análise paralela multivariada para os 36 metros superiores. Neste trabalho, estende-se a datação até cerca de 50 metros de profundidade.....38

Figura 4.4 - Comparação entre metodologias de datação do testemunho de gelo de Illimani: este trabalho e Simões e colaboradores (2003) utilizando contagem de camadas e comparação múltipla de variáveis, e De Angelis e colaboradores (2003b), a partir de medidas de cromatografia iônica e referências de explosões vulcânicas conhecidas. Adaptado de M. De Angelis, comunicação pessoal, 2002.	39
Figura 4.5 - Acumulação anual para o testemunho de gelo de Illimani ao longo dos 80 anos de registro durante o século XX, e ajuste linear correspondente.....	42
Figura 4.6 - Localização na América do Sul das estações de séries temporais históricas de precipitação para Manaus (M), Porto Velho (PV), Guajará-Mirim (GM), San Joaquin (SJ), Santa Ana (SA), San Borja (SB), estação 1002 (1002) e La Paz (LP). O losango mostra o local de extração do testemunho de gelo, no Nevado Illimani. A direção preferencial do vento é indicada no detalhe.....	43
Figura 4.7 - Comparação entre séries históricas de precipitação em vários locais na Bacia Amazônica (Peterson e Vose, 1997) e o índice da Oscilação do Atlântico Norte (Jones <i>et al.</i> , 1997).....	45
Figura 4.8 - Perfil de concentração do Li: a) entre 1919 e 1999; b) para os últimos 20 anos de registro.....	53
Figura 4.9 - Correlação entre a fração solúvel e a insolúvel para sódio, magnésio, potássio e cálcio.....	55
Figura 4.10 - Relação entre a fração solúvel e as medidas por ICP-MS para sódio, magnésio, potássio e cálcio.....	57
Figura 4.11 - Registro histórico da evolução da fração solúvel para o sódio e para o magnésio.....	58
Figura 4.12 - Registro histórico da evolução da fração solúvel para o potássio e para o cálcio.....	59
Figura 4.13 - Concentração de Li nas estações seca e úmida e concentração média de $\delta^2\text{H}$	62
Figura 4.14 - Perfil de concentração do Ti para amostras da estação úmida, e concentração média de $\delta^2\text{H}$ nas amostras correspondentes.....	64
Figura 4.15 - Fatores de enriquecimento médios para os elementos medidos durante as estações seca e úmida: (a) elementos intensamente a moderadamente enriquecidos; (b) elementos levemente enriquecidos.....	71
Figura 4.16 - Fatores de enriquecimento crustais e concentração do traçador de poeira do solo para as estações seca (76 amostras) e úmida (190 amostras) para (a) lantânio e (b) cobre.....	73
Figura 4.17 - Fatores de enriquecimento crustais e concentração do traçador de poeira do solo para as estações seca (76 amostras) e úmida (190 amostras) para (a) lítio e (b) potássio.....	75

Figura 4.18 - Fatores de enriquecimento do cádmio durante a estação seca e concentração do alumínio. No detalhe, o pico no histograma corresponde ao platô indicado pela linha horizontal.....	76
Figura 4.19 - Concentração elementar não-terrígena para o cobre e para o arsênio ao longo do século XX. No detalhe, o perfil do arsênio entre 1960 e 1999.....	81
Figura 4.20 - Estimativas de emissão de arsênio ao longo do século XX, devido à exploração de cobre na mina de Chuquicamata, Chile. Adaptado de C. Serrano, comunicação pessoal, 2003.....	83
Figura 4.21 - Concentração elementar não-terrígena para cádmio e chumbo ao longo do século XX.....	85
Figura 4.22 - Fluxos de deposição efetivos anuais para as frações terrígenas e não-terrígenas do cobre e do arsênio ao longo do século XX.....	88
Figura 4.23 - Fluxos de deposição efetivos anuais para as frações terrígenas e não-terrígenas do cádmio e do zinco ao longo do século XX.....	90
Figura 4.24 - Fluxos de deposição efetivos anuais para as frações terrígenas e não-terrígenas do chumbo e do fósforo ao longo do século XX.....	91
Figura 4.25 - Fluxos de deposição efetivos anuais para o sulfato, medido por cromatografia iônica (De Angelis <i>et al.</i> , 2003a), e para o aerossol insolúvel, medido por contador Coulter (Simões <i>et al.</i> , 2003), ao longo do século XX.....	93
Figura 4.26 - Fluxo de deposição efetivo total acumulado ao longo do século XX para o aerossol insolúvel, Al, Fe, K, Ca, Na, Mg, Ti, P, Ba, Mn, Zn, Cu, Sr, Cr, As, Ni, Rb e Zr.....	96
Figura 4.27 - Fluxo de deposição efetivo total acumulado ao longo do século XX para V, Pb, Ce, Li, Co, La, Nd, Nb, Y, Ga, Cs, Sb, Th, Sc, Pr, Sm, Mo, Hf, U, Cd, Yb, Ge, Ta, Ag, Tl e Lu.....	97
Figura 4.28 - Dendrograma do agrupamento de variáveis das amostras da estação seca.....	104
Figura 4.29 - Dendrograma do agrupamento de variáveis das amostras da estação úmida.....	107

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Condições experimentais do sistema ICP-MS utilizado (Elan 6000, Perkin Elmer-Sciex).....	24
Tabela 4.1 - Localização de estações de séries temporais de precipitação (Peterson e Vose, 1997).....	44
Tabela 4.2 - Concentrações elementares certificadas e medidas pelo ICP-MS no padrão de calibração.....	49
Tabela 4.3 - Comparação entre médias de amostras de controle e de limites de detecção instrumentais.....	51
Tabela 4.4 - Concentrações elementares médias medidas no Illimani e em outras localidades.....	66
Tabela 4.5 - Platôs de FE, razões das concentrações elementares em relação ao Al na composição média do solo e em várias medidas de aerossóis andinos, comparados aos resultados de Illimani.....	78
Tabela 4.6 - Fluxos de deposição efetivos de concentrações elementares e de aerossol insolúvel. Valores acumulados e médias anuais ao longo do século XX (1919-1999).....	94
Tabela 4.7 - Fluxos de deposição efetivos de espécies medidas por cromatografia iônica (De Angelis <i>et al.</i> , 2003a). Valores acumulados e médias anuais ao longo do século XX (1919-1999).....	95
Tabela 4.8 - Fluxos de deposição efetivos médios para concentrações elementares e de aerossol insolúvel. Médias anuais do período 1919-1969 e do período 1970-1999.....	98
Tabela 4.9 - Fluxos de deposição efetivos médios para espécies medidas por cromatografia iônica (De Angelis <i>et al.</i> , 2003a). Médias anuais do período 1919-1969 e do período 1970-1999.....	99
Tabela 4.10 - Comparação entre fluxos de emissão naturais e antropogênicos e fluxos de deposição em Illimani. Todos os valores em unidades de $10^{-6} \text{ kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$	101
Tabela 4.11 - Assinatura elementar de fontes durante a estação seca (pg g^{-1}).....	103
Tabela 4.12 - Assinatura elementar de fontes durante a estação úmida (pg g^{-1})....	106

Lista de acrônimos

ACPA	- Análise de Componentes Principais Absolutos
CI	- Cromatografia Iônica
ENOS	- <i>El Niño</i> Oscilação Sul
FE	- Fatores de Enriquecimento
ICP-MS	- <i>Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry</i>
IRD	- <i>Institut de Recherche pour le Développement</i>
LGGE	- <i>Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement</i>
LMTG	- <i>Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie</i>
LSCE	- <i>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement</i>
OAN	- Oscilação do Atlântico Norte
PSI	- <i>Paul Scherrer Institut</i>
SLRS-4	- <i>Riverine Water Reference Material for Trace Metals</i>
TSM	- Temperatura de Superfície do Mar

Lista de símbolos

$C_X^{a,p,b}$	- concentração do elemento X na amostra (a), no padrão de calibração (p) ou no branco do método de análise (b)
$\sigma_X^{a,p,b}$	- incerteza da concentração do elemento X na amostra (a), no padrão de calibração (p) ou no branco do método de análise (b)
$N_X^{a,p}$	- intensidade de contagens do elemento X na amostra (a) ou no padrão de calibração (p)

- $\sigma_{NX}^{a,p}$ - incerteza da intensidade de contagens do elemento X na amostra (a) ou no padrão de calibração (p)
- LD_X - limite de detecção da concentração do elemento X
- σ_X^{bi} - incerteza da concentração do elemento X nas amostras de controle (brancos instrumentais)
- δ^2H - conteúdo isotópico de 2H
- $\delta^{18}O$ - conteúdo isotópico de ^{18}O
- $a(t)_{ll}^{l2}$ - taxa de acumulação efetiva no intervalo de tempo $t_2 - t_1$
- H - profundidade total do testemunho de gelo
- x - profundidade do ponto médio de uma dada amostra
- $l(x)$ - comprimento de cada amostra em função da profundidade
- $\rho(x)$ - densidade de cada amostra em função da profundidade
- $\phi_{nt,t}^i$ - fluxo de deposição efetiva do elemento i em sua fração não-terrígena (nt) ou terrígena (t)
- $C_{cnt,ct}^i$ - concentração não-terrígena (cnt) ou terrígena (ct) do elemento i

Prefácio

La thèse d'Alexandre Correia repose sur des mesures de glaciochimie, une discipline qui n'existait pas il y a encore trente ans. Ce néologisme désigne des études environnementales basées sur l'analyse chimique des carottes de glace. En régions chaudes ou tempérées, les pluies lessivent l'atmosphère. L'analyse de ces pluies permet de connaître la composition chimique des impuretés véhiculées par l'atmosphère. En régions froides, c'est la neige qui joue ce rôle. En régions polaires ou aux très hautes altitudes, la neige s'accumule sur le sol et il y a formation de glaciers. Les couches de neige successivement déposées, lorsqu'elles ne fondent pas, s'accumulent et « archivent » la composition de l'atmosphère du passé et des impuretés qu'elle contient. De grands succès ont été obtenus au Groenland et en Antarctique, où il est possible de remonter très loin dans le temps (le million d'années est pour bientôt !). La reconstitution "glaciologique" des teneurs atmosphériques en gaz à effet de serre dans le passé a joué un rôle majeur dans la compréhension et la modélisation du réchauffement actuel de la Terre. Partout où des glaciers froids existent (c'est à dire des glaciers restant en permanence en dessous de zéro degré), des archives sont donc disponibles pour suivre l'évolution de l'atmosphère. Encore faut-il savoir les exploiter. En régions tropicales, ce type d'étude est beaucoup plus rare, car les enregistrements de qualité sont très difficiles à obtenir. Les gaz à effet de serre ne sont, en général, pas mesurables dans la glace des latitudes non-polaires, par contre d'autres paramètres intéressants sont accessibles.

Dans les Andes, il a fallu travailler à plus de 6000 mètres d'altitude. A plusieurs égards, la carotte de l'Illimani (Bolivie) s'est révélée comme exceptionnelle, comme le montrent les premières publications, notamment celles concernant le climat. Les résultats glaciochimiques de la thèse d'Alexandre Correia, les premiers du genre, étaient donc très attendus. Ce type de recherche répond bien au besoin que l'on a actuellement d'étudier l'environnement dans son ensemble. Il s'agit de mettre en parallèle le changement climatique avec les changements qui affectent l'utilisation des sols, l'agriculture, l'industrialisation, et plus généralement l'impact de l'Homme sur son environnement à différentes échelles spatio-temporelles. Des phénomènes naturels tels

que les El Niño et les éruptions volcaniques sont aussi enregistrés dans les couches de glace.

Passons sur les difficultés techniques liées au carottage lui même: travailler à plus de 6000 m d'altitude est périlleux. La récupération et le transport des carottes dans de bonnes conditions, c'est à dire sans fonte même partielle des échantillons, exigent une chaîne de froid parfaite entre le sommet andin étudié et le laboratoire où s'effectuent les analyses. Dans le cas de l'Illimani, la logistique a été assurée par les chercheurs de l'Institut Français de Recherche pour le Développement (IRD), avec la participation d'un nombreux personnel local. L'étude d'une carotte telle que celle de l'Illimani nécessite des compétences diverses et un travail d'équipe. Plusieurs chercheurs sud-américains sont impliqués dans cette entreprise.

Une des premières difficultés rencontrées par le glaciologue est la datation des carottes de glace. Il faut pour cela décompter les années depuis la surface grâce aux variations saisonnières de plusieurs paramètres. On peut aussi se servir de niveaux exceptionnels comme ceux marqués par les retombées radioactives liées aux anciens tests nucléaires atmosphériques des années 60 ou ceux créés par les grandes éruptions volcaniques.

Les impuretés atmosphériques sont incorporées de façon différente si elles sont gazeuses ou particulières. Il faut donc connaître les mécanismes de dépôt et en tenir compte dans l'interprétation des profils. Une autre difficulté réside dans la pureté du matériau glace analysé. Le chercheur est ainsi amené à travailler en chambres sans poussières et à décontaminer systématiquement la partie extérieure de la carotte, souvent fortement "polluée" au cours des transports et manipulations qu'elle a subis depuis son extraction. Il faut enfin souligner que chaque couche de glace de la carotte a une composition chimique différente et que si l'on souhaite une bonne définition temporelle des mesures pendant plusieurs décades, voire plusieurs siècles, il faut étudier la carotte en continu, ce qui implique l'analyse plusieurs centaines d'échantillons.

Le travail expérimental réalisé par Alexandre est donc considérable, d'autant plus que la glace de glacier est un matériau inhabituel et "exotique" pour un Brésilien. Le traitement et l'exploitation de la masse des données a nécessité aussi un effort

important. Un des objectifs initiaux de cette étude était d'évaluer l'impact de la déforestation galopante de l'Amazonie sur la chimie troposphérique à l'échelle régionale. Il semble que cet objectif n'ait pas pu être atteint, mais d'autres résultats originaux ont été obtenus, notamment sur la nature et l'origine de l'aérosol atmosphérique au dessus des hauts plateaux andins. Ce travail très complet recouvre une grande partie du XX^{ème} siècle, période au cours de laquelle les activités humaines ont fortement progressé en Amérique du Sud. Il reste encore de la carotte disponible pour remonter plusieurs siècles en arrière. Les conclusions de cette thèse encouragent fortement les glaciologues à poursuivre dans l'analyse de cette carotte de l'Illimani et à lancer d'autres opérations de carottage dans les Andes, partout où cela est possible.

A tese de Alexandre Correia é elaborada a partir de medidas de glacioquímica, uma disciplina que não existia há pouco mais de trinta anos. Esse neologismo designa estudos ambientais baseados na análise química de testemunhos de gelo. Em regiões quentes ou temperadas, as chuvas lavam a atmosfera. A análise dessas chuvas permite conhecer a composição química dos poluentes transportados na atmosfera. Em regiões frias é a neve que desempenha esse papel. Em regiões polares ou em altitudes elevadas a neve se acumula sobre o solo e ocorre a formação de geleiras. Quando as camadas de neve e gelo que se depositam sucessivamente não sofrem derretimento, elas se tornam um “arquivo” da composição da atmosfera do passado, incluindo impurezas que nela se encontravam. Grandes sucessos foram obtidos em estudos realizados na Groenlândia e na Antártica, onde é possível retroceder muito longe na história (em breve um milhão de anos!). A reconstituição “glaciológica” das concentrações atmosféricas de gases de efeito estufa no passado cumpriu um papel importante na compreensão e no modelamento do aquecimento atual da Terra. Em locais onde há geleiras perenes (aquelas cujas temperaturas estão permanentemente abaixo de zero), esses arquivos estão disponíveis para acompanhar a evolução da atmosfera. É necessário, porém, saber explorá-los. Em regiões tropicais esse tipo de estudo é muito mais raro, já que é muito difícil obter registros de qualidade. Os gases de efeito estufa não são normalmente mensuráveis no gelo de latitudes não-polares, no

entanto há outros parâmetros interessantes acessíveis nesses locais.

Nos Andes foi necessário trabalhar a mais de 6000 metros de altitude. Sob vários ângulos o testemunho de gelo de Illimani (Bolívia) mostrou-se excepcional, como mostram as primeiras publicações, especialmente aquelas relacionadas ao clima. Os resultados das análises glacioquímicas da tese de Alexandre Correia, os primeiros desse gênero, eram então ansiosamente aguardados. Esse tipo de pesquisa responde claramente à necessidade atual de se estudar o meio ambiente em sua totalidade. Trata-se de traçar paralelos entre as mudanças climáticas e mudanças que afetam a utilização dos solos, a agricultura, a industrialização e, de maneira mais genérica, o impacto do Homem sobre o meio ambiente em diversas escalas espaço-temporais. Fenômenos naturais, tais como o *El Niño* e erupções vulcânicas, são igualmente registrados nas camadas de gelo.

Passemos então às dificuldades técnicas ligadas à extração do testemunho de gelo em si: trabalhar a mais de 6000 metros de altitude é perigoso. A perfuração e o transporte de testemunhos de gelo em boas condições, ou seja sem fusão, mesmo que parcial, das amostras, exige uma “cadeia de frio” perfeita entre o pico andino estudado e o laboratório onde se efetuam as análises. No caso de Illimani, a logística foi assegurada pelos pesquisadores do *Institut Français de Recherche pour le Développement* (IRD), com a participação de uma numerosa equipe local. O estudo de um testemunho de gelo como o de Illimani demanda competências diversas e um trabalho de equipe. Vários pesquisadores sul-americanos estão implicados nessa empreitada.

Uma das primeiras dificuldades encontradas pela glaciologia é a datação dos testemunhos de gelo. Para isso é necessário contar os anos desde a superfície do testemunho utilizando as variações sazonais de vários parâmetros. Pode-se também utilizar marcações excepcionais como aquelas provocadas por depósitos radioativos ligados aos testes nucleares realizados na atmosfera nos anos 60, ou aquelas criadas por grandes erupções vulcânicas.

As impurezas atmosféricas são incorporadas ao gelo de maneiras diferentes se elas são gasosas ou sob forma de particulado. É necessário portanto conhecer seus mecanismos de deposição e tê-los em conta na interpretação dos perfis do

testemunho de gelo. Outra dificuldade reside na manutenção da pureza do material de gelo analisado. O pesquisador é levado a trabalhar em salas limpas e a descontaminar sistematicamente a parte externa do testemunho de gelo, freqüentemente “poluída” ao longo do transporte e da manipulação a que ele é submetido desde sua extração. Por fim, é necessário salientar que cada camada de gelo do testemunho possui uma composição química diferente, e se se procura uma boa definição temporal das medidas ao longo de muitas décadas, e mesmo a muitos séculos, é necessário o estudo do testemunho de gelo em contínuo, o que implica na análise de muitas centenas de amostras.

O trabalho experimental realizado por Alexandre é portanto, significativo, inclusive levando-se em conta que o gelo de geleiras é um material pouco habitual e mesmo “exótico” para um brasileiro. O tratamento e a exploração da massa de resultados exigiu também um grande esforço. Um dos objetivos iniciais desse estudo era avaliar o impacto do desflorestamento galopante da Amazônia sobre a química toposférica em escala regional. Se esse objetivo não pôde ser atingido, outros resultados originais foram obtidos, especialmente sobre a natureza e a origem do aerossol atmosférico sobre os planaltos de altitude andinos. Este trabalho bastante completo cobre uma grande parte do século XX, período no qual as atividades humanas desenvolveram-se fortemente na América do Sul. Restam ainda segmentos do testemunho de gelo que remontam a vários séculos no passado. As conclusões desta tese encorajam glaciologistas a prosseguir na análise do testemunho de gelo de Illimani e a lançar outras operações de extração de testemunhos nos Andes, nos locais onde for possível¹.

Robert J. Delmas

*Laboratoire de Glaciologie et
Géophysique de l'Environnement*

Grenoble, agosto de 2003.

1 Tradução livre de G. Paulucci.

Resumo

Durante o século XX ocorreram modificações importantes no meio ambiente natural em decorrência do desenvolvimento econômico da humanidade. Para estudar o impacto dessas mudanças sobre a América do Sul, um testemunho de gelo de 137 metros foi extraído da Cordilheira dos Andes, na Bacia Amazônica Ocidental, no topo do *Nevado Illimani* (16°37'S, 67°46'W, 6350 m altitude). Cerca de 80% da precipitação anual local tem origem direta em massas de ar úmidas provenientes da Bacia Amazônica. Esse testemunho de gelo foi sub-amostrado e analisado em alta resolução temporal, permitindo a inferência de variações ambientais e a caracterização de elementos traço e espécies iônicas presentes no aerossol depositado durante o século XX. Os 50 metros superiores do testemunho foram datados a partir da análise simultânea de variáveis, tais como isótopos estáveis da água, concentração total de alumínio e conteúdo iônico de Ca^{+2} . Essa seção de 50 metros corresponde ao registro de cerca de 80 anos entre 1919 e 1999. A acumulação de neve no testemunho mostra uma tendência de aumento, variando entre cerca de $17 \text{ g H}_2\text{O cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ em 1919 até $65 \text{ g H}_2\text{O cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ em 1999. Esse aumento concorda com mecanismos de acoplamento dinâmico entre oceano e atmosfera, e resultados observacionais discutidos por Bradley *et al.* (2003) e Cane *et al.* (1997), sendo compatível com uma redução da temperatura de superfície do mar no Oceano Pacífico Equatorial de cerca de $1,2^\circ\text{C}$ ao longo do século XX, devido ao aquecimento global antropogênico. 744 subamostras do testemunho foram analisadas segundo as técnicas de cromatografia iônica, contagem de micropartículas insolúveis, e por espectrometria de massas (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*) para a obtenção de 45 concentrações elementares entre lítio e urânio. A partir desses resultados, desenvolveu-se uma metodologia para a caracterização química do aerossol depositado em Illimani, que possibilitou a obtenção de estimativas de fluxos de deposição efetivos de elementos traço sobre os Andes ao longo do século XX. Para o cobre, elemento relacionado à exploração mineira na região do Altiplano, o pico histórico de deposição anual devido a fontes antropogênicas foi de cerca de $9,5 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2}$ em 1981, enquanto o fluxo de

deposição natural foi de cerca de $0,2 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2}$ no mesmo ano. Considerando-se a deposição total de elementos traço em todo o século XX, nota-se que para vários metais pesados ligados a emissões antropogênicas, como níquel, cobre, zinco, cádmio, entre outros, os fluxos de deposição naturais representam apenas uma fração minoritária da totalidade dos depósitos. Para esses elementos as atividades econômicas humanas constituem o principal fator responsável por sua mobilização e transporte entre reservatórios naturais no meio ambiente da Bacia Amazônica Ocidental durante o século XX.

Resumé

Pendant le XX^{ème} siècle plusieurs modifications importantes ont eu lieu dans l'environnement naturel à cause du développement économique humain. Pour étudier l'impact de ces modifications sur l'Amérique du Sud, une carotte de glace 137 mètres long a été récupéré de la Cordillère des Andes, dans le Bassin Amazonien Occidental, au sommet du Nevado Illimani (16°37'S, 67°46'W, 6350 m altitude). Environ 80% de la précipitation annuelle sur le site a comme origine directe des masses d'air umides du Bassin Amazonien. Cette carotte de glace a été sous-échantillonné et analysé en haute résolution temporelle, ce qui a permis l'inférence de variations environnementales et la caractérisation des éléments trace et espèces ioniques dans l'aérosol déposé pendant le XX^{ème}. Les premiers 50 mètres de la carotte ont été datés à partir de l'analyse simultanée de variables, comme les isotopes stables de l'eau, la concentration totale de l'aluminium, et le contenu ionique de Ca^{+2} . Cette section de 50 mètres correspond à l'enregistrement d'environ 80 années entre 1919 et 1999. L'accumulation du névé dans la carotte montre une tendance d'augmentation, entre environ $17 \text{ g H}_2\text{O cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ en 1919 jusqu'à environ $65 \text{ g H}_2\text{O cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ en 1999. Cette augmentation est d'accord avec mécanismes d'attachement dynamique entre les océans et l'atmosphère, et résultats d'observations discutés par Bradley et al. (2003) et Cane et al. (1997), et compatible avec une réduction de la température de surface de la mer dans l'Océan Pacifique Équatorial d'environ $1,2^\circ\text{C}$ pendant le XX^{ème}, dû au réchauffement global anthropogénique. 744 échantillons de la carotte ont été analysés selon les techniques de chromatographie ionique, comptage de microparticules insolubles, et par spectrométrie de masse (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) pour obtenir 45 profils de concentration élémentaires entre le lithium et l'uranium. A partir de ces résultats, une méthodologie a été mis au point pour la caractérisation chimique de l'aérosol déposé sur l'Illimani, ce qui a permis l'obtention d'estimations de flux de déposition effectives des éléments trace sur les Andes pendant le XX^{ème}. Pour le cuivre, élément associé à l'exploitation minière dans la région de l'Altiplano, le pic historique de déposition annuel dû aux sources anthropogéniques a été d'environ $9,5 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2}$ en 1981,

tandis que le flux de déposition naturelle a été d'environ $0,2 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2}$ dans la même année. Si l'on considère la déposition totale d'éléments trace pendant le XX^{ème}, on remarque que pour plusieurs métaux lourds liés aux émissions anthropogéniques, comme le nickel, le cuivre, le zinc, le cadmium, parmi d'autres, les flux de déposition naturels représentent à peine une fraction minoritaire de la totalité des dépôts. Pour ces éléments, les activités économiques humaines sont le principal facteur responsable pour sa mobilisation et transport entre réservoirs naturels dans l'environnement du Bassin Amazonien Occidental pendant le XX^{ème} siècle.

Abstract

During 20th century several important modifications in the natural environment have taken place as a consequence of human economic development. In order to study the impact of these changes upon South America, a 137m ice core was extracted from the Andes Cordillera, in Western Amazon Basin, at the summit of Nevado Illimani (16°37'S, 67°46'W, 6350 m altitude). About 80% of annual precipitation over the site originates from humid air masses coming directly from the Amazon Basin. This ice core was sub-sampled and analyzed in high temporal resolution, allowing inferring environmental changes and to characterize trace elements and ionic species present in the aerosol deposited during the 20th century. The upper 50 meters of the ice core were dated by multiproxy analysis of variables such as stable water isotopes, total aluminum concentration and ionic Ca^{+2} content. This 50-meter section corresponds to the record of about 80 years from 1919 to 1999. The snow accumulation in the ice core shows a growing trend, from about $17 \text{ g H}_2\text{O cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$ in 1919 up to $65 \text{ g H}_2\text{O cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$ in 1999. This increase agrees with dynamic coupling mechanisms between oceans and atmosphere, and observational results discussed by Bradley et al. (2003) and Cane et al. (1997), being compatible with a reduction of sea surface temperature in Equatorial Pacific Ocean of about 1.2°C during the 20th century, due to anthropogenic global warming. 744 subsamples of the ice core were analyzed by the techniques of ion chromatography, counting of insoluble microparticles, and mass spectrometry (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) for the concentration of 45 chemical species from lithium to uranium. With these results, a methodology was developed for the chemical characterization of the aerosol deposited in Illimani, what allowed calculating estimates of effective deposition fluxes of trace elements over the Andes during the 20th century. For copper, an element associated with mining activities in the Altiplano region, the historical peak of annual deposition due to anthropogenic sources was about $9,5 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2}$ in 1981, while the natural deposition flux was about $0,2 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2}$ in the same year. Considering the total deposition of trace elements during the whole 20th century, one notices that for several heavy metals linked to

anthropogenic emissions, such as nickel, copper, zinc, cadmium, among others, the natural deposition fluxes represent only a minority fraction of the total deposits. For these elements the economic human activities are the main factor controlling their mobilization and transport between natural reservoirs in the environment of Western Amazon Basin during the 20th century.

1 Introdução

1.1 Contexto das mudanças globais

Mudanças no meio ambiente natural ocorrem em várias escalas de tempo e espaço, desde variações diárias de temperatura até grandes variações climáticas em escalas de centenas de milhares de anos devido a variações astronômicas na órbita da Terra (Seinfeld e Pandis, 1998), de mudanças no uso da terra em pequenas propriedades até ondas planetárias oceânicas com amplitudes de alguns centímetros e comprimentos de onda da ordem de centenas de quilômetros (Chelton e Schlax, 1996). A partir do trabalho pioneiro de Arrhenius (1896), buscando quantificar a influência do aumento da concentração atmosférica de dióxido de carbono sobre a temperatura média da superfície terrestre, cresce a preocupação da comunidade científica com a expansão, desde a Revolução Industrial, da interferência sobre o meio ambiente que a humanidade representa frente às oscilações naturais do clima, assim como com as consequências inerentes a esse processo. Há evidências de que a influência antrópica começa a desempenhar papel equivalente ao de forças geológicas atuando sobre o meio ambiente (Ver *et al.*, 1999). Mudanças climáticas observadas nos últimos 30 anos, sobretudo referentes a variações de temperaturas médias sazonais, afetam ecossistemas da maior parte dos biomas terrestres (Walthier *et al.*, 2002), alterando desde tempos de maturação de plantações de trigo na Ásia (Ye *et al.*, 2003) ou o florescimento de cerejeiras na Europa (Defila e Müller-Ferch, 2003), passando pelo comportamento de pássaros e anfíbios na Europa e na América do Norte, e atingindo o desenvolvimento de recifes de corais nos trópicos (Walthier *et al.*, 2002).

Apesar das dificuldades instrumentais envolvidas na avaliação da temperatura média da superfície terrestre, estima-se que ela sofreu um aumento de cerca de $(0,6 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ (onde a incerteza representa uma unidade de desvio padrão) durante o século XX, sendo a maior parte desse aumento atribuída a atividades econômicas humanas (IPCC, 2001). Lean e colaboradores (1995) estimam que apenas cerca de 33% do aquecimento de cerca de $0,4^\circ\text{C}$ ocorrido após 1970 pode ser atribuído a causas naturais. Mann e colaboradores (1999) afirmam que o

aquecimento médio da superfície terrestre ocorrido a partir da segunda metade do século XX é um fenômeno sem precedentes nos últimos mil anos. Entretanto, em vista das incertezas das estimativas, Esper e colaboradores (2002) opõem-se aos resultados de Mann *et al.* (1999), e avaliam que durante a Idade Média (ca. 900-1300), houve um período caracterizado por temperaturas comparáveis às observadas a partir de meados do século XX, devido a flutuações naturais da irradiância solar. Esse tópico é tema de debate atual na comunidade científica, por vezes gerando discussões exaltadas (Cook e Esper, 2002; Mann e Hughes, 2002), o que ressalta a importância de estudos sobre a representatividade das várias metodologias utilizadas para estimativas de parâmetros ambientais, além da necessidade de medidas experimentais confiáveis com ampla cobertura espacial em escala global (Jones *et al.*, 2001).

Modificações nos ecossistemas em decorrência de alterações climáticas podem exercer pressões sociais e econômicas sobre a humanidade, que utiliza o expediente da exploração de recursos naturais para seu desenvolvimento. Há evidências, por exemplo, de que o declínio dos Maias na América Central em ca. 800 d.C. possa ter ocorrido em razão de um período de cerca de um século de severas secas, levando ao aumento de tensões sociais que culminaram com o colapso dessa civilização (deMenocal, 2001; Haug *et al.*, 2003). Para a América Latina, a elevação de temperaturas em decorrência do aquecimento global, num cenário de duplicação das concentrações atuais de dióxido de carbono, pode significar o aumento da incidência de doenças infecto-contagiosas (e.g. cólera, malária, febre amarela, dengue, doença de Chagas, *etc.*) ou o recrudescimento de quadros epidêmicos de doenças consideradas previamente erradicadas (Canziani e Diaz, 1998). Sob o mesmo cenário, no plano econômico são previstas perdas substanciais em termos do Produto Interno Bruto (0,9% a 3,1%) comparadas às perdas previstas para países desenvolvidos (1,3% a 1,9%), em razão da forte dependência econômica da comercialização de produtos agrícolas, que sofreriam alterações na sua produção em decorrência do aumento de temperatura média (Canziani e Diaz, 1998).

No Brasil e nos países que compõem a Bacia Amazônica, as relações entre mudanças climáticas e a expansão das atividades econômicas humanas como

consequência da ocupação e exploração da Amazônia requerem atenção especial. O desenvolvimento econômico na região causa pressão sobre os limites de contato e as interações entre populações e ecossistemas. À medida que as fronteiras da floresta amazônica se contraem, as mudanças na cobertura e no uso da terra em suas bordas traduzem-se na emissão de aerossóis, gases e elementos traço para a atmosfera, por exemplo por ocasião da transformação da floresta original em pastagens com o emprego de queimadas (Andreae e Merlet, 2001; Artaxo *et al.*, 2001). Do ponto de vista da química atmosférica, a situação em baixas latitudes da Bacia Amazônica, recebendo grande intensidade de radiação solar, favorece a formação das maiores concentrações mundiais de radicais hidroxila (Thompson, 2003), fortemente reativos e responsáveis pela “limpeza” da atmosfera, promovendo a oxidação de compostos químicos (Brasseur, 2003). Na atmosfera perturbada durante a época de queimadas, emissões de gases e material particulado acima dos níveis naturais contribuem para a formação de ozônio troposférico por meio de reações fotoquímicas com radicais hidroxila, significando uma possível modificação da capacidade oxidativa da atmosfera (Jöckel *et al.*, 2003).

Partículas de aerossol, compostos orgânicos e elementos traço também podem interferir em ciclos hidrológicos, influenciando a microfísica de nuvens, alterando sua dinâmica ou seu tempo de vida médio (Noone, 2001; Rosenfeld, 2000). Na Bacia Amazônica durante a época de queimadas, o aumento do número de partículas de aerossol que atuam como núcleos de condensação para a formação de gotículas em nuvens causa a diminuição do raio médio das gotas formadas, reduzindo a eficiência de processos de coalescência que atuam no interior de nuvens (Andreae, 2002). Em consequência, reduz-se a probabilidade de que essas gotas atinjam o tamanho crítico, com diâmetros de cerca de 28 μm , necessário para que desencadeiem o processo de precipitação (Rosenfeld, 2000). Nuvens nessas condições formam-se mas não resultam em precipitação efetiva sobre o solo, o que acarreta um aumento efetivo de seu tempo de vida médio, com o potencial de alterar o ciclo hidrológico local e regional (Andreae, 2002).

Ainda considerando a dinâmica de nuvens, elas constituem um ambiente onde ocorrem várias transformações químicas entre múltiplas fases, envolvendo

espécies gasosas, espécies na fase líquida e na fase sólida (Herrmann *et al.*, 2001). Um dos processos mais estudados que ocorrem no interior de nuvens é a oxidação do enxofre, sobretudo considerando-se sua participação em importantes ciclos biogeoquímicos (Hegg, 2001). Essas reações em nuvens envolvendo o enxofre podem sofrer interferência de alguns elementos traço de origem antrópica presentes na atmosfera da Bacia Amazônica, como por exemplo o manganês, o cobalto e o cobre. Esses metais atuam como catalisadores de vários processos de oxidação do enxofre (Herrmann *et al.*, 2001), o que estabelece uma ligação entre as concentrações atmosféricas de poluentes antropogênicos e a dinâmica da ciclagem do enxofre entre reservatórios naturais.

Aliando-se aos aspectos de modificações químicas da atmosfera amazônica, essa região também apresenta condições físicas particulares. À Bacia Amazônica correspondem ramos ascendentes da célula de convecção atmosférica de Hadley, possibilitando que subprodutos de emissões diretas de queimadas e aqueles resultantes de processos fotoquímicos sejam transportados por correntes atmosféricas e atinjam regiões distantes dos locais de sua produção (Andreae *et al.*, 2001). A alteração sistemática da química atmosférica pela injeção de aerossóis, gases e elementos traço a cada ano na Bacia Amazônica implica em modificações físicas dos perfis regionais naturais de variação da temperatura atmosférica com a altitude. A interação dos compostos químicos emitidos durante a época de queimadas com a radiação solar promove, segundo sua absorção ou espalhamento, a modificação da temperatura ao longo da coluna atmosférica vertical, alterando sua densidade e interferindo em suas propriedades termodinâmicas (Seinfeld e Pandis, 1998), assim como a dinâmica de formação de nuvens. Além disso, a interação de partículas de aerossóis com a radiação solar pode exercer impacto significativo sobre o funcionamento do ecossistema amazônico devido à diminuição da radiação solar disponível para processos de fotossíntese. Elevadas concentrações de aerossóis durante a época de queimadas na Amazônia podem reduzir em até cerca de 100 W m^{-2} a quantidade de radiação solar que atinge a superfície terrestre, na faixa de comprimentos de onda visíveis, o que representa até cerca de 40% da quantidade de radiação fotossinteticamente ativa disponível para o ecossistema

(Artaxo *et al.*, 2001). Para conhecer como essas alterações atuam sobre o funcionamento do ecossistema de forma integrada é necessário conhecer as concentrações de aerossóis, elementos traço e compostos orgânicos em seus diversos reservatórios, que atuam de forma interligada no meio ambiente natural, assim como suas fontes, sumidouros e taxas de troca, na forma de fluxos de emissão e de deposição seca e úmida (Artaxo *et al.*, 2003).

1.2 Variações climáticas em testemunhos de gelo

Enquanto a detecção e o monitoramento de variáveis climáticas ocorre de modo cada vez mais preciso com a utilização de sensores em satélites desde a década de 70, o registro documental e instrumental confiável na superfície do planeta remonta a não mais que cerca de 150 anos atrás. A investigação de variações climáticas em escalas de tempo maiores requer a utilização de técnicas indiretas, a partir de inferências sobre o comportamento físico-químico de processos ativos em meios naturais. Exemplos de sistemas estudados são anéis de árvore (*e.g.* Mann e Hughes, 2002), recifes de corais (*e.g.* Cohen *et al.*, 2002), grãos de pólen (*e.g.* Colinvaux *et al.*, 1996), testemunhos de gelo (*e.g.* Vimeux *et al.*, 2001), sedimentos lacustres (*e.g.* Baker *et al.*, 2001) e oceânicos (*e.g.* Niebler *et al.*, 2003). Cada um desses registros apresenta suas próprias vantagens e desvantagens relacionadas à cobertura espacial e temporal, resolução temporal, susceptibilidade dos registros a modificações posteriores, etc.

Testemunhos de gelo, formados pela deposição sucessiva de camadas de neve sobre geleiras perenes ao longo dos anos, promovem durante seu processo de formação o aprisionamento de partículas de aerossol e gases presentes na composição da atmosfera, submetidos às condições climáticas particulares de cada época (Delmas, 1992). Considerados o registro mais direto de mudanças físico-químicas atmosféricas (Wolf *et al.*, 2002), testemunhos de gelo polares permitiram a reconstrução da variação do clima do planeta de até 420.000 anos atrás (GRIP, 1993; Petit *et al.*, 1999; Vimeux *et al.*, 2002).

Uma das variáveis mais utilizadas em testemunhos de gelo para se avaliar as

condições climáticas vigentes no passado é o conteúdo de isótopos estáveis da água. Dansgaard (1964) mostrou que variações no conteúdo isotópico de precipitação de neve ou chuva estão relacionadas a fatores como temperatura, quantidade de vapor d'água atmosférico e variações espaciais na fonte de origem das massas de ar que sofrem precipitação. Em termos simplificados, a cada mudança de fase que ocorre em uma massa de ar úmida, tem lugar o fracionamento parcial da composição isotópica em razão de diferenças na pressão de vapor entre isótopos de diferentes massas atômicas. Esse fracionamento é calculado como:

$$\delta^2H = \frac{(^2H/^1H)_{amostra} - (^2H/^1H)_{referência}}{(^2H/^1H)_{referência}} \quad \text{Eq. 1.1}$$

$$\delta^{18}O = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{amostra} - (^{18}O/^{16}O)_{referência}}{(^{18}O/^{16}O)_{referência}}$$

onde δ^2H e $\delta^{18}O$ são os conteúdos isotópicos de 2H e de ^{18}O , respectivamente, medidos em unidades de partes por mil (‰), e a referência em geral adotada é a composição da água do mar média padronizada (Craig, 1961). Assim, por exemplo, quando parte de uma massa de vapor sofre mudança para a fase líquida, os isótopos mais pesados de cada elemento (*i.e.* 2H e ^{18}O) são favorecidos na passagem para a fase líquida em detrimento dos mais leves. Por conseguinte, as razões $^2H/^1H$ e $^{18}O/^{16}O$ decrescem na massa de vapor restante após a condensação, em relação à seus valores originais, enquanto a fase líquida apresenta razões $^2H/^1H$ e $^{18}O/^{16}O$ maiores que os valores da massa de ar úmida original. Com o estudo dos efeitos físico-químicos associados a essas transformações em mudanças de fase, Dansgaard (1964) mostrou a existência de uma relação linear entre razões isotópicas e a temperatura de condensação da água, abrindo caminho para a utilização das determinações de δ^2H e $\delta^{18}O$ em testemunhos de gelo como “paleotermômetros”, isto é, como medidas indiretas das variações de temperatura desde milhares de anos atrás. Com essa técnica, testemunhos de gelo extraídos na Antártica e no Ártico (GRIP, 1993; Petit *et al.*, 1999) permitiram inferências sobre as variações da temperatura média global ao longo de sucessivas eras glaciais.

Medidas da composição química das camadas que compõem o testemunho de

gelo oferecem informações sobre as mudanças na química da atmosfera ao longo dos anos, possibilitando a calibração de modelos computacionais que simulam a dinâmica da físico-química atmosférica na escala temporal de milhares de anos atrás (Sellers *et al.*, 1997). Como exemplo, a composição química dos gases atmosféricos no passado pode ser inferida a partir de medidas de sua concentração em meio às camadas que formam o testemunho de gelo. À medida que as camadas de neve sofrem compactação, os poros presentes são progressivamente compactados, até uma certa profundidade em que se tornam estanques com relação ao meio circundante. Os gases presentes nos poros da neve compactada homogeneizam-se por difusão entre os poros até a profundidade em que ocorre o fechamento dos poros. Por esse motivo, os gases aprisionados refletem sempre a composição da atmosfera de um momento posterior àquele da precipitação do gelo que os contêm (Caillon *et al.*, 2003). Essa diferença entre a época de deposição da neve e a idade da composição gasosa da atmosfera depende de fatores como temperatura (que controla os processos difusivos de gases) e a taxa de acumulação que forma a geleira (que controla a massa de gelo depositada, determinando o momento em que os poros são lacrados) (Delmas, 1992). Na parte central da Antártica, onde taxas de acumulação são muito baixas (tipicamente alguns centímetros de equivalente-água por ano), essa diferença das idades de deposição pode ser de até 3.000 anos (Delmas, 1992). Utilizando-se essa técnica da medida da composição química dos gases presentes nos poros presentes no testemunho de gelo, foi possível acompanhar a evolução da atmosfera ao longo dos ciclos glaciais, nos quais as concentrações de gases de efeito estufa como CO_2 e CH_4 foram estudadas. As variações na concentração desses gases em escalas de tempo glaciais-interglaciais correlacionam-se com as mudanças de temperatura inferidas a partir das medidas de isótopos estáveis (Cuffey e Vimeux, 2001). No auge do último período glacial (ca. 12.000 anos atrás), a concentração atmosférica de CO_2 era de cerca de 180 ppmv, atingindo posteriormente cerca de 280 ppmv na época da Revolução Industrial (1850) e finalmente chegando aos níveis atuais, acima de 370 ppmv, uma concentração jamais detectada em todo o registro glaciológico que remonta a 420.000 anos atrás. Paralelamente, a temperatura média terrestre sofreu um aumento de cerca de 8°C

entre o auge da última glaciação e 1850 (Petit *et al.*, 1999), e posteriormente cerca de mais 0,6°C de aumento até os valores médios atuais (IPCC, 2001).

Além de gases, aerossóis também são depositados sobre geleiras e contribuem para o registro glacioquímico. Explosões vulcânicas injetam grandes quantidades de material particulado e de gases na troposfera e mesmo na estratosfera (Tabazadeh e Turco, 1993), potencialmente alterando a química atmosférica local, podendo mesmo contribuir com a destruição parcial do ozônio estratosférico (Solomon *et al.*, 1993). O material injetado na atmosfera por vulcões sofre posteriormente deposição sobre geleiras, sendo identificado na forma de camadas de composição ácida de sulfatos (Cole-Dai *et al.*, 1997), cloretos e fluoretos (De Angelis *et al.*, 2003b). Essas erupções podem causar modificações climáticas em escala regional ou mesmo planetária (de Silva e Zielinski, 1998; Soden *et al.*, 2002), reduzindo as temperaturas médias na superfície terrestre por até cerca de três anos (Briffa *et al.*, 1998). Há evidências de que explosões vulcânicas múltiplas poderiam influenciar o clima terrestre em escalas de tempo de até várias décadas (Zielinski, 2000).

Ao lado dos depósitos vulcânicos, outros tipos de aerossol são estudados, segundo a proximidade de fontes majoritárias do local de extração do testemunho de gelo. Em geleiras próximas de regiões costeiras, como nas margens do continente antártico, aerossol de origem marinha registra sua assinatura glacioquímica majoritária na forma de sais de cloretos, sulfatos e nitratos de sódio, potássio, magnésio, cálcio e amônia (Legrand, 1995). De acordo com a localização da geleira face à origem das massas de ar predominantes, cada um desses compostos químicos apresenta maior ou menor contribuição para a composição química do aerossol depositado. No caso de sulfatos, além da fonte marinha e dos depósitos vulcânicos, existe também a fonte biogênica, devido à emissão de sulfeto dimetila na fase gasosa pelo fitoplâncton na superfície dos oceanos, substância que posteriormente passa por processos de oxidação na atmosfera, sendo seqüencialmente transformada em dióxido de enxofre e posteriormente em sulfatos (Saltzman *et al.*, 1997). Os compostos sulfurosos de origem biogênica podem desempenhar um papel potencialmente importante no controle climático em escala planetária segundo o mecanismo de retroalimentação proposto por Charlson e colaboradores (1987),

ligando a dinâmica da biota marinha à físico-química da atmosfera.

Outra fonte importante de aerossol depositado em geleiras é a poeira proveniente do solo. Em geleiras polares o registro das concentrações atmosféricas de poeira do solo ao longo de centenas de milhares de anos permite inferir a ocorrência de períodos de elevada turbidez atmosférica durante as eras glaciais. Nessa época, grande parte das plataformas continentais encontrava-se exposta devido ao rebaixamento dos níveis dos oceanos, sofrendo a ação erosiva dos ventos que transportavam a poeira do solo até as calotas polares em concentrações mais elevadas que as observadas atualmente (Petit *et al.*, 1999). Nas condições climáticas presentes, a maior parte do aerossol de poeira do solo depositado nas geleiras polares é transportado de fontes remotas localizadas a milhares de quilômetros de distância do local de deposição (Delmas, 1992). Delmas e Petit (1994) apresentam evidências de que a composição da poeira de solo depositada na Antártica central tem origem na América do Sul, tanto em condições atuais como durante as eras glaciais.

A crescente influência antrópica sobre o meio ambiente também é registrada em geleiras em todo o mundo, de acordo com os processos de deposição de poluentes atmosféricos emitidos em processos industriais, agrícolas, urbanos ou devido a mudanças na forma da utilização do solo. A partir de medidas de concentrações químicas em testemunhos de gelo, Simões e Zagorodnov (2001) mostraram o aumento da deposição de compostos ácidos de origem antrópica no Ártico desde a Revolução Industrial. Döscher e colaboradores (1996) estudaram a deposição de amônia de origem agrícola desde cerca de 1780 utilizando um testemunho de gelo extraído nos Alpes suíços, identificando uma tendência de aumento de deposição desse composto durante o século XX. Em outras localidades, o mesmo composto pode ter origens diversas. Holdsworth e colaboradores (1996) analisaram a concentração de amônia e partículas de carbono grafítico depositadas em testemunhos de gelo no Canadá e na Groenlândia, atribuindo suas variações à adoção intensiva de práticas agrícolas de queimadas naquela região em ca. 1850.

No que se refere à emissão antropogênica de metais pesados, Hong e colaboradores (1996a, 1996b) mostraram que há cerca de 2.500 anos atrás, com o

florescimento do Império Romano, ocorreram emissões atmosféricas significativas de cobre e outros metais pesados como chumbo e zinco. A análise dos depósitos desses elementos químicos em um testemunho de gelo da Groenlândia permitiu a esses autores reconstruir a história da produção de cobre, acompanhando a expansão e o declínio das atividades de metalurgia e mineração durante o Império Romano.

1.3 Testemunhos de gelo tropicais de altitude e a extração no Nevado Illimani

Enquanto pesquisas envolvendo testemunhos de gelo de altas latitudes foram desenvolvidas com progressiva aceleração após estudos pioneiros como os de Nye (1963) e Dansgaard (1964), as geleiras tropicais de altitude foram por muito tempo negligenciadas. Desde meados dos anos 70, a partir de resultados limitados de pesquisas climáticas (Climap), acreditava-se que a variação de temperatura nos trópicos desde a última glaciação seria de apenas cerca de 1°C, em comparação com estimativas de variação de 10°C para as regiões de latitudes elevadas, o que explicaria a exigüidade, por cerca de 20 anos, de pesquisas sobre geleiras tropicais relacionadas a mudanças climáticas (Kerr, 2001). Nesse contexto, os trabalhos pioneiros de Thompson e colaboradores (e.g. 1984, 1985, 1986, 1989) colocaram os trópicos em foco, com o desenvolvimento progressivo de pesquisas sobre o registro de mudanças climáticas em testemunhos de gelo tropicais. Em 1993, com a extração de dois testemunhos de gelo no Peru (Huascarán), Thompson e colaboradores (1995) demonstraram pela primeira vez que as bruscas oscilações de temperatura características do final da última era glacial, observadas anteriormente em testemunhos de gelo polares, também haviam sido registradas em geleiras tropicais de altitude. Nos trópicos, a magnitude do aumento de temperatura desde a última era glacial foi de cerca de 8°C a 12°C, sendo consistente com vários sistemas de “paleotermômetros” tropicais, como registros em recifes de corais, mudanças de vegetação, mudanças dos limites de geleiras e variações de concentração de gases nobres no lençol freático (Thompson *et al.*, 1995). Com efeito, o registro das variações climáticas nos Andes ao longo de cerca de 25.000 anos foi obtido por

Thompson e colaboradores (1998) com a extração em 1997 de um testemunho de gelo na Bolívia (Sajama), na parte Ocidental da Cordilheira dos Andes.

A comparação de registros glaciológicos polares e tropicais revela diferenças significativas (Thompson, 2000). Uma das mais importantes é a típica proximidade de fontes de umidade e de aerossóis dos locais de extração de testemunhos tropicais, em comparação com testemunhos polares. Isso significa que usualmente os registros em testemunhos de gelo tropicais sofrem o impacto de maiores taxas médias de precipitação e acumulação, e são submetidos a maiores fluxos de deposição de aerossóis e elementos traço. Essas características combinam-se em grau variado, segundo as condições particulares de cada local de extração. Em termos gerais, como consequência de maiores taxas típicas de acumulação anual nos trópicos (e.g. dezenas de centímetros de neve, em comparação com alguns centímetros de neve em regiões polares), testemunhos de gelo tropicais oferecem potencialmente uma maior resolução temporal que testemunhos polares. Em contrapartida, os registros climatológicos polares remontam a centenas de milhares de anos atrás, enquanto testemunhos tropicais nos Andes correspondem a até cerca de 20.000 anos (Ramirez *et al.*, 2003; Thompson *et al.*, 1998).

Com o reconhecimento da importância de estudos paleoclimáticos nos trópicos, ampliou-se o espectro dos objetivos científicos explorados em pesquisas andinas relacionadas a modificações climáticas. Em 1998 uma equipe francesa do IRD (*Institut de Recherche pour le Développement*) realizou uma expedição de avaliação de possíveis locais de extração para um testemunho de gelo da Cordilheira dos Andes Oriental (ou Cordilheira Real), caracterizada por receber a influência direta de massas de ar úmidas vindas da Amazônia, contrastando com as condições típicas dos Andes Ocidentais (Cordilheira Branca) onde Thompson liderara a equipe de extração do testemunho de Sajama, com maior influência do Oceano Pacífico. O local procurado pelo IRD deveria ser representativo das condições dos Andes Orientais, possuir condições perfeitas de preservação do registro glaciológico, *i.e.*, sem a ocorrência de fusão durante o verão, e ainda possibilitar que a organização logística permitisse o transporte das amostras recolhidas em estado sólido até os laboratórios na Europa. Vários dos estudos anteriores envolvendo testemunhos de

gelo foram executados realizando-se a fusão das amostras no próprio local de extração e analisando-se posteriormente sua composição majoritária. Essa abordagem pode ser explicada em parte pelas dificuldades logísticas envolvidas na obtenção e no transporte de amostras intactas em condições adequadas para estudos glacioquímicos.

O local escolhido pela equipe do IRD, reunindo todas as condições ideais necessárias à expedição, foi o *Nevado Illimani* (16°37'S, 67° 46'W), um vulcão extinto com mais de 6.000 metros de altitude, a cerca de 40km a sudeste de La Paz, na Bolívia, no limite ocidental da Bacia Amazônica (cf. mapa à pág. 17). Nesse local, a precipitação ao longo do ano ocorre principalmente durante a estação úmida, que corresponde ao verão austral (entre dezembro e janeiro), com a advecção de massas de ar úmidas majoritariamente provenientes da Bacia Amazônica (Vuille *et al.*, 2003a). A variabilidade da precipitação proveniente da Amazônia ocorre de forma complexa, como resultado das influências da Zona de Convergência Inter-Tropical e da Zona de Convergência do Atlântico Sul (Satyamurty *et al.*, 1998). Cerca de 80% da precipitação total anual em Illimani ocorre durante a estação úmida (Vuille *et al.*, 1998). A direção dos ventos em 500 hPa na estação úmida é predominantemente de leste a sudeste, enquanto durante a estação seca, correspondente ao inverno austral (entre junho e agosto), predominam os ventos de norte a noroeste. Durante o inverno, inversões térmicas na costa ocidental da América do Sul impedem que massas de ar do Oceano Pacífico atinjam a região do Altiplano (Vuille, 1999). Eventos de precipitação durante o inverno ocorrem na forma de perturbações convectivas, também originadas na Bacia Amazônica, que prevalecem sobre o fluxo de ventos de oeste (Grootes *et al.*, 1989).

Examinando a influência do *El Niño* Oscilação Sul (ENOS) sobre as condições meteorológicas nos Andes, Vuille (1999) mostra que anomalias significativas de circulação atmosférica ocorrem em associação com eventos ENOS no verão austral, acarretando, no entanto, fracas anomalias de precipitação. Em geral a precipitação tende a ser deficitária em verões de *El Niño* e acima da média no verão seguinte. Em verões de *La Niña* a precipitação tende a ser acima da média (Vuille, 1999). Essas observações concordam em geral com os resultados obtidos por Ronchail (1995),

que mostra que durante estações chuvosas de *El Niño*, especialmente de janeiro a fevereiro, as regiões do Altiplano e dos Andes bolivianos apresentam anomalias negativas de precipitação, enquanto a região de planície do leste da Bolívia recebe quantidades aproximadamente normais de chuvas. Ainda sob condições de *El Niño*, o mês de maio registra anomalias positivas de precipitação em todo o território boliviano (Altiplano, Andes e planície leste). Finalmente, Ronchail (1995) também mostra a incidência de anomalias positivas de precipitação em toda a Bolívia na estação chuvosa do ano seguinte à ocorrência do *El Niño*. É interessante notar que a possibilidade da ocorrência de *El Niños* na estação chuvosa é avaliada anualmente no final de junho por fazendeiros das etnias Aymara e Quechua nos Andes Centrais, a partir de observações do brilho aparente das estrelas na constelação das Plêiades. Orlove e colaboradores (2000) analisaram essa metodologia de previsão e mostraram que em anos de *El Niño* na estação das chuvas (dezembro a fevereiro), a visibilidade das Plêiades na região dos Andes Centrais em junho é prejudicada pela presença anômala de umidade em altos níveis na atmosfera, condição consistente com seu menor brilho aparente. Nesses casos, os fazendeiros retardam o plantio de suas culturas, predominantemente de batatas, para minimizar perdas devido à estiagem nos meses de chuva. Essa prática de mais de 400 anos (Orlove *et al.*, 2000) corrobora os resultados de Ronchail (1995), que indicam anomalias negativas de precipitação entre dezembro e fevereiro na região dos Andes Centrais, e anomalias positivas nos meses seguintes.

A partir da escolha do local com as condições ideais para a obtenção de um registro glaciológico representativo dos Andes Orientais, uma expedição conjunta foi organizada entre o IRD francês e o Instituto Paul Scherrer (PSI) da Suíça, com custo total estimado em cerca de 70.000 Euros. A expedição executou com êxito a missão de extrair dois testemunhos de gelo do topo do *Nevado Illimani* em junho de 1999, transportando as amostras congeladas com a ajuda de guias e carregadores bolivianos até La Paz e em seguida para laboratórios na Europa. Um dos testemunhos de gelo encontra-se sob análise em laboratórios na Suíça, enquanto o outro foi parcialmente utilizado nas análises em laboratórios franceses descritas neste trabalho. Nas dependências do *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de*

l'Environnement (LGGE) em Grenoble, França, o testemunho de gelo francês foi subamostrado em câmaras frias (-15°C) e salas limpas classe 100. Posteriormente as 744 subamostras produzidas foram analisadas por diversas técnicas, entre as quais, a análise por espectrometria de massas (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*, ICP-MS) da concentração de elementos traço presentes na composição das amostras, realizada junto ao *Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie* (LMTG) em Toulouse, França.

Cabe salientar a dimensão das colaborações estabelecidas, inicialmente com a obtenção do testemunho de gelo, e posteriormente com o envolvimento de diversas equipes multidisciplinares cujos trabalhos somam-se de forma a construir uma visão integrada do registro glaciológico em Illimani, permitindo a inferência de mecanismos do funcionamento do ecossistema terrestre, assim como o desenvolvimento de metodologias analíticas aplicáveis em novos contextos de pesquisas ambientais. Como parte desse cenário, as medidas realizadas no LMTG foram analisadas e tratadas estatisticamente, e os resultados obtidos compõem o núcleo central deste estudo. Os próximos capítulos apresentam os objetivos gerais e específicos deste trabalho, assim como uma discussão detalhada das metodologias experimentais e de análise utilizadas. Os resultados são discutidos no contexto dos objetivos, construindo um panorama da composição e da evolução química da atmosfera na região da Bacia Amazônica Ocidental ao longo do século XX, segundo seu registro no testemunho de gelo de Illimani. Finalmente apresentam-se as conclusões desenvolvidas no curso deste trabalho, com especial destaque para o registro de fluxos de deposição de elementos traço sobre os Andes ao longo do século XX.

2 Objetivos

Este trabalho visa estudar o perfil de concentração de elementos traço depositados em um testemunho de gelo extraído do *Nevado Illimani*, na Cordilheira dos Andes Orientais, Bolívia. Com técnicas analíticas sensíveis, busca-se avaliar a variabilidade desses elementos em níveis de concentração de até partes por trilhão, ao longo do século XX conforme seu registro no testemunho de gelo de Illimani. A metodologia de análise dos resultados almeja determinar quantitativamente taxas de deposição elementares segundo o comportamento dessas espécies químicas na Bacia Amazônica Ocidental.

Este trabalho tem por objetivos específicos:

- Estudar a sazonalidade e a composição química detalhada do aerossol depositado sobre os Andes, na Bacia Amazônica Ocidental, ao longo do século XX, avaliando o conteúdo total de aerossóis, elementos traço e espécies iônicas;
- Desenvolver técnicas de descontaminação de amostras de gelo e neve do testemunho de gelo de Illimani, assim como técnicas de análise por espectrometria de massas em níveis de concentração de até partes por trilhão;
- Avaliar o impacto de possíveis mudanças climáticas globais sobre o registro glaciológico andino no testemunho de gelo de Illimani;
- Avaliar quantitativamente o impacto de fontes de aerossóis, elementos traço e espécies iônicas sobre os Andes, determinando seus fluxos de deposição efetivos na Bacia Amazônica Ocidental, segundo o registro do testemunho de gelo de Illimani;
- Quantificar o impacto da influência antropogênica sobre os fluxos de deposição de elementos traço e metais pesados nos Andes da Bacia Amazônica Ocidental ao longo do século XX.

3 Metodologia experimental e analítica

Neste capítulo descreve-se a metodologia utilizada para a extração do testemunho de gelo de Illimani e subsequente preparação e análise de amostras pelo sistema ICP-MS. Discutem-se detalhes do procedimento experimental e das configurações efetivamente utilizadas durante as análises, assim como a metodologia empregada para a determinação das concentrações elementares. Por fim, abordam-se os procedimentos para pós-processamento dos resultados obtidos, corrigindo-se certas distorções inerentes ao método analítico.

3.1 Extração e transporte do testemunho de gelo

Em junho de 1999 uma equipe franco-suíça extraiu dois testemunhos de gelo do topo do *Nevado Illimani* ($16^{\circ}37'S$, $67^{\circ}46'W$, 6350 m anm², Figura 3.1) (Ramirez *et al.*, 2003), um vulcão extinto do tipo estratificado (*i.e.* formado a partir de erupções sucessivas de lava, materiais piroclásticos e fragmentos de rochas), situado sobre a Cordilheira Real, na Bacia Amazônica Ocidental, a cerca de 40 km a sudeste de La Paz, Bolívia. A equipe, liderada pelo IRD francês (*Institut de Recherche pour le Développement*, antigo Orstom), extraiu os testemunhos com uma separação espacial de cerca de 50 metros, com comprimentos totais de 137 e 139 metros aproximadamente, e diâmetro de cerca de 8 cm. As escavações para extração de ambos os testemunhos foram realizadas até a interface com o leito rochoso, de modo que a diferença dos comprimentos reflete as variações do perfil da encosta da montanha. A temperatura do ar ao longo da profundidade dos orifícios de escavação (*boreholes*) foi medida para determinar-se o perfil de temperatura do corpo da geleira. Em primeira aproximação, considera-se que a massa de ar contida nos orifícios de escavação tem capacidade térmica desprezível comparada com a massa da geleira como um todo, de modo que a temperatura de equilíbrio representa uma medida da temperatura local da geleira em função da profundidade. Esse perfil de temperatura é importante para averiguar a inexistência de regiões do testemunho que estejam acima da temperatura de fusão da água, devido por exemplo a fontes

2 anm: acima do nível do mar.

profundas de energia geotérmica, o que resultaria em precárias condições de preservação do registro glaciológico. No caso dos testemunhos extraídos, as temperaturas ao longo dos orifícios de escavação estiveram abaixo de -8°C . Para a extração foram empregadas escavadeiras mecânicas portáteis que produziram seções dos testemunhos com cerca de 1 metro de comprimento, sendo em seguida identificadas e duplamente lacradas em sacos plásticos. A Figura 3.1 indica o local de extração dos testemunhos de gelo.

Figura 3.1 - Local de extração dos testemunhos de gelo na Cordilheira dos Andes, entre os picos Sul e Central do Nevado Illimani ($16^{\circ}37'S$, $67^{\circ}46'W$, 6350 m anm). A distância linear entre La Paz e o local de extração é de cerca de 40 km. Dois testemunhos foram extraídos, com cerca de 137 e 139 metros de comprimento total e 8 cm de diâmetro. Fotos da expedição cedidas por Bernard Pouyaud (IRD).

O transporte dos testemunhos de gelo entre o local de extração e o entreposto mais próximo foi realizado com o auxílio de guias e carregadores locais utilizando tração animal, devido às condições desfavoráveis de acesso. As seções foram levadas até La Paz e em seguida transportadas por via aérea para laboratórios na Europa. Desde a extração e durante todo o processo de transporte as amostras foram mantidas congeladas. Outros pesquisadores (e.g. Thompson *et al.*, 1995) empregam metodologia diversa, permitindo a fusão de amostras *in situ*. No entanto, tal procedimento impediria a realização de certas medidas de características físico-

químicas realizadas nos testemunhos de gelo extraídos. O testemunho de 137 m de comprimento foi armazenado em câmaras frias (-15°C) nas dependências do LGGE (*Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement*, Grenoble, França), enquanto o testemunho de 139 m foi levado ao PSI (*Paul Scherrer Institut*, Villigen, Suíça), onde está sendo analisado. Este trabalho refere-se aos resultados obtidos a partir da análise de amostras do testemunho de gelo francês, sob responsabilidade do LGGE.

3.2 Manipulação e amostragem do testemunho de gelo

Toda a manipulação das seções do testemunho de gelo foi realizada em câmaras frias (-15°C), visando a preservação da integridade do registro. As dimensões e a massa de cada seção foram medidas e registradas para determinação de suas densidades volumétricas médias. Simultaneamente, realizou-se o levantamento da estratigrafia ao longo do perfil, apresentado no Apêndice D, registrando-se as características significativas de cada seção, tais como eventuais feições de derretimento ou posições nas quais camadas evidentes de aerossol podiam ser notadas a olho nu.

Cada seção foi em seguida cortada longitudinalmente com uma serra elétrica apropriada, de acordo com o esquema indicado na Figura 3.2. A parte assinalada como A foi reservada para determinações de isótopos estáveis de H e O junto ao *Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement* (LSCE, Gif-sur-Yvette, França) (Stiévenard *et al.*, 1994). Tal tipo de análise é pouco sensível à ocorrência de eventuais contaminações químicas na parte externa do testemunho de gelo por ocasião de sua extração.

Sobre a parte B indicada na Figura 3.2 foi realizada a análise da condutividade elétrica longitudinalmente ao longo do perfil do testemunho. Em tal análise, uma sonda composta de dois eletrodos submetidos a uma diferença de potencial e situados a uma distância fixa percorre a seção do testemunho, medindo a corrente elétrica que se desenvolve entre eles em função da distância. Os resultados auxiliam na determinação de níveis de cinzas vulcânicas, que contêm

sulfatos, depositadas no testemunho, uma vez que a acidez de tais depósitos significa condutividade elétrica mais elevada em comparação com as regiões do testemunho sem depósitos vulcânicos. Erupções vulcânicas com datas conhecidas e de grande impacto sobre a região podem então ser utilizadas para verificar o processo de datação do testemunho de gelo.

Figura 3.2 - Esquema ilustrativo de plano de corte para cada seção do testemunho de gelo, medindo aproximadamente 1 metro de comprimento e 8 cm de diâmetro.

Após as medidas de condutividade elétrica, cada seção foi novamente cortada segundo os planos indicados na Figura 3.3. Cerca de metade de cada seção foi reservada para eventuais análises futuras, seja devido ao surgimento de novas técnicas analíticas ou para permitir uma re-análise para verificação dos resultados encontrados. Essas frações são armazenadas duplamente lacradas em sacos plásticos próprios em câmaras frias, sob responsabilidade do LGGE.

Figura 3.3 - Planos de corte realizados sobre cada seção do testemunho. A área branca à esquerda é reservada para análises futuras. A área cinza indica a fração utilizada nas análises. A área hachurada é reservada para análises de ^{137}Cs .

A área cinza da Figura 3.3 corresponde à fração efetivamente utilizada para análises químicas. Nessas análises a área hachurada não é utilizada para evitar eventuais contaminações externas ocorridas por ocasião da extração e transporte do testemunho. Os fragmentos correspondentes à área hachurada são reservados para análises de ^{137}Cs , subproduto de explosões nucleares atmosféricas realizadas na década de 60 (Pinglot e Pourchet, 1994), utilizados como horizontes históricos de referência para auxiliar a datação.

Até a profundidade de cerca de 30 metros, o testemunho é composto de sucessivas camadas de neve compactada (*firn*). Nas seções correspondentes, a área hachurada da Figura 3.3 foi removida com a utilização de uma plaina especialmente desenhada para esse fim, montada sobre um suporte dentro de uma capela sob fluxo laminar de ar filtrado. A limpeza final foi realizada com bisturi cirúrgico, e os cortes para a separação das amostras foram realizados segundo a densidade estimada em função da profundidade, como ilustrado na Figura 3.4. Nas regiões próximas ao topo do testemunho, a neve é menos compactada, e o tamanho das amostras deve ser adequado para que haja material suficiente após sua fusão para a realização das análises. À medida que a profundidade aumenta, cresce a densidade da neve compactada, e o tamanho linear das amostras pode ser reduzido. Seguindo esse protocolo, as amostras de neve compactada próximas ao topo do testemunho foram produzidas a intervalos de aproximadamente 10 cm, enquanto as amostras próximas da profundidade de 30 m tiveram tamanhos de cerca de 6 cm.

Figura 3.4 - Esquema ilustrativo do protocolo de produção de amostras de neve compactada. Amostras próximas do topo têm tamanhos de cerca de 10 cm, enquanto amostras profundas têm cerca de 6 cm, em função da variação de densidade da neve compactada com a profundidade e do volume necessário de material líquido previsto para as análises.

As amostras provenientes de profundidades maiores que 30 m foram produzidas a intervalos de cerca de 6 cm. O processo de descontaminação das camadas externas (área hachurada da Figura 3.3) ocorreu de forma diversa: a partir da profundidade de 30 m, a neve compactada é transformada em gelo sólido pela pressão de camadas de neve superiores, ocasionando o fechamento de poros e bolhas de ar que permeiam a neve. Por essa razão, a descontaminação foi realizada com banho em água Milli-Q a 25°C em dois recipientes individuais, de forma seqüencial em intervalos de tempo de cerca de 3 segundos. A água Milli-Q nos recipientes é trocada após o processamento de cada amostra para evitar contaminações entre amostras. As amostras produzidas em ambos os casos (acima e abaixo de 30 m) foram transportadas entre as câmaras frias e a sala limpa em frascos plásticos previamente limpos, duplamente lacrados em sacos plásticos, acomodados termicamente isolados em recipientes apropriados. Detalhes sobre todos os protocolos de limpeza de frascos utilizados neste trabalho são apresentados no Apêndice E. Na sala limpa a cerca de 25°C as amostras sofreram fusão nos recipientes plásticos colocados em capela classe 100 sob fluxo laminar. Após a fusão, as amostras foram homogeneizadas através de agitação manual suave, e em seguida separadas em três alíquotas para diferentes análises, utilizando-se recipientes plásticos previamente limpos.

Uma das alíquotas foi utilizada para determinação da concentração total de partículas de aerossol insolúvel. Detalhes sobre os resultados de tais análises são discutidos por Simões e colaboradores (Simões *et al.*, 2003, Apêndice C). A segunda alíquota foi utilizada para medidas de concentração de elementos e compostos químicos majoritários por cromatografia iônica, com resultados discutidos por De Angelis e colaboradores (De Angelis *et al.*, 2003a). Finalmente, a terceira alíquota foi reservada para análises de concentração de elementos traço por espectrometria de massas (ICP-MS), constituindo o foco central deste trabalho. Essa estratégia de separação de uma mesma amostra em três alíquotas permite a comparação biunívoca de resultados nos perfis medidos pelas três técnicas analíticas. Cada recipiente contendo as alíquotas separadas para análise foi então lacrado com fita a prova de umidade (Parafilm M, Structure Probe), para minimizar trocas com a

atmosfera, e em seguida transportado de volta às câmaras frias, sendo preservado congelado duplamente selado em sacos plásticos até a realização das análises.

3.3 *Processamento das alíquotas e configuração do sistema ICP-MS*

As alíquotas destinadas às análises ICP-MS produzidas nas dependências do LGGE em Grenoble foram transportadas em estado sólido até o LMTG em Toulouse, França. As amostras contêm partículas de aerossol insolúvel, e por isso há a necessidade de serem processadas anteriormente às análises por ICP-MS, já que tais partículas sofrem ionização apenas parcial na tocha de plasma do instrumento, causando uma subestimação das concentrações medidas para determinados elementos químicos (Freydier, 1997). Uma das possibilidades é a filtração de cada amostra, restando-se o aerossol insolúvel em filtros e analisando-se separadamente a fração solúvel e a insolúvel. Neste trabalho optou-se por realizar a digestão ácida das amostras, de modo a solubilizar as partículas de aerossol presentes, obtendo-se resultados referentes à totalidade das amostras (usualmente denominados como “fração total” das amostras). Entende-se as amostras líquidas originais como constituídas de uma fração solúvel e de outra fração composta de partículas insolúveis, ambas em suspensão na matriz líquida original. O processo de digestão ácida discutido a seguir significa então uma homogeneização das amostras, solubilizando eventuais partículas em suspensão e substituindo a matriz original por uma matriz padrão, composta de água Milli-Q acidificada a 2% com HNO_3 . Freydier (1997) mostra que a substituição da matriz original pela acidificada resulta em aumento da intensidade de sinal detectado em amostras de precipitação analisadas pelo sistema ICP-MS.

As amostras congeladas levadas ao LMTG sofreram fusão em uma capela sob fluxo laminar em sala limpa. Entre 5 e 10 ml de solução foram pesados em balança de precisão e levados à evaporação em béqueres de Teflon previamente limpos, sobre placas de aquecimento a 50°C em capela sob fluxo laminar, durante cerca de 12 horas. Sobre os resíduos secos da evaporação acrescentou-se cerca de 1 ml de uma solução 1:1 de HNO_3 e HF, os béqueres foram fechados e deixados por cerca de

24 horas sobre placas de aquecimento a 50°C em capela sob fluxo laminar. Após esse período a solução ácida foi evaporada e os resíduos secos foram diluídos em cerca de 7 ml de uma solução de água Milli-Q acidificada a 2% com HNO₃ (processo denominado “recuperação das amostras”), sendo a massa total determinada em balança de precisão. O protocolo de preparação de amostras utilizado neste trabalho é apresentado no Apêndice E. Esse procedimento pode induzir perdas de compostos por evaporação; no entanto, o foco deste trabalho é o aerossol depositado nos Andes presente nas amostras, não se estudando as espécies químicas voláteis. Imediatamente antes das análises por ICP-MS, acrescentou-se a cada amostra cerca de 0,07 ml de uma solução 1:1 de In e Re, utilizada para calibração e determinação das concentrações elementares pelo método de calibração externa com adição de padrões internos (Freydier *et al.*, 1998; Sholkovitz *et al.*, 1993), discutido na próxima seção.

A Tabela 3.1 indica os parâmetros experimentais utilizados durante as análises ICP-MS realizadas junto ao LMTG (Elan 6000, Perkin Elmer-Sciex). As amostras líquidas são aspiradas e transformadas em aerossol na câmara de nebulização. Esse aerossol, após a remoção das maiores gotículas pelo sistema de dessolvatação, sofre ionização de seus constituintes elementares em uma tocha de plasma, e os íons assim produzidos são determinados segundo sua razão massa/carga em um sistema quadrupolar. O tempo de medição (*dwell time*) do equipamento para cada razão massa/carga é de cerca de 20 ms, passando-se seqüencialmente aos próximos picos (varredura do tipo *peak hopping*). Cada determinação de concentração elementar representa a média de 10 réplicas, que por sua vez representam médias de 10 leituras sucessivas. As condições de vazões gasosas e de potência são as nominais do equipamento, em oposição à condição de “plasma frio”, desfavorável à detecção de elementos com elevado potencial de ionização (Hill *et al.*, 1999).

As análises realizadas sob as condições experimentais indicadas na Tabela 3.1 resultaram tipicamente em determinações de concentrações elementares com desvios padrões relativos (*i.e.* desvio padrão/concentração elementar) abaixo de 5%. A reprodutibilidade das medidas durante 11 meses de análises situou-se entre 7

e 13% para os elementos Li, Na, Mg, Al, P, K, V, Cr, Co, Ni, Zn, Ga, As, Zr, Mo, Cd, Sb, Th, e U; a reprodutibilidade oscilou entre 3 e 6% para os elementos Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Yb, Lu e Pb.

Tabela 3.1 - Condições experimentais do sistema ICP-MS utilizado (Elan 6000, Perkin Elmer-Sciex).

Intervalo de medição (<i>dwell time</i>)	20 ms
Modo de varredura	Pico-a-pico (<i>Peak hopping</i>)
Varreduras/Leitura	10
Leituras/Réplicas	1
Réplicas	10
Tempo de aquisição	1 min 57 s
Tempo de lavagem	1 min
Tempo de descarga	1 min 40 s
Tempo total de análise por amostra	4 min 37 s
Vazão de gás do nebulizador	0,86 – 0,88 l min ⁻¹
Vazão auxiliar de argônio	1 l min ⁻¹
Vazão de gás do plasma	15 l min ⁻¹
Potência	1200 W
Sensibilidade da solução de calibração (contagens por segundo por 10 ppb)	
Mg	94 000
Rh	560 000
Pb	700 000

O sistema de introdução de amostras é composto de um nebulizador concêntrico do tipo Meinhard, uma câmara ciclônica e uma unidade de dessolvatação Knauer, conforme ilustrado na Figura 3.5. A amostra líquida é aspirada pelo capilar central do nebulizador Meinhard (Figura 3.5a), sofrendo arraste pelo gradiente de pressão que ocorre devido à expansão do argônio na extremidade do nebulizador, e gerando uma nuvem de aerossol da amostra. Esse sistema é acoplado à câmara ciclônica para remoção das maiores gotículas (Figura 3.5b), na qual o aerossol é injetado fora do eixo de simetria, causando sua rotação. A maior parte da massa da amostra líquida é removida pelo dreno situado na parte inferior da câmara ciclônica. As menores partículas de aerossol deixam então

Figura 3.5 - Esquema ilustrativo do sistema de introdução de amostras e dimensões típicas: a) nebulizador concêntrico tipo Meinhard (adaptado de Williams, 1997); b) câmara ciclônica de geração de aerossol³; c) dessolvatador tipo Knauer (adaptado de Montaser et al., 1998).

3 Glass Expansion, <http://www.geicp.com/>, 2003.

a câmara pela parte superior, e atingem o dessolvatador Knauer (Figura 3.5c). Esse sistema remove a água presente nas partículas de aerossol, realizando primeiramente o aquecimento da amostra a cerca de 150°C, e posteriormente reduzindo a temperatura a cerca de -5°C, ocasionando a condensação do vapor de água e removendo-a pelo dreno.

As partículas de aerossol da amostra que deixam o dessolvatador entram imediatamente na tocha de plasma do sistema ICP-MS, onde sofrem dissociação, atomização e ionização. Esse sistema de nebulização seguido de dessolvatação é apropriado para a análise de amostras líquidas naturais de baixas concentrações elementares, removendo parte das interferências instrumentais decorrentes da formação de óxidos na tocha do plasma, o que significa um aumento da sensibilidade de detecção, comparado à sua não utilização, por um fator entre 5 e 10, dependendo do elemento químico (Jakubowski *et al.*, 1992). A utilização de um nebulizador ultrassônico também foi estudada, sendo rejeitada por apresentar limites de detecção efetivos superiores ao sistema de nebulização descrito acima, no caso da análise das amostras deste trabalho.

3.4 O método de calibração externa com padrão interno

As análises pelo sistema ICP-MS são precedidas por sessões de calibração diárias do instrumento, durante as quais vários testes são realizados para aferir a qualidade analítica, como por exemplo, percentual de produção de íons duplamente ionizados e de óxidos. Tipicamente, entre cada lote de 10 amostras são analisados pela ordem: um branco instrumental (*i.e.* solução a 2% de HNO₃), um padrão de calibração multielementar (*i.e.* solução com concentrações elementares conhecidas em matriz de 2% de HNO₃), uma ou duas soluções de lavagem (*i.e.* 2% de HNO₃) e finalmente um padrão de certificação (*i.e.* solução com concentrações elementares certificadas em matriz de 2% de HNO₃). Utilizou-se o material de referência certificado água fluvial (SLRS-4, *National Research Council of Canada*), com concentrações elementares similares às típicas em amostras de precipitação, para se verificar cada calibração multielementar realizada sobre o sistema ICP-MS. O tempo

médio de análise para cada amostra foi de cerca de 5,5 minutos.

As análises resultam medidas em unidades de intensidade para os elementos selecionados, indistintamente para todas as amostras, *i.e.*, amostras reais, brancos instrumentais, padrões de calibração e certificação *etc.* Os resultados são processados posteriormente para determinação das concentrações elementares. Cada lote é tratado como uma sessão de medidas individuais, com seu respectivo branco instrumental e seus padrões de calibração e de certificação. Tal procedimento significa um grande volume de trabalho de pós-processamento, mas garante a correção dos fatores de resposta instrumentais para quaisquer eventuais alterações ao longo do período de análise.

Os cálculos de concentrações elementares são baseados na premissa da linearidade entre as intensidades detectadas pelo sistema ICP-MS e as concentrações presentes nas amostras:

$$C_X^a \propto N_X^a \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde C_X^a é a concentração do elemento X na amostra e N_X^a é a intensidade medida para o elemento X na amostra. Em princípio, para obter-se C_X^a bastaria a determinação do fator de proporcionalidade referente ao elemento X em um padrão de calibração com concentrações conhecidas:

$$\frac{C_X^a}{C_X^p} = \frac{N_X^a}{N_X^p} \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde C_X^p é a concentração do elemento X no padrão de calibração e N_X^p é a intensidade medida para o elemento X nesse padrão. No entanto, variações temporais dos fatores de resposta do instrumento limitam a precisão dessa abordagem, *i.e.*, o fator de proporcionalidade determinado no tempo t_0 para o padrão de calibração pode diferir do fator efetivo durante a medida de cada amostra (Freydier, 1997):

$$N_X^a = N_X^{a,t_1}; N_X^p = N_X^{p,t_0}; t_1 > t_0 \quad \text{Eq. 3.3}$$

Para obter-se C_X^a é necessário então conhecer-se N_X^{a,t_0} para que a proporcionalidade expressa na Equação 3.2 seja avaliada no momento da calibração. Para tanto, utiliza-se a aproximação de que as variações temporais da

calibração ocorrem de modo similar para diferentes elementos:

$$\frac{\partial}{\partial t} N_X^{a,t} \approx \frac{\partial}{\partial t} N_Y^{a,t} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Nesse caso, utiliza-se um elemento traçador como padrão interno, o qual é acrescentado a cada amostra em quantidade conhecida, de modo a tornar possível a determinação das intensidades elementares efetivas por ocasião da calibração do sistema. Neste trabalho utilizou-se o elemento químico In, em virtude de sua baixa concentração em amostras de precipitação e por possuir massa atômica 115, intermediária na faixa dos elementos medidos. O elemento Re também é utilizado como padrão interno, com a função de verificar a validade da aproximação expressa na Equação 3.4, i.e., os valores conhecidos de concentração de Re acrescentados às amostras são contrastados contra as medidas realizadas, obtendo-se em geral concordância dentro de 5%. Considerando-se válida a Equação 3.4, temos:

$$\frac{N_X^{a,t0}}{N_X^{a,tl}} = \frac{N_{\text{In}}^{a,t0}}{N_{\text{In}}^{a,tl}} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Substituindo-se $N_X^{a,t0}$ na Equação 3.2 e resolvendo para C_X^a , temos:

$$C_X^a = \frac{N_X^{a,tl}}{N_{\text{In}}^{a,tl}} \cdot \frac{N_{\text{In}}^{a,t0}}{N_X^{p,t0}} \cdot C_X^p \quad \text{Eq. 3.6}$$

De acordo com a Equação 3.1, temos:

$$\frac{C_{\text{In}}^a}{N_{\text{In}}^{a,t0}} = \frac{C_{\text{In}}^p}{N_{\text{In}}^{p,t0}} \rightarrow N_{\text{In}}^{a,t0} = \frac{C_{\text{In}}^a}{C_{\text{In}}^p} \cdot N_{\text{In}}^{p,t0} \quad \text{Eq. 3.7}$$

Utilizando $N_{\text{In}}^{a,t0}$ na Equação 3.6, obtemos finalmente a expressão utilizada para o cálculo das concentrações elementares em cada amostra:

$$C_X^a = \frac{N_X^{a,tl}}{N_{\text{In}}^{a,tl}} \cdot \frac{N_{\text{In}}^{p,t0}}{N_X^{p,t0}} \cdot \frac{C_X^p}{C_{\text{In}}^p} \cdot C_{\text{In}}^a \quad \text{Eq. 3.8}$$

A propagação do erro experimental associado a essa medida de concentração é calculada da forma convencional (Bevington, 1969) e é dada por:

$$\sigma_X^a = \frac{C_X^a}{\sqrt{10}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_{NX}^p}{N_X^p}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{NX}^a}{N_X^a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N\text{In}}^p}{N_{\text{In}}^p}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{N\text{In}}^a}{N_{\text{In}}^a}\right)^2} \quad \text{Eq. 3.9}$$

onde σ_X^a é a incerteza associada a 10 medidas sequenciais do elemento X na amostra, em unidades de concentração, σ_{NX}^i é a incerteza na medida da intensidade do elemento X em i , $i=a$ (amostra) ou p (padrão), e os demais símbolos seguem a nomenclatura adotada.

Os valores de concentração obtidos segundo a Equação 3.8 são verificados utilizando-se a quantidade conhecida de Re acrescentado como padrão interno, mas também segundo as determinações de concentrações do padrão certificado de água fluvial. Além disso, essas concentrações elementares são ainda comparadas com determinações das concentrações diretamente a partir da Equação 3.2, *i.e.*, sem a utilização de padrões internos. Neste caso, em geral os resultados das medidas coincidem dentro de 10%.

3.5 Pós-processamento das medidas de concentração

Os resultados obtidos são processados após as medidas para correções de perturbações inerentes ao sistema ICP-MS, mas também devido a circunstâncias analíticas, como a aplicação de fatores de diluição. As modificações realizadas sobre o conjunto de medidas são discutidas a seguir, sendo aplicadas individualmente sobre cada lote de amostras.

a) Interferências. Interferências monoatômicas entre isótopos de diferentes elementos são corrigidas automaticamente pelo sistema segundo protocolo que considera razões entre abundâncias isotópicas naturais. No caso de interferências por óxidos e hidróxidos, são realizadas correções sobre as concentrações de terras raras a partir de razões de produção de óxidos⁴, mas no caso das análises realizadas neste trabalho a taxa de produção de óxidos (CeO/Ce) foi mantida abaixo de 1% devido à utilização do sistema de dessolvatação. Para corrigir interferências devido a íons duplamente ionizados, utiliza-se a razão Ba^{+2}/Ba^{+} . Esse tipo de interferência apresenta influência limitada no caso de amostras de baixa concentração (Freydier, 1997), e no caso das análises realizadas neste trabalho a razão Ba^{+2}/Ba^{+} esteve abaixo de 1%.

4 M. Valladon, LMTG Toulouse, comunicação pessoal, 2000.

b) Saturação do detector. Em algumas circunstâncias pode ocorrer a saturação do detector devido à presença de elementos em concentração elevada, sobretudo em amostras com alto conteúdo de partículas insolúveis. Nesses casos, identificados quando a intensidade medida para determinado elemento ultrapassa 2×10^6 contagens, a concentração elementar é superestimada e faz-se necessária a aplicação de uma correção, a partir dos resultados diagnósticos diários do sistema ICP-MS. Essa correção é baseada na razão medida entre os isótopos $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$, em relação à sua abundância isotópica natural, sob a forma de um fator multiplicativo:

$$F = \frac{[^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}]_{\text{medido}}}{[^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}]_{\text{natural}}} \quad \text{Eq. 3.10}$$

onde a razão isotópica natural $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ é cerca de 0,119, e valores típicos de F situam-se entre 0,7 e 0,9.

c) Padrões de certificação. Os elementos Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb e U, presentes no padrão de certificação de água fluvial, são intercalibrados a partir dos resultados obtidos (Freydier, 1997). Cada um desses elementos possui concentração certificada, com seu respectivo desvio padrão. Caso a concentração determinada pelo sistema ICP-MS divirja de mais de 2 desvios padrões da concentração aferida, aplica-se um fator multiplicativo para correção, sobre o elemento em questão, em todas as amostras analisadas no mesmo lote. Menos de 1% de todas as amostras necessitaram ser corrigidas segundo esse critério.

d) Escolha de isótopos. As análises de concentrações elementares são realizadas sobre diferentes isótopos. Vários elementos têm sua concentração elementar determinada a partir de pares de seus isótopos mais abundantes. Essa estratégia visa controlar a ocorrência de interferências isobáricas e poliatômicas, e permitir a correção de algumas delas. Para a apresentação dos resultados, no entanto, faz-se necessária a escolha de qual isótopo melhor representa a concentração elementar em questão. Caso as concentrações determinadas por ambos divirjam de mais de dois desvios padrões, utiliza-se o isótopo que é melhor determinado nos padrões certificados de água fluvial. Caso contrário, considera-se a

média das determinações. Para isótopos ausentes no padrão de certificação utiliza-se o de menor concentração, sujeito a um menor impacto de interferências.

e) Efeitos de memória. Alguns elementos apresentam “efeitos de memória” após a passagem de amostras com concentrações elevadas, devido à sua aderência a partes do sistema de introdução de amostras. Para os elementos Th, Zr, Nb, Hf, Ta, Ba, La, Ce e Pb é realizada a verificação sistemática da ocorrência de efeitos de memória ao longo das análises, sendo aplicada uma correção sempre que necessário. Para as amostras analisadas neste trabalho apenas o Th apresentou efeitos de memória significativos. A correção aplicada utiliza as medidas em amostras de controle (2% HNO₃) que são realizadas após a medida do padrão de calibração para ajustar um decaimento exponencial para a intensidade do Th, conforme ilustrado na Figura 3.6. A intensidade do Th para cada amostra ajustada pela curva é então subtraída dos valores medidos.

Figura 3.6 - Correção do efeito de memória do Th a partir de medidas reais. As amostras são ordenadas em função do tempo em intervalos de cerca de 5,5 minutos. As intensidades medidas para amostras de controle (i.e. 2% HNO₃) são utilizadas para ajustar a curva. Os valores de intensidade ajustada para cada amostra, indicados pelas setas, são subtraídos das medidas.

No caso do ajuste exemplificado na Figura 3.6 com medidas reais, o tempo de relaxamento característico é de cerca de 6,76 minutos, portanto maior que o

intervalo de tempo médio de 5,5 minutos entre as medidas de cada amostra. Nota-se que a Amostra 1 na Figura 3.6 apresenta um nível de intensidade do Th acima do valor do branco instrumental (logo após a Amostra 10). No entanto, após a Amostra 3, a correção da intensidade do Th em relação ao nível do branco analítico torna-se desprezível.

f) Fator de diluição. Sobre os resultados de concentrações elementares aplica-se uma correção relacionada à massa analítica de cada amostra. Conforme discutido anteriormente, cada amostra apresenta entre 5 e 10 ml de volume inicial, e após o processo de digestão ácida as amostras são reconstituídas com cerca de 7ml. Desse modo, as concentrações elementares obtidas são multiplicadas pelo fator de diluição m_f/m_i , onde m_i é a massa inicial da amostra e m_f sua massa final, ambas determinadas em balança de precisão.

g) Limites de detecção. Os limites de detecção instrumentais são calculados para cada lote de dez amostras, da seguinte forma:

$$LD_X = 3 \sigma_X^{bi} \cdot \frac{C_X^p}{N_X^p} \quad \text{Eq. 3.11}$$

onde LD_X é o limite de detecção para o elemento X em unidades de concentração, σ_X^{bi} é o desvio padrão da concentração no branco instrumental para o elemento X, em unidades de intensidade, e o último fator corresponde à resposta do sistema para o elemento X, em unidades de concentração por intensidade. Uma ampla discussão sobre nomenclaturas e definições associadas a limites de detecção e quantificação é desenvolvida por Currie (1999a, 1999b). Somente concentrações elementares acima dos limites de detecção em cada lote de amostras são utilizadas neste trabalho, sendo os demais valores considerados como não-detectados e removidos do conjunto de medidas.

h) Subtração de amostras de controle. Durante a manipulação das amostras para digestão ácida, a ocorrência de eventuais contaminações foi monitorada com a utilização de amostras de controle específicas (brancos do método de análise). Para cada lote de cerca de 25 amostras foram utilizadas duas amostras de controle, analisadas posteriormente no sistema ICP-MS em conjunto

com as respectivas amostras. As concentrações elementares medidas nos brancos do método que se encontravam acima dos limites de detecção instrumentais foram subtraídas das amostras equivalentes, obtendo-se o conjunto de medidas com as concentrações finais e suas respectivas incertezas:

$$C_X^{a, final} = (C_X^a - C_X^b) \cdot f \quad \text{Eq. 3.12}$$

$$f = 1 \text{ se } C_X^a - C_X^b > 2 \sigma_X^{a, final}$$

$$f = 0 \text{ caso contrário}$$

$$\sigma_X^{a, final} = \sqrt{(\sigma_X^a)^2 + (\sigma_X^b)^2} \quad \text{Eq. 3.13}$$

onde $C_X^{a, final}$ é a concentração final do elemento X medida na amostra, C_X^b é a concentração do elemento X no branco do método de análise, σ_X^b é a incerteza correspondente e os demais símbolos acompanham a nomenclatura adotada. O fator f garante que os valores obtidos após a subtração dos brancos estejam acima de dois desvios padrões da medida de concentração, evitando a ocorrência de valores arbitrariamente baixos devido a eventuais coincidências matemáticas.

i) **Controle de valores espúrios.** Finalmente, realiza-se o escrutínio do conjunto de medidas para se verificar a existência de valores espúrios, empregando-se uma abordagem multivariada. Gráficos indicando a linearidade existente entre concentrações elementares medidas são utilizados para identificar potenciais casos de valores super ou subestimados. Regressões lineares múltiplas, nas quais a variabilidade de determinado elemento é descrita em termos das demais variabilidades, destacam amostras para as quais os ajustes obtidos não explicam os valores observados dentro do nível de significância de 5%. Concentrações elementares com essas características são novamente verificadas, através de comparações entre medidas realizadas sobre a mesma amostra por técnicas independentes (cromatografia iônica e concentração de partículas insolúveis de aerossol), anotações realizadas durante as manipulações da amostra em laboratório, ou ainda de acordo com as concentrações elementares na amostra de controle correspondente. Para as condições experimentais deste trabalho, menos de 0,5% das medidas de concentrações elementares efetuadas necessitaram ser re-examinadas segundo esse critério.

4 Resultados e discussões

Neste capítulo discutem-se os resultados obtidos durante as análises do testemunho de gelo coletado em Illimani. Primeiramente são abordadas as medidas relacionadas às variações de densidade observadas ao longo do registro, que permitem a realização de cálculos sazonais de taxas de acumulação em função do tempo. Em seguida discutem-se os resultados de medidas de concentração obtidas com o sistema ICP-MS para 45 elementos químicos. Aliadas às taxas de acumulação, as determinações de concentrações elementares fornecem resultados históricos da taxa de deposição sobre a Cordilheira dos Andes para os elementos químicos medidos. Desenvolve-se em seguida uma metodologia para a determinação da composição elementar média do aerossol de origem crustal na região dos Andes, baseada em cálculos de fatores de enriquecimento. Finalmente, exploram-se os resultados obtidos buscando-se a determinação das fontes de origem do aerossol, com o emprego de ferramentas estatísticas multivariadas. Estuda-se assim o impacto causado pela influência antropogênica sobre a região, ao longo do século XX.

4.1 *Perfil de densidade e datação do testemunho*

A partir de medidas das dimensões lineares e das massas de cada seção do testemunho de gelo de Illimani, determina-se o perfil de variação de densidade volumétrica com a profundidade. As 194 seções correspondentes aos 137 metros do testemunho são compostas de porções menores, em número variado, cujas densidades medidas compõem o perfil indicado na Figura 4.1. Algumas seções do testemunho contêm pequenos fragmentos irregulares, para os quais a densidade foi estimada por interpolação entre seções vizinhas. Os intervalos onde tais fragmentos ocorrem apresentam tamanhos que tipicamente não ultrapassam alguns centímetros. A única exceção é a região entre cerca de 100 e 110 metros de profundidade, indicada na Figura 4.1, a qual é integralmente composta por fragmentos produzidos por ocasião da extração do testemunho devido a problemas técnicos com a sonda de perfuração.

Durante a manipulação das amostras observa-se por inspeção visual a

ocorrência, a intervalos variados, de tênues camadas de aerossol, cujas posições são anotadas para possibilitar uma posterior correlação com as medidas de concentração efetuadas. Após a profundidade de cerca de 30 metros (Simões *et al.*, 2003), os poros e bolhas de ar formados quando da deposição de camadas sucessivas de neve tornam-se estanques ao meio ambiente, *i.e.*, a partir dessa profundidade cessam eventuais processos de percolação líquida e difusão gasosa entre a superfície e camadas mais profundas. Em Illimani a precipitação ocorre sempre na fase sólida, não ocorrendo portanto interferências decorrentes de percolação líquida.

Figura 4.1 - Perfil de densidade medida em seções do testemunho de gelo. Picos de densidade representam em geral níveis nos quais há fusão parcial das camadas. A partir de cerca de 30 metros de profundidade os poros existentes encontram-se vedados. A densidade em cerca de 10 metros do testemunho após a profundidade de 100 metros não pôde ser medida em razão da presença majoritária de fragmentos.

Simões e colaboradores (2003) estabeleceram a datação do testemunho de Illimani até a profundidade de cerca de 36 metros, baseando-se em uma metodologia de análise comparativa de múltiplas variáveis (*multi-proxy analysis*). Cada variável utilizada corresponde a uma técnica analítica independente, aplicada sobre as amostras produzidas de acordo com a metodologia descrita no capítulo anterior. Por exemplo, medidas de concentração de ³H e ¹³⁷Cs indicam a localização,

ao longo do testemunho, dos depósitos provenientes de explosões termonucleares na atmosfera, que historicamente atingiram seus valores máximos no ano de 1963. Outras variáveis possuem forte sazonalidade anual, como a concentração de partículas insolúveis. Ainda, explosões vulcânicas documentadas podem ser identificadas em picos de condutividade elétrica ao longo do registro, devido à deposição de camadas com acidez acentuada. As razões de concentrações de isótopos estáveis $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ com suas variações sazonais refletem o histórico da precipitação que forma as camadas depositadas (Hoffmann, 2003), com valores mínimos durante a estação úmida e máximos durante a estação seca. A análise conjunta dessas e de outras medidas afere a datação de cerca de 40 anos de registro para os 36 metros superiores do testemunho de gelo de Illimani (Simões *et al.*, 2003).

Para a datação entre 36 e 50 metros de profundidade, utilizou-se a metodologia da contagem de camadas anuais, ilustrada na Figura 4.2. A partir das medidas de concentrações elementares determinadas por ICP-MS, de conteúdo iônico por cromatografia iônica e de concentração de partículas insolúveis determinada por contador Coulter, identificam-se os picos anuais sazonais, correspondentes às estações secas de inverno austral, e aferem-se as datas de deposição seqüencialmente. Outros detalhes sobre a sazonalidade das concentrações elementares são discutidos nas próximas seções. Inicia-se a contagem a partir dos 33 metros de profundidade, como ilustrado na Figura 4.2, para uma sobreposição parcial entre as datações de Simões e colaboradores (2003) e as utilizadas neste trabalho. No caso de picos de concentração de Al duvidosos, como aquele situado próximo da profundidade de 33,8 metros, o perfil das partículas insolúveis permite resolver a posição correta. Além disso, o espaçamento entre picos vizinhos apresenta certa regularidade que também permite inferir a posição correta. Esse procedimento é utilizado ao longo do registro, de forma a obter uma datação por contagem de camadas consistente segundo as variações das concentrações medidas.

Para a atribuição das datas, a cada pico anual correspondente à estação seca (inverno austral) é conferido o ponto médio do ano, *i.e.*, 1960,50, 1959,50 *etc.* Esse ponto médio anual não corresponde necessariamente àquele do calendário, mas sim

ao auge da estação seca em cada ano, ou seja, identifica o equivalente do ponto médio anual sob a óptica da variação sazonal do sistema natural. Apesar de se tratar da estação seca, ocorre precipitação na região, mas de forma menos intensa que durante a estação úmida no verão austral. Em razão disso, para cada ano registrado até a profundidade de 50 metros existe uma amostra correspondente à estação seca e um número variado de amostras para a estação úmida. Para cada ano no registro, a partir do pico anual de inverno divide-se o restante do ano entre o número de amostras até o próximo pico anual, atribuindo-se assim as datas de deposição de cada amostra.

Figura 4.2 - Comparação entre medidas independentes de concentrações de Al, realizadas por ICP-MS, de Ca⁺², realizadas por cromatografia iônica, e de partículas insolúveis, determinadas por contador Coulter.

À medida que aumenta a profundidade, diminui a distância entre picos anuais sucessivos e torna-se mais difícil a distinção das camadas. No entanto, as

condições meteorológicas locais para o testemunho de Illimani, com elevadas taxas de precipitação comparadas a testemunhos de gelo polares, garantem a contagem das camadas anuais até 50 metros de profundidade, perfazendo um total de cerca de 80 anos de registro, como ilustrado na Figura 4.3. Nota-se o efeito da progressiva compressão plástica das camadas de neve depositadas, em acordo com as observações de Nye (1963), e expressa em termos da redução da derivada da curva na Figura 4.3, à medida em que a profundidade cresce.

Figura 4.3 - Datação completa para os 50 metros superiores do testemunho de gelo de Illimani. Simões e colaboradores (2003) utilizaram a análise paralela multivariada para os 36 metros superiores. Neste trabalho, estende-se a datação até cerca de 50 metros de profundidade.

A Figura 4.4 mostra a comparação entre a metodologia de datação desenvolvida neste trabalho e aquela utilizada por De Angelis e colaboradores (2003b), obtida de modo independente, com base no conteúdo iônico medido em amostras e depósitos vulcânicos ao longo do testemunho de gelo de Illimani. Apenas diferenças residuais são observadas entre ambas. A datação utilizada neste trabalho também é compatível com aquela discutida por Knüsel e colaboradores (2003), obtida para o testemunho de gelo suíço extraído paralelamente ao testemunho francês.

Figura 4.4 - Comparação entre metodologias de datação do testemunho de gelo de Illimani: este trabalho e Simões e colaboradores (2003) utilizando contagem de camadas e comparação múltipla de variáveis, e De Angelis e colaboradores (2003b), a partir de medidas de cromatografia iônica e referências de explosões vulcânicas conhecidas. Adaptado de M. De Angelis, *comunicação pessoal*, 2002.

A datação para amostras de profundidade superior a 50 metros foi estabelecida por Ramirez e colaboradores (2003), que utilizaram medidas de isótopos estáveis (^2H , ^{18}O e ^{34}S). A partir do trabalho desses pesquisadores, infere-se a seguinte relação:

$$[Ano] = \frac{467 - [x]}{0,217} \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde x é a profundidade em metros, com $50 \text{ m} < x < 87 \text{ m}$. A partir de 87 metros de profundidade Ramirez e colaboradores (2003) mostram que não há marcadores absolutos de datação, exceto próximo ao final do testemunho de gelo, a cerca de 137 metros de profundidade, onde medidas de $\delta^{18}\text{O}$ do ar aprisionado em bolhas presentes no gelo permitem estimar a idade total de cerca de 18.000 anos para o testemunho de Illimani⁵.

Uma vez aferidas as datas de deposição das camadas de neve, definem-se

⁵ E. Ramirez, LSCE Gif-sur-Yvette, *comunicação pessoal*, 2003.

períodos anuais para os quais pode-se avaliar as variações características do sistema. A forte sazonalidade das concentrações elementares evidenciada na Figura 4.2 sugere a ocorrência de dois “estados” da atmosfera, com altas concentrações durante a estação seca (inverno austral) e baixas concentrações na estação úmida (verão austral). Utilizando-se essa aproximação como metodologia de classificação, cada amostra foi identificada como pertencente à estação seca, úmida ou às transições entre essas estações (primavera ou outono austral). Define-se o início de cada ano hidrológico na primavera, prolongando-se até o final do inverno do ano subsequente, de modo a garantir que as estações úmidas não sejam artificialmente divididas ao final de cada ano do calendário (Francou *et al.*, 2003). Essa convenção é adotada ao longo de todo este trabalho, a não ser que ressaltado explicitamente.

4.2 A taxa de acumulação no testemunho de Illimani

Após a precipitação das camadas de neve, formando os campos de gelo sobre os Andes, ocorrem processos pós-deposicionais, dentre os quais um dos mais comuns é a sublimação parcial durante períodos de intensa incidência de radiação solar (Ginot *et al.*, 2001). A acumulação é a resultante de dois processos gerais concorrentes: a precipitação, que corresponde a um fluxo de deposição de material, e o processo de remoção de parte do material depositado, seja pela sublimação ou pelo transporte realizado pelo vento. Esses processos atuam sobre o material depositado ao longo dos anos, formando o próprio testemunho de gelo. Efetivamente, as amostras produzidas constituem um registro da acumulação sobre a região, e a aferição de suas datas de deposição permite reconstruir a história dessa acumulação.

Para as condições especiais da geleira do Nevado Illimani, a acumulação $a(t)$ no intervalo de tempo $t_2 - t_1$ pode ser calculada como:

$$\left[a(t) \right]_{t_1}^{t_2} = \int_{x_1(t_1)}^{x_2(t_2)} \frac{H}{H - x'} \cdot l(x') \rho(x') dx' \quad \text{Eq. 4.2}$$

onde H é a profundidade total do testemunho (cerca de 137 metros), x é a profundidade do ponto médio de cada amostra, $l(x')$ é o comprimento medido de

cada amostra, que varia com a profundidade, e $\rho(x')$ é o perfil de densidade, obtido a partir do gráfico mostrado na Figura 4.1. O primeiro fator sob a integral corresponde à correção preconizada por Nye (1963) devido ao progressivo afinamento das camadas de neve com o aumento da profundidade causado pela compressão das camadas superiores, na aproximação de deformação perfeitamente plástica da geleira. Knüsel e colaboradores (2003) mostraram que para o testemunho de gelo de Illimani esse modelo aproximado é compatível com modelos mais sofisticados de fluxo de geleiras, até a profundidade de 50 metros. Na prática, a integral da Equação 4.2 é discretizada em uma somatória, e calcula-se a acumulação anual tomando-se $t_2 - t_1 = 1$ ano. O termo de correção de Nye é calculado em unidades de comprimento em equivalente-água ou equivalente-gelo.

A acumulação anual para o testemunho de Illimani, calculada segundo a Equação 4.2, é mostrada na Figura 4.5 juntamente com o ajuste linear que representa as medidas. Com essa função ajustada não se pretende inferir uma simples relação linear de aumento de acumulação ao longo do registro, mas apenas indicar a existência de uma tendência não-nula. Observa-se que a maior parte da variação de acumulação ocorre entre 1935 e 1975, aproximadamente. Os valores estimados de acumulação anual variam entre cerca de $17 \text{ g H}_2\text{O cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ no início do século XX até valores acima de $100 \text{ g H}_2\text{O cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ em anos mais recentes. A magnitude desses valores assegura a possibilidade de estudos de alta resolução temporal, *i.e.*, envolvendo cálculos sazonais ou sub-sazonais. Para comparação, em testemunhos de gelo polares as escalas de tempo são tipicamente de centenas a milhares de anos, em decorrência da baixa taxa de acumulação anual, que pode ser de alguns centímetros-equivalente água por ano (Delmas, 1992).

Uma tendência de aumento de acumulação durante o século XX semelhante à mostrada na Figura 4.5 para Illimani é observada também em outros dois testemunhos de gelo, um deles extraído da Cordilheira dos Andes (Huascarán, Peru, a cerca de 1350 km a noroeste de Illimani) por Thompson e colaboradores (1995), e outro extraído ao norte do Canadá por Moore e colaboradores (2002). Thompson *et al.* (1995) não discutem esse aumento de acumulação, mas uma das figuras apresentadas em seu trabalho mostra que sua variação foi de cerca de 3 vezes entre

1920 e 1993. Similarmente, um testemunho de gelo canadense (Moore *et al.*, 2002) mostra um aumento percentual da acumulação ao longo do século XX semelhante ao medido em Illimani. Assim, o mesmo resultado foi obtido por três grupos independentes, utilizando testemunhos de gelo coletados em lugares diferentes do globo terrestre, o que pode significar o registro sincrônico da ocorrência de mudanças globais em ambos hemisférios.

Figura 4.5 - Acumulação anual para o testemunho de gelo de Illimani ao longo dos 80 anos de registro durante o século XX, e ajuste linear correspondente.

A tendência observada na Figura 4.5 pode decorrer de várias razões: aumento da precipitação sobre a região, diminuição do efeito de sublimação pós-deposicional, variação do padrão de ventos na região, ou ainda uma combinação desses efeitos. A origem dessa tendência de crescimento pode residir no aumento da quantidade de vapor de água na atmosfera devido ao aumento da temperatura na região da Bacia Amazônica ou a um aumento da temperatura de superfície do mar na região do Atlântico Equatorial, contribuindo para o transporte de uma maior quantidade de umidade até a região da Cordilheira dos Andes. Também uma mudança na direção predominante dos ventos poderia resultar na mesma condição. Outra possibilidade de explicação para a tendência observada na Figura 4.5 é a

validade da aproximação de estado estacionário para a geleira: caso a geleira esteja em processo de crescimento (precipitação total anual maior que ablação total anual), haverá uma tendência de aumento de acumulação, embora o crescimento de cerca de $50 \text{ g H}_2\text{O cm}^{-2}$ em 80 anos seja demasiado grande para ser explicado unicamente por esse fator, hajam vistas as evidências do recuo de geleiras andinas registradas desde os anos 80 (Arnaud *et al.*, 2001; Casassa *et al.*, 2002; Diaz e Graham, 1996; Francou *et al.*, 2003; Vuille e Bradley, 2000).

Buscando-se explorar algumas das possibilidades discutidas, utilizam-se registros históricos de precipitação (Peterson e Vose, 1997) em vários locais situados entre a região de extração do testemunho de gelo e o Oceano Atlântico, fonte última das massas de ar úmidas que formam a precipitação sobre os Andes Orientais (Satyamurty *et al.*, 1998; Vuille, 1999; Vuille *et al.*, 2003a, 2003b). A Figura 4.6 mostra a posição desses locais com relação ao Nevado Illimani e à América do Sul, enquanto a Tabela 4.1 apresenta os detalhes sobre suas coordenadas geográficas e altitudes.

Figura 4.6 - Localização na América do Sul das estações de séries temporais históricas de precipitação para Manaus (M), Porto Velho (PV), Guajará-Mirim (GM), San Joaquin (SJ), Santa Ana (SA), San Borja (SB), estação 1002 (1002) e La Paz (LP). O losango mostra o local de extração do testemunho de gelo, no Nevado Illimani. A direção preferencial do vento é indicada no detalhe.

A Figura 4.7 mostra as séries temporais de precipitação para as estações indicadas na Tabela 4.1 e na Figura 4.6 (Peterson e Vose, 1997), juntamente com resultados para a estação Central de La Paz entre 1952 e 1997⁶, o índice de Oscilação do Atlântico Norte (Jones *et al.*, 1997) e a série temporal de acumulação do testemunho de Illimani (este trabalho). A estação Central de La Paz situa-se a oeste do local de extração do testemunho de gelo, no Nevado Illimani. As demais estações indicadas na Tabela 4.1 situam-se a leste de Illimani (Figura 4.6), e portanto em geral compartilham o impacto das mesmas massas de ar.

Tabela 4.1 - Localização de estações de séries temporais de precipitação (Peterson e Vose, 1997).

Código da estação	Nome (sigla)	Coordenadas	Altitude (m anm)
- -	Testemunho de Illimani	16,62°S 67,77°W	6350
302 8520 1000	Central La Paz (LP)	16,52°S 68,18°W	4014
302 8520 1002	1002 (1002)	16,33°S 67,53°W	n.d.
302 8515 2001	San Borja (SB)	14,80°S 66,60°W	226
302 8512 3001	Santa Ana (SA)	13,80°S 65,60°W	220
302 8510 4000	San Joaquin (SJ)	13,10°S 64,80°W	200
302 8503 3000	Guajará-Mirim (GM)	10,80°S 65,40°W	172
303 8282 5000	Porto Velho (PV)	08,80°S 63,90°W	95
303 8233 1000	Manaus (M)	03,10°S 60,00°W	60

n.d.: não disponível.

À exceção da estação 1002, na Figura 4.7 nota-se de modo geral a ausência de tendências consistentes para as séries temporais de precipitação ao longo do século XX, em especial para as longas séries de La Paz, Porto Velho e Manaus. A série temporal da estação de San Borja apresenta uma aparente mudança de comportamento após 1965 aproximadamente, mas essa mudança não encontra paralelo nas demais estações, e a descontinuidade do registro histórico de precipitação prejudica inferências mais conclusivas. As evidências sugerem a inexistência de um aumento consistente de precipitação nas estações a leste do Nevado Illimani ao longo do século XX. No entanto, há evidências recentes

6 B. Francou, IRD Paris, **comunicação pessoal**, 2003.

Figura 4.7 - Comparação entre séries históricas de precipitação em vários locais na Bacia Amazônica⁷ (Peterson e Vose, 1997) e o índice da Oscilação do Atlântico Norte (Jones et al., 1997).

⁷ Medidas referentes à estação Central de La Paz entre 1952 e 1997 fornecidos por B. Francou, IRD Paris, **comunicação pessoal**, 2003.

de modificações nos padrões espaciais de precipitação na Bacia Amazônica ao longo dos últimos 40 anos, com diminuição de precipitação nas regiões noroeste e sudeste da Amazônia, e aumento de precipitação na região nordeste da Amazônia⁸. Eventualmente tais mudanças de padrões de precipitação regionais na Bacia Amazônica podem significar o transporte de maior quantidade de vapor d'água até os Andes. Conjectura-se ainda a influência de queimadas anuais na Bacia Amazônica sobre os padrões de precipitação na região: a injeção de partículas de aerossol na atmosfera pode alterar os mecanismos de formação e precipitação de nuvens, modificando padrões espaciais de precipitação, potencialmente desempenhando um papel sobre parte da variabilidade da acumulação de neve sobre os Andes, ao menos após a década de 70, com o início da exploração intensiva da Amazônia⁹.

A série temporal de medidas instrumentais do índice da Oscilação do Atlântico Norte (OAN¹⁰) na Figura 4.7 não mostra tendências lineares de longo prazo. Há evidências, no entanto, de tendências decadais para a OAN (Hurrell, 1995), apresentando variabilidade acentuada desde 1950, mas tal comportamento não explica o aumento de acumulação no testemunho de Illimani observado a partir de 1919 na Figura 4.5, *i.e.*, eventuais mudanças nos padrões de circulação que influenciam a variabilidade da OAN e que poderiam igualmente contribuir para modificações da precipitação sobre os Andes não atuam claramente na primeira metade do século XX. Por outro lado, Cane e colaboradores (1997) identificaram ao longo do século XX, a partir de medidas observacionais, um aquecimento de cerca de 0,3°C para a temperatura de superfície do mar no Atlântico Equatorial, e de cerca de 1°C para a região da alta subtropical do Atlântico Sul, ambos ao longo do século XX, entre 1900 e 1975, que poderiam contribuir com um aumento da quantidade de umidade disponível a leste dos Andes. Kodera (2003) mostra que ocorreram mudanças nos padrões espaciais da OAN ao longo do século XX, e sugere uma ligação com o crescimento da atividade solar no mesmo período. Ainda, as funções empíricas ortogonais da temperatura de superfície do mar no Atlântico (Sutton *et al.*, 2000) e no Pacífico entre 1950 e 2000 (Cardoso, 2001) mostram a existência de

8 Y. Malhi, **comunicação pessoal**, 2003.

9 D. Rosenfeld, **comunicação pessoal**, 2003.

10 Definida como a diferença de pressão atmosférica padronizada entre Portugal e Islândia.

tendências de longo prazo para alguns modos de oscilação. Essas evidências poderiam estar relacionadas a um aumento da injeção de umidade na atmosfera na região da Bacia Amazônica, mas que não se traduzem nas observações históricas de precipitação das estações indicadas na Figura 4.7.

A história da acumulação observada na Figura 4.5 reflete não somente a precipitação sobre a região, mas é consequência da convecção da sublimação e de outros processos pós-deposicionais (e.g. transporte parcial de camadas), envolvendo mecanismos físicos não-lineares. Uma possível interpretação para a tendência observada na Figura 4.5 seria a diminuição da sublimação na região, aliada a uma possível situação de fuga da condição de estado estacionário da geleira. No entanto, as razões para a ocorrência dessa diminuição do efeito de sublimação não são claras, e provavelmente uma tal variação da sublimação não seria fisicamente possível em vista das variações de calor latente necessárias (Wagnon *et al.*, 2003).

Outra possibilidade é a influência do Oceano Pacífico sobre o registro glaciológico nos Andes a partir de mecanismos associados à célula de circulação de Walker. A Oscilação Decadal do Pacífico, caracterizada pelo aquecimento das águas oceânicas na região do Pacífico Equatorial em escalas de 20 a 30 anos¹¹, apresenta padrões de variabilidade condizentes com o observado na Figura 4.5. Em particular, a fase fria da Oscilação do Pacífico predominou entre 1947 e 1976, período durante o qual observa-se grande parte da variação da acumulação em Illimani ao longo do século XX. Por outro lado, Bradley e colaboradores (2003) mostraram a existência de uma correlação positiva entre a temperatura de superfície do mar (tsm) do Pacífico Equatorial e a altitude de congelamento de massas de ar úmidas sobre os Andes subtropicais, causando uma diminuição da precipitação de neve sobre o local de extração de um testemunho de gelo nos Andes Ocidentais (Sajama, 18°07'S, 68°53'W, 6542 m anm). A relação encontrada por esses autores indica que um aumento hipotético de +1°C na tsm do Pacífico implica na diminuição de 60 cm na precipitação de neve sobre Sajama (Bradley *et al.*, 2003). Considerando-se que a densidade volumétrica média de neve recente é de cerca de 0,35 g cm⁻³, e que atualmente a taxa média de acumulação em Sajama é de cerca de 40 g H₂O cm⁻²

11 P. L. S. Dias, *comunicação pessoal*, 2003.

(Ferrari *et al.*, 2001), o aumento de 1°C da tsm no Pacífico significa uma redução de cerca de 52,5% da precipitação sobre Sajama tomando-se como base a taxa de acumulação atual. Como uma primeira aproximação, supondo-se que essa mesma relação seja válida também para os Andes Orientais, a variação histórica da acumulação medida para o testemunho de gelo de Illimani ao longo do século XX, de cerca de 50 g H₂O cm⁻² (cf. Figura 4.5), significaria uma *redução* de cerca de 1,2°C na tsm do Pacífico Equatorial no mesmo período de tempo. Essa estimativa concorda com as observações de Cane e colaboradores (1997), que apontam a ocorrência do resfriamento médio de cerca de 1°C das águas na região do ENOS no Pacífico Equatorial ao longo do século XX (entre 1900 e 1975), em decorrência do acoplamento das dinâmicas oceânica e atmosférica, perturbadas pelo aquecimento global exógeno ao sistema natural. Claramente esse tópico necessita de estudos mais aprofundados, mas o quadro complexo que se desenha corrobora a idéia de que as variações da tsm do Pacífico Equatorial exercem um controle (e.g. na forma de anomalias de pressão atmosférica) sobre as taxas de acumulação observadas nos Andes Orientais, ainda que a fonte de massas de ar úmidas esteja localizada à leste, na Bacia Amazônica (Vuille, 1999).

4.3 Qualidade das medidas por ICP-MS e amostras de controle

A precisão e a acurácia das medidas realizadas no sistema ICP-MS foram avaliadas para os elementos químicos presentes no padrão de calibração de água fluvial (SLRS-4, *National Research Council of Canada*), como mostrado na Tabela 4.2 para a média de 51 determinações realizadas pelo sistema ICP-MS durante cerca de 11 meses de análises. Note-se a amplitude superior a 5 ordens de grandeza para a faixa de medidas de concentração efetuadas com o mesmo sistema, variando entre as concentrações do cádmio (0,012 ng g⁻¹) até sódio (2200 ng g⁻¹).

Na Tabela 4.2 nota-se que para a maioria dos elementos químicos com concentração elementar certificada no padrão de calibração, as medidas efetuadas pelo sistema ICP-MS apresentaram boa precisão e acurácia dentro de 10% dos valores certificados. As únicas exceções foram o potássio e o cobre. Este teve sua

Tabela 4.2 - Concentrações elementares certificadas e medidas pelo ICP-MS no padrão de calibração.

<i>Elemento</i>	<i>Concentração certificada e desvio padrão (ng g⁻¹)</i>	<i>Média de 51 medidas ICP-MS em 11 meses de análises e desvio padrão (ng g⁻¹)</i>	<i>Acurácia percentual (%)</i>
Na	2400±200	2200±300	-8,3
Mg	1600±100	1600±140	0,0
Al	54±4	53±4	-1,9
K	680±20	550±54	-19
V	0,32±0,03	0,34±0,03	+6,3
Cr	0,33±0,02	0,35±0,04	+6,1
Mn	3,37±0,18	3,35±0,18	-0,6
Fe	103±5	105±4	+1,9
Co	0,033±0,006	0,031±0,002	-6,1
Ni	0,67±0,08	0,67±0,06	0,0
Cu	1,81±0,08	2,42±0,66	+34
Zn	0,93±0,10	0,88±0,11	-5,4
As	0,68±0,06	0,72±0,06	+5,9
Sr	26,3±3,2	28,6±0,8	+8,7
Mo	0,21±0,02	0,21±0,02	0,0
Cd	0,012±0,002	0,012±0,001	0,0
Sb	0,23±0,04	0,25±0,01	+8,7
Ba	12,2±0,6	12,7±0,6	+4,1
Pb	0,086±0,007	0,079±0,005	-8,1
U	0,050±0,003	0,049±0,004	-2,0

concentração superestimada pelo sistema ICP-MS, mas ainda assim dentro de uma unidade de desvio padrão do valor certificado considerando-se a variabilidade das medidas. O potássio, por sua vez, foi subestimado durante as medidas, estando a cerca de dois desvios padrões do valor certificado. Ambos elementos estão sujeitos a interferências poliatômicas que prejudicam a detecção de sua razão massa/carga no quadrupolo do sistema ICP-MS. O isótopo $^{63}\text{Cu}^+$ (abundância natural de 69%) sofre interferência de $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}^+$, enquanto o isótopo $^{65}\text{Cu}^+$ (abundância de 31%) sofre a

interferência de $^{25}\text{Mg}^{40}\text{Ar}^+$. A matriz que constitui as amostras de precipitação é tipicamente rica em elementos leves como o sódio e o magnésio, o que favorece a formação na tocha de plasma de seus íons poliatômicos com o argônio, utilizado como gás de transporte durante as análises ICP-MS. Para o isótopo $^{39}\text{K}^+$, (abundância de 93%) as principais interferências são com $^1\text{H}^{38}\text{Ar}^+$ e com $^{23}\text{Na}^{16}\text{O}^+$. Apesar da utilização do sistema dessolvatador para a remoção da água presente na amostra anteriormente à sua introdução na tocha de plasma do sistema ICP-MS, ainda restam átomos de hidrogênio e oxigênio em quantidade suficiente para formar íons poliatômicos com o argônio e com o sódio, que interferem na detecção da razão massa/carga equivalente ao potássio.

Para a correção de eventuais contaminações durante cada um dos processos envolvendo a manipulação do testemunho de gelo empregaram-se amostras de controle. Durante o preparo de sub-amostras em câmaras frias essas amostras de controle são denominadas “brancos de sub-amostragem”, enquanto aquelas utilizadas durante o pré-processamento anterior à análise ICP-MS (*i.e.* digestão ácida das amostras) são designadas “brancos de análise”. No total foram utilizados dez brancos de sub-amostragem para os procedimentos em câmara fria, e dois brancos analíticos a cada lote de 20 a 25 amostras. As amostras de controle foram analisadas juntamente com as amostras reais, e as concentrações elementares determinadas nos brancos foram subtraídas das amostras reais considerando-se cada lote individualmente.

Para comparação, a Tabela 4.3 mostra a média das concentrações elementares medidas por ICP-MS nos brancos de sub-amostragem e de análise, juntamente com os limites de detecção médios do sistema, com dois algarismos significativos (Correia *et al.*, 2003a, Apêndice A). As concentrações elementares apresentadas na Tabela 4.3 estão em unidades de partes por trilhão (*i.e.* 10^{-12} g do elemento para cada grama de amostra líquida). Valores entre parênteses correspondem a concentrações elementares abaixo dos limites de detecção médios, e elementos indicados como “n.d.” não foram detectados nos respectivos brancos. Os elementos In e Re não são determinados por participarem da metodologia analítica como padrões internos. Nota-se na Tabela 4.3 que vários elementos

Tabela 4.3 - Comparação entre médias de amostras de controle e de limites de detecção instrumentais.

Elemento	Sub-amostragem (10^{-12} g g ⁻¹)	Preparação de amostras (10^{-12} g g ⁻¹)	Limite de detecção instrumental (10^{-12} g g ⁻¹)
Li	(2,9)	50	13
Na	n.d.	1000	160
Mg	87	910	39
Al	n.d.	1500	56
P	510	(400)	450
K	n.d.	1300	230
Ca	8900	7100	6600
Sc	(3,1)	(0,74)	6,2
Ti	(4,1)	190	23
V	(4,5)	50	9,5
Cr	69	79	42
Mn	6,6	14	5,2
Fe	(260)	790	430
Co	(0,39)	4,5	2,4
Ni	(2,1)	89	37
Cu	n.d.	280	120
Zn	(19)	920	56
Ga	(0,14)	(1,5)	1,7
Ge	(2,4)	(1,4)	6,5
As	(7,7)	160	28
Rb	(0,39)	(1,2)	1,6
Sr	4,6	13	1,5
Y	(0,019)	0,44	0,37
Zr	(0,042)	(4,3)	5,0
Nb	3,7	7,3	2,9
Mo	(2,7)	(5,9)	25
Pd	(0,18)	(0,48)	3,9
Ag	(1,9)	2,7	2,3
Cd	n.d.	(1,2)	3,2
In	--	--	7,8
Sb	(0,55)	3,1	1,9
Cs	1,2	(0,47)	0,89
Ba	(1,6)	290	5,2
La	n.d.	1,3	0,57
Ce	n.d.	1,7	0,66
Pr	(0,0088)	(0,17)	0,26
Nd	n.d.	(0,87)	1,5
Sm	n.d.	(0,15)	0,99
Yb	(0,018)	97	0,39
Lu	(0,021)	(0,11)	0,15
Hf	(0,079)	1,9	1,8
Ta	(1,2)	(2,3)	4,9
Re	--	--	130
Tl	(0,73)	(0,75)	1,1
Pb	n.d.	14	2,1
Th	(0,88)	(1,1)	1,5
U	(0,055)	(0,17)	0,39

químicos estão presentes nos brancos de análise e de sub-amostragem em concentrações inferiores aos limites de detecção médios. Em média, alguns metais pesados são detectados pelo sistema ICP-MS em concentrações que correspondem a frações de partes por trilhão, como La, Pr, U, entre outros. Experimentalmente, as concentrações elementares nas amostras reais encontram-se tipicamente na faixa de centenas a milhares de vezes acima dos valores medidos nos brancos e para os limites de detecção indicados na Tabela 4.3.

4.4 Medidas de concentrações elementares por ICP-MS

Os resultados das análises ICP-MS foram processados para correção de distorções conforme descrito no Capítulo 3. Foram medidas as concentrações de 45 elementos variando entre Li e U, em 744 amostras. Desse total, 654 amostras correspondem ao intervalo de profundidade entre a superfície e 49,64 metros, perfazendo cerca de 80 anos de registro contínuo. As demais 90 amostras são denominadas “profundas” em razão de serem provenientes de profundidades maiores que 67 metros. Essas amostras profundas foram produzidas de modo descontínuo em torno de picos de condutividade elétrica medidos ao longo do testemunho, possivelmente indicativos de depósitos de cinzas vulcânicas que poderiam auxiliar no processo de aferição das datas de deposição.

Os elementos químicos identificados na Tabela 4.3 foram determinados por ICP-MS em centenas de amostras, alguns de forma limitada em razão dos baixos níveis de concentração. Esse é o caso, por exemplo, para Pd (218 amostras), Ag (234 amostras), Ge (377 amostras) e Ta (389 amostras). A Figura 4.8 mostra como exemplo o perfil de concentração obtido para o Li ao longo de 80 anos no século XX (Correia *et al.*, 2003a). A Figura 4.8a apresenta o registro completo, enquanto a Figura 4.8b mostra em detalhe os últimos 20 anos. Há fontes importantes de Li próximas ao local de extração do testemunho, os lagos salinos conhecidos como *salares* (e.g. *salar* de Uyuni, com área de cerca de 10.000 km²), reconhecidos como a maior fonte mundial de Li (Risacher, 1992). Os *salares* foram formados a partir da evolução geoquímica de paleo-lagos ao longo do Quaternário (Risacher e Fritz,

1991). O aerossol regional proveniente dos *salares*, enriquecido em Li, é mobilizado na atmosfera a partir de sua produção mecânica por atrito com o vento. Sua remoção, quando da ocorrência de precipitação sobre os Andes, tem como consequência uma razão média no testemunho da concentração de Li em relação ao Al cerca de três vezes superior ao valor médio da composição do solo global (Bowen, 1979).

Figura 4.8 - Perfil de concentração do Li: a) entre 1919 e 1999; b) para os últimos 20 anos de registro.

Na Figura 4.8 nota-se a forte sazonalidade ao longo do perfil de concentração do Li, registrado em alta resolução temporal em comparação com estudos típicos de testemunhos de gelo. As camadas de neve mais recentes, próximas ao topo do testemunho, encontram-se menos compactadas que camadas mais profundas. Em razão disso, próximo ao topo há mais de dez amostras por ano nos perfis elementares medidos. À medida que aumenta a profundidade, as camadas são progressivamente mais compactadas, e ao final do registro mostrado na Figura 4.8, assim como nos demais perfis de concentração elementar, há cerca de quatro amostras por ano.

A sazonalidade observada na Figura 4.8 é uma característica comum à maior parte das concentrações elementares medidas, quer seja utilizando-se o sistema ICP-MS, ou cromatografia iônica, ou ainda no perfil de concentração de partículas insolúveis determinado pelo contador Coulter. Essa sazonalidade é atribuída aos regimes anuais de precipitação na região, com relativas altas concentrações elementares durante a estação seca (inverno austral) e baixas concentrações durante a estação úmida (verão austral), quando a precipitação contribui para a deposição do aerossol atmosférico, resultando nas baixas concentrações registradas no testemunho. As altas concentrações observadas na estação seca são consequência da combinação de menor precipitação, que facilita a mobilização do aerossol (De Angelis *et al.*, 2003a), uma vez que as forças de coesão entre partículas de solo são mínimas, e aumento da disponibilidade de radiação solar, ampliando efeitos de sublimação. Utiliza-se também o registro da composição isotópica de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ para se inferir a sazonalidade da deposição das camadas (Craig, 1961). Apesar de haver divergências entre pesquisadores sobre a interpretação do registro isotópico (Bradley *et al.*, 2003; Hoffmann *et al.*, 2003), experimentos no local de extração do testemunho de Illimani mostram que a precipitação durante a estação úmida é isotopicamente mais leve que durante a estação seca¹², representando valores mais negativos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$. Assim, amostras com baixas concentrações elementares são identificadas com a estação úmida, coerentemente apresentando menores valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$. Esse comportamento observado para o perfil de isótopos estáveis é compatível com uma situação de predominância do “efeito quantidade” (Dansgaard, 1964), e também com um modelo de evolução temporal de massas de ar que atingem os Andes a partir de uma fonte no Oceano Atlântico (Grootes *et al.*, 1989).

4.5 A solubilidade do aerossol no testemunho de Illimani

A partir da comparação entre medidas realizadas com a técnica de cromatografia iônica (CI) (De Angelis *et al.*, 2003a) e aquelas realizadas por ICP-MS, pode-se inferir características relacionadas à solubilidade dos compostos

¹² P. Ginot, Universidade de Berna, comunicação pessoal, 2000.

químicos presentes nas amostras do testemunho de gelo de Illimani. Dentre as espécies químicas medidas por cromatografia, quatro são também determinadas por ICP-MS: sódio, magnésio, potássio e cálcio. Na cromatografia iônica apenas a fração solúvel das amostras é analisada, sendo o aerossol insolúvel filtrado antes das análises, enquanto a preparação das amostras para análises ICP-MS promove a digestão ácida das partículas insolúveis, correspondendo portanto ao conteúdo elementar total (*i.e.* a soma das frações solúvel e insolúvel). A Figura 4.9 mostra a relação entre frações solúvel e insolúvel para os quatro elementos medidos por ambas as técnicas. As retas oblíquas indicam a relação 1:1.

Figura 4.9 - Correlação entre a fração solúvel e a insolúvel para sódio, magnésio, potássio e cálcio.

As concentrações da fase insolúvel foram calculadas subtraindo-se as medidas efetuadas por CI daquelas por ICP-MS. Nota-se uma grande dispersão para as medidas experimentais na Figura 4.9, mas identifica-se uma correlação global positiva entre as fases solúvel e insolúvel. Essa dispersão é consequência da grande variedade de condições particulares à que as amostras foram submetidas: na Figura 4.9 comparam-se amostras de todas as épocas ao longo do século XX, sujeitas ou não ao impacto da deposição de camadas de aerossol vulcânico ou de origem antrópica, ou ainda possivelmente originadas de fontes diversas e variáveis no tempo, *etc.* Ainda assim, pode-se afirmar que, exceto para o cálcio, a fração insolúvel é em geral superior à solúvel, especialmente para concentrações elevadas.

Globalmente o cálcio se comporta de maneira diferente dos demais elementos na Figura 4.9, *i.e.*, apesar da grande dispersão, a parte central da nuvem de pontos que representa as medidas do cálcio aproxima-se da reta identidade que indica a equipartição entre ambas as fases, especialmente na região de concentrações entre 10 e 100 ng g⁻¹.

As frações solúveis de sódio, magnésio, potássio e cálcio foram calculadas como a razão entre as concentrações desses elementos medidas por CI e ICP-MS. A Figura 4.10 mostra a relação entre essa fração solúvel e a concentração total elementar medida por ICP-MS. Nota-se um comportamento comum na Figura 4.10 para sódio, magnésio e potássio: para esses elementos químicos a solubilidade (*i.e.* a fração solúvel) decresce com o aumento da concentração elementar total. Já o cálcio apresenta comportamento diverso dos demais elementos, observando-se uma ampla variação da fração solúvel das amostras mesmo para concentrações totais mais elevadas. Uma vez que os níveis de concentrações elementares estão relacionados às variações anuais entre estação úmida e seca, conjectura-se a existência de uma sazonalidade para a solubilidade do sódio, do magnésio e do potássio presentes nas amostras a partir da relação global observada na Figura 4.10: durante a estação seca (inverno austral), quando se observam elevadas concentrações relativas, tem lugar a deposição de aerossol preferencialmente insolúvel contendo esses elementos químicos, enquanto durante o verão austral ocorre uma ampla gama de valores de fração solúvel.

Figura 4.10 - Relação entre a fração solúvel e as medidas por ICP-MS para sódio, magnésio, potássio e cálcio.

Figura 4.11 - Registro histórico da evolução da fração solúvel para o sódio e para o magnésio.

A Figura 4.11 mostra a fração solúvel do sódio e do magnésio ao longo do registro, enquanto a Figura 4.12 mostra a evolução da fração solúvel para o potássio e para o cálcio. Os pontos com valores de fração acima da unidade ocorrem devido a flutuações estatísticas nas medidas realizadas por ICP-MS e por cromatografia iônica, não apresentando significado físico. Esses pontos não interferem no

Figura 4.12 - Registro histórico da evolução da fração solúvel para o potássio e para o cálcio.

comportamento geral das medidas de fração solúvel mostradas nas Figuras 4.11 e 4.12. Experimentalmente verifica-se que as oscilações de alta frequência das frações solúveis do sódio, magnésio e potássio em função do tempo correspondem em geral a baixos valores relativos de solubilidade durante a estação seca e altos valores relativos de solubilidade durante a estação úmida, com maior variabilidade durante

a estação úmida. Em particular, às estações secas ao longo do registro correspondem sempre mínimos da fração solúvel abaixo das curvas de média móvel. Para o cálcio, mostrado na parte inferior da Figura 4.12, não há uma correspondência clara entre a sazonalidade das amostras e máximos e mínimos das oscilações de alta frequência da fração solúvel.

Nas Figuras 4.11 e 4.12, as curvas indicativas das médias móveis representam oscilações de períodos mais longos. De um modo geral, nota-se que para sódio, magnésio e potássio, o pico de fração solúvel registrado ao longo do século XX ocorre próximo aos anos 80. O mínimo ocorre aproximadamente em 1943, e posteriormente um outro mínimo é observado em 1985. A curva que representa a média móvel do cálcio na Figura 4.12 também apresenta um mínimo de sua fração solúvel entre 1943 e 1945, assim como em 1985. O máximo observado em 1930 tem aproximadamente a mesma magnitude que aquele dos anos 80.

As variações de baixa frequência observadas nas Figuras 4.11 e 4.12 indicam possíveis modificações das fontes de aerossol que atuam sobre a região de Illimani. Variações na direção do vento local predominante podem contribuir com o aporte de aerossol com variado grau de solubilidade, como por exemplo aquele originado em *salares* ou aquele produzido mecanicamente pela ressuspensão de poeira do solo. A eventual acidificação do aerossol devido à deposição de subprodutos de erupções vulcânicas pode também induzir modificações na solubilidade dos elementos químicos presentes. Ainda, essa acidificação pode ter lugar devido a uma contribuição de poluentes antrópicos, sobretudo na parte mais recente do registro, promovendo também o aumento de solubilização do aerossol. Esse tópico constitui um dos temas de pesquisa atualmente em desenvolvimento¹³.

4.6 Separação sazonal de amostras

Os perfis de concentração elementares medidos por ICP-MS, como aquele mostrado na Figura 4.8 (pág. 53) para o lítio, sugerem um comportamento do tipo bi-modal para o registro preservado no testemunho de gelo de Illimani, com períodos sucessivos de baixa concentração seguidos por aumentos bruscos durante

¹³ M. de Angelis, LGGE Grenoble, **comunicação pessoal**, 2003.

as estações secas. Considerando-se em primeira aproximação que esses períodos se tratam de dois “estados” da atmosfera (i.e. dois regimes de condições atmosféricas), classificaram-se as amostras como pertencentes às estações “seca” ou “úmida”. Essa classificação foi realizada com a análise individual de cada amostra, segundo a datação atribuída, os níveis de concentrações elementares observados, o conteúdo iônico determinado por cromatografia e a concentração de partículas de aerossol insolúvel. Nessa primeira aproximação, apenas casos de estação “seca” ou “úmida” são considerados, evitando-se casos mais complexos, de transição entre os estados. Segundo essa metodologia de classificação, há obrigatoriamente mais amostras de estação úmida que de estação seca, uma vez que a precipitação ocorre de forma mais intensa na primeira.

A Figura 4.13 mostra os perfis de concentração resultantes da separação sazonal para o lítio. As concentrações de lítio correspondentes à estação úmida são inferiores às da estação seca, em concordância com o esperado a partir da discussão anterior. Há um padrão oscilatório para as concentrações de estação seca no início do século XX, com períodos variando entre 2 a 5 anos, superpostos a uma tendência de aumento. Essa é uma característica comum à maior parte das concentrações elementares medidas, assim como para as medidas de concentração de partículas insolúveis, o que sugere uma relação com a quantidade total de radiação solar e de precipitação sobre o local, modulando as concentrações observadas. A periodicidade de 2 a 5 anos sugere ainda uma possível ligação com o *El Niño* Oscilação Sul (ENOS), ou oscilações atmosféricas quase-bianuais (Canziani e Holton, 1998), para as quais maiores investigações se fazem necessárias.

O padrão de oscilação da estação seca torna-se mais complexo após meados do século XX, quando sua amplitude muda abruptamente. De modo similar, há diferentes padrões para o $\langle \delta^2\text{H} \rangle$ na estação seca nas duas metades do século XX, especialmente após 1955, como mostrado na Figura 4.13. A série temporal do $\langle \delta^2\text{H} \rangle$ foi obtida a partir de medidas de $\delta^2\text{H}$ realizadas no *Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement* (LSCE, Gif-sur-Yvette, França) por Ramirez e colaboradores (2003). Os valores médios de $\delta^2\text{H}$ foram calculados para cada

Figura 4.13 - Concentração de Li nas estações seca e úmida e concentração média de $\delta^2\text{H}$.

amostra, de modo a obter-se a série temporal $\langle\delta^2\text{H}\rangle$ correspondente, que representa a melhor estimativa do valor de $\delta^2\text{H}$ nas amostras.

O conteúdo de isótopos estáveis da água tem uma relação complexa com o registro da temperatura em geleiras tropicais de altitude elevada. Em geral o conteúdo isotópico é inversamente relacionado à temperatura na precipitação sobre os Andes para variações temporais de alta frequência (*i.e.* sazonais). Durante a estação seca as massas de ar úmidas originadas no Oceano Atlântico Equatorial atravessam a Bacia Amazônica propagando-se aproximadamente para sudoeste, sendo submetidas a baixas taxas de precipitação (comparadas à estação úmida) ao longo do caminho. Como consequência, essas massas de ar atingem a região do Altiplano com conteúdo isotópico pouco empobrecido em comparação com os valores típicos observados durante a estação úmida. Na estação úmida, as elevadas taxas de precipitação entre o Atlântico Equatorial e a Cordilheira dos Andes causam forte empobrecimento do conteúdo isotópico das massas de ar úmidas. Assim, durante a estação seca (inverno austral, com mínimos anuais de temperatura média) os valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ atingem seus máximos anuais na neve precipitada sobre os Andes, enquanto o oposto é observado na estação úmida (verão austral,

com máximos anuais de temperatura média), quando são registrados os valores mínimos anuais de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (Grootes *et al.*, 1989). No entanto, o registro isotópico de frequências temporais mais baixas, equivalentes a variações interdecadais ou de períodos maiores, permanece positivamente relacionado à temperatura, de modo paralelo ao que ocorre em testemunhos de gelo polares, de acordo com vários estudos de testemunhos de neve e gelo extraídos na Cordilheira dos Andes (e.g. Hoffmann, 2003; Thompson, 2000). Nesse contexto, a série de $\langle\delta^2\text{H}\rangle$ na Figura 4.13 indica uma mudança para temperaturas médias de precipitação mais elevadas durante o inverno (i.e. estação seca) a partir de meados da década de 70, que não favorece a preservação do registro glaciológico e da integridade das calotas de gelo Andinas, uma vez que as baixas temperaturas durante o inverno são fundamentais para sua preservação. Essa modificação a partir de 1975 guarda semelhanças com mudanças na Oscilação Decadal do Pacífico, que permaneceu em sua fase quente entre 1977 e meados dos anos 90.

Outro importante elemento, o titânio, oferece outros indícios sobre as variações das concentrações elementares que não aparecem nos perfis do lítio devido às baixas concentrações observadas para esse elemento. O titânio é um elemento químico tipicamente associado ao aerosol originário da ressuspensão de poeira do solo em escala local ou regional, reproduzindo o comportamento de outros elementos associados à mesma fonte. A Figura 4.14 mostra o perfil de concentração do titânio durante a estação úmida, juntamente com as concentrações médias de $\delta^2\text{H}$ correspondentes. Há mínimos locais pronunciados na concentração de Ti em torno dos anos de 1930, 1950, 1960 e 1975, conforme indicado pelas linhas verticais pontilhadas, e em concordância com os mínimos na série de $\langle\delta^2\text{H}\rangle$. Às estações úmidas com os menores valores de $\langle\delta^2\text{H}\rangle$ estão associadas anomalias positivas de precipitação, e então as concentrações medidas atingem seus valores mínimos. Os anos supracitados delimitam, de forma geral, cinco períodos de ciclos multi-anuais que são mais facilmente identificados no perfil de $\langle\delta^2\text{H}\rangle$ na Figura 4.14. Estes períodos são: do início do registro até 1930, de 1930 a 1950, de 1950 a 1960, de 1960 a 1975 e finalmente, de 1975 até o final do registro. Exceto durante

o último intervalo, os valores de concentração durante a estação úmida experimentam ciclos de crescimento e decrescimento, conforme mostrado na Figura 4.14.

Figura 4.14 - Perfil de concentração do Ti para amostras da estação úmida, e concentração média de $\delta^2\text{H}$ nas amostras correspondentes.

Os mecanismos que controlam esses ciclos não são claros, podendo estar relacionados a oscilações de longo prazo no Oceano Pacífico (Montecinos *et al.*, 2003). O perfil de $\langle \delta^2\text{H} \rangle$ nas estações úmidas após 1975 é diferente dos anos precedentes, mas não há uma tendência clara como no caso da estação seca, de que infere-se temperaturas médias aproximadamente constantes durante o verão, apresentando uma periodicidade diversa do restante do século XX.

4.7 Comparação das medidas de concentrações elementares com outros trabalhos

Realizar comparações de medidas das concentrações elementares com valores registrados por outros autores é uma tarefa importante, apesar de difícil. Diferenças no emprego de técnicas analíticas ou mesmo nos objetivos científicos de cada trabalho dificultam comparações diretas. Por exemplo, a maior parte dos elementos químicos medidos e apresentados neste trabalho em geral não são medidos em

trabalhos relacionados a testemunhos de gelo. Outro problema recorrente é a questão da robustez estatística das análises disponíveis em trabalhos de testemunhos de gelo, uma vez que freqüentemente tem-se apenas alguns pontos medidos, comprometendo a significância ou a confiabilidade dos resultados.

A Tabela 4.4 mostra uma comparação das concentrações elementares médias medidas neste trabalho (Correia *et al.*, 2003a) com medidas em outros locais na Antártica (Wolff *et al.*, 1999), e nos Andes Ocidentais (Ferrari *et al.*, 2001). Note-se que nessas duas localidades as amostras não foram submetidas a um processo de digestão ácida antes das análises por ICP-MS, o que pode representar um problema para a detecção de espécies químicas associadas à fase insolúvel do aerossol, em particular para amostras de testemunhos de gelo nos Andes, que apresentam tipicamente uma elevada carga de aerossóis insolúveis.

Para a localidade de Coats Land, na Antártica (cerca de 200 km da costa), têm-se médias de concentrações elementares em cerca de 80 amostras de neve, representando uma série temporal entre 1923 e 1986. Na Cordilheira dos Andes Ocidentais, as medidas foram realizadas em apenas quatro amostras em um testemunho de gelo de Sajama, na Bolívia, a cerca de 200 km a sudoeste de Illimani. Essas quatro amostras representam diferentes épocas, todas anteriores ao século XX. Apesar do local de extração do testemunho de gelo de Sajama encontrar-se, assim como o Illimani, também sobre a Cordilheira dos Andes, os regimes de precipitação e de processos pós-deposicionais em ambas as localidades são bastante diferentes. Enquanto a fonte principal das massas de ar úmidas que atingem o Illimani encontra-se a leste representada pela Bacia Amazônica e, em última instância pelo Oceano Atlântico, Sajama sofre o impacto de massas de ar originárias do Oceano Pacífico. Há um gradiente decrescente de precipitação ao longo da Cordilheira dos Andes no sentido leste-oeste: a taxa de acumulação de neve média em Sajama é de cerca de 0,40 metros de água por ano (Ferrari *et al.*, 2001), enquanto no Illimani essa taxa atinge cerca de 0,64 metros de água por ano (Simões *et al.*, 2003). As concentrações elementares médias no Illimani, mostradas na Tabela 4.4, foram calculadas segundo diferentes metodologias para possibilitar diversas comparações. Primeiramente calculou-se uma média geral de todas as 744

Tabela 4.4 - Concentrações elementares médias medidas no Illimani e em outras localidades.

Período	Antártica ^a		Sajama ^b			Illimani ^c				
	1923-86	22 ka AP	8 ka AP	ca. 1650	ca. 1897	Todas amostras, 1919-99, T	Estação Seca, 1919-99, S	Estação Úmida, 1919-99, U	Estação Seca, 1919-25, Si	Estação Úmida, 1919-25, Ui
Elemento	Concentrações (ng g ⁻¹)									
Li						0,251	0,900	0,0351	0,614	
Na	60	63	74	165	118	71,4	249	12,4	165	7,53
Mg						33,6	133	4,28	88,5	3,93
Al	1,7	205	240	540	373	233	965	18,1	701	25,6
P						6,19	21,3	1,53	12,3	1,22
K						101	388	14,3	270	11,7
Ca						86,6	255	23,9	151	19,0
Sc						0,0412	0,145	0,00607	0,104	0,00576
Ti		1,40	1,63	0,38	0,96	15,2	65,5	1,23	46,4	1,84
V		0,056	0,15	0,071	0,105	0,342	1,25	0,0331	0,897	0,0380
Cr		0,034	0,045	0,010	0,024	1,03	1,01	0,490	0,445	0,0837
Mn		2,460	3,525	5,160	3,620	3,39	12,0	0,586	7,75	0,304
Fe						112	480	11,6	331	13,6
Co		0,061	0,035	0,056	0,043	0,223	0,328	0,116	0,140	0,00824
Ni						0,654	0,465	0,419	0,170	0,0410
Cu	0,0035 ^a	0,090	0,240	0,058	0,147	2,77	2,31	2,44	0,890	0,405
Zn	0,0015	0,266	0,224	0,205	0,380	3,03	4,41	2,47	1,99	0,599
Ga						0,0710	0,284	0,00594	0,218	0,00778
Ge						0,0120	0,0277	0,00261	0,0179	0,00142
As						0,623	1,53	0,334	0,872	0,171
Rb						0,435	1,86	0,0395	1,34	0,0474
Sr						1,31	4,76	0,146	3,06	0,123
Y						0,0669	0,284	0,00631	0,221	0,00800
Zr						0,386	1,57	0,0406	1,12	0,106
Nb						0,0558	0,181	0,00994	0,157	0,0120
Mo		0,0055	0,0144	0,0083	0,0105	0,0286	0,0474	0,0193	0,0208	0,00440
Pd		0,00032	0,00042	0,00028	0,00032	0,00247	0,00460	0,000935	0,00296	
Ag		0,00054	0,00066	0,00058	0,00171	0,00452	0,00723	0,00334	0,00616	0,00391
Cd	0,0001	0,0018	0,0040	0,0060	0,0079	0,0127	0,0207	0,00837	0,00896	0,00184
Sb		0,0016	0,0025	0,0051	0,111	0,0525	0,146	0,0242	0,182	0,0350
Cs						0,0539	0,219	0,00569	0,166	0,00781
Ba		1,78	1,91	1,30	1,29	2,91	10,9	0,349	7,63	0,295
La						0,132	0,575	0,0108	0,404	0,0126
Ce						0,271	1,17	0,0227	0,823	0,0250
Pr						0,0303	0,131	0,00250	0,0905	0,00269
Nd						0,118	0,484	0,0106	0,336	0,00963
Sm						0,0231	0,0886	0,00221	0,0610	0,00187
Yb						0,00742	0,0275	0,000825	0,0215	0,000803
Lu						0,00131	0,00411	0,000190	0,00330	0,000167
Hf						0,0218	0,0671	0,00405	0,0538	0,00869
Ta						0,00698	0,0172	0,00231	0,0144	0,00303
Tl						0,00473	0,0129	0,000855	0,00964	0,000991
Pb		0,030	0,090	0,057	0,356	0,321	1,08	0,0820	0,974	0,0935
Th						0,0428	0,170	0,00427	0,106	0,00607
U		0,0044	0,0081	0,0027	0,0053	0,0117	0,0456	0,00116	0,0339	0,00151

a) Wolff *et al.*, 1999, Coats Land, Antártica, 77°34'S, 25°22'W, 1420 m anm. Cerca de 80 amostras. Média Cu antes 1970: ~0,0025 ng g⁻¹; b) Ferrari *et al.*, 2001, uma amostra por data: 22ka AP (antes do presente), 8ka AP, ca. 1650 e ca. 1897, Sajama, Bolívia, 18°06'S, 68°53'W, 6542 m anm; c) Correia *et al.*, 2003a, Illimani, Bolívia, 16°37' S, 67° 46'W. 6350 m anm. Número de amostras usadas nas médias: 744 (todas amostras), 76 (estação seca), 190 (estação úmida), 7 (estação seca 1919-25), 9 (estação úmida 1919-25).

amostras, correspondendo ao período 1919 a 1999, e indicada na tabela como “T”. Em seguida, calcularam-se as médias sazonais correspondentes ao mesmo período, utilizando-se 76 amostras para as estações secas (indicada por “S” na Tabela 4.4), e 190 amostras para as estações úmidas (indicadas por “U”). As concentrações elementares médias durante as estações úmidas indicam estimativas dos menores valores de concentração medidos, enquanto as médias das estações secas correspondem aos valores máximos tipicamente observados no testemunho. Também foram calculadas médias de concentrações elementares para os anos correspondentes ao início do registro, para os quais espera-se a menor ocorrência de impactos antropogênicos dentre as amostras coletadas. Essas médias sazonais de concentrações elementares do início do registro são indicadas por “Si” (estação seca) e “Ui” (estação úmida), e correspondem aos anos entre 1919 e 1925.

Na Tabela 4.4 nota-se que várias concentrações elementares medidas no testemunho de gelo de Sajama têm valores compatíveis com os medidos em Illimani. Para o sódio, os valores de concentração em Sajama situam-se entre os valores das médias S e U em Illimani. Apesar de frequentemente associar-se o sódio ao aerossol de origem marinha, Ferrari e colaboradores (2001) mostraram que os fatores de enriquecimento desse elemento em relação à composição da crosta terrestre são próximos da unidade em Sajama, e portanto nesse caso o sódio está associado a fontes locais, como *salares* ou poeira do solo.

Em Coats Land a concentração de sódio média encontra-se dentro da faixa de valores medidos para Sajama e Illimani, mas nesse caso a origem atribuída por Wolff e colaboradores (1999) é o sal marinho, uma vez que a fração de terras expostas no continente antártico é bastante reduzida, e a massa de aerossóis é pequena comparada com os locais de amostragem situados na Cordilheira dos Andes. Esse fato também se reflete na baixa concentração de alumínio medida na Antártica em comparação com Illimani e Sajama. A faixa de concentrações S e U no Illimani também abrange os valores medidos para Sajama para manganês, molibdênio, bário e urânio, especialmente quando se considera a variabilidade natural do sistema, e o número limitado de amostras para Sajama.

Em geral, os valores de concentração para titânio, vanádio e crômio medidos

no Illimani estão acima dos valores registrados em Sajama. Isso pode estar relacionado a diferenças intrínsecas na sensibilidade de cada local de amostragem ao impacto de fontes naturais de ressuspensão de poeira do solo, mas não se pode excluir as diferenças na preparação de amostras discutidas anteriormente: as amostras de Ferrari e colaboradores (2001) não sofreram digestão ácida antes da análise por ICP-MS, o que pode ocasionar ionização parcial de partículas insolúveis de aerossol, resultando em medidas com valores de concentração reduzidos ou instáveis para alguns elementos (Freydier, 1997). No caso do cromo, nota-se um aumento das variações sazonais de concentração no Illimani ao longo do século XX, provavelmente devido à emissões antropogênicas, uma vez que esse elemento apresenta fatores de enriquecimento de cerca de 100 durante a estação úmida, conforme discutido mais adiante.

Para o cobalto, as faixas de concentração sazonais Si e Ui medidas em Illimani no início do século XX compreendem os valores medidos em Sajama. A faixa de concentrações médias do cobalto de S a U para o registro completo entre 1919 e 1999 mostra níveis de concentração mais elevados, indicando um provável aumento do impacto antropogênico. Para o chumbo a situação é semelhante, as médias sazonais Si e Ui em Illimani são compatíveis com os valores medidos em Sajama. No entanto, nota-se que a faixa de concentrações do chumbo de Si a Ui é similar à faixa S a U, *i.e.*, as concentrações sazonais de chumbo no início do século XX são semelhantes à concentração média durante todo o registro. Isso pode estar relacionado ao impacto de diferentes fontes de aerossol ao longo do século, como por exemplo a atividade de mineração da prata no início do século, na qual o chumbo era expelido abertamente na atmosfera, e posteriormente a adição do chumbo em combustíveis automotivos na segunda metade do século XX.

Outro elemento químico comumente associado a fontes antrópicas, o cádmio, também mostra um comportamento similar ao longo do registro. As concentrações sazonais do cádmio no início do século XX em Illimani são compatíveis com os valores medidos em Sajama. No entanto, a concentração média para todas as amostras, T, é cerca de uma ordem de magnitude superior aos valores máximos registrados no início do século, evidenciando uma forte tendência de aumento ao

longo do registro. A concentração média do cádmio no Illimani é cerca de duas ordens de magnitude superior à medida correspondente em Coats Land durante aproximadamente o mesmo período de tempo (1923-1986).

A amostra de Sajama datada de ca. 1897 mostra uma concentração de antimônio com mais de uma ordem de grandeza superior às demais amostras do mesmo local. Essa concentração de antimônio em Sajama no final do século XIX é compatível com os valores médios sazonais no início do século XX em Illimani. A baixa concentração de antimônio nas três amostras mais antigas de Sajama pode ser devida a um impacto limitado das fontes desse elemento, o que indicaria uma tendência de aumento sobre os Andes ao longo do tempo, mas a metodologia de preparo de amostras de Ferrari e colaboradores (2001) também pode ter influenciado esses resultados.

A concentração média de zinco em Coats Land é cerca de 2000 vezes menor que a média em Illimani para todo o registro. A média de concentração para o cobre em Coats Land para amostras anteriores a 1970 é cerca de três ordens de magnitude inferior ao medido em Illimani para todo o registro. No caso das medidas de concentração da prata, paládio, cobre e zinco, as médias em Illimani são sempre superiores às registradas em Sajama. Uma possível explicação para essa constatação é o maior impacto de atividades de mineração sobre Illimani em comparação com Sajama. Note-se ainda que as médias sazonais S e U para o cobre em Illimani são bastante similares, o que está de acordo com uma origem antrópica (portanto com menor influência sazonal) devido à atividades de mineração para esse elemento.

4.8 Fatores de Enriquecimento

Os perfis de concentração medidos para o lítio (Figura 4.13) e para o titânio (Figura 4.14) mostram características gerais presentes no registro e comuns à maioria dos elementos relacionados às fontes de aerossol regionais. Uma ferramenta importante utilizada para obter-se uma estimativa da contribuição de outras fontes de aerossol são os fatores de enriquecimento, calculados com base em uma fonte de referência. Os fatores de enriquecimento (FE) são calculados de acordo com a

equação convencional:

$$FE = \frac{[X / Ref]_{amostra}}{[X / Ref]_{referencia}} \quad \text{Eq. 4.3}$$

onde X é a concentração do elemento para o qual se busca o fator de enriquecimento, e Ref é a concentração do elemento de referência a ser utilizado. Após o estudo de várias opções, decidiu-se utilizar o alumínio como elemento de referência, tomando como fonte o aerossol originado da ressuspensão de poeira do solo.

Neste trabalho as razões de concentrações elementares de referência correspondem à composição média do solo determinada por Bowen (1979). Essa escolha está sujeita a algumas dificuldades, dada a ocorrência de processos de fracionamento na interface entre o solo e a atmosfera, durante a produção mecânica do aerossol. Outra desvantagem surge do fato de se utilizar a composição média do solo, que pode ser diferente das condições locais, como por exemplo com a presença dos *salares*, enriquecidos em lítio. No entanto, a utilização dessa fonte de referência permite que outros autores comparem seus resultados com os apresentados neste trabalho, e portanto esse procedimento foi adotado. Posteriormente discute-se um procedimento para efetuar uma renormalização das razões elementares na fonte de aerossóis utilizada como referência, removendo-se as eventuais dificuldades associadas à escolha da referência de composição média do solo de Bowen (1979).

A Figura 4.15 mostra os fatores de enriquecimento médios calculados para todos os elementos medidos neste trabalho, para as estações seca e úmida. Enquanto as concentrações elementares durante a estação úmida são em geral inferiores às da estação seca (e.g. Figura 4.13), os respectivos fatores de enriquecimento observam o comportamento oposto, com valores mais elevados durante a estação úmida. Isso indica que durante o inverno (estação seca), o aerossol depositado tende a apresentar uma composição mais próxima à da composição média do solo, devido à maior facilidade de mobilização do aerossol devido à relativa baixa umidade do solo e variações nos padrões de intensidade e direção dos ventos. Durante o verão (estação úmida) o aerossol de origem de ressuspensão de solo local ou regional tende a ser mais facilmente removido por

processos de deposição úmida. Partículas de aerossol transportadas de longas distâncias em geral apresentam diâmetros aerodinâmicos menores que partículas originadas localmente da ressuspensão de poeira do solo, explicando a remoção preferencial desse tipo de aerossol em detrimento daquele nos processos de deposição úmida. Esse resultado acrescenta uma nova dimensão para a relevância das amostras de estação úmida, considerando-se a avaliação do impacto de fontes não-locais sobre os Andes Orientais.

Figura 4.15 - Fatores de enriquecimento médios para os elementos medidos durante as estações seca e úmida: (a) elementos intensamente a moderadamente enriquecidos; (b) elementos levemente enriquecidos.

Na Figura 4.15 distinguem-se pelo menos três grupos de elementos com fatores de enriquecimento na estação úmida:

a) elementos intensamente enriquecidos, com $FE > 100$: cobre, prata (com poucas amostras), arsênio, antimônio, zinco, cádmio, molibdênio, cobalto, níquel e crômio;

b) elementos moderadamente enriquecidos, com $100 > FE > 10$

aproximadamente: tálio, sódio, chumbo, fósforo, germânio, cálcio, lítio, potássio e bário;

c) elementos levemente enriquecidos, com $FE < 10$: tântalo, nióbio, magnésio, cério, manganês, estrôncio, escândio, vanádio, háfnio, cério, urânio, ferro, tório, praseodímio, samário, lantânio, rubídio, neodímio, titânio, lutécio, gálio, itérbio, ítrio e zircônio.

Os elementos intensamente enriquecidos apresentam maiores probabilidades de serem originários de fontes diferentes do aerossol de poeira de solo. Vários elementos nesse grupo, como cobre, arsênio e cádmio por exemplo, são freqüentemente associados a fontes de poluição geradas por atividades econômicas antrópicas. Hong e colaboradores (1996a) indicam o Chile, a sudoeste de Illimani, como sendo o maior produtor mundial de cobre. Juntamente com o Peru, ao norte de Illimani, os dois países estão entre os cinco maiores produtores mundiais de cobre atualmente (Hong *et al.*, 1996a).

No grupo de elementos moderadamente enriquecidos há elementos de origens naturais originários de fontes diferentes da poeira do solo, como sódio, cálcio e lítio (dos *salares*). Fósforo e potássio são elementos que participam de ciclos biogeoquímicos naturais na Bacia Amazônica, situada vento acima em relação ao local de extração do testemunho de gelo de Illimani. O zinco também participa de emissões biogênicas naturais, mas os fatores de enriquecimento elevados observados para essa espécie sugerem uma influência antrópica. O chumbo tem freqüentemente origens antrópicas, e uma possível explicação para o enriquecimento observado seriam atividades de mineração em Chacaltaya, ao norte de Illimani, ou contribuições de emissões veiculares devido ao acréscimo de chumbo à gasolina automotiva, prática ainda em uso em La Paz¹⁴.

Elementos com fatores de enriquecimento próximos da unidade como ferro, lantânio e titânio, são associados com a fonte de ressuspensão de poeira do solo. No entanto, é necessário lembrar que os valores mostrados na Figura 4.15 representam médias sazonais, e portanto podem haver situações nas quais as amostras divergem

14 R. Gallaire, comunicação pessoal, 2002.

desses valores médios devido à influência de outras fontes.

4.9 Caracterização do aerossol regional

Para se investigar a influência de diferentes fontes de aerossóis sobre as concentrações elementares medidas, pode-se utilizar a relação entre os fatores de enriquecimento crustais para cada elemento e a concentração do elemento de referência (neste trabalho, alumínio). A Figura 4.16 mostra essa relação para o lantânio (Figura 4.16a) e para o cobre (Figura 4.16b). O lantânio é um elemento do grupo das terras-raras, originário da poeira do solo e sem outras fontes conhecidas na região da Cordilheira dos Andes. O cobre, por sua vez, pode ter origem antrópica devido a atividades de mineração.

Figura 4.16 - Fatores de enriquecimento crustais e concentração do traçador de poeira do solo para as estações seca (76 amostras) e úmida (190 amostras) para (a) lantânio e (b) cobre.

Na Figura 4.16a os FE para o lantânio mostram um padrão de distribuição estável ao redor da unidade, para ambas estações seca e úmida, ao longo de uma variação de cerca de quatro ordens de magnitude para a concentração do alumínio.

Assim, a razão entre as concentrações de lantânio e alumínio encontra-se próxima do valor correspondente à composição média do solo, independentemente da concentração do traçador da fonte de poeira do solo. Os valores de FE do lantânio na estação úmida apresentam uma dispersão mais ruidosa que na estação seca, mas há mais amostras da estação úmida, então esse efeito pode ocorrer devido à flutuação estatística. Em contraste, a Figura 4.16b mostra o enriquecimento do cobre com relação à fonte crustal para o mesmo intervalo de concentrações do alumínio. À medida que as amostras apresentam maior massa depositada de aerossóis locais (*i.e.* alta concentração de alumínio), as razões de concentração entre cobre e alumínio nas estações seca e úmida tendem a valores compatíveis com a composição média do solo, quando então a fonte de poeira do solo sobrepõe-se de forma dominante perante outras fontes.

O padrão mostrado na Figura 4.16b constitui uma indicação clara da existência de outras fontes, cuja influência cresce à medida que a massa de aerossol local decresce nas amostras. Essa mesma relação entre FE e concentração de alumínio foi investigada para todos os demais elementos químicos medidos. A Figura 4.17 mostra os FE e a concentração de alumínio para lítio e potássio. Como discutido previamente, possíveis fontes para aerossóis enriquecidos em lítio são os *salares*, comuns na região. O potássio possui uma variedade de possíveis fontes, dentre as quais encontram-se subprodutos da queima de biomassa originados na Bacia Amazônica. Os padrões de distribuição para lítio e potássio na Figura 4.17 encontram-se em situação intermediária entre os padrões do lantânio e do cobre mostrados na Figura 4.16. Coerentemente, lítio e potássio foram classificados como pertencentes ao grupo de elementos moderadamente enriquecidos na Figura 4.15a, devido aos valores intermediários observados para seus fatores de enriquecimento.

Para ambos lítio e potássio na Figura 4.17, as amostras de estação úmida apresentam valores de FE variando de cerca de duas ordens de magnitude, indicando que para essas espécies químicas o maior impacto de fontes de aerossol não-locais ocorre durante o verão na região. A época com maior incidência de queimadas na Amazônia corresponde à estação seca de cada ano, quando extensas plumas cobrem frações significativas da América do Sul (Longo *et al.*, 1999). Em

consequência, os maiores picos de FE de potássio durante a estação úmida devem ser em geral provenientes de outras fontes, sendo que esse elemento participa de ciclos biogeoquímicos na Amazônia. Estatisticamente, se algum sinal da queima de biomassa durante a estação seca atinge a região de Illimani, deve ser pelo menos parcialmente atenuado pela fonte local de aerossóis de ressuspensão do solo durante o inverno, levando os valores de FE a seus patamares mínimos anuais.

Figura 4.17 - Fatores de enriquecimento crustais e concentração do traçador de poeira do solo para as estações seca (76 amostras) e úmida (190 amostras) para (a) lítio e (b) potássio.

Na Figura 4.17 os menores valores de FE durante a estação seca para ambos lítio e potássio estão situados acima da unidade. Uma vez que esses elementos formam um “platô” de valores de FE no extremo de alta concentração de aerossol de poeira do solo (*i.e.* alta concentração de alumínio), pode-se considerar essa razão entre concentrações elementares como aquela que efetivamente representa a composição característica do aerossol depositado na região de Illimani. Essa composição pode ser diferente da composição média do solo, em razão das diferenças locais de solos e de processos de fracionamento que ocorrem durante a mobilização do aerossol. Por hipótese, na condição de elevadas concentrações de

aerossol, apenas a fonte de poeira do solo rege as concentrações elementares medidas, e portanto as conclusões extraídas podem ser consideradas válidas enquanto a hipótese for correta.

A maior parte dos elementos químicos medidos mostra o platô de valores de FE para altas concentrações de alumínio na estação seca. Estudando-se em detalhe cada elemento, utilizando-se histogramas de seus valores de FE, pode-se definir os valores dos platôs a partir dos picos de frequência nos histogramas. A Figura 4.18 mostra esquematicamente esse procedimento para os FE do cádmio durante a estação seca. Esse elemento mostra um platô claramente definido à medida em que cresce a influência do aerossol de poeira de solo. Utilizando-se diferentes tamanhos de intervalos no histograma dos FE do cádmio, obtém-se o pico correspondente ao platô em torno do valor de 1,97, que corresponde à linha horizontal indicada na Figura 4.18. Esse processo pode ser repetido para todos os elementos medidos, apesar de alguns deles apresentarem problemas, como a não definição clara de um platô. Nesses casos o nível de platô encontrado pode ser considerado tentativo, como uma primeira aproximação.

Figura 4.18 - Fatores de enriquecimento do cádmio durante a estação seca e concentração do alumínio. No detalhe, o pico no histograma corresponde ao platô indicado pela linha horizontal.

Com esses níveis calculados de platôs de FE para todos os elementos, pode-se proceder uma renormalização das razões elementares da fonte de referência utilizada, *i.e.*, calcular as razões elementares características e efetivas que resultam em FE unitários para amostras próximas ao platô, uma vez que elas representam a fonte regional do aerossol depositado em Illimani.

A Tabela 4.5 mostra os resultados das determinações dos níveis de platôs de FE para todos os elementos medidos, juntamente com as razões de concentrações elementares na fonte original de composição média do solo de Bowen (1979), várias medidas de concentrações elementares em aerossóis andinos (Lawson e Winchester, 1979; Adams *et al.*, 1977; Adams *et al.*, 1980; Rojas *et al.*, 1990), e também os valores característicos de concentração elementar, calculados segundo o procedimento descrito acima, para o aerossol depositado em Illimani. Utilizou-se como referência as razões de concentrações elementares para o alumínio devido ao fato de que esse elemento é freqüentemente medido em diversos trabalhos.

A maioria dos elementos medidos apresenta níveis de platô de FE dentro de um fator dois das razões de concentração médias do solo. Exceções a essa observação ocorrem para elementos como arsênio (platô de FE de cerca de 9,95), sódio (3,51), lítio (2,62), níquel (0,261) e zircônio (0,259). Esses desvios em relação à composição média do solo refletem diferenças locais de composição e também o efeito de processos de fracionamento que ocorrem durante a mobilização do aerossol. Além desses efeitos, pode também haver diferenças locais na concentração do alumínio, elemento utilizado como o traçador da fonte de aerossóis provenientes do solo. Conseqüentemente, eventuais flutuações nas concentrações locais de alumínio refletem-se em variações dos FE para os demais elementos.

Note-se que o procedimento descrito para a identificação dos platôs de FE é baseado em uma abordagem estatística realizada sobre um universo de amostras confinado ao século XX, e portanto é nesse contexto que os resultados mostrados na Tabela 4.5 devem ser interpretados. Em particular, não se espera que a caracterização química do aerossol regional depositado no testemunho de gelo de Illimani esteja livre de contaminações antropogênicas. Por exemplo, Ferrari e colaboradores (2001) sugerem a existência de emissões antropogênicas

Tabela 4.5 - Platôs de FE, razões das concentrações elementares em relação ao Al na composição média do solo e em várias medidas de aerossóis andinos, comparados aos resultados de Illimani.

do solo e em partes metálicas de aerossóis antrópicos, comparados aos resultados de Illimani.									
Elemento Platô FE		Razões de concentrações elementares para o Al (x 10 ³)							Depósitos no Illimani ^f
		Solo médio ^a	Aerossóis						
			Chacaltaya ^b	Zongo ^b	Patacamaya ^b	Chacaltaya ^c	Chacaltaya ^d	Atacama ^e	
Li	2,62	0,352							0,924
Na	3,51	70,4				240	139		247
Mg	1,81	70,4				110	139		128
Al	1,00	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
P	1,49 ^g	11,3							16,7
K	1,84	197	210	1790 ^b	140	310	178	440	363
Ca	0,991	211	170	210	200	330	151	480	209
Sc	1,52 ^g	0,0986				0,17	0,17		0,150
Ti	0,897	70,4	40	30	30	61	36	90	63,2
V	1,03	1,27				1	1,3		1,31
Cr	0,704	0,986				2,4	1,43		0,694
Mn	0,697	14,1				10	6,7	30	9,82
Fe	0,848	563	530	320	280	710	394	780	478
Co	1,81	0,113				4	0,43		0,204
Ni	0,261	0,704				2	0,51		0,184
Cu	1,77 ^g	0,423				5		10	0,748
Zn	1,31 ^g	1,27				17		8	1,66
Ga	0,935	0,282					0,19		0,263
Ge	1,76	0,0141							0,0248
As	9,95	0,0845				6,4		7	0,841
Rb	0,870	2,11					1,4	6	1,84
Sr	1,33	3,52					2,58	10	4,69
Y	0,524	0,563							0,295
Zr	0,259	5,63							1,46
Nb	1,51 ^g	0,141							0,212
Mo	1,99	0,0169							0,0337
Ag	4,13 ^{g,h}	0,000704							0,00291
Cd	1,97	0,00493				4			0,00973
Sb	6,36 ^g	0,0141				3,4			0,0896
Cs	4,03	0,0563				0,3	0,29		0,227
Ba	1,53	7,04					6,3		10,8
La	0,936	0,56				0,6	1,3		0,527
Ce	1,53	0,704					1,4		1,08
Pr	1,26	0,0986							0,125
Nd	0,883	0,493							0,435
Sm	1,37	0,0634				0,11	0,096		0,0869
Yb	0,626	0,0423							0,0264
Lu	0,708	0,00563					0,007		0,00399
Hf	0,700 ^g	0,0845							0,0591
Ta	0,613	0,0282							0,0173
Tl	4,48	0,00282							0,0126
Pb	1,95 ^g	0,493				21		9	0,963
Th	1,34	0,127				0,2	0,19		0,170
U	1,51	0,0282							0,0424

a) Bowen, 1979; b) Lawson e Winchester, 1979. 2-4 amostras por local (todos na Bolívia), de Jul 1976 – Mar 1977, partículas acima de 4 μm . K em Zongo de fonte biogênica; c) Adams *et al.*, 1977. Todos os tamanhos de partícula; d) Adams *et al.*, 1980. Todos os tamanhos de partícula, amostras de Jul 1975 – Ago 1977; e) Rojas *et al.*, 1990. 34 amostras do norte do deserto de Atacama, Chile; f) Correia *et al.*, 2003a; g) Elementos que não formam platô bem definido; h) poucas amostras.

significativas na região dos Andes mesmo antes do início do século XX. Por outro lado, a caracterização do aerossol regional andino mostrada na Tabela 4.5 corresponde a uma “composição efetiva” para o aerossol depositado em Illimani ao longo do século XX, independentemente de fatores como a composição “verdadeira” do solo ou do fracionamento durante a produção do aerossol.

Na Tabela 4.5, comparando-se as razões de concentrações elementares em relação ao alumínio determinadas pelo método dos platôs e as medidas realizadas por outros autores, observam-se resultados concordantes para vários elementos, apesar das diferenças entre metodologias analíticas empregadas para as medições: sódio, magnésio, potássio, cálcio, escândio, titânio, vanádio, manganês, ferro, gálio, rubídio, cério, lantânio, césio, samário e tório. Esses elementos estão provavelmente ligados ao aerossol de poeira de solo produzido regionalmente. Entretanto, uma vez que os aerossóis atmosféricos agregam uma mistura de várias fontes naturais e antropogênicas, em geral não se espera obter razões idênticas de concentrações elementares para todos os elementos presentes nas amostras estudadas por pesquisadores diversos. De fato, elementos químicos usualmente relacionados a fontes de poluição antropogênica mostram razões de concentração mais elevadas que aquelas obtidas neste trabalho pelo método dos platôs de FE. Isso ocorre especialmente no caso do cromo, cobalto, níquel, cobre, zinco, arsênio, cádmio, antimônio e chumbo. Note-se em particular os elevados valores da razão cobre/alumínio medida no Chile (Deserto de Atacama) e chumbo/alumínio na Bolívia (Chacaltaya), devido à exploração mineira nessas regiões. Quase todos os elementos químicos medidos no Deserto de Atacama por Rojas e colaboradores (1990), exceto chumbo e zinco, apresentam razões de concentração mais elevadas que as medidas efetuadas sobre amostras de aerossóis na Bolívia. Essa constatação é compatível com a identificação de uma fonte significativa de metais pesados no Chile ligada à produção de cobre, segundo Hong e colaboradores (1996a).

4.10 O histórico da concentração de metais pesados

Na Figura 4.15 (pág. 71) nota-se que os elementos com maiores FE médios na estação úmida correspondem a metais pesados usualmente ligados a emissões antropogênicas decorrentes de atividades econômicas, eventualmente associadas a contribuições vulcânicas regionais. Várias dessas espécies químicas apresentam concentrações elementares maiores na segunda metade do século XX, em comparação com o registro do início do século (Correia *et al.*, 2003b, Apêndice B).

Utilizando-se a caracterização química dos depósitos presentes em Illimani, mostrada na Tabela 4.5, é possível calcular-se a fração das concentrações elementares de metais pesados que não são explicadas pela composição média do aerossol regional ao longo do século XX. Frequentemente essa fração das concentrações elementares medidas é designada como concentração de “excesso” do referido elemento químico. Neste trabalho adota-se a denominação de concentração elementar “não-terrígena”, subentendendo-se “terrígeno” como referente ao aerossol médio depositado em Illimani ao longo do século XX. A concentração não-terrígena para cada elemento químico foi calculada como:

$$C_{\text{ent}}^X = [X] \cdot \left(1 - \frac{1}{FE_T(X)} \right) \quad \text{Eq. 4.4}$$

onde C_{ent}^X é a concentração não-terrígena para o elemento em questão, $[X]$ representa sua respectiva concentração elementar, e $FE_T(X)$ é o fator de enriquecimento (não-nulo) do elemento com relação à assinatura terrígena, indicada na última coluna da Tabela 4.5. As incertezas associadas às medidas de concentrações não-terrígenas situam-se tipicamente entre 10 e 30 ng g⁻¹ para elementos leves como ferro, potássio, sódio e cálcio; entre 1 e 10 ng g⁻¹ para magnésio, fósforo, titânio, bário e manganês; e abaixo de 0,5 ng g⁻¹ para todos os demais elementos.

A Figura 4.19 mostra a concentração não-terrígena do cobre e do arsênio em função do tempo, obtida de acordo com a Equação 4.4. Observa-se na Figura 4.19 a ocorrência de períodos de elevada concentração relativa da fração não-terrígena para o cobre e para o arsênio, ao longo do século XX. Esses elementos estão

Figura 4.19 - Concentração elemental não-terrestre para o cobre e para o arsênio ao longo do século XX. No detalhe, o perfil do arsênio entre 1960 e 1999.

usualmente relacionados a atividades de extração mineral e refino de metais, que representam importantes fontes de recursos para a economia andina. A variação das

concentrações medidas ao longo do século XX pode estar associada a mudanças na história do desenvolvimento econômico dos povos andinos, em especial do Chile e do Peru, uma vez que a Bolívia apresenta pequena produção de cobre em comparação com esses países¹⁵. No entanto, valores históricos da produção mineira na região são escassas, dificultando uma comparação com os perfis de concentração obtidos. Uma rara exceção são as estimativas de emissão de arsênio devido à exploração de cobre na mina de Chuquicamata, no Chile (22° 19' S, 68° 56' W, 2800 m anm, 640 km ao sul de Illimani), mostradas na Figura 4.20¹⁶. Esse complexo mineiro, situado na parte setentrional do Chile, compreende a maior mina de cobre de vala aberta do mundo, medindo cerca de 4,5 km de extensão, por 3,5 km de largura e cerca de 800 m de profundidade. O complexo abriga ainda instalações para a fundição e refinarias para o processamento do cobre. Durante o processo de fundição ocorre a emissão atmosférica de arsênio e monóxido de carbono em grandes quantidades, resultando inclusive no fechamento de Chuquicamata por cerca de um mês em 1994 devido a constantes violações de padrões ambientais (EIA, 2003).

As estimativas de emissões de arsênio mostradas na Figura 4.20 indicam que o auge da exploração cuprífera em Chuquicamata ocorreu no início dos anos 80, sofrendo em seguida uma queda devido a condições de recesso econômico. Subseqüentemente as emissões de arsênio tornam a aumentar até atingir novo ápice em torno de 1990, recrudescendo em seguida. As taxas de emissão de arsênio durante o processo de fundição não refletem unicamente as condições de intensidade da atividade econômica, mas são também resultado da convolução da eficiência e da modernização dos processos de produção industriais. Em acordo, a companhia estatal chilena responsável pelo complexo de Chuquicamata informa que desde cerca de 1990 implementa políticas de controle e manejo ambientais visando a redução das taxas de emissão atmosféricas do arsênio e de outros poluentes (Codelco, 2003).

15 C. Serrano, **comunicação pessoal**, 2003.

16 Adaptado de C. Serrano, **comunicação pessoal**, 2003.

Figura 4.20 - Estimativas de emissão de arsênio ao longo do século XX, devido à exploração de cobre na mina de Chuquicamata, Chile. Adaptado de C. Serrano, *comunicação pessoal*, 2003.

Nota-se a existência de padrões semelhantes entre o perfil de concentração de cobre não-terrágeno mostrado na Figura 4.19 e as emissões de arsênio em Chuquicamata, mostradas na Figura 4.20. Não se busca aqui inferir uma relação direta de causalidade entre os dois perfis, mas considera-se que a emissão de arsênio na maior mina de cobre do mundo, a cerca de 640 km de Illimani, representa de modo geral as taxas de produção regionais do Chile, Bolívia e Peru. Nesse contexto, nota-se que a concentração não-terrágena de cobre na Figura 4.19 afasta-se definitivamente da oscilação de fundo a partir de cerca de 1960, atingindo os níveis máximos registrados no século XX no início da década de 80, posteriormente caindo na segunda metade dessa mesma década, e em seguida subindo novamente durante a década de 90. Apesar da queda das taxas de emissão

de arsênio a partir de 1990 na Figura 4.20, os níveis de cobre não-terrágeno na Figura 4.19 mantêm-se estáveis próximo dessa época, o que é compatível com um aumento da eficiência dos processos de extração e produção de cobre.

O perfil de concentração não-terrágena do arsênio, mostrado na Figura 4.19 indica um grande impacto sobre Illimani entre 1940 e 1955 aproximadamente. Infelizmente não há medidas históricas de atividades econômicas regionais que justifiquem esse comportamento. Em particular o cobre não-terrágeno não mostra variação expressiva na mesma época, sugerindo uma outra fonte associada ao arsênio. No entanto, o perfil do arsênio não-terrágeno é sugestivo, a época em que ocorre sua maior taxa de crescimento coincide com a ocorrência da Segunda Guerra Mundial, caindo a patamares menos elevados logo após 1945 e assim permanecendo até cerca de 1955, quando os níveis de arsênio não-terrágeno retornam a seus valores de fundo. No detalhe da Figura 4.19 nota-se, apesar das medidas ruidosas, que os níveis de arsênio não-terrágeno aumentam novamente a partir da década de 70, apresentando valores relativamente elevados durante a década de 80, e caindo progressivamente após 1990, em acordo qualitativo com o perfil das emissões de Chuquicamata na Figura 4.20.

As concentrações elementares não-terrágenas de outros metais pesados também apresentam variações expressivas ao longo do século XX. A Figura 4.21 mostra os perfis não-terrágenos para o cádmio e para o chumbo. O cádmio é em geral emitido para a atmosfera como subproduto durante os processos de mineração, fundição e refinamento do zinco, mas também do chumbo e do cobre.

O chumbo é emitido em atividades ligadas à mineração (USGS, 2003), mas também é usado como aditivo em combustíveis automotivos na região de La Paz. Há ainda evidências da presença de chumbo em plumas de aerossol de queimadas na Bacia Amazônica (Echalar *et al.*, 1998).

Nota-se na Figura 4.21 que as concentrações não-terrágenas de cádmio e de chumbo aumentam na segunda metade do século XX, especialmente após 1950, o que é compatível com um aumento do impacto de atividades antrópicas devido ao desenvolvimento econômico. O chumbo não-terrágeno apresenta concentrações não desprezíveis já no início do século XX.

Figura 4.21 - Concentração elementar não-terrágena para cádmio e chumbo ao longo do século XX.

As concentrações não-terrágenas de potássio, zinco e fósforo foram calculadas segundo a Equação 4.4 buscando-se estudar a razão entre esses elementos, uma vez que Echalar e colaboradores (1995) apontam essas espécies como características de

emissões de queimadas na Bacia Amazônica. As razões típicas entre esses elementos, medidas sobre grandes áreas da Bacia Amazônica durante a época de queimadas (Artaxo *et al.*, 1998), refletem a composição média do aerossol transportado a longas distâncias a partir de sua origem. No entanto, calculando-se essas razões entre as concentrações não-terrígenas do potássio, zinco e fósforo medidas ao longo do século XX no testemunho de gelo de Illimani, verifica-se que apenas em poucas ocasiões observam-se valores das razões condizentes com a composição média do aerossol originado de queimadas. Isso corrobora de forma independente a discussão sobre a dificuldade da detecção de sinais de queimadas provenientes da Bacia Amazônica, desenvolvida na seção anterior.

4.11 Fluxos efetivos de deposição de elementos traço, espécies iônicas e aerossol insolúvel

A deposição de espécies químicas sobre as geleiras andinas, ocorrida por ocasião da precipitação, pode em princípio sofrer modificações devido a processos pós-deposicionais nas camadas de neve (Ginot *et al.*, 2001; Stichler *et al.*, 2001), com variada intensidade ao longo do tempo. A acumulação ao longo do testemunho de Illimani, calculada segundo a Equação 4.2 (pág. 40), corresponde à resultante da convolução dos processos de deposição e de modificações pós-deposicionais. Assim, os fluxos de deposição de elementos traço, espécies iônicas e de aerossol insolúvel, obtidos a partir do perfil de acumulação de Illimani, são designados neste trabalho como fluxos *efetivos* de deposição, em contraposição a medidas diretas de fluxos descendentes de espécies químicas.

A partir da separação das frações terrígenas e não-terrígenas de concentrações elementares, discutida anteriormente, e com o perfil de acumulação do testemunho de gelo de Illimani, são calculados os fluxos efetivos de deposição de elementos traço como:

$$\left[\phi_{mt,t}^i(t) \right]_{t_1}^{t_2} = \int_{x_1(t_1)}^{x_2(t_2)} \frac{H}{H - x'} \cdot C_{mt,t}^i(x') \cdot l(x') \rho(x') dx' \quad \text{Eq. 4.5}$$

onde $\phi_{nt,t}^i(t)$ é o fluxo efetivo do elemento i em sua fração não-terrígena (nt) ou terrígena (t), H é a profundidade total do testemunho (cerca de 137 metros), x é a profundidade do ponto médio de cada amostra, $C_{nt,ct}^i(x')$, é a concentração não-terrígena (cnt) ou terrígena (ct) do elemento i , $l(x')$ é o comprimento de cada amostra, e $\rho(x')$ é o perfil de densidade volumétrica do testemunho de gelo. Pode-se tomar $t_2 - t_1$ equivalente ao intervalo de profundidade de cada amostra, calculando-se assim os fluxos efetivos ponto-a-ponto, ou então determinar um intervalo maior, calculando-se por exemplo fluxos efetivos de períodos anuais. Para o cálculo dos fluxos efetivos de espécies iônicas (De Angelis *et al.*, 2003b) e do aerossol insolúvel (Simões *et al.*, 2003), utiliza-se ainda a Equação 4.5, sem no entanto haver separação das frações terrígenas e não-terrígenas.

Como exemplo, a Figura 4.22 mostra os fluxos de deposição efetivos anuais para as frações terrígenas e não-terrígenas do cobre e do arsênio, calculados segundo a Equação 4.5. A soma das duas frações resulta nas estimativas do fluxo de deposição total de cobre para cada ano do registro. Na primeira metade do século XX, o fluxo de deposição efetivo do cobre equilibra-se entre contribuições terrígenas e não-terrígenas com intensidades semelhantes, ou mesmo com o predomínio da deposição terrígena em alguns anos. Após 1960 nota-se a crescente disparidade entre os componentes terrígeno e não-terrígeno do cobre, atingindo-se o pico histórico não-terrígeno em 1981, com um fluxo de deposição acima de $9 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2}$. Como comparação, Hong e colaboradores (1996b) estimam o fluxo anual atual de cobre sobre a região central da Groenlândia em cerca de $0,002 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2}$.

O arsênio na Figura 4.22 mostra um padrão distinto, com grandes contribuições relativas de deposição não-terrígena aproximadamente entre 1940 e 1955, e em seguida novamente a partir de meados da década de 70. Nota-se ainda a variabilidade natural do fluxo de deposição terrígeno de arsênio, atingindo níveis relativamente elevados nos anos de 1947 e 1969 devido a condições meteorológicas particulares desses anos.

Figura 4.22 - Fluxos de deposição efetivos anuais para as frações terrígenas e não-terrígenas do cobre e do arsênio ao longo do século XX.

A Figura 4.23 mostra os fluxos de deposição efetivos para o cádmio e para o zinco, elementos que apresentam perfis semelhantes apesar da diferença de cerca de duas ordens de grandeza em valores absolutos. Assim como o cobre, esses elementos têm significativas contribuições antropogênicas advindas da exploração mineira na região. Nota-se que durante os anos de 1956-57 e 1980-81 ocorreram taxas elevadas de deposição de cádmio e zinco. Diferentemente dos demais elementos traço, nota-se na Figura 4.23 que o zinco atinge seu pico de deposição em anos recentes, superando a marca de $7,5 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2}$ em 1998. Os anos de 1947 e 1969 mostram taxas elevadas de deposição terrígena, comparadas com o valor médio desse componente. Incidentalmente, Martins e colaboradores (1999) mostraram o aumento da concentração de zinco após 1950 em um estudo de anéis de árvore na Bacia Amazônica.

A Figura 4.24 mostra os fluxos de deposição efetivos para o chumbo e para o fósforo. Apesar de freqüentemente associar-se o chumbo a fontes de poluição antropogênicas, seu fluxo de deposição no testemunho de Illimani indica o predomínio da fração terrígena natural ao longo do século XX. O fluxo de deposição de chumbo não-terrígeno expande-se na segunda metade do século passado, provavelmente associado à utilização desse elemento como aditivo em combustíveis automotivos. Assim como na Figura 4.23, nota-se a marcante influência da fonte terrígena em 1947 e 1969 para os fluxos de deposição do chumbo e do fósforo. Este último em particular participa de importantes ciclos biogeoquímicos no ambiente da Bacia Amazônica, constituindo um nutriente crítico para o desenvolvimento da floresta. A evolução histórica dos fluxos de deposição de fósforo não-terrígeno sobre os Andes pode oferecer indicações sobre o funcionamento de mecanismos de exportação de nutrientes da Amazônia.

Figura 4.23 - Fluxos de deposição efetivos anuais para as frações terrígenas e não-terrígenas do cádmio e do zinco ao longo do século XX.

Figura 4.24 - Fluxos de deposição efetivos anuais para as frações terrígenas e não-terrígenas do chumbo e do fósforo ao longo do século XX.

A Figura 4.25 ilustra o comportamento dos fluxos totais de deposição de sulfato e do aerossol insolúvel, componentes maioritários da composição química do testemunho de gelo de Illimani, ao longo do século XX. De Angelis e colaboradores (2003a) utilizaram a técnica de cromatografia iônica para medir a concentração de sulfato, à qual corresponde a maior fração da massa de espécies químicas solúveis. Explosões vulcânicas locais e remotas contribuem esporadicamente com o aumento dos fluxos de deposição de sulfato, superpondo-se à tendência de aumento observada ao longo do século XX, especialmente em suas últimas décadas. O conteúdo de partículas insolúveis foi determinado por Simões e colaboradores (2003), e para o cálculo dos fluxos de deposição utilizou-se o valor de densidade volumétrica média de 2500 kg m^{-3} para as partículas de aerossol. Nota-se a ocorrência de pelo menos três ciclos de aumento e diminuição dos fluxos de deposição de aerossol, o primeiro entre cerca de 1935 e 1950, em seguida de 1950 a 1985 e por fim entre 1985 e 1999. Esse comportamento cíclico do fluxo de deposição de aerossóis pode estar relacionado a padrões de circulação e intensidade de ventos na região do Altiplano boliviano, com eventuais contribuições vulcânicas regionais. Há evidências da existência de fontes persistentes de geração de aerossóis nessa região (Prospero *et al.*, 2002), mas informações históricas sobre a evolução da intensidade dessas fontes durante o século XX são limitadas.

Utilizando-se todo o registro histórico na integral da Equação 4.5 (pág. 86) obtém-se uma medida do impacto acumulado da deposição de espécies químicas ao longo do século XX. A Tabela 4.6 mostra esse resultado para as concentrações elementares medidas por ICP-MS e para o aerossol insolúvel, enquanto a Tabela 4.7 mostra o resultado equivalente para espécies medidas por cromatografia iônica. Na Tabela 4.6 tem-se à esquerda a deposição total de espécies químicas acumulada ao longo do século XX, em unidades de kg m^{-2} , separadas em suas frações terrígena e não-terrígena, e em sua totalidade. Na mesma tabela, à direita, mostra-se a taxa média de deposição anual ao longo do registro, também segundo a classificação de frações terrígena, não-terrígena e total, em unidades de $\text{kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. As taxas de deposição do alumínio são, por definição, completamente terrígenas, segundo a metodologia adotada neste trabalho.

Figura 4.25 - Fluxos de deposição efetivos anuais para o sulfato, medido por cromatografia iônica (De Angelis et al., 2003a), e para o aerossol insolúvel, medido por contador Coulter (Simões et al., 2003), ao longo do século XX.

Tabela 4.6 - Fluxos de deposição efetivos de concentrações elementares e de aerossol insolúvel. Valores acumulados e médias anuais ao longo do século XX (1919-1999).

Elemento	Total acumulado ($\times 10^{-6}$ kg m ⁻²)			Média anual ($\times 10^{-6}$ kg m ⁻² ano ⁻¹)		
	Terrígeno	Não-terrígeno	Total	Terrígeno	Não-terrígeno	Total
Li	11,0	0,323	11,4	0,136	0,00399	0,140
Na	2950	575	3530	36,5	7,10	43,6
Mg	1520	208	1730	18,8	2,57	21,4
Al	11900	0	11900	147	0	147
P	200	36,3	236	2,47	0,448	2,92
K	4330	661	4990	53,5	8,16	61,6
Ca	2500	1070	3570	30,9	13,3	44,1
Sc	1,79	0,144	1,94	0,0222	0,00178	0,0239
Ti	755	43,5	798	9,32	0,537	9,85
V	15,7	0,373	16,0	0,193	0,00461	0,198
Cr	8,29	29,8	38,1	0,102	0,368	0,471
Mn	117	27,7	145	1,45	0,342	1,79
Fe	5710	354	6060	70,5	4,37	74,8
Co	2,44	8,55	11,0	0,0301	0,106	0,136
Ni	2,19	22,6	24,8	0,0271	0,280	0,307
Cu	8,93	87,2	96,1	0,110	1,08	1,19
Zn	19,9	97,4	117	0,245	1,20	1,45
Ga	3,14	0,213	3,36	0,0388	0,00263	0,0414
Ge	0,296	0,0388	0,335	0,00366	0,000479	0,00413
As	10,0	15,8	25,9	0,124	0,196	0,320
Rb	21,9	1,05	23,0	0,271	0,0130	0,284
Sr	56,0	9,26	65,2	0,691	0,114	0,805
Y	3,53	0,233	3,76	0,0436	0,00287	0,0464
Zr	17,4	2,95	20,4	0,215	0,0364	0,251
Nb	2,53	2,71	5,24	0,0313	0,0334	0,0647
Mo	0,402	0,587	0,989	0,00496	0,00725	0,0122
Ag	0,0348	0,151	0,186	0,000429	0,00186	0,00229
Cd	0,116	0,348	0,464	0,00144	0,00430	0,00573
Sb	1,07	1,17	2,24	0,0132	0,0145	0,0277
Cs	2,71	0,163	2,87	0,0335	0,00201	0,0355
Ba	128	18,6	147	1,59	0,229	1,81
La	6,30	0,496	6,79	0,0777	0,00613	0,0839
Ce	12,9	1,15	14,0	0,159	0,0142	0,173
Pr	1,49	0,102	1,59	0,0184	0,00126	0,0196
Nd	5,20	0,512	5,71	0,0641	0,00633	0,0705
Sm	1,04	0,0658	1,10	0,0128	0,000812	0,0136
Yb	0,316	0,0320	0,348	0,00390	0,000395	0,00429
Lu	0,0477	0,00437	0,0520	0,000588	0,0000540	0,000642
Hf	0,706	0,157	0,863	0,00872	0,00193	0,0107
Ta	0,206	0,00591	0,212	0,00255	0,0000730	0,00262
Tl	0,151	0,0166	0,167	0,00186	0,000205	0,00207
Pb	11,5	2,62	14,1	0,142	0,0323	0,174
Th	2,04	0,167	2,20	0,0251	0,00206	0,0272
U	0,506	0,0470	0,553	0,00625	0,000580	0,00683
Aerossol insolúvel	--	--	48300	--	--	596

Tabela 4.7 - Fluxos de deposição efetivos de espécies medidas por cromatografia iônica (De Angelis et al., 2003a). Valores acumulados e médias anuais ao longo do século XX (1919-1999).

Espécie	Total acumulado ($\times 10^{-6}$ kg m ⁻²)	Média anual ($\times 10^{-6}$ kg m ⁻² ano ⁻¹)
F ⁻	13,8	0,171
Acetato + Gliconato	779	9,62
Formato	3780	46,6
Ácido metil-sulfônico	52,6	0,649
Cl ⁻	1330	16,4
NO ₃ ⁻	5530	68,3
SO ₄ ²⁻	10300	127
Oxalato	137	1,69
Na ⁺	650	8,03
NH ₄ ⁺	2630	32,5
K ⁺	430	5,32
Mg ⁺²	252	3,11
Ca ⁺²	1710	21,2
H ⁺	149	1,84

Na Tabela 4.6 nota-se em particular que para níquel, cobre e zinco, a deposição terrígena natural sobre os Andes em todo o século XX não representa mais que cerca de 9% do total no caso dos dois primeiros e 17% no caso do zinco. Outros elementos mostram relações semelhantes, em especial no caso do crômio, cobalto e cádmio, para os quais a parte terrígena representa entre 22% e 25% do total depositado, ou ainda para o arsênio, molibdênio e antimônio, com contribuições terrígenas variando entre 39% e 48% da totalidade da deposição no século XX. As Figuras 4.26 e 4.27 ilustram as contribuições relativas das frações terrígena e não-terrígena para a deposição total dos elementos da Tabela 4.6 durante o século XX. Evidencia-se nas Figuras 4.26 e 4.27 a dominância de fontes não-terrígenas sobre a deposição de vários metais pesados no acumulado ao longo do século XX. Essas fontes representam assim o principal fator responsável pela mobilização e pelo transporte de metais pesados entre reservatórios naturais.

Vários elementos químicos da Tabela 4.6 apresentam taxas de deposição anuais variáveis ao longo do registro histórico, em especial para as últimas décadas do século XX. Buscando-se estudar os efeitos dessas variações sobre as taxas de deposição efetivas acumuladas, dividiu-se arbitrariamente o registro histórico em duas partes para o cálculo das integrais de fluxos de deposição da Equação 4.5 (pág. 86). A primeira parte constitui o início do registro, entre 1919 e 1969, enquanto a

segunda parte compreende aproximadamente as três últimas décadas do século XX, entre 1970 e 1999, período que corresponde a elevados níveis de desenvolvimento econômico na América do Sul e em particular na região da Bacia Amazônica.

Figura 4.26 - Fluxo de deposição efetivo total acumulado ao longo do século XX para o aerossol insolúvel, Al, Fe, K, Ca, Na, Mg, Ti, P, Ba, Mn, Zn, Cu, Sr, Cr, As, Ni, Rb e Zr.

Figura 4.27 - Fluxo de deposição efetivo total acumulado ao longo do século XX para V, Pb, Ce, Li, Co, La, Nd, Nb, Y, Ga, Cs, Sb, Th, Sc, Pr, Sm, Mo, Hf, U, Cd, Yb, Ge, Ta, Ag, Tl e Lu.

Calcularam-se assim as médias anuais dos fluxos de deposição efetivos nos períodos 1919-1969 e 1970-1999, conforme mostra a Tabela 4.8 para elementos medidos por ICP-MS e para o aerossol insolúvel, enquanto a Tabela 4.9 mostra os resultados equivalentes para as espécies determinadas por cromatografia iônica.

Tabela 4.8 - Fluxos de deposição efetivos médios para concentrações elementares e de aerossol insolúvel. Médias anuais do período 1919-1969 e do período 1970-1999.

Elemento	Médias anuais entre 1919 e 1969 ($\times 10^{-6}$ kg m ⁻² ano ⁻¹)			Médias anuais entre 1970 e 1999 ($\times 10^{-6}$ kg m ⁻² ano ⁻¹)		
	Terrígeno	Não-terrígeno	Total	Terrígeno	Não-terrígeno	Total
Li	0,141	0,00322	0,144	0,128	0,00528	0,133
Na	37,8	2,65	40,4	34,2	8,72	42,9
Mg	19,5	1,33	20,8	17,6	1,86	19,5
Al	153	0	153	138	0	138
P	2,56	0,0165	2,57	2,32	1,18	3,50
K	55,4	4,18	59,6	50,2	7,01	57,2
Ca	32,0	2,28	34,3	29,0	31,9	60,9
Sc	0,0230	0,000723	0,0237	0,0208	0,00358	0,0244
Ti	9,65	0,464	10,1	8,74	0,662	9,41
V	0,200	0,00107	0,201	0,181	0,0106	0,192
Cr	0,106	0,121	0,227	0,0960	0,789	0,885
Mn	1,50	0,0161	1,52	1,36	0,897	2,26
Fe	73,0	2,10	75,1	66,2	8,23	74,4
Co	0,0312	0,0104	0,0415	0,0282	0,267	0,296
Ni	0,0281	0,113	0,141	0,0254	0,563	0,589
Cu	0,114	0,164	0,279	0,103	2,63	2,73
Zn	0,254	0,538	0,792	0,230	2,33	2,56
Ga	0,0402	0,00253	0,0427	0,0364	0,00279	0,0392
Ge	0,00379	0,000288	0,00408	0,00343	0,000803	0,00423
As	0,128	0,196	0,325	0,116	0,195	0,311
Rb	0,281	0,00760	0,288	0,254	0,0222	0,276
Sr	0,716	0,0411	0,757	0,649	0,126	0,775
Y	0,0451	0,00262	0,0478	0,0409	0,00330	0,0442
Zr	0,223	0,0248	0,247	0,202	0,0105	0,212
Nb	0,0324	0,0399	0,0723	0,0293	0,0225	0,0519
Mo	0,00514	0,00346	0,00860	0,00466	0,0137	0,0184
Ag	0,000445	0,000262	0,000707	0,000403	0,00458	0,00499
Cd	0,00149	0,00122	0,00270	0,00135	0,00954	0,0109
Sb	0,0137	0,00912	0,0228	0,0124	0,0236	0,0360
Cs	0,0347	0,00226	0,0370	0,0314	0,00158	0,0330
Ba	1,64	0,0970	1,74	1,49	0,202	1,69
La	0,0805	0,00635	0,0869	0,0730	0,00575	0,0787
Ce	0,164	0,0131	0,177	0,149	0,0160	0,165
Pr	0,0190	0,00128	0,0203	0,0173	0,00123	0,0185
Nd	0,0665	0,00619	0,0726	0,0602	0,00656	0,0668
Sm	0,0133	0,000800	0,0141	0,0120	0,000831	0,0129
Yb	0,00404	0,000378	0,00442	0,00366	0,000423	0,00408
Lu	0,000610	0,0000530	0,000663	0,000552	0,0000557	0,000608
Hf	0,00903	0,00213	0,0112	0,00819	0,00160	0,00979
Ta	0,00264	0,000567	0,00321	0,00239	0,000521	0,00291
Tl	0,00193	0,000122	0,00205	0,00175	0,000347	0,00209
Pb	0,147	0,0333	0,180	0,133	0,101	0,234
Th	0,0260	0,00258	0,0286	0,0236	0,00117	0,0248
U	0,00648	0,000505	0,00698	0,00587	0,000709	0,00658
Aerossol insolúvel	--	--	485	--	--	785

Tabela 4.9 - Fluxos de deposição efetivos médios para espécies medidas por cromatografia iônica (De Angelis et al., 2003a). Médias anuais do período 1919-1969 e do período 1970-1999.

Espécie	Médias anuais entre 1919 e 1969 ($\times 10^{-6}$ kg m ⁻² ano ⁻¹)	Médias anuais entre 1970 e 1999 ($\times 10^{-6}$ kg m ⁻² ano ⁻¹)
F ⁻	0,0965	0,298
Acetato + Gliconato	8,72	11,1
Formato	39,2	59,2
Ácido metil-sulfônico	0,521	0,866
Cl ⁻	11,2	25,3
NO ₃ ⁻	47,6	103
SO ₄ ²⁻	72,4	221
Oxalato	1,59	1,88
Na ⁺	5,06	13,1
NH ₄ ⁺	22,0	50,3
K ⁺	3,26	8,81
Mg ⁺²	2,46	4,20
Ca ⁺²	12,6	35,7
H ⁺	1,28	2,79

Na Tabela 4.8 vários metais pesados apresentam taxas de deposição terrígenas semelhantes nos dois períodos estudados, e taxas de deposição não-terrígenas mais elevadas no final do século XX. Como exemplo, a deposição não-terrígena do cobre passa de $0,164 \times 10^{-6}$ kg m⁻² ano⁻¹ no primeiro período para $2,63 \times 10^{-6}$ kg m⁻² ano⁻¹ no segundo, um aumento de 16 vezes. Observa-se que o fluxo de deposição não-terrígeno do cobre entre 1970 e 1999 é o mais elevado entre os metais pesados. A maior variação relativa entre os períodos inicial e final do século passado ocorreu para o cobalto, que apresentou aumento do fluxo de deposição não-terrígeno de cerca de 26 vezes, passando de $0,0104 \times 10^{-6}$ kg m⁻² ano⁻¹ para $0,267 \times 10^{-6}$ kg m⁻² ano⁻¹. Outros metais associados a atividades de mineração também sofrem aumentos dos fluxos de deposição não-terrígenos entre os dois períodos selecionados, como cádmio (aumento de 7,8 vezes), crômio (6,5 vezes), níquel (5,0 vezes), zinco (4,3 vezes), e molibdênio (4,0 vezes). O arsênio apresenta fluxos de deposição terrígenos e não-terrígenos praticamente inalterados nos dois períodos, mas sua evolução temporal histórica mostrada na Figura 4.22 (pág. 88) indica variações substanciais em intervalos de tempo menores.

Nriagu (1989) estimou a emissão natural de partículas de poeira do solo em todo o mundo como estando entre $0,6$ e 5×10^{14} g ano⁻¹. Numa primeira

aproximação, supondo-se a distribuição isotrópica dessa carga total de aerossóis sobre a área total do globo terrestre, obtém-se entre 120 e $970 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ para a intensidade das fontes naturais de emissão de aerossóis, valores compatíveis com as estimativas apresentadas na Tabela 4.8 para os fluxos de deposição de aerossóis insolúveis entre 1919 e 1969, de $485 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, e entre 1970 e 1999, de $785 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. Apesar da concordância, trata-se de uma aproximação demasiado simplista e infere-se apenas a equivalência em termos das ordens de grandeza compatíveis, uma vez que os processos de geração e remoção de aerossóis em reservatórios ambientais apresentam grande heterogeneidade espacial e temporal. Nesse contexto, a semelhança entre taxas de deposição e de emissão indicam uma condição aproximada de estado estacionário para o reservatório natural atmosférico.

Nriagu e Pacyna (1988) estimaram também a emissão de elementos traço para a atmosfera devido a atividades econômicas antrópicas em todo o mundo. Utilizando-se a mesma abordagem delineada acima, pode-se comparar as estimativas de emissão obtidas por esses pesquisadores com os fluxos de deposição obtidos neste trabalho. A Tabela 4.10 mostra essa comparação, juntamente com as estimativas de emissões naturais obtidas por Nriagu (1989).

A aproximação de distribuição isotrópica de metais pesados oferece apenas estimativas dos fluxos de emissão elementares. Em regiões onde ocorre a produção antropogênica de metais, como no caso dos Andes, as emissões são superiores ao valor médio mundial. Na Tabela 4.10 observa-se uma situação condizente com esse quadro, exceto para cádmio e chumbo, os elementos associados a atividades antrópicas apresentam fluxos de deposição não-terrágena sobre Illimani acima das estimativas superiores de emissão antropogênica global de Nriagu e Pacyna (1988). No caso dos fluxos de emissão e deposição naturais, nota-se que as deposições terrígenas em Illimani aproximam-se dos limites superiores de emissão estimados por Nriagu (1989), apontando a validade da comparação em termos das ordens de grandezas dos fluxos de metais pesados no meio ambiente.

Tabela 4.10 - Comparação entre fluxos de emissão naturais e antropogênicos e fluxos de deposição em Illimani. Todos os valores em unidades de $10^6 \text{ kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$.

Elemento	Emissão mundial de fontes naturais ^a		Deposição terrígena em Illimani (1970-1999) ^c	Emissão mundial de fontes antropogênicas ^b		Deposição não-terrígena em Illimani (1970-1999) ^c
	mínimo	máximo		mínimo	máximo	
V	0,00312	0,105	0,181	0,0585	0,277	0,0106
Cr	0,00877	0,162	0,0960	0,0142	0,105	0,789
Mn	0,101	1,13	1,36	0,0214	0,129	0,897
Ni	0,00585	0,111	0,0254	0,0468	0,170	0,563
Cu	0,00448	0,105	0,103	0,0390	0,0994	2,63
Zn	0,00780	0,168	0,230	0,136	0,378	2,33
As	0,00168	0,0448	0,116	0,0234	0,0507	0,195
Mo	0,000273	0,0113	0,00466	0,00154	0,0105	0,0137
Cd	0,000292	0,00507	0,00135	0,00604	0,0234	0,00954
Sb	0,000136	0,00916	0,0124	0,00292	0,0107	0,0236
Pb	0,00189	0,0448	0,133	0,563	0,733	0,101

a) Nriagu, 1989; b) Nriagu e Pacyna, 1988; c) Este trabalho.

4.12 Análises estatísticas multivariadas: identificação qualitativa e quantitativa de fontes

Buscando-se compreender o perfil das fontes que dão origem ao material depositado sobre Illimani utilizaram-se dois tipos de análises estatísticas multivariadas sobre o conjunto das medidas de concentrações elementares: uma Análise de Componentes Principais Absolutos (ACPA) e uma análise de agrupamento. A ACPA é uma ferramenta estatística que permite inferir o impacto absoluto das fontes responsáveis pelas concentrações elementares observadas, *i.e.*, obtêm-se as contribuições das fontes identificadas para cada elemento químico, em unidades de concentração. Essa abordagem surge como desenvolvimento da Análise de Componentes Principais, na qual estuda-se apenas o impacto qualitativo das fontes (Climent-Font *et al.*, 1994) a partir da diagonalização da matriz de correlações entre concentrações elementares medidas. Já a análise de agrupamento, seguindo uma metodologia independente daquela utilizada na ACPA, baseia-se

inteiramente em critérios geométricos, agrupando-se variáveis a partir de suas distâncias euclidianas nas medidas de concentrações elementares do espaço amostral (Bondarenko *et al.*, 1996; Treiger *et al.*, 1995) e oferecendo como resultado um critério qualitativo de identificação de fontes.

No caso da ACPA, há vários métodos para se obter perfis de fontes em termos absolutos (*i.e.* em unidades de concentração elementar), como o truncamento da matriz de correlação (Swietlicki *et al.*, 1996), a introdução de uma amostra fictícia (caso zero) (Artaxo *et al.*, 1992; Thurston e Spengler, 1985), ou a partir de cálculos matriciais (Correia, 1998; Yamasoe, 1994). Neste trabalho utilizou-se a metodologia desenvolvida por Yamasoe (1994), baseada numa solução analítica envolvendo cálculos matriciais. Para os cálculos envolvidos na ACPA é necessário que a matriz de correlações entre concentrações elementares medidas seja inversível. Para tanto, examinou-se a matriz de correlação evitando-se a presença simultânea de elementos com elevados índices de correlação (*i.e.* $r > 0,98$). Outros testes estatísticos foram efetuados para averiguar-se a consistência e a adequação do conjunto de medidas frente aos pré-requisitos da ACPA. Detalhes sobre os testes efetuados e uma ampla discussão sobre todo o procedimento envolvido nos cálculos matriciais da ACPA, assim como para as análises de agrupamento utilizados neste trabalho foram apresentados por Correia (1998).

Os resultados obtidos para a ACPA são mostrados na Tabela 4.11 para as amostras da estação seca, destacando-se em negrito as maiores contribuições para cada elemento. Uma vez que as contribuições dos fatores para as concentrações elementares são mostradas em unidades de concentração, usualmente designam-se esses resultados como a “assinatura” ou a composição das fontes identificadas pelos fatores. Para a caracterização da estação seca na Tabela 4.11 foram retidos doze fatores que explicam cerca de 90% da variabilidade original das medidas. Nota-se em especial que o primeiro fator contribui decisivamente para um grande número de variáveis, dentre as quais sódio, fósforo, potássio, alumínio, ferro, lantânio e chumbo. Há uma contribuição significativa para a concentração de partículas insolúveis (“Num”), e portanto esse fator é identificado com uma fonte de aerossóis terrígenos.

Tabela 4.11 - Assinatura elemental de fontes durante a estação seca ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Espécie	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12
Li	439		14,3	13,1					952		14,0	21,5
Na	157000	44300	23600	1630	6750			10600	12000	344		1690
Mg	81600	23900	13100	808	5910			2420	5200	903		2460
Al	889000		310000	2500	132000	5840	57700	222000		85300	54700	
P	10900	5130	278	285	4500			207	386	16,8	205	
K	244000	73100	37000	2910	13200			834	21600	2380		3890
Ca	101000	131000	28200	29,3	4150			6240	1630	1600	893	2560
Sc	98,6	24,1		0,513	21,7			5,39	6,98		0,689	0,372
V	810	182	133	4,73	64,3			27,0	59,0	7,94		
Cr	675	716		263				247	12,3		2,01	
Mn	4660	4610	2000	45,6	1120				134	57,5		
Fe	318000	78000	46500	4230	27100				22500	2030		251
Co	31,3	4,1		2,44				17,2	9,51	243		1,82
Ni	324	272		96,3				104		15,5	8,28	40,4
Cu	381	1230	180	48,4	316			78,2	61,8	161	77,0	
Zn	3290	434		87,8		32,4			395	122	2,55	892
Ge	18,9	5,14	1,92	0,0725	1,10				1,66	0,0431	0,249	0,108
As	398		765					1100	198			0,302
Zr	1110	143	61,8		44,0			14,9	102	6,86	70,5	31,1
Nb	515	75,4		63,4	160				14,6	8,18	21,5	
Mo	26,6	13,8	2,14	2,21		0,558			0,374	2,41		1,21
Cd	3,40	8,86	0,795	0,0224							10,6	0,0577
Sb	48,4	36,8			18,7	1,13		2,14	41,0	6,37		
Cs	145	29,3	7,71	2,22	11,5		2,54	9,64	8,80			3,94
La	382	114	26,4	4,00	48,7		2,84		9,64	4,13		
Yb	17,1	3,86	1,95	0,171	1,27		0,263	1,16	0,982		0,403	0,216
Lu	2,53	0,564	0,263	0,0228	0,238		0,0533	0,170	0,167		0,0656	0,0158
Hf	46,2	3,74	1,47	1,41	6,41	0,194	1,65	3,08	1,06		2,00	0,230
Ta	28,7	4,08			3,60				5,23	1,21	2,11	1,01
Tl	8,06	2,44	1,00	0,0309	0,398			0,270	0,514			0,148
Pb	641	291	29,0	5,73	54,2			26,4	33,8	5,53	10,2	11,8
Th	109	32,7	14,5	3,71	20,0			0,846	1,44	0,0942		
U	30,3	7,98	2,69	0,246	1,68			0,522	1,88	0,0230	0,193	0,282
Num ^a	35700	33200	6820		85000				3200	1400		
Vol ^b	315000	287000	192000		1250000					1900		
F ⁻	238	533		3,47	334			291			23,2	7,55
Acetato+ Gliconato	2510	3630	9060		2880		212	3930	1160	84,1	343	140
Formato	18400	76100	56100	6790	18700	154	1220	714	8130	1320		
AMS	193	1110	828		812		118			24,9	48,5	4,22
Cl ⁻	8280	49200			6850	59,9		11500			50,0	
NO ₃ ⁻	17600	138000	2310	1240	12500	679		22200	6390	3810	2690	
SO ₄ ²⁻	12200	397000		6350		293		64800		7240	6500	2100
Oxalato	2100	1580	7,31			136						
Na ⁺	3860	27000	2,00		2550		371		318		118	205
NH ₄ ⁺	8060	96100	0,807	2,54	7300	47,3			4700	1450	1660	
K ⁺	1220	23100	2,06	0,152	1350				307		362	96,7
Mg ⁺²	2330	11000	2,38	0,0775	323		246			88,7	4,37	20,6
Ca ⁺²	8780	118000	12,4	0,646						161	851	501
H ⁺	78,7		0,212	0,100		0,0205		3560		120	31,9	

a) Concentração de partículas (g^{-1}); b) Volume total de partículas ($\mu\text{m}^3 \text{g}^{-1}$).

Figura 4.28 - Dendrograma do agrupamento de variáveis das amostras da estação seca.

Note-se, no entanto, que o quinto fator na Tabela 4.11 é o responsável pela maior parte da massa de aerossóis insolúveis, o que sugere uma fonte de partículas de aerossol com diâmetros maiores que o aerossol do primeiro fator, indicando provavelmente uma origem local. O segundo fator corresponde ao aerossol solúvel, em virtude das concentrações elevadas das espécies medidas por cromatografia iônica, mas há contribuições significativas também para crômio, manganês, níquel, cobre e cádmio. O nono fator indica uma fonte com predominância sobre as concentrações de lítio, potássio e antimônio, provavelmente associada aos *salares*. Não há razões claras que expliquem essa contribuição para as concentrações de antimônio devido à fonte de aerossóis dos *salares*. O oitavo fator, e os fatores dez a doze, correspondem a fontes nas quais há a predominância de apenas um elemento por fator: arsênio, cobalto, cádmio e zinco, respectivamente. Esses fatores não mostraram outras associações significativas, e assim cada um desses elementos apresenta variabilidade independente, sendo originados em fontes distintas. A Figura 4.28 mostra o dendrograma resultante da análise de agrupamento das amostras da estação seca. O dendrograma oferece uma medida qualitativa da associação entre as variáveis medidas, de acordo com as fontes indicadas pela linha vertical. Uma vez que se trata de uma abordagem geométrica, independente da ACPA, a concordância geral entre as duas metodologias indica a coerência do modelo de identificação de fontes.

A Tabela 4.12 mostra a assinatura elementar das fontes identificadas pela ACPA das amostras da estação úmida, com as maiores contribuições para cada concentração elementar em negrito. Foram retidos nove fatores que explicam cerca de 83% da variabilidade das medidas. Nota-se em especial que o segundo fator contribui decisivamente para as concentrações de várias espécies solúveis medidas por cromatografia iônica, assim como para fósforo, potássio, cálcio, manganês e estrôncio. O terceiro fator corresponde a uma fonte de aerossóis terrígenos, com contribuições importantes para as concentrações de zinco, chumbo, cloretos, nitratos e amônia. Note-se que o lítio na estação úmida associa-se majoritariamente a essa fonte terrígena.

Tabela 4.12 - Assinatura elemental de fontes durante a estação úmida (pg g⁻¹).

Espécie	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
Li	11,5	8,71	26,8	12,8		3,17		13,5	
Na	2870	5120	7090	2810			2,10	2350	
Mg	1340	2340	2920	1170			334	465	
Al	10400	6940	15100	3210			1780	9200	
P	196	492	491	99,1			19,3	473	
K	4140	5610	7540	1070		114	1180	5550	38,7
Ca	1950	15900	634	4870		506	942	3580	207
Sc	2,11	1,04	1,41	0,680		0,176	0,171	1,68	0,183
Ti	753	445	1030	25,9		5,69	118	641	
V	12,4	8,43	3,89	8,58		4,20	4,46	7,25	3,43
Cr	59,7			181		793	34,3		272
Mn	92,3	480	236	51,5	0,0797	48,3	16,4	49,3	
Fe	5350	3060	6800			11100	1410	1420	
Co	4,16						12,7		241
Ni	7,29	17,7	63,4			2120	165		
Cu	3,88	23,1	406	305	5,78	366	823	121	206
Zn	25,6	147	704	364		539		396	188
Ga	3,08	1,86	3,66	0,551		0,334	0,475	2,62	0,0527
As	6,64	36,0		405	0,804	7,68			
Rb	19,6	15,4	28,8	3,81		1,81	2,80	18,6	0,208
Sr	48,0	144		62,1			10,5	16,0	
Y	3,78	1,59	2,34	1,19		2,02		3,15	0,544
Zr	31,8	0,534		18,0		45,4		23,1	18,2
Sb	1,43	1,33	1,86	6,17	0,318	3,22	4,08	7,37	1,30
Cs	2,49	1,68	4,53	1,35		0,648		0,909	0,0775
Ba	127	130	670	189		52,5			186
La	5,74	3,35	7,05	0,902		0,453	0,834	4,27	1,44
Yb	0,432	0,106		0,152		0,416		0,224	0,173
Pb	12,7	8,15	84,2	40,8		20,2			15,9
Th	1,96	1,01	1,46	0,416		0,553		1,44	0,424
U	0,608	0,276	0,304	0,127		0,396		0,363	0,142
Num ^a	1420	2140	9320	1930			1290	2810	
Vol ^b	15800	20700	118000		251		2260		
F ⁻	10,6	22,1					18,1	182	
Acetato+									
Gliconato	39,7	570	386	760				13500	152
Formato	631	7260	19300		289	4610		36300	
AMS	3,72	213	214		1,64			371	
Cl ⁻	591	4580	9590	3980			1000		
NO ₃ ⁻	951	9790	47300	14700		1090	2980	5810	1570
SO ₄ ²⁻	1340	36700	60600	84200			8850		
Oxalato	8,87	1110		184	26,0	169		413	64,1
Na ⁺	236	3090	1950	1260			562	977	731
NH ₄ ⁺	772	5570	24500	2720				5210	
K ⁺	105	2290	546				114	2230	
Mg ⁺²	81,8	1190	982	408			12,1	69,6	
Ca ⁺²	406	13200		2370	47,4	938			1480
H ⁺		46,4	1300	1690			179	253	

a) Concentração de partículas (g⁻¹); b) Volume total de partículas (μm³ g⁻¹).

Figura 4.29 - Dendrograma do agrupamento de variáveis das amostras da estação úmida.

Na Tabela 4.12, o quarto fator representa uma fonte de emissão de arsênio, em conjunto com emissões ácidas de sulfatos e hidretos, mas também com frações importantes para a concentração de chumbo, cobre e cromo. O sexto fator corresponde a uma fonte em que predomina a emissão de cromo, ferro, níquel e zircônio. Esses dois últimos fatores indicam provavelmente fontes antrópicas de emissão de metais pesados devido à mineração e rejeitos de fundições. O sétimo fator responde principalmente pela variabilidade do cobre, com contribuição significativa para o antimônio. O oitavo fator mostra a associação de lítio, potássio e antimônio, em conjunto com fluoretos, acetato e gliconato, formato e ácido metil-sulfônico. O nono fator mostrou-se importante para a concentração elementar do cobalto. Esse elemento apresenta variabilidade independente das demais espécies medidas, sendo separado durante a ACPA em um fator individual, provavelmente representando uma contribuição antropogênica.

A Figura 4.29 mostra o dendrograma resultante do agrupamento das variáveis medidas nas amostras da estação úmida. Há uma concordância qualitativa entre a ACPA e a análise de agrupamento na separação das espécies químicas segundo suas fontes. De um modo geral, os resultados das ACPA de ambas estações do ano representam mais precisamente a estrutura de fontes dos elementos químicos estudados, uma vez que as associações entre fatores e variáveis são quantificadas, em oposição à classificação unívoca obtida pela análise de agrupamento. As fontes identificadas para o Illimani nas estações seca e úmida são compatíveis com os resultados obtidos nas seções anteriores, como por exemplo, fontes de aerossóis terrígenos locais e regionais, fontes de espécies solúveis, com variabilidade independente do aerossol terrígeno, e fontes relacionadas à exploração mineira na região, algumas das quais agregam vários elementos químicos, enquanto outras são responsáveis pela variabilidade de elementos isolados.

5 Conclusões

5.1 *Mudanças climáticas globais e o testemunho de Illimani*

O histórico da acumulação anual no testemunho de Illimani ao longo de cerca de 80 anos no século XX mostrou a existência de uma tendência geral de aumento, passando de cerca de $17 \text{ g H}_2\text{O cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ no ano hidrológico de 1919 para cerca de $65 \text{ g H}_2\text{O cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ no ano hidrológico de 1999. Ainda que as causas desse aumento sejam objeto de pesquisa corrente, a variação percentual média observada aproximadamente no mesmo período de tempo concorda com resultados obtidos por Thompson e colaboradores (1995) para um testemunho de gelo andino, e por Moore e colaboradores (2002) para um testemunho de gelo canadense, o que é compatível com um cenário de mudanças climáticas sincrônicas em escala global.

A magnitude da variação da acumulação observada em Illimani para o século XX é também compatível com um modelo de aquecimento global exógeno ao sistema natural proposto por Cane e colaboradores (1997), que mostraram que através do acoplamento dinâmico entre atmosfera e oceanos, tal aquecimento causaria a redução da temperatura de superfície do mar na região do Oceano Pacífico Equatorial. Esses autores mostram resultados observacionais indicando a ocorrência de resfriamento das águas oceânicas de cerca de 1°C na referida região ao longo do século XX. A partir do mecanismo de acoplamento entre temperaturas oceânicas, atmosfera e o registro glaciológico nos Andes descrito por Bradley e colaboradores (2003), e utilizando-se o histórico da acumulação em Illimani, obtém-se neste trabalho uma estimativa da redução da temperatura de superfície do mar no Pacífico Equatorial de cerca de $1,2^\circ\text{C}$ ao longo do século XX, valor compatível com as observações de Cane *et al.* (1997). Coerentemente, a interpretação do registro isotópico em Illimani obtida neste trabalho a partir da segregação sazonal de amostras, considerando-se os processos físicos dominantes em sistemas de geleiras tropicais (Hoffmann, 2003; Thompson, 2000), mostra indícios do aumento da temperatura média durante o inverno austral, especialmente a partir de meados do século XX. Esse resultado também concorda, por exemplo, com observações de outros autores do aumento de temperaturas

médias de inverno (IPCC, 2001) e de variações fenológicas (*i.e.* relacionadas ao comportamento sazonal de animais e plantas) em ecossistemas de diversos locais do mundo (Walthier *et al.*, 2002).

5.2 Elementos traço depositados nos Andes no século XX

As medidas de 45 concentrações elementares realizadas continuamente em 744 amostras ao longo do testemunho de gelo permitiram o estudo em alta resolução temporal (*i.e.* subsazonal) das variações ocorridas durante o século XX na deposição de elementos traço sobre os Andes. Durante a estação seca (inverno austral) observam-se as mais elevadas concentrações elementares anuais, correspondendo a amostras com baixos fatores de enriquecimento crustais, enquanto o oposto é observado durante a estação úmida (verão austral), de acordo com a classificação sazonal da composição isotópica da precipitação. Na estação seca, com a diminuição de processos de deposição úmida de aerossóis, a fonte regional de aerossóis predomina sobre as demais, acarretando o aumento das concentrações elementares relacionadas a essa fonte, e obscurecendo a influência de fontes de aerossóis transportados de longas distâncias. Isso torna complexa a identificação e interpretação de sinais da deposição de aerossóis de queimadas provenientes da Amazônia. No entanto, observa-se o aumento, ao longo do século XX, da deposição de potássio solúvel, assim como cloretos e formatos, espécies químicas emitidas como subprodutos de queimadas.

A solubilidade (*i.e.* razão entre concentrações solúveis e insolúveis) de algumas espécies químicas no aerossol depositado apresenta variações sazonais. No caso específico de sódio, magnésio e potássio, durante a estação seca a fração solúvel dos depósitos atinge seus valores mínimos anuais, enquanto durante a estação úmida uma ampla variação da fração solúvel é observada. Incidentalmente a maior parte da concentração desses elementos está associada a fontes de aerossol terrígenas. Para o cálcio presente nos depósitos a fração solúvel independe da sazonalidade, indicando a existência de outras fontes, o que é corroborado posteriormente pelos resultados de análises estatísticas multivariadas. A

solubilidade do sódio, magnésio, potássio e cálcio sofre variações ao longo do registro no século XX, com valores mínimos na primeira metade da década de 40 e atingindo valores máximos em torno de 1980. Uma das hipóteses para explicar esse fenômeno é o aumento de deposição ácida em decorrência de atividades econômicas humanas, que induziria o aumento da solubilidade do material depositado. Modificações naturais interferem na composição desse quadro, com a deposição de subprodutos de erupções vulcânicas locais ou regionais, ou ainda eventuais mudanças no padrão de ventos na região, contribuindo com o aporte de aerossóis originados de fontes diversas ao longo do tempo.

Comparações dos valores de concentrações elementares medidos neste trabalho e aqueles obtidos por outros pesquisadores em um testemunho de gelo andino (Ferrari *et al.*, 2001) mostram concordância de resultados, resguardadas as diferenças entre locais e métodos analíticos. Em termos gerais, as concentrações elementares medidas neste trabalho entre estações secas (máximos) e úmidas (mínimos) compreendem os valores medidos nos Andes Ocidentais (Sajama) por Ferrari e colaboradores (2001). Em particular, as concentrações de metais pesados no início do século XX em Illimani são em sua maioria compatíveis com as medidas efetuadas em Sajama.

A partir de análises estatísticas multivariadas identificaram-se várias fontes para o material depositado em Illimani nas estações seca e úmida, obtendo-se seus perfis elementares absolutos (*i.e.* em unidades de concentração elementar). Dentre as principais fontes identificadas destacam-se uma fonte de aerossóis insolúveis e outra, linearmente independente, responsável pela fração solúvel dos depósitos. O lítio representa em geral fontes de aerossóis originados de *salares*, que embora onipresentes na região do Altiplano, ainda não haviam sido avaliados quanto a seus impactos em testemunhos de gelo. Vários metais pesados apresentam variabilidade independente dos demais elementos, indicando fontes atmosféricas distintas, como atividades econômicas humanas relacionadas à exploração de minérios.

Desenvolveu-se uma metodologia para a caracterização química efetiva do aerossol depositado em Illimani durante o século XX, a partir de um procedimento estatístico baseado no cálculo de fatores de enriquecimento crustais, seguido de um

procedimento de renormalização, resultando em razões efetivas de concentração elementar em relação ao alumínio, utilizado como elemento químico traçador. Essa caracterização química está em acordo com o observado por outros autores em medidas diretas do aerossol andino para elementos químicos crustais (Adams *et al.*, 1977; Adams *et al.*, 1980; Lawson e Winchester, 1979; Rojas *et al.*, 1990).

A partir da caracterização química efetiva do aerossol depositado em Illimani obtida neste trabalho, denominado como aerossol terrígeno, calculou-se a fração das concentrações elementares que não é explicada pelas razões elementares típicas desse aerossol, as quais são designadas como concentrações elementares não-terrígenas. Para vários metais pesados como cobre, cádmio e zinco, as concentrações não-terrígenas sofrem aumento significativo após a segunda metade do século XX, em comparação com os níveis observados no início do registro.

Com o histórico das medidas de acumulação em Illimani em conjunto com as razões elementares características do aerossol, obtiveram-se os fluxos de deposição efetivos para elementos traço, em termos de suas contribuições terrígenas e não-terrígenas, assim como os fluxos de deposição efetivos de espécies iônicas e do aerossol insolúvel. Os fluxos de deposição anuais de metais pesados mostram variações significativas ao longo do século XX. No caso do cobre, fluxos de deposição terrígeno e não-terrígeno equilibram-se em intensidade no início do registro, somando cerca de $0,1 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. Atinge-se posteriormente o pico histórico da deposição de cobre em 1981, quando o fluxo de deposição não-terrígeno foi de cerca de $9,5 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, enquanto o fluxo terrígeno não ultrapassou $0,2 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, indicando o aumento das emissões atmosféricas antropogênicas devido a atividades ligadas à mineração.

Para o potássio, elemento usualmente associado a emissões de queimadas, observa-se que a fração total, medida por ICP-MS, apresenta fluxos de deposição predominantemente naturais (e.g. $120 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ em 1992). Ainda assim, nota-se ao longo do século XX um aumento do fluxo de potássio não-terrígeno, que é desprezível em 1919 e atinge cerca de $41 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ em 1992. No mesmo período, a deposição da fração solúvel de potássio, medida por cromatografia iônica, passou de $1,9 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ para $30 \times 10^{-6} \text{ kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$.

Os fluxos de deposição efetivos em Illimani são da mesma ordem de grandeza de estimativas de fluxos de emissão naturais (Nriagu, 1989) e antropogênicos (Nriagu e Pacyna, 1988), adotando-se um modelo simplificado de dispersão isotrópica global. Integrando-se os fluxos de deposição históricos em todo o século XX, nota-se que para vários metais pesados a deposição terrígena natural representa apenas uma fração minoritária da totalidade dos depósitos. Esse é o caso, por exemplo, do cobre e do níquel, para os quais apenas cerca de 9% dos depósitos totais são devidos a fluxos terrígenos naturais, evidenciando a predominância da influência antrópica. Para esses elementos, as atividades econômicas humanas representam o principal fator responsável por sua mobilização e transporte entre reservatórios naturais no meio ambiente da região andina durante o século XX.

6 Perspectivas para trabalhos futuros

Algumas das questões científicas abordadas neste trabalho mostram a necessidade de pesquisas mais detalhadas. No âmbito da avaliação dos impactos causados por mudanças climáticas globais, é necessário um estudo mais aprofundado dos mecanismos que regem os processos de acumulação no testemunho de Illimani. O histórico da acumulação depende de vários fatores, dentre os quais a quantidade de vapor d'água transportada até os Andes, sofrendo assim a influência potencial de efeitos decorrentes de mudanças globais de temperatura. Em particular, o impacto do *El Niño* - Oscilação Sul (ENOS) sobre o registro glaciológico constitui tema de pesquisas em desenvolvimento. Apesar de observações fenomenológicas a respeito do ENOS existirem para vários locais do Altiplano e da Bacia Amazônica, ainda se faz necessária uma compreensão verdadeira dos mecanismos de acoplamento dinâmicos entre oceanos e atmosfera, e seu impacto sobre os processos de deposição na Cordilheira dos Andes.

A influência antropogênica sobre os fluxos de elementos traço entre reservatórios ambientais deixou de ser uma perturbação menor sobre os sistemas naturais para se tornar o fator dominante que determina suas variações, como fica claro a partir dos resultados deste trabalho. A compreensão dos mecanismos desse impacto antropogênico reclama estudos sobre o desenvolvimento econômico dos povos andinos, bem como da ocupação e exploração de recursos da Bacia Amazônica ao longo do século XX, em conjunto com medidas de razões isotópicas de chumbo e com os resultados obtidos neste trabalho.

Fluxos de deposição de elementos traço e nutrientes importantes, como por exemplo o fósforo, que participa de ciclos biogeoquímicos naturais, são escassos e no entanto necessários à validação de modelos computacionais que simulam a físico-química da atmosfera. Em particular essas medidas são importantes para o século XX, haja vista a magnitude acelerada do impacto antropogênico. Os resultados obtidos neste trabalho podem ser utilizados nesse âmbito, na busca da compreensão do funcionamento do meio ambiente.

7 Referências Bibliográficas

- Adams, F., Dams, R., Guzman, L., Winchester, J.W. Background aerosol composition on Chacaltaya mountain, Bolivia. *Atmospheric Environment* **11**, 629-634, 1977.
- Adams, F., Van Craen, M., Van Espen, P., Andreuzzi, D. The elemental composition of atmospheric aerosol particles at Chacaltaya, Bolivia. *Atmospheric Environment* **14**, 879-893, 1980.
- Andreae, M., Artaxo, P., Fischer, H., Freitas, S., Grégoire, J., Hansel, A., Hoor, P., Kormann, R., Krejci, R., Lange, L., Lelieveld, J., Lindinger, W., Longo, K., Peters, W., Reus, M., Scheeren, B., Silva-Dias, M., Ström, J., Velthoven, P., Williams, J. Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region. *Geophysical Research Letters* **28(6)**, 951-954, 2001.
- Andreae, M.O. Humanity: passenger or pilot on spaceship Earth?. *IGBP Global Change Newsletter* **52**, 2-7, 2002.
- Andreae, M.O., Merlet, P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles* **15(4)**, doi:10.1029/2000GB001382, 2001.
- Arnaud, Y., Muller, F., Vuille, M., Ribstein, P. El Niño-Southern Oscillation (ENSO) influence on a Sajama volcano glacier (Bolivia) from 1963 to 1998 as seen from Landsat data and aerial photography. *Journal of Geophysical Research* **106(D6)**, 17773-17784, 2001.
- Arrhenius, S. On the influence of Carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **41(251)**, 237-276, 1896.
- Artaxo, P., Andreae, M.O., Guenther, A., Rosenfeld, D. Unveiling the lively atmosphere-biosphere interactions in the Amazon. *IGBP Global Change Newsletter* **45**, 12-15, 2001.

- Artaxo, P., Fernandes, E.T., Martins, J.V., Yamasoe, M.A., Hobbs, P.V., Maenhaut, W., Longo, K.M., Castanho, A. Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia. *Journal of Geophysical Research* **103(D24)**, 31837-31847, 1998.
- Artaxo, P., Pauliquevis, T.M., Lara, L.L. Dry and wet deposition in Amazonia: from natural biogenic aerosols to biomass burning impacts. *IGACTivities Newsletter* **27**, 12-16, 2003.
- Artaxo, P., Rabello, M.L.C., Maenhaut, W., Van Grieken, R. Trace elements and individual particle analysis of atmospheric aerosols from the Antarctic Peninsula. *Tellus* **44B(4)**, 318-334, 1992.
- Baker, P.A., Seltzer, G.O., Fritz, S.C., Dunbar, R.B., Grove, M.J., Tapia, P.M., Cross, S.L., Rowe, H.D., Broda, J.P. The History of South American Tropical Precipitation for the past 25,000 years. *Science* **291**, 640-643, 2001.
- Bevington, P.R. Propagation of errors. Em: *Data reduction and error analysis for the physical sciences*. McGraw-Hill, Nova Iorque, 56-65, 1969.
- Bondarenko, I., Treiger, B., Van Grieken, R., Van Espen, P. IDAS: a Windows based software package for cluster analysis. *Spectrochimica Acta B* **51**, 441-456, 1996.
- Bowen, H.J.M. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, Londres, 1979.
- Bradley, R.S., Vuille, M., Hardy, D., Thompson, L.G. Low latitude ice cores record Pacific sea surface temperatures. *Geophysical Research Letters* **30(4)**, 1174, doi: 10.1029/2002GL016546, 2003.
- Brasseur, G.P. An integrated view of the causes and impacts of atmospheric changes. Em: Brasseur, G.P., Prinn, R.G., Pszenny, A.A.P. (ed.) *Atmospheric Chemistry in a changing world: an integration and synthesis of a decade of tropospheric chemistry research*. Springer-Verlag, Berlin e Heidelberg, 207-271, 2003.
- Briffa, K.R., Jones, P.D., Schweingruber, F.H., Osborn, T.J. Influence of volcanic eruptions on Northern Hemisphere summer temperature over the past 600 years. *Nature* **393**, 450-454, 1998.

- Caillon, N., Severinghaus, J.P., Jouzel, J., Barnola, J.-M., Kang, J., Lipenkov, V.Y. Timing of atmospheric CO₂ and antarctic temperature changes across Termination III. *Science* **299**, 1728-1731, 2003.
- Cane, M.A., Clement, A.C., Kaplan, A., Kushnir, Y., Pozdnyakov, D., Seager, R., Zebiak, S.E., Murtugudde, R. Twentieth-Century Sea Surface Temperature Trends. *Science* **275**, 957-960, 1997.
- Canziani, O.F., Diaz, S. Latin America. Em: Watson, R.T., Zinyowera, M.C., Moss, R.H. (ed.) *The Regional Impacts of Climate Change: An Assessment of Vulnerability*. Cambridge University Press, Cambridge e Nova Iorque, 187-230, 1998.
- Canziani, P.O., Holton, J.R. Kelvin waves and the quasi-biennial oscillation: an observational analysis. *Journal of Geophysical Research* **103(D24)**, 31509-31521, 1998.
- Cardoso, A.O. *Influência da temperatura de superfície do mar dos oceanos Atlântico e Pacífico no clima de inverno na cidade de São Paulo*. São Paulo, 2001. . Dissertação (Mestrado). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP.
- Casassa, G., Rivera, A., Aniya, M., Naruse, R. Current knowledge of the Southern Patagonia icefield. Em: Casassa, G., Sepúlveda, F.V., Sinclair, R.M. (ed.) *The Patagonian Icefields*. Kluwer Academic/Plenum, Nova Iorque, 67-83, 2002.
- Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O., Warren, S.G. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature* **326**, 655-661, 1987.
- Chelton, D.B., Schlax, M.G. Global observations of oceanic Rossby waves. *Science* **272**, 234-238, 1996.
- Climent-Font, A., Swietlicki, E., Revuelta, A. Characterization of the air pollution in the Urban Area of Madrid. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **85**, 830-835, 1994.
- Codelco. *Desarrollo Sustentable*. Corporación Nacional del Cobre, Chile. http://www.codelco.com/desarrollo/fr_desarrollo.html, julho de 2003.

- Cohen, A.L., Owens, K.E., Layne, G.D., Shimizu, N. The effect of algal symbionts on the accuracy of Sr/Ca paleotemperatures from coral. *Science* **296**, 331-333, 2002.
- Cole-Dai, J., Mosley-Thompson, E., Thompson, L.G. Annually resolved Southern Hemisphere volcanic history from two Antarctic ice cores. *Journal of Geophysical Research* **102(D14)**, doi:10.1029/97JD01394, 1997.
- Colinvaux, P.A., De Oliveira, P.E., Moreno, J.E., Miller, M.C., Bush, M.B. A long pollen record from Lowland Amazonia: forest and cooling in glacial times. *Science* **274**, 85-88, 1996.
- Cook, E.R., Esper, J. Tree-ring chronologies and climate variability: Response. *Science* **296**, 848-849, 2002.
- Correia, A. *Aerossóis atmosféricos na Antártica: sazonalidade, composição elementar e relação com "El Niño"*. São Paulo, 1998. 153p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física da USP.
- Correia, A., Delmas, R.J., Freydier, R., Simões, J.C., Taupin, J.-D., Dupré, B., Artaxo, P. Heavy metals in South America aerosol during 20th century from Illimani ice-core, Eastern Bolivian Andes. *Journal de Physique IV* **107**, 333-336, doi: 10.1051/jp4:20030309, 2003b.
- Correia, A., Freydier, R., Delmas, R.J., Simões, J.C., Taupin, J.-D., Dupré, B., Artaxo, P. Trace elements in South America aerosol during 20th century inferred from a Nevado Illimani ice core, Eastern Bolivian Andes (6350 m a.s.l.). *Atmospheric Chemistry and Physics* **3**, 1337-1352, 2003a.
- CPTEC/INPE. *Monitoramento de Queimadas*. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. <http://www.cptec.inpe.br/products/queimadas/>, abril de 2003.
- Craig, H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural water. *Science* **133**, 1833-1834, 1961.
- Cuffey, K.M., Vimeux, F. Covariation of carbon dioxide and temperature from the Vostok ice core after deuterium-excess correction. *Nature* **412**, 523-527, 2001.

- Currie, L.A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. *Analytica Chimica Acta* **391**, 127-134, 1999b.
- Currie, L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Analytica Chimica Acta* **391**, 105-126, 1999a.
- Dansgaard, W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* **16**, 436-468, 1964.
- De Angelis, M., Bonnaveira, H., Taupin, J.-D., Correia, A., Ramirez, E., Delmas, R. Aerosol chemistry (major ions) in the Bolivian Andes from the Illimani ice core. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, [em preparação], 2003a.
- De Angelis, M., Simões, J.C., Bonnaveira, H., Taupin, J.-D., Delmas, R.J. Volcanic eruptions recorded in the Illimani ice core (Bolivia): 1918-98 and Tambora periods. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **3**, 2427-2463, 2003b.
- Defila, C., Müller-Ferch, G. Premières répercussions des changements climatiques dans les mondes végétal et animal. *Climate Press* **16**, 1-4, 2003.
- Delmas, R.J. Environmental information from ice cores. *Reviews of Geophysics* **30**, 1-21, 1992.
- Delmas, R.J., Petit, J.R. Present Antarctic aerosol composition: a memory of ice age atmospheric dust?. *Geophysical Research Letters* **21(10)**, 879-882, 1994.
- deMenocal, P.B. Cultural responses to climate change during the late Holocene. *Science* **292**, 667-673, 2001.
- de Silva, S.L., Zielinski, G.A. Global influence of the AD1600 eruption of Huaynaputina, Peru. *Nature* **393**, 455-458, 1998.
- Diaz, H.F., Graham, N.E. Recent changes in tropical freezing height and the role of sea surface temperature. *Nature* **383**, 152-155, 1996.
- Döscher, A., Gäggeler, H.W., Schotterer, U., Schwikowski, M. A historical record of ammonium concentrations from a glacier in the Alps. *Geophysical Research Letters* **23(20)**, 2741-2744, 1996.

- Echalar, F., Artaxo, P., Martins, J.V., Yamasoe, M., Gerab, F., Maenhaut, W., Holben, B. Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: Source identification and apportionment. *Journal of Geophysical Research* **103(D24)**, 31849-31864, 1998.
- Echalar, F., Gaudichet, A., Cachier, H., Artaxo, P. Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristic trace elements and fluxes. *Geophysical Research Letters* **22(22)**, 3039-3042, 1995.
- EIA/DOE. *Chile: Environmental Issues*. Energy Information Administration / Department of Energy. <http://www.eia.doe.gov/emeu/cabs/chilenv.html>, julho de 2003.
- EIA/DOE Correlation between smoke and tropospheric ozone concentration in Cuiabá during Smoke, Clouds, and Radiation-Brazil (SCAR-B). *Journal of Geophysical Research* **104**, 12113-12129, 1999.
- Esper, J., Cook, E.R., Schweingruber, F.H. Low-frequency signals in long tree-ring chronologies for reconstructing past temperature variability. *Science* **295**, 2250-2253, 2002.
- Ferrari, C.P., Clotteau, T., Thompson, L.G., Barbante, C., Cozzi, G., Cescon, P., Hong, S., Maurice-Bourgoin, L., Francou, B., Boutron, C.F. Heavy metals in ancient tropical ice: initial results. *Atmospheric Environment* **35**, 5809-5815, 2001.
- Francou, B., Vuille, M., Wagnon, P., Mendoza, J., Sicart, J.-M. Tropical climate change recorded by a glacier in the central Andes during the last decades of the twentieth century: Chacaltaya, Bolivia, 16deg S. *Journal of Geophysical Research* **108(D5)**, 4154, doi:10.1029/2002JD002959, 2003.
- Freydier, R. *Chimie des précipitations en Afrique intertropicale: anions et cations majeurs, éléments traces et acides organiques*. Toulouse, França, 1997. Tese (Doutorado). Universidade Paul Sabatier.
- Freydier, R., Dupré, B., Lacaux, J.P. Precipitation chemistry in Intertropical Africa. *Atmospheric Environment* **32**, 749-765, 1998.

- Ginot, P., Kull, C., Schwikowski, M., Schotterer, U., Gäggeler, H.W. Effects of postdepositional processes on snow composition of a subtropical glacier (Cerro Tapado, Chilean Andes). *Journal of Geophysical Research* **106(D23)**, 32375-32386, 2001.
- GRIP - Greenland Ice-Core Project Members. Climate instability during the last interglacial period recorded in the GRIP ice core. *Nature* **364**, 203-207, 1993.
- Grootes, P.M., Stuiver, M., Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E. Oxygen isotope changes in tropical ice, Quelccaya, Peru. *Journal of Geophysical Research* **94**, 1187-1194, 1989.
- Haug, G.H., Günther, D., Peterson, L.C., Sigman, D.M., Hughen, K.A., Aeschlimann, B. Climate and the collapse of Maya Civilization. *Science* **299**, 1731-1734, 2003.
- Hegg, D.A. The impact of clouds on aerosol populations. *IGACTivities Newsletter* **23**, 3-6, 2001.
- Herrmann, H., Ervens, B., Weise, D. Sulfur chemistry in clouds. *IGACTivities Newsletter* **23**, 6-10, 2001.
- Hill, S.J., Fischer, A., O'Connor, G., Evans, E.H. Alternative plasmas and sample introduction systems. Em: Hill, S.J. (ed.) *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. Sheffield Academic/CRC Press, Sheffield, 208-244, 1999.
- Hoffmann, G. Taking the pulse of the tropical water cycle. *Science* **301**, 776-777, 2003.
- Hoffmann, G., Ramirez, E., Taupin, J.-D., Francou, B., Ribstein, P., Delmas, R., Dürr, H., Gallaire, R., Simões, J., Schotterer, U., Stiévenard, M., Werner, M. Coherent isotope history of Andean ice cores over the last century. *Geophysical Research Letters* **30(4)**, 1179, doi: 10.1029/2002GL014870, 2003.
- Holdsworth, G., Higuchi, K., Zielinski, G.A., Mayewski, P.A., Wahlen, M., Deck, B., Chylek, P., Johnson, B., Damiano, P. Historical biomass burning: Late 19th century pioneer agriculture revolution in Northern Hemisphere ice core data and its atmospheric interpretation. *Journal of Geophysical Research* **101(D18)**, 23317-23334, 1996.

- Hong, S., Candelone, J.P., Patterson, C.C., Boutron, C.F. History of ancient copper smelting pollution during Roman and Medieval times recorded in Greenland ice.. *Science* **272**, 246-249, 1996b.
- Hong, S., Candelone, J.P., Soutif, M., Boutron, C.F. A reconstruction of changes in copper production and copper emissions to the atmosphere during the past 7000 years. *Science of the Total Environment* **188**, 183-193, 1996a.
- Hurrell, J.W. Decadal trends in the North Atlantic Oscillation: regional temperatures and precipitation. *Science* **269**, 676-679, 1995.
- IPCC. *Climate Change 2001: Synthesis Report. A contribution of Working Groups I, II, and III to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Watson, R.T., Core Writing Team. (ed.) Cambridge University Press, Cambridge e Nova Iorque, 398p., 2001.
- Jakubowski, N., Feldmann, I., Stuewer, D. Analytical improvement of pneumatic nebulization in ICP-MS by desolvation. *Spectrochimica Acta* **47B**, 107-118, 1992.
- Jöckel, P., Brenninkmeijer, C.A.M., Singh, H.B., Crutzen, P.J. Investigation of the global atmospheric oxidation efficiency and its trends: a proposal to initiate IGAC-GHOST (Global HO Systematic Tests). *IGACtivities Newsletter* **28**, 2-5, 2003.
- Jones, P.D., Jónsson, T., Wheeler, D. Extension to the North Atlantic Oscillation using early instrumental pressure observations from Gibraltar and South-West Iceland. *International Journal of Climatology* **17**, 1433-1450, 1997.
- Jones, P.D., Osborn, T.J., Briffa, K.R. The evolution of climate over the last millennium. *Science* **292**, 662-667, 2001.
- Kerr, R.A. The Tropics return to the Climate System. *Science* **292**, 660-661, 2001.
- Knüsel, S., Ginot, P., Schotterer, U., Schwikowski, M., Gäggeler, H.W., Francou, B., Petit, J.R., Simões, J.C., Taupin, J.-D. Dating of two nearby ice cores from the Illimani, Bolivia. *Journal of Geophysical Research* **108(D6)**, 4181, doi: 10.1029/2001JD002028, 2003.

- Kodera, K. Solar influence on the spatial structure of the NAO during the winter 1900-1999. *Geophysical Research Letters* **30(4)**, 1175, doi: 10.1029/2002GL016584, 2003.
- Lawson, D.R., Winchester, J.W. A standard crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factors. *Atmospheric Environment* **13**, 925-930, 1979.
- Lean, J., Beer, J., Bradley, R. Reconstruction of solar irradiance since 1610: implications for climate change. *Geophysical Research Letters* **22(23)**, 3195-3198, 1995.
- Legrand, M. Atmospheric Chemistry Changes versus Past Climate inferred from Polar ice cores. Em: Charlson, R.J., Heintzenberg, J. (ed.) *Aerosol Forcing of Climate*. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 123-151, 1995.
- Mann, M.E., Bradley, R.S., Hughes, M.K. Northern Hemisphere temperatures during the past millennium: inferences, uncertainties, and limitations. *Geophysical Research Letters* **26(6)**, 759-762, 1999.
- Mann, M.E., Hughes, M.K. Tree-ring chronologies and climate variability. *Science* **296**, 848-848, 2002.
- Martins, J.V., Artaxo, P., Ferraz, E.S.B., Tabacniks, M.H. Chronological studies of tree-rings from the Amazon Basin using thick target PIXE and proton backscattering analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **150**, 240-247, 1999.
- Montaser, A., Minnich, M.G., McLean, J.A., Liu, H., Caruso, J.A., McLeod, C.W. Sample Introduction in ICPMS. Em: Montaser, A. (ed.) *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Wiley-VCH, Nova Iorque, 83-264, 1998.
- Montecinos, A., Purca, S., Pizarro, O. Interannual-to-interdecadal sea surface temperature variability along the western coast of South America. *Geophysical Research Letters* **30(11)**, 1570, doi:10.1029/2003GL017345, 2003.
- Moore, G.W.K., Holdsworth, G., Alverson, K. Climate change in the North Pacific region over the last three centuries. *Nature* **420**, 401-403, 2002.

- Niebler, H.-S., Arz, H.W., Donner, B., Mulitza, S., Pätzold, J., Wefer, G. Sea surface temperatures in the Equatorial and South Atlantic Ocean during the Last Glacial Maximum (23 - 19 ka). *Paleoceanography* **18**(3), 1069, doi:10.1029/2003PA000902, 2003.
- Noone, K. The indirect radiative effect of aerosols. *IGACTivities Newsletter* **23**, 16-17, 2001.
- Nriagu, J.O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* **338**, 47-49, 1989.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333**, 134-139, 1988.
- Nye, J.F. Correction factor for accumulation measured by the thickness of the annual layers in an ice sheet. *Journal of Glaciology* **4**, 785-788, 1963.
- Orlove, B.S., Chiang, J.C.H., Cane, M.A. Forecasting Andean rainfall and crop yield from the influence of El Niño on Pleiades visibility. *Nature* **403**, 68-71, 2000.
- Peterson, T.C., Vose, R.S. An overview of the Global Historical Climatology Network temperature data base. *Bulletin of the American Meteorological Society* **78**, 2837-2849, 1997.
- Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* **399**, 429-436, 1999.
- Pinglot, J.F., Pourchet, M. Spectrométrie gamma à très bas niveau avec anti-Compton NaI(Ti), pour l'étude des glaciers et des sédiments. Em: *Note CEA-N-2756*, ISSN 0429-3460, 291-296, 1994.
- Prospero, J.M., Ginoux, 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* **40**(1), 1002, doi: 10.1029/2000RG000095, 2002.

- Ramirez, E., Hoffmann, G., Taupin, J.-D., Francou, B., Ribstein, P., Caillon, N., Landais, A., Petit, J.-R., Pouyaud, B., Schotterer, U., Stiévenard, M. A new Andean deep ice core from Illimani (6350 m), Bolivia. *Earth and Planetary Science Letters* **212**(3-4), 337-350, 2003.
- Risacher, F. Géochimie des lacs salés et croûtes de sel de l'Altiplano Bolivien. *Bulletin des Sciences Géologiques* **45**(3-4), 135-214, 1992.
- Risacher, F., Fritz, B. Quaternary geochemical evolution of the salars of Uyuni and Coipasa, Central Altiplano, Bolivia. *Chemical Geology* **90**, 211-231, 1991.
- Rojas, C.M., Figueroa, L., Janssens, K.H., Van Espen, P.E., Adams, F.C., Van Grieken, R.E. The elemental composition of airborne particulate matter in the Atacama Desert, Chile. *Science of the Total Environment* **91**, 251-267, 1990.
- Ronchail, J Variabilidad interanual de las precipitaciones en Bolivia. *Bulletin de l'Institut Français d'Études Andines* **24**(3), 369-378, 1995.
- Rosenfeld, D. Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution. *Science* **287**, 1793-1796, 2000.
- Saltzman, E.S., Whung, P.-Y., Mayewski, P.A. Methanesulfonate in the Greenland Ice Sheet Project 2 ice core. *Journal of Geophysical Research* **102**(C12), 26649-26657, 1997.
- Satyamurty, P., Nobre, C., Dias, P.L.S. South America. Em: Hardy, D.J., Vincent, D.G. (ed.) *Meteorology of the Southern Hemisphere*. American Meteorological Society, Nova Iorque, 119-137, 1998.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1998.
- Sellers, P.J., Dickinson, R.E., Randall, D.A., Betts, A.K., Hall, F.G., Berry, J.A., Collatz, G.J., Denning, A.S., Mooney, H.A., Nobre, C.A., Sato, N., Field, C.B., Henderson-Sellers, A. Modeling the exchanges of energy, water, and carbon between continents and the atmosphere. *Science* **275**, 502-509, 1997.

- Sholkovitz, E., Church, T.M., Arimoto, R. Rare earth element composition of precipitation particles and aerosols. *Journal of Geophysical Research* **98**, 20587-20599, 1993.
- Simões, J.C., Taupin, J.-D., Ribstein, P., Petit, J.-R., De Angelis, M., Ramirez, E., Hoffmann, G., Correia, A.L., Delmas, R.J., Dupré, B., Ginot, P., Forty years of environmental record from the Nevado Illimani ice core, Central-Eastern Andes. *Journal of Geophysical Research* , [em preparação], 2003.
- Simões, J.C., Zagorodnov, V.S. The record of anthropogenic pollution in snow and ice in Svalbard, Norway. *Atmospheric Environment* **35**, 403-413, 2001.
- Soden, B.J., Wetherald, R.T., Stenchikov, G.L., Robock, A. Global cooling after the eruption of Mount Pinatubo: a test of climate feedback by water vapor. *Science* **296**, 727-730, 2002.
- Solomon, S., Sanders, R.W., Garcia, R.R., Keys, J.G. Increased chlorine dioxide over Antarctica caused by volcanic aerosols from Mount Pinatubo. *Nature* **363**, 245-248, 1993.
- Stichler, W., Schotterer, U., Fröhlich, K., Ginot, P., Kull, C., Gäggeler, H., Pouyaud, B. Influence of sublimation on stable isotope records recovered from high-altitude glaciers in the tropical Andes. *Journal of Geophysical Research* **106(D19)**, 22613-22620, 2001.
- Stiévenard, M., Delmotte, M., Jouzel, J., Fléhoc, C. Mass spectrometry analysis of water stable isotopes: reconstruction of past climates from polar ice cores. *Analisis* **22**, 21-24, 1994.
- Sutton, R.T., Jewson, S.P., Rowell, D.P. The elements of climate variability in the Tropical Atlantic Region. *Journal of Climate* **13**, 3261-3283, 2000.
- Swietlicki, E., Puri, S., Hansson, H.-C. Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques. *Atmospheric Environment* **30(15)**, 2795-2809, 1996.
- Tabazadeh, A., Turco, R.P. Stratospheric chlorine injection by volcanic eruptions: HCl scavenging and implications for ozone. *Science* **260**, 1082-1086, 1993.

- Thompson, A.M. Tropical tropospheric ozone: a perspective on photochemical and dynamical interactions from observations in the past five years. *IGACTivities Newsletter* **28**, 6-11, 2003.
- Thompson, L.G. Ice core evidence for climate change in the Tropics: implications for our future. *Quaternary Science Reviews* **19**, 19-35, 2000.
- Thompson, L.G., Davis, M.E., Mosley-Thompson, E., Sowers, T.A., Henderson, K.A., Zagorodnov, V.S., Lin, P.-N., Mikhalevko, V.N., Campen, R.K., Bolzan, J.F., Cole-Dai, J., Francou, B. A 25,000-year tropical climate history from Bolivian ice cores. *Science* **282**, 1858-1864, 1998.
- Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E., Bolzan, J.F., Koci, B.R. A 1500 year record of tropical precipitation recorded in ice cores from the Quelccaya ice cap, Peru. *Science* **229**, 971-973, 1985.
- Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E., Dansgaard, W., Grootes, P.M. The Little Ice Age as recorded in the stratigraphy of the Tropical Quelccaya ice cap. *Science* **234**, 361-364, 1986.
- Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E., Davis, M.E., Bolzan, J., Dai, J., Yao, T., Gundestrup, N., Wu, X., Klein, L., Xie, Z. Holocene - Late Pleistocene climatic ice core records from Qinghai - Tibetan Plateau. *Science* **246**, 474-477, 1989.
- Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E., Davis, M.E., Lin, P.-N., Henderson, K.A., Cole-Dai, J., Bolzan, J.F., Liu, K.-b. Late Glacial Stage and Holocene Tropical Ice Core Records from Huascarán, Peru. *Science* **269**, 46-50, 1995.
- Thompson, L.G., Mosley-Thompson, E., Grootes, P.M., Pourchet, M., Hastenrath, S. Tropical glaciers: potential for ice core paleoclimatic reconstructions. *Journal of Geophysical Research* **89(D3)**, 4638-4646, 1984.
- Thurston, G.D., Spengler, J.D. A quantitative assessment of source contribution to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmospheric Environment* **19**, 9-25, 1985.

- Treiger, B., Bondarenko, I., Van Malderen, H., Van Grieken, R. Elucidating the composition of atmospheric aerosols through the combined hierarchical, non-hierarchical and fuzzy clustering of large electron probe microanalysis data sets. *Analytica Chimica Acta* **317**, 33-51, 1995.
- USGS. *Minerals information: Commodity Statistics and Information*. U. S. Geological Survey. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>, julho de 2003.
- Ver, L.M.B., Mackenzie, F.T., Lerman, A. Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries. *Chemical Geology* **159**, 283-304, 1999.
- Vimeux, F., Cuffey, K.M., Jouzel, J. New insights into Southern Hemisphere temperature changes from Vostok ice cores using deuterium excess correction. *Earth and Planetary Science Letters* **203**, 829-843, 2002.
- Vimeux, F., Masson, V., Delaygue, G., Jouzel, J., Petit, J.R., Stievenard, M. A 420,000 year deuterium excess record from East Antarctica: information on past changes in the origin of precipitation at Vostok. *Journal of Geophysical Research* **106(D23)**, 31863-31873, 2001.
- Vuille, M. Atmospheric circulation over the Bolivian Altiplano during dry and wet periods and extreme phases of the Southern Oscillation. *International Journal of Climatology* **19**, 1579-1600, 1999.
- Vuille, M., Bradley, R. Mean annual temperature trends and their vertical structure in the tropical Andes. *Geophysical Research Letters* **27(23)**, 3885-3888, 2000.
- Vuille, M., Bradley, R.S., Healy, R., Werner, M., Hardy, D.R., Thompson, L.G., Keimig, F. Modeling d18O in precipitation over the tropical Americas: 2. Simulation of the stable isotope signal in Andean ice cores. *Journal of Geophysical Research* **108(D6)**, 4175, doi:10.1029/2001JD002039, 2003b.
- Vuille, M., Bradley, R.S., Werner, M., Healy, R., Keimig, F. Modeling d18O in precipitation over the tropical Americas: 1. Interannual variability and climatic controls. *Journal of Geophysical Research* **108(D6)**, 4174, doi:10.1029/2001JD002038, 2003a.

- Vuille, M., Hardy, D.R., Braun, C., Keimig, F., Bradley, R.S. Atmospheric circulation anomalies associated with 1996/1997 summer precipitation events on Sajama Ice Cap, Bolivia. *Journal of Geophysical Research* **103(D10)**, 11191-11204, 1998.
- Wagnon, P., Sicart, J.-E., Berthier, E., Chazarin, J.-P. Wintertime high-altitude surface energy balance of a Bolivian glacier, Illimani, 6340 m above sea level. *Reviews of Geophysics* **108(D6)**, 4177, doi: 10.1029/2002JD002088, 2003.
- Walthier, G.-R., Post, E., Convey, P., Menzel, A., Parmesan, C., Beebee, T.J.C., Fromentin, J.-M., Hoegh-Guldberg, O., Bairlein, F. Ecological responses to recent climate change. *Nature* **416**, 389-395, 2002.
- Williams, J.G. Instrument options. Em: Jarvis, K.E., Gray, A.L., Houk, R.S. (ed.) *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Blackie Academic & Professional, Londres, 58-80, 1997.
- Wolf, E., EPICA Dome C 2001-02 science and drilling teams. Extending the ice core record beyond half a million years. *EOS, Transactions, American Geophysical Union* **83(45)**, 509-517, 2002.
- Wolff, E., Suttie, E.D., Peel, D.A. Antarctic snow record of cadmium, copper, and zinc content during the twentieth century. *Atmospheric Environment* **33**, 1535-1541, 1999.
- Yamasoe, M.A. *Estudo da composição elementar e iônica de aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia*. São Paulo, 1994. 129p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física da USP.
- Ye, D., Dong, W., Jiang, Y. The northward shift of climatic belts in China during the last 50 years. *IGBP Global Change Newsletter* **53**, 7-9, 2003.
- Zielinski, G.A. Use of paleo-records in determining variability within the volcanism-climate system. *Quaternary Science Reviews* **19**, 417-438, 2000.

Este trabalho foi produzido em editor de texto de código fonte aberto.

Apêndice A – Artigo publicado

Trace elements in South America aerosol during 20th century inferred from a Nevado Illimani ice core, Eastern Bolivian Andes (6350 m a.s.l.)

Alexandre Correia, Rémi Freydier, Robert J. Delmas, Jefferson C. Simões, Jean-Denis Taupin, Bernard Dupré, Paulo Artaxo. *Atmospheric Chemistry and Physics* **3**, 1337-1352, 2003a.

Atmos. Chem. Phys., 3, 1337–1352, 2003
www.atmos-chem-phys.org/acp/3/1337/

Trace elements in South America aerosol during 20th century inferred from a Nevado Illimani ice core, Eastern Bolivian Andes (6350 m asl)

A. Correia^{1,2}, R. Freydisier³, R. J. Delmas³, J. C. Simões⁴, J.-D. Taupin⁵, B. Dupré³, and P. Artaxo¹

¹Institute of Physics, University of São Paulo, São Paulo, Brazil

²LGGE, CNRS and Université Joseph Fourier, Grenoble, France

³UMR5563, LMTG, CNRS and Université Paul Sabatier, Toulouse, France

⁴Institute of Geosciences, Federal University of Rio Grande do Sul, Brazil

⁵LGGE, IRD, Grenoble, France

Received: 31 January 2003 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 7 May 2003

Revised: 6 August 2003 – Accepted: 26 August 2003 – Published: 11 September 2003

Abstract. A 137 m ice core drilled in 1999 from Eastern Bolivian Andes at the summit of Nevado Illimani (16°37' S, 67°46' W, 6350 masl) was analyzed at high temporal resolution, allowing a characterization of trace elements in Andean aerosol trapped in the ice during the 20th century. The upper 50 m of the ice core were dated by multi-proxy analysis of stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$), ^{137}Cs and Ca^{+2} content, electrical conductivity, and insoluble microparticle content, together with reference historical horizons from atmospheric nuclear tests and known volcanic eruptions. This 50 m section corresponds to a record of environmental variations spanning about 80 years from 1919 to 1999. It was cut in 744 sub-samples under laminar flow in a clean bench, which were analyzed by Ion Chromatography for major ionic concentration, by a particle counter for insoluble aerosol content, and by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for the concentration of 45 chemical species from Li to U. This paper focuses on results of trace element concentrations measured by ICP-MS. The high temporal resolution used in the analyses allowed classifying samples as belonging to dry or wet seasons. During wet season elemental concentrations are low and samples show high crustal enrichment factors. During dry seasons the situation is opposite, with high elemental concentrations and low crustal enrichments. For example, with salt lakes as main sources in the region, average Li concentration during the 20th century is 0.035 and 0.90 ng g⁻¹ for wet and dry seasons, respectively. Illimani average seasonal concentration ranges cover the spectrum of elemental concentration measurements at another Andean ice core site (Sajama) for most soil-related elements. Regional crustal dust load in the deposits was

found to be overwhelming during dry season, obfuscating the contribution of biomass burning material. Marked temporal trends from the onset of 20th century to more recent years were identified for the concentrations of several trace species of anthropic origin, especially for Cu, As, Zn, Cd, Co, Ni and Cr. Among these elements, Cu shows average wet season crustal enrichment factors above 10³, while the others range between 10² to about 5 × 10². P and K show moderate average wet season enrichment factors, suggesting an impact of natural biogenic emissions from the Amazon Basin. Pb has multiple anthropic sources in the region, from mining activities in the beginning of 20th century to automotive fuel after 1950s. From the large number of samples analyzed from Illimani, it was possible to derive an effective chemical characterization of the deposited background Andean soil dust aerosol during 20th century.

1 Introduction

Ice core records represent important tools for reconstructing past environmental conditions, from climatic variations to atmospheric chemistry. Several snow and ice cores from polar regions were studied in last decades, especially from Greenland and Antarctica (Wolff and Peel, 1985; Clausen and Langway, 1989; Lorius et al., 1989; Delmas, 1992). A limited number of Alpine ice cores studies have also been performed (Wagenbach, 1989). Pioneering work by Thompson and co-workers (e.g. Thompson, et al., 1985, 1988; Thompson, 2000) showed the importance of high-altitude tropical ice cores, with different features and challenges compared to polar ice cores. As with glaciochemical studies of snow and ice layers at other latitudes, it can be expected that chemical

Correspondence to: A. Correia
(acorreia@ifusp.br)

composition of snow impurities deposited at high elevation sites in the tropics reflects the free tropospheric aerosol composition on the regional scale. In general, tropical ice cores sites are closer to continental aerosol sources than polar ones, thus making their aerosol load much higher than in polar regions. Also moisture sources are typically closer to tropical ice cores, resulting in higher average snow accumulation rates and higher temporal resolution for the records representing environmental changes. Measured impurities may come from a variety of sources, either natural or anthropic in origin, with high spatial and temporal variability of the atmospheric concentrations and physicochemical climate-related characteristics. Most Andean ice core studies aimed at paleoclimate reconstructions. This is partly explained by the difficulties involved in the recovering of tropical ice cores under suitable conditions (no melting before analytical work, in particular) for glaciochemical analyses. The knowledge of the chemical composition of aerosol trapped by snow deposited in the Andes is limited to a few studies (e.g. Thompson et al., 1998), where the focus rests over a wide time scale covering several millennia or over a few elemental concentration profiles. This work addresses this issue, exploring a high temporal resolution (i.e. sub-seasonal) ice core record extracted from the Andes covering about 80 years during 20th century, which was analyzed for the concentration profiles of 45 chemical elements ranging from Li to U by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). The study of major ionic species by Ion Chromatography and the volcanic eruptions recorded at Illimani will be reported elsewhere (De Angelis et al., 2003a, 2003b).

2 Ice core extraction and sample handling

Two ice cores were drilled in 1999 by a French-Swiss team at the summit of Nevado Illimani ($16^{\circ}37' \text{ S}$, $67^{\circ}46' \text{ W}$, 6350 masl, about 40 km SE from La Paz). Figure 1 shows the location of the extraction site over Eastern Bolivian Andes (Cordillera Real). The two cores were separated by about 50 m, and presented total lengths of 137 m (French core) and 139 m (Swiss core). Further details about glaciological features of the drilling site are given by Simões et al. (2003). This work discusses results of analyses performed on the French ice core.

Ice core sections drilled at Illimani, measuring about one meter in length and eight centimeters in diameter, were transported in cold conditions from the drilling site to La Paz and then to cold chambers in European laboratories, being kept frozen at all times. This constraining procedure adopted for ice core handling makes the core suitable for a comprehensive glaciochemical study. In the cold chambers (-15°C) of the Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) in Grenoble, France, the ice core sections were weighed and had their lengths measured, then cut in halves which were saved for eventual future anal-

Table 1. ICP-MS setup conditions during analyses

Dwell time	20 ms
Sweeps/Reading	10
Readings/Replicates	1
Replicates	10
Acquisition time	1 m 57 s
Wash delay	1 m
Flush delay	1 m 40 s
Total scan time per sample	4 m 37 s
Nebulizer gas flow	0.86–0.88 l min ⁻¹
Auxiliary argon gas flow	1 l min ⁻¹
Plasma gas flow	15 l min ⁻¹
Power	1200 W
Scanning mode	Peak hopping
Tuning solution sensitivity (counts per second per ppb)	
Mg	94 000
Rh	560 000
Pb	700 000

ysis. The electrical conductivity in the remaining halves was measured along the profile. About 50 m of the ice core were cut in 744 sub-samples measuring from 6 to 10 cm in length. These sub-samples were decontaminated by removing their external layer with a stainless steel plane under a laminar-flow clean bench. The external debris was used to measure ^{137}Cs content to check dating (Simões et al., 2003). Sub-samples consisting of the inner part of the core were then taken in double-sealed pre-cleaned plastic vessels to a class 100 clean room and allowed to melt at about 25°C in a laminar-flow bench. After melting, sub-samples were homogenized by gentle shaking and then split in three parts in pre-cleaned plastic vessels, for analyses of insoluble aerosol content (Simões et al., 2003), major ionic content by Ion Chromatography (De Angelis et al., 2003a) and trace element content by ICP-MS (this work). Sub-samples not being immediately analyzed were wrapped in moisture-proof tape (Parafilm M, Structure Probe) to minimize exchanges with the atmosphere, and then they were frozen in cold chambers in double-sealed plastic bags.

2.1 Sample preparation and analysis by ICP-MS

Sub-samples to be analyzed by ICP-MS were allowed to melt and acid-digested before analysis to assure complete dissolution of insoluble aerosol particles. These procedures were carried out at the Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG), in Toulouse, France. Each sub-sample (5–10 ml) was evaporated in pre-cleaned Teflon beakers in a laminar-flow bench at 50°C . The dry residues were dissolved for 24 h at 50°C in a mixture of 1:1 $\text{HF}:\text{HNO}_3$. The acid solution was then evaporated and the dry residues were diluted in about 7 ml milli-Q water with 2% HNO_3 (Sholkovitz et al., 1993; Freydl et al., 1998). Immediately before analysis a

Fig. 1. Ice core extraction site location at Illimani, in Eastern Bolivian Andes, South America. Distance between La Paz and Illimani is about 40 km.

known amount of a solution containing In and Re was added to each sample for calibration and elemental concentration determination by the internal standard with external calibration method.

Experimental conditions for the ICP-MS system (Elan 6000, Perkin Elmer) are reported in Table 1. Each measured elemental concentration is determined as the average of ten replicates, which in turn are averages of ten consecutive sweeps. The relative standard deviations of such sequence of measurements are typically under 5% for each elemental concentration. The sample introduction system is composed of a cyclonic spray chamber, a Meinhard nebulizer and a Knauer desolvation unit. This system is very useful for the analysis of low concentration natural waters because it increases the sensitivity by a factor of 5–10 relative to simple cross-flow nebulizers (Jakubowski et al., 1992). A fine aerosol cloud produced from the liquid sample enters the plasma torch and undergoes complete dissociation and ionization. The ions produced are separated according to their mass/charge ratios and detected using a discrete dynode electron multiplier. The reproducibility of the results in this system, using a riverine water standard (SLRS-4, National Research Council of Canada) during 11 months of analysis was between 7–13% for Li, Na, Mg, Al, P, K, V, Cr, Co, Ni, Zn, Ga, As, Zr, Mo, Cd, Sb, Th, and U, and between 3–6% for Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Yb, Lu, and Pb.

3 Results and discussions

3.1 General considerations

About 80% of annual precipitation at Illimani occurs during austral summer (DJF), having the Amazon Basin as the main moisture source (Vuille, 1999). Accordingly, prevailing wind pattern at 500 hPa is from E-SE during summer and from W-NW during winter. Precipitation during austral winter (JJA) also comes from Amazon, reaching the site as convective disturbances that break against the prevailing westerly flow (Groote et al., 1989). As a consequence of this wind flow pattern, coupling of precipitation events to El Niño Southern Oscillation (ENSO) is weak over the Eastern Andes (Vuille et al., 2000).

The applied dating methodology of annual layer counting results in about 80 years (1919–1999) of environmental record for the top 50 m of the Illimani ice core. Seasonal variations of several chemical species made possible a year-by-year identification of annual layers over the whole profile. Dating was checked against historical horizons (Simões et al., 2003), such as major volcanic events (eruptions of Pinatubo, 1991, and Agung, 1963) and atmospheric nuclear tests (1962–63).

Quality assurance of sample handling and decontamination procedures was controlled with laboratory blanks. The average of two laboratory blanks per batch of 20–25 samples

1340

A. Correia et al.: Trace elements in South America aerosol during 20th century

Table 2. Average blank levels and standard deviations for handling during ice core sub-sampling, ICP-MS sample preparation, and average instrumental ICP-MS detection limits^a

Element	Average sub-sampling (standard deviation) (10 ⁻¹² g g ⁻¹)	Average sample preparation (standard deviation) (10 ⁻¹² g g ⁻¹)	Average instrumental detection limits (standard deviation) (10 ⁻¹² g g ⁻¹)
Li	2.9 (2.2)	50 (82)	13 (4.9)
Na	n.d.	1000 (200)	160 (190)
Mg	87 (130)	910 (760)	39 (21)
Al	n.d.	1500 (470)	56 (68)
P	510 (140)	400 (180)	450 (120)
K	n.d.	1300 (650)	230 (58)
Ca	8900 (4900)	7100 (2600)	6600 (1200)
Sc	3.1 (1.6)	0.74 (0.62)	6.2 (1.8)
Ti	4.1 (2.0)	190 (99)	23 (5.3)
V	4.5 (4.1)	50 (83)	9.5 (3.0)
Cr	69 (21)	79 (45)	42 (38)
Mn	6.6 (0.35)	14 (7.9)	5.2 (0.82)
Fe	260 (58)	790 (120)	430 (110)
Co	0.39 (0.21)	4.5 (4.1)	2.4 (0.90)
Ni	2.1 (0.67)	89 (100)	37 (18)
Cu	n.d.	280 (480)	120 (210)
Zn	19 (6.1)	920 (500)	56 (27)
Ga	0.14 (0.010)	1.5 (2.3)	1.7 (0.44)
Ge	2.4 (0.66)	1.4 (0.29)	6.5 (1.9)
As	7.7 (13)	160 (210)	28 (9.0)
Rb	0.39 (0.91)	1.2 (0.44)	1.6 (0.14)
Sr	4.6 (2.7)	13 (3.7)	1.5 (0.51)
Y	0.019 (0.0010)	0.44 (0.47)	0.37 (0.077)
Zr	0.042 (0.014)	4.3 (1.8)	5.0 (2.2)
Nb	3.7 (3.1)	7.3 (3.5)	2.9 (0.38)
Mo	2.7 (2.0)	5.9 (0.83)	25 (40)
Pd	0.18 (0.064)	0.48 (0.48)	3.9 (1.3)
Ag	1.9 (1.6)	2.7 (1.1)	2.3 (0.12)
Cd	n.d.	1.2 (0.33)	3.2 (1.3)
In ^b	–	–	7.8 (4.4)
Sb	0.55 (0.068)	3.1 (1.65)	1.9 (0.47)
Cs	1.2 (1.9)	0.47 (0.75)	0.89 (0.35)
Ba	1.6 (0.50)	290 (200)	5.2 (2.6)
La	n.d.	1.3 (0.41)	0.57 (0.37)
Ce	n.d.	1.7 (0.61)	0.66 (0.39)
Pr	0.0088 (0.0028)	0.17 (0.066)	0.26 (0.069)
Nd	n.d.	0.87 (0.11)	1.5 (0.77)
Sm	n.d.	0.15 (0.10)	0.99 (0.64)
Yb	0.018 (0.0057)	0.097 (0.058)	0.39 (0.19)
Lu	0.021 (0.0067)	0.11 (0.12)	0.15 (0.088)
Hf	0.079 (0.013)	1.9 (2.8)	1.8 (1.5)
Ta	1.2 (1.8)	2.3 (2.4)	4.9 (4.8)
Re ^b	–	–	130 (110)
Tl	0.73 (1.0)	0.75 (0.43)	1.1 (0.85)
Pb	n.d.	14 (1.8)	2.1 (0.75)
Th	0.88 (1.3)	1.1 (1.2)	1.5 (1.3)
U	0.955 (0.040)	0.17 (0.18)	0.39 (0.31)

^a n.d.=not detected; bold values are below average detection limits;^b elements used as internal standards

Fig. 2. Lithium concentration measured (a) for the full profile; (b) in the last 20 years of record. The strong seasonality is a common feature of most elemental concentrations measured.

was subtracted from sample elemental concentrations. For the ICP-MS analyses, specific batches of blanks were used to assess analytical quality and detection limits, calculated as three standard deviations of instrumental blanks (i.e. milli-Q water with 2% HNO_3). Detection limits were calculated dynamically along sample analyses, i.e., for each batch of about 10 samples, and only elemental concentrations above detection limits were used in all calculations in this work. Table 2 summarizes the average results of laboratory blanks for subsampling/handling of ice core sections and blanks of sample preparation for the ICP-MS analyses. For comparison, the average ICP-MS instrumental detection limits are listed in the same table. All concentrations in Table 2 are given with two significant figures in parts per trillion (i.e. 10^{-12} g of the element per gram of liquid sample). Several average blank concentration values are under the average detection limits for the analyses performed. Typical sample elemental concentrations lie in the range of hundreds to thousands of lab blank concentration levels and instrumental detection limits.

The ICP-MS analyses resulted in continuous concentration profiles for 45 chemical elements ranging from Li to U in the 744 samples. All elemental concentrations were de-

termined in several hundreds of samples, although a few of them presented more limited numbers due to the low concentration levels involved (e.g. Pd, 218 samples, Ag, 234 samples, Ge, 377 samples and Ta, 389 samples). As an example of the results obtained, Fig. 2 shows the lithium elemental concentration profile measured at Illimani along 80 years from 1919 to 1999. Figure 2a shows the full profile, while Fig. 2b shows the last 20 years of record in detail. Important regional sources of lithium nearby Illimani site are salt lakes (e.g. Salar de Uyuni), which constitute the World's largest known Li reservoir (Risacher, 1992). Soil dust aerosol produced mechanically by wind friction mobilizes Li-rich particles and act as a regional source with variable strength depending on wind direction. As a consequence, average concentration ratio between Li and Al at Illimani, as measured by ICP-MS, is about three times greater than the mean soil composition determined by Bowen (1979).

One notices in Fig. 2 the strong seasonality evidenced in the Li profile, a common feature for most elemental concentrations measured. This seasonality is attributed to yearly precipitation regimes at the site, with low concentrations during the wet season (austral summer) and high concentrations

1342

A. Correia et al.: Trace elements in South America aerosol during 20th century

Fig. 3. Li concentration profiles measured for dry and wet seasons, and average dry season $\delta^2\text{H}$. Dashed line explained in the main text.

during dry season (austral winter). Stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$) are more depleted (more negative) for low concentration samples, which is consistent with a greater amount of water precipitating between the moisture source (the Amazon Basin) and the site during summer compared to winter, also in agreement with a model proposed by Grootes et al. (1989). The higher concentrations during the dry austral winter are a consequence of combined lower precipitation, easing aerosol mobilization due to dryness (De Angelis et al., 2003a), and increased snow sublimation due to availability of solar radiation.

Average annual net snow accumulation at the site is about 0.64 m of water (Simões et al., 2003), assuring the possibility of high temporal resolution studies compared to ice cores from polar sites, where snow accumulation can be as low as a few centimeters of water per year (Delmas, 1992). Studying the observed seasonality exemplified in Fig. 2 is only possible due to the high number of samples analyzed, which translates into high temporal resolution for the record. This is especially important for snow layers at the top of the core, where they are the least compressed by the weight of subsequent snowfall, and so the measured elemental concentration profiles have more than ten samples per year. As depth increases the deposited layers get progressively compressed, reducing the margin for high-resolution sampling, and thus the concentration profiles show about 4 samples per year by the depth of 50 m. To the authors' best knowledge this is

the first work studying such panoply of trace elements in ice cores with a continuous high temporal resolution, allowing seasonal segregation of samples to assess differences in atmospheric chemistry conditions.

For the recent years shown in Fig. 2b, there is no clear relationship between Li concentration and ENSO events like 1983, 1997 (warm phase) or 1988 (cold phase), although observed concentrations in 1983 and 1997 are very low. This is in accordance with the attributed Eastern major origin for moisture reaching the site, which implies a weak coupling to ENSO-related atmospheric processes (Vuille et al., 2000).

3.2 Seasonal segregation of samples

The detailed study of measured elemental concentration profiles, such as the Li example in Fig. 2, suggests a bimodal-like behavior for the record, with successive periods of low concentration during the wet season followed by sharp increases in the dry season. In order to investigate these two states of the atmosphere, or weather regimes, each sample was classified as belonging to the "dry" or to the "wet" season. This classification was done by analyzing individually each sample and ascribing a classification category such as "dry", "wet" or "transition", according to dating and concentration levels observed for all measured elements. In this work only pure "dry" (76 cases) or "wet" samples (190 cases) are analyzed, avoiding more complex transition cases. In this classification scheme, one has forcefully fewer "dry" than

Fig. 4. Ti concentration profile for wet season samples, and average wet season $\delta^2\text{H}$. Dashed lines explained in the main text.

“wet” samples, as they correspond to periods with less precipitation along the years.

Figure 3 shows the resulting dry and wet season concentration profiles for lithium. Wet season concentrations are very low compared to dry season ones, as expected from the discussion before. There is an oscillatory pattern for the concentrations during dry seasons in the beginning of 20th century, with a period ranging from 2 to 5 years, superimposed on an increasing trend. This is a common feature for most elements measured as well as for insoluble aerosol particles, and suggests a relationship to the total amount of solar radiation and precipitation reaching the site, modulating the observed concentrations. The pattern gets more complex after the dashed line by mid-50's, when the amplitude of dry season concentrations suddenly changes. Accordingly, there are distinct patterns for dry season $\delta^2\text{H}$ in the two halves of the century, especially after 1955, as shown in Fig. 3. The $\delta^2\text{H}$ series represents measurements of $\delta^2\text{H}$ made at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, Gif-sur-Yvette, France), averaged over the same dry season samples. The full analysis of stable isotopic content in Illimani ice core is given by Ramirez et al. (2003). Stable isotopes in the Andes are inversely related to temperature and precipitation history for short-term fluctuations, but remain positively related to temperature in long-term variations (Thompson, 2000). In this case the $\delta^2\text{H}$ series in Fig. 3 indicates a shift towards warmer temperatures during wintertime (dry season), starting by mid-70s. This suggests a threat to the perspective of future research on Andean ice cores since

low wintertime temperatures are key to preserve ice-sheet integrity.

Another important element, Ti, gives more clues about wet season concentrations that do not appear in Li profile, because of the low concentration values involved. Ti is a typical element associated with regional soil dust aerosol, and reproduces well the behavior of other elements from that same source. Figure 4 shows the wet season concentration profile for Ti, together with the corresponding averages of wet season $\delta^2\text{H}$. There are pronounced local Ti concentration minima around 1930, 1950, 1960 and 1975 assigned by vertical dashed lines, which coincide with minima in the $\delta^2\text{H}$ series. For the most $\delta^2\text{H}$ depleted wet seasons one has wetter conditions and largest amounts of precipitation, and then the measured concentrations get to their lowest values. The aforementioned years mark roughly five multi-year periods which can more easily be identified in the $\delta^2\text{H}$ series in Fig. 4: from the beginning of the record up to 1930, 1930–50, 1950–60, 1960–75, and then from 1975 to the end at 1999. For all but the last of these periods, concentration values during the wet season experience cycles during which they grow from a minimum value to a maximum value, and then start diminishing towards the next minimum, as roughly indicated by the curved dashed lines. The $\delta^2\text{H}$ record after 1975 is different from the years before, but there is no clear trend as it was the case for dry seasons, implying roughly stable average temperatures during summer, but maybe with a different periodicity compared to the years before 1975.

1344

A. Correia et al.: Trace elements in South America aerosol during 20th century

Table 3. Elemental concentrations measured at Ilhumi and other locations

	Antarctica ^a		Sajama ^b				Ilhama ^c			
Period	1923–86	22 Ka BP	8 Ka BP	ca.1650	ca.1897	All samples, 1919–99, A	Dry season, 1919–99, D	Wet season, 1919–99, W	Dry season, 1919–25, D _b	Wet season, 1919–25, W _b
Element	Concentrations (μg g ⁻¹)									
Li						0.251 (668)	0.900	0.0351	0.614	
Na	60	63	74	165	118	71.4 (733)	249	12.4	165	7.53
Mg						33.6 (730)	133	4.28	88.5	3.93
Al	1.7	205	240	540	373	233 (735)	965	18.1	701	25.6
P						6.19 (663)	21.3	1.53	12.3	1.22
K						101 (728)	338	14.3	270	11.7
Ca						86.6 (721)	255	23.9	151	19.0
Sc						0.0412 (589)	0.145	0.00607	0.104	0.00576
Ti		1.40	1.63	0.38	0.96	15.2 (718)	65.5	1.23	46.4	1.84
V		0.056	0.15	0.071	0.105	0.342 (609)	1.25	0.0331	0.897	0.0380
Cr		0.034	0.045	0.010	0.024	1.03 (705)	1.01	0.490	0.445	0.0837
Mn		2.460	3.525	5.160	3.620	3.39 (740)	12.0	0.586	7.75	0.304
Fe						112 (737)	480	11.6	331	13.6
Co		0.061	0.035	0.056	0.043	0.223 (721)	0.328	0.116	0.140	0.00824
Ni						0.654 (596)	0.465	0.419	0.170	0.0410
Cu	0.0035 ^a	0.090	0.240	0.058	0.147	2.77 (600)	2.31	2.44	0.890	0.405
Zn	0.0015	0.266	0.224	0.205	0.380	3.03 (661)	4.41	2.47	1.99	0.599
Ga						0.0710 (681)	0.284	0.00594	0.218	0.00778
Ge						0.0120 (377)	0.0277	0.00261	0.0179	0.00142
As						0.623 (661)	1.53	0.334	0.872	0.171
Rb						0.435 (737)	1.86	0.0395	1.34	0.0474
Sr						1.31 (710)	4.76	0.146	3.06	0.123
Y						0.0669 (730)	0.284	0.00631	0.221	0.00800
Zr						0.386 (686)	1.57	0.0406	1.12	0.106
Nb						0.0558 (478)	0.181	0.00994	0.157	0.0120
Mo		0.0055	0.0144	0.0083	0.0105	0.0286 (617)	0.0474	0.0193	0.0208	0.00440
Pd		0.00032	0.00042	0.00028	0.00032	0.00247 (218)	0.00460	0.000935	0.00296	
Ag		0.00054	0.00066	0.00058	0.00171	0.00452 (234)	0.00723	0.00334	0.00616	0.00391
Cd	0.0001	0.0018	0.0040	0.0060	0.0079	0.0127 (636)	0.0207	0.00837	0.00806	0.00134
Sb		0.0016	0.0025	0.0051	0.111	0.0525 (701)	0.146	0.0242	0.182	0.0350
Cs						0.0539 (696)	0.219	0.00569	0.166	0.00781
Ba		1.78	1.91	1.30	1.29	2.91 (715)	10.9	0.349	7.63	0.295
La						0.132 (719)	0.575	0.0108	0.404	0.0126
Ce						0.271 (720)	1.17	0.0227	0.823	0.0250
Pr						0.0303 (719)	0.131	0.00250	0.0905	0.00269
Nd						0.118 (686)	0.484	0.0106	0.336	0.00963
Sm						0.0231 (641)	0.0886	0.00221	0.0610	0.00187
Yb						0.00742 (623)	0.0275	0.000825	0.0215	0.000803
Lu						0.00131 (510)	0.00411	0.000190	0.00330	0.000167
Hf						0.0218 (498)	0.0671	0.00405	0.0538	0.00869
Ta						0.00698 (389)	0.0172	0.00231	0.0144	0.00303
Tl						0.00473 (483)	0.0129	0.000855	0.00964	0.000991
Pb		0.030	0.090	0.057	0.356	0.321 (737)	1.08	0.0820	0.974	0.0935
Th						0.0428 (640)	0.170	0.00427	0.106	0.00697
U		0.0044	0.0081	0.0027	0.0053	0.0117 (654)	0.0456	0.00116	0.0339	0.00151

^a Wolff et al., 1999. Snowpit at Coats Land, Antarctica, 77°34' S, 25°22' W, 1420 masl. Number of samples about 80 (read from graph). Cu average before 1970: ~0.0025 ng g⁻¹ (read from graph).

^b Ferrari et al., 2001. One sample per date from Sajama ice core, Bolivia, 18°06' S, 68°53' W, 6542 masl.

^c This work. Number of samples used for the averages: number in parenthesis (all samples), 76 (dry season), 190 (wet season), 7 (dry season 1919–25), 9 (wet season 1919–25).

3.3 Comparison with other works

Comparison of measured elemental concentrations with values registered in other locations is important, although difficult. Most elements presented here are often not measured in ice core related works, either for a matter of adequacy of the measuring system or due to a more restrictive scientific approach designed to address a specific question. Another problem is the statistical robustness of available data, since quite frequently one has few measured data points, thus compromising the significance or reliability of the results. In Table 3 averages of elemental concentrations in this work are compared to measurements at other locations in Antarctica (Wolff et al., 1999) and in the Western Andes (Ferrari et al., 2001). Samples from these sites were not acid-digested before analysis, which may be a problem for the detection of insoluble elements, especially in the case of heavy aerosol-loaded Andean samples. For the site in Coats Land, Antarctica (200 km from sea shore), one has averages of about 80 samples (as read from graph) of elemental concentrations measured from a snowpit representing a time series from 1923 to 1986. In Western Andes the measurements were performed on four samples from an ice core extracted at Sajama ice cap, Bolivia (about 200 km SW of Illimani), representing different ages before the 20th century. Although the Sajama ice core site is located in the Bolivian Andes, precipitation and weather regimes are quite different from the conditions at Illimani: while the main source of moisture reaching Illimani is located to its East (Amazon Basin, and ultimately, the Atlantic Ocean), Sajama is impacted by moisture coming from the Pacific Ocean. Also Sajama presents a lower average snow accumulation rate ($0.40 \text{ m H}_2\text{O}/\text{year}$) (Ferrari et al., 2001) compared to Illimani ($0.64 \text{ m H}_2\text{O}/\text{year}$) (Simões et al., 2003).

The elemental concentrations at Illimani were averaged following different methodologies in order to encompass diverse possibilities for comparison with the results in Table 3. First, a global average of all 744 samples was computed, corresponding to the time period from 1919 to 1999 (referred in the text as A). Then, the corresponding seasonal averages for the same period were computed using 76 samples for the dry seasons (marked as D) and 190 for the wet seasons (W). As discussed before, dry season samples give average upper range limits for the measured concentrations, while wet season averages correspond to lower range limits. Also, averages for dry and wet season concentrations (referred as Db and Wb) were calculated for the years at the beginning of the record (7 and 9 samples respectively), from 1919 to 1925, to estimate elemental concentration ranges at the onset of the 20th century.

In Table 3 one notices that several elemental concentrations measured at Sajama ice cap are compatible with the values recorded at Illimani. For Na, the range covered by W to D samples brackets the values measured for Sajama. Although this element is usually associated with sea salt aerosol, Fer-

rari et al. (2001) show that crustal enrichment factors for this element are close to unity at Sajama, and it can be associated to soil dust. In Antarctica the measured Na is well within the range measured at Illimani and Sajama, but in this case the origin should be coastal sea salt aerosol, since the fraction of exposed soil and the overall aerosol loading are small compared to the Andean sites. This is also reflected in the low Al concentration recorded in Antarctica, compared to Illimani and Sajama. The concentration range defined by W to D averages at Illimani also encompasses the values at Sajama for Mn, Mo, Ba and U, especially when one considers the natural environmental variability expressed as the sample standard deviations (not shown) of the averages calculated for Illimani.

In general Ti, V and Cr measured at Illimani are above the measured values at Sajama. This could be related to different sensitivities of each site to the impact of soil dust aerosol sources, but one may not preclude differences in sample preparation (acidic digestion) discussed before as a possible explanation, since partial ionization of insoluble aerosol particles may result in decreased or unstable measurements of concentrations for some elements (Freydier, 1997). In the case of Cr, one notices at Illimani an increase of seasonal concentration ranges along 20th century, probably due to anthropogenic emissions, since this element shows an average wet season enrichment factor of about 10^2 (cf. Fig. 5 discussion below).

For Co, the concentration ranges Wb to Db, from the beginning of the 20th century at Illimani explain the values recorded at Sajama. The Co average range W to D for the full record suggests a higher level of this element present in the atmosphere for the subsequent years. For Pb the situation is similar, with Wb to Db ranges covering the measurements at Sajama, but also W to D. Remarkably, both ranges are quite similar, i.e., the average ranges of Pb concentration between wet and dry seasons at the beginning of the century are close to the average for the whole record. This could be related to the impact of different sources along the record, like Ag mining (where Pb is rejected openly in the atmosphere) and Pb addition to automotive fuel in the second half of 20th century.

Cd measured at Sajama also corresponds to the range observed at Illimani at the beginning of the century (Wb to Db), but the average of all samples in the profile, A, is about one order of magnitude greater than top Db values, evidencing the increase in Cd atmospheric concentrations along the century. This century-average is nearly two orders of magnitude greater than the average concentration in Antarctica for about the same period (1923–1986).

The Sajama sample dated ca. 1897 has Sb concentration considerably higher than the values measured at the same site for the other three samples. This value is within the W to D and Wb to Db concentration ranges measured at Illimani. The low Sb concentration values for the three oldest samples at Sajama may be due to a limited source strength over

Fig. 5. Average enrichment factors for the measured elements during dry and wet seasons: (a) heavily and moderately enriched elements; (b) lightly enriched elements.

the site, which could indicate a growing impact trend over the Andes, but sample preparation methodology could also account for part of these differences.

The Zn average concentration in Antarctica is about 2000 times below Zn average for the whole record at Illimani, while average Cu concentration in Antarctica before the 1970s is about three orders of magnitude below century-average at Illimani. In the case of Ag, Pd, Cu and Zn, the concentration values at Illimani are always higher than those registered at Sajama. This could be due to a greater impact of mining activities upon Illimani than Sajama. Notice that Cu D and W averages are very similar, in accordance with a mining, rather non-seasonal, origin for this element. Further discussion on heavy metals measured at Illimani will be given elsewhere.

3.4 Enrichment factors

The concentration profiles for Li (Fig. 3) and Ti (Fig. 4) show general features of the record, which are echoed by most of the measured elements related to regional aerosol sources. An important tool used to estimate the contribution of other sources are enrichment factors, calculated from some reference source. Enrichment factors (EF) were calculated using the conventional equation:

$$EF = \frac{[X/Ref]_{sample}}{[X/Ref]_{reference}} \quad (1)$$

where X is the concentration of the element one wants to calculate the enrichment factor for, and Ref is the concentration of the reference element to be used. After a careful study of several possible choices, Al was assumed as the reference element for soil dust aerosol in this work.

Here the reference concentration ratios correspond to the average soil composition determined by Bowen (1979). This choice poses some difficulties, since there are fractionation processes occurring at the interface between the soil and the atmosphere when the aerosol is produced. Another disadvantage arises from the fact that one deals with the mean soil composition, which may be different from regional soil conditions, such as the presence of the Li-rich salts. Nonetheless, using this source allows other researchers to compare their results with the ones presented in this work, and so this procedure was adopted.

Figure 5 shows the averages of enrichment factors calculated for all the measured elements, for dry and wet seasons. While wet season elemental concentrations are lower than dry season concentrations, their enrichment factors are always more elevated for all measured elements. This indicates that during the dry winter season the aerosol reaching the site tends to be closer to soil dust, maybe because of enhanced production of regional aerosol due to soil dryness, while during wet summer the regional coarse soil dust aerosol is more efficiently removed by wet deposition processes than fine remotely-transported aerosol from other sources. Certainly

Fig. 6. Crustal enrichment factors and soil dust tracer concentration during dry (76 samples) and wet (190 samples) seasons for (a) La and (b) Cu.

this adds another perspective for the relevance of wet season samples, with moisture coming from Amazon Basin to the East, as one considers evaluating the impact of remote sources to the site.

Considering wet season enrichments, one can distinguish at least three groups of elements:

- heavily enriched elements, with $EF > 100$: Cu, Ag (few samples), As, Sb, Zn, Cd, Mo, Co, Ni and Cr;
- moderately enriched elements, with $100 < EF < 10$ approximately: Tl, Na, Pb, P, Ge, Ca, Li, K and Ba;
- lightly enriched elements, with $EF < 10$: Ta, Nb, Mg, Cs, Mn, Sr, Sc, V, Hf, Ce, U, Fe, Th, Pr, Sm, La, Rb, Nd, Ti, Lu, Ga, Yb, Y, Zr.

Heavily enriched elements are the most prone to originate from other sources than soil dust. Several elements in this group, like Cu, As and Cd for example, are often associated with pollution sources generated by human economic activities. Hong et al. (1996) list Chile, to the Southwest of Illimani, as the world's largest Cu producer. Together with Peru to the North, the two countries (Fig. 1) are among the top 5 main producers of Cu today (Hong et al., 1996), which can explain this element's high average enrichment. In the group of moderately enriched elements one may have natural species that come from other sources than purely from soil

dust, like Na, Ca and Li (from salars). P and K are elements that take part in natural biogeochemical cycles in Amazonia, upwind from the site. Zn is also present in natural biogenic emissions, but the high enrichment factors observed suggest rather an anthropic influence. Pb frequently has anthropic origins, and a possible explanation for the observed enrichments could be mining activities at Chacaltaya to the North of Illimani or leaded automotive gasoline still in use in La Paz (R. Gallaire, personal communication, 2002). Elements with enrichments close to one, like Fe, La and Ti, are associated with the soil dust source, but clearly these values represent averages of all cases, so there may occur special situations where samples deviate from the mean value due to the influence of other sources.

3.5 Characterization of regional soil dust aerosol

In order to investigate the influence of different sources upon the measured elemental concentrations, one may examine the relationship between EF and Al concentration, as shown in Fig. 6 for La (a) and Cu (b). La is a rare-earth element originating from soil dust and with no known other sources in the region, while Cu may originate from mining activities. In Fig. 6a the EF for La show a stable pattern around unity, for both dry and wet seasons, across four orders of magnitude of Al concentration. In other words, the measured La/Al concentration ratios are near the average soil dust composition.

Fig. 7. Crustal enrichment factors and soil dust tracer concentration during dry (76 samples) and wet (190 samples) seasons for (a) Li and (b) K.

irrespective of the soil dust tracer concentration. Wet season La EF are noisier than the dry season's, but there are more wet season samples, so this may be a mere statistical fluctuation effect. In contrast, Fig. 6b shows four orders of magnitude of Cu enrichment across the same range of Al concentrations. As the samples get more heavily loaded with aerosol (i.e. high Al concentration), Cu/Al concentration ratios in dry and wet season samples tend toward mean soil dust values, as the regional aerosol outweighs the influence of other sources.

The pattern shown in Fig. 6b is a clear indication of the existence of other sources, which grow in importance as the aerosol loading decreases in the samples. The same relationship between EF and Al concentration was investigated for all other measured elements. Figure 7 shows the EF across Al concentrations for Li and K. As discussed before, possible sources for enriched Li are salts present in the region, while K has a variety of possibilities, among which include biomass burning products coming from the Amazon Basin. The patterns for Li and K in Fig. 7 lie intermediate between the ones for La and Cu shown in Fig. 6. Accordingly, they were classified as belonging to the moderately enriched elements in Fig. 5a, due to their average enrichment factors. For both Li and K in Fig. 7 the wet season samples show EF value ranges of about two orders of magnitude, implying that most impact from remote aerosol sources occur during the summer season in the region. The biomass burning season

in Amazon Basin corresponds to the dry season, when thick haze plumes leave the region yearly (Longo et al., 1999). This implies that the greatest K EF peaks during the wet season must come from other sources, as this element participates in biogeochemical cycles in Amazonia. Statistically, if any signal from biomass burning plumes during the dry season gets to Illimani, it must be at least partly obscured by the stronger winter regional aerosol source, which forces the EF to their lowest values.

In Fig. 7 the lowest EF during the dry season for both Li and K are clearly situated above one. As they form a plateau of EF at high aerosol loadings (i.e. high Al concentrations), one may consider this ratio as the "true" (or effective) characteristic ratio for the precipitating aerosol at Illimani, which may be different from the mean soil composition ratio due to differences in the local soil composition and due to fractionation during aerosol mobilization. The hypothesis behind this assumption is that at the highest values of aerosol loadings the only source acting upon the site is the regional soil dust aerosol, and thus the conclusions drawn from it may be considered valid as long as this hypothesis holds.

Most measured elements show the plateau of EF for high Al concentrations in the dry season. By studying in detail each element and plotting histograms of their EF , one can define the plateau levels as they peak in the lowest bins of the histograms. Figure 8 outlines this procedure for Cd enrichment factors during the dry season. This element shows

Table 4. *EF* plateaus, elemental ratios to Al ($\times 10^3$) in mean soil composition and in several measurements of Andean aerosols, compared to Illimani ice core background soil dust deposits

Element	<i>EF</i> plateau	Mean soil ^a	Elemental concentration ratios to Al ($\times 10^3$)						Illimani ice core soil dust deposits ^f
			Chacaltaya ^b	Zongo ^b	Patacamy ^b	aerosols Chacaltaya ^c	Chacaltaya ^d	Atacama ^e	
Li	2.62	0.352							0.924
Na	3.51	70.4				240	139		247
Mg	1.81	70.4				110	139		128
Al	1.00	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
P	1.49 ^g	11.3							16.7
K	1.84	197	210	1790 ^h	140	310	178	440	363
Ca	0.991	211	170	210	200	330	151	480	209
Sc	1.52 ^g	0.0986				0.17	0.17		0.150
Ti	0.897	70.4	40	30	30	61	36	90	63.2
V	1.03	1.27				1	1.3		1.31
Cr	0.704	0.986				2.4	1.43		0.694
Mn	0.697	14.1				10	6.7	30	9.82
Fe	0.848	563	530	320	280	710	394	780	478
Co	1.81	0.113				4	0.43		0.204
Ni	0.261	0.704				2	0.51		0.184
Cu	1.77 ^g	0.423				5		10	0.748
Zn	1.31 ^g	1.27				17		8	1.66
Ga	0.935	0.282					0.19		0.263
Ge	1.76	0.0141							0.0248
As	9.95	0.0845				6.4		7	0.841
Rb	0.870	2.11					1.4	6	1.84
Sr	1.33	3.52					2.38	10	4.69
Y	0.524	0.563							0.295
Zr	0.259	5.63							1.46
Nb	1.51 ^g	0.141							0.212
Mo	1.99	0.0169							0.0337
Ag	4.13 ^{g,h}	0.000704							0.00291
Cd	1.97	0.00493				4			0.00973
Sb	6.36 ^g	0.0141				3.4			0.0896
Cs	4.03	0.0563				0.3	0.29		0.227
Ba	1.53	7.04					6.3		10.8
La	0.936	0.56				0.6	1.3		0.527
Ce	1.53	0.704					1.4		1.08
Pr	1.26	0.0986							0.125
Nd	0.883	0.493							0.435
Sm	1.37	0.0634				0.11	0.096		0.0869
Yb	0.626	0.0423							0.0264
Lu	0.708	0.00563					0.097		0.00399
Hf	0.700 ^g	0.0845							0.0591
Ta	0.613	0.0282							0.0173
Tl	4.48	0.00282							0.0126
Pb	1.95 ^g	0.493				21		9	0.963
Th	1.34	0.127				0.2	0.19		0.170
U	1.51	0.0282							0.0424

^a Bowen, 1979; ^b Lawson and Winchester, 1979. 2–4 samples by site (all in Bolivia), from July 1976–March 1977, aerosol particles above 4 μm . K at Zongo from biogenic origin; ^c Adams et al., 1977. All aerosol particle sizes; ^d Adams et al., 1980. All aerosol particle sizes, samples from July 1975–August 1977; ^e Rojas et al., 1990. 34 samples from Northern Atacama desert, Chile; ^f this work; ^g elements that do not form a clear *EF* plateau; ^h few samples.

1350

A. Correia et al.: Trace elements in South America aerosol during 20th century

Fig. 8. Dry season Cd enrichment factors and Al concentration. On the inset, the peak in the histogram corresponds to the plateau denoted by the horizontal red line.

a clear *EF* plateau as one moves towards high Al concentrations. Using different bin steps for histograms of its *EF*, as illustrated on the inset of Fig. 8, one gets the lowest peak by 1.97, and this can be defined as the plateau *EF* for Cd, as shown by the red horizontal line in Fig. 8. This process can be repeated for all measured elements, although some of them may be ill posed, as they do not form a clear plateau level. In these cases the level found may be considered tentative, as a first approximation.

With these *EF* plateau levels for all elements one may proceed with a renormalization of the reference source elemental ratios, i.e., to calculate the effective characteristic ratios that give unitary *EF* for samples at the plateau, as they represent the regional soil dust aerosol source deposited at Illimani. Table 4 summarizes these results for all measured elements with three significant figures, showing the calculated *EF* plateau levels, the elemental concentration ratios to Al in the original soil composition source by Bowen (1979), several measurements of aerosol elemental concentrations ratios in Andean sites (Lawson and Winchester, 1979; Adams et al., 1977; Adams et al., 1980; Rojas et al., 1990), and also the values of elemental ratios to Al, calculated by the procedure depicted above for characterizing the soil dust aerosol deposited in Illimani ice core.

Most elements present *EF* plateau levels within a factor of two above or below the mean soil composition, with exceptions of high *EF* like As (9.95), Na (3.51) and Li (2.62), but

also with low *EF* plateaus like Ni (0.261) and Zr (0.259). These departures reflect local differences of soil composition and also fractionation occurring during aerosol production, as discussed before, but one has to consider they may also arise in part due to local Al concentration divergences from the reference source: since this element was chosen as soil dust tracer it is the only parameter held constant, so any eventual fluctuations will influence the *EF* calculated for the other elements. At any rate, the identification of *EF* plateau levels is based on a statistical approach performed over a confined universe of samples during the 20th century, which may embed background levels of anthropic soil pollution. For instance, Ferrari et al. (2001) suggest the existence of significant anthropogenic emissions of heavy metals even before the 20th century (Table 3). The aerosol characterization, based on elemental ratios to Al shown in Table 4, corresponds to the effective content of background soil dust aerosol for the 20th century as trapped by snow, irrespective of other factors like “true” soil composition or fractionation during mobilization.

In Table 4, comparing the elemental ratios to Al determined on Andean aerosol samples and the ratios on Illimani soil dust aerosol determined by the plateau method, remarkable matches arise for several elements: Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Ga, Rb, Cs, La, Ce, Sm and Th are present both in the Andean aerosol determinations as well as in Illimani soil dust at about the same proportion to Al. These elements

are most likely related to natural soil dust produced regionally. However, as atmospheric aerosols correspond to a mixture of several natural and anthropic sources, one does not expect identical concentration ratios to Al for all elements present in aerosol samples and at Illimani soil dust. In fact, anthropogenic pollution-related elements present higher concentration ratios to Al in atmospheric aerosols than at soil dust derived from Illimani: Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb and Pb. Notice, in particular, the high ratios for Cu/Al in Chile (Atacama) and Pb/Al in Bolivia (Chacaltaya), due to anthropogenic activities in the region. Almost all measured elements at Atacama desert by Rojas et al. (1990), except for Pb and Zn, present higher concentrations relative to Al than Bolivian determinations, due to the existence of a significant source of heavy metals in Chile linked to Cu production (Hong et al., 1996).

4 Conclusions

The measurement of concentrations for 45 elements in Illimani ice core by ICP-MS continuously during the 20th century allowed studying elemental profiles at high temporal, mostly sub-seasonal, resolution. With seasonal segregation of samples thus made possible, one observes during dry austral winter high elemental concentrations and low crustal enrichment factors. During this dry season regime, remote sources get obscured by regional soil dust aerosol, which may render difficult the identification of aerosol sources like biomass burning from the Amazon Basin. The regional Illimani soil dust aerosol is more easily produced during dry winter in comparison to wet season conditions due to diminishing of wet deposition removal processes and parallel enhancement of soil dryness. For wet austral summer the situation is the opposite, with low elemental concentrations and samples often showing high crustal enrichment factors. During the wet season, aerosol deposition processes limit the impact of regional soil dust aerosol, allowing the identification of elements with high crustal enrichments associated with anthropic sources, as well as moderately enriched elements from other possible sources of long-range transported aerosol (e.g. salars, Amazonia).

The stable isotopic record, also analyzed under the seasonal segregation scheme, indicates a warming of wintertime average temperatures after the 1970s, but with no clear trend for summer. The elemental concentrations record for wet seasons show a degree of modulation together with the stable isotopic record, as long-term, multi-year intervals. In these intervals most isotopic depleted years correspond to greatest amounts of precipitation and consequently to lowest recorded elemental concentrations.

Comparison of Illimani record to a few samples from another ice core in the Andes (Sajama, Western Bolivian Andes), shows that the ranges of average elemental concentrations between dry and wet seasons at Illimani correspond in

general to the values at Sajama. Differences arise mostly for species of anthropic origin, as indicated in Table 3, and are related to the proximity of Illimani to significant local sources. Mining-related species are more enriched at Illimani than Sajama even in the beginning of 20th century.

A detailed chemical characterization for the background soil dust aerosol deposited in the Andes was derived. This effective characterization, shown in Table 4 as concentration ratios to aluminum, was only made possible by following a research paradigm focused on the statistical robustness of elemental concentration measurements, performed over Illimani samples covering 80 years during 20th century.

Acknowledgements. A. Correia thanks the IRD fieldwork team for extraction and transportation of the ice cores, the LGGE personnel for fully supporting this work, Dr. Michel Valladon from LMTG for making lab work possible for all those 744 samples and E. Ramirez from LSCE for measurements of stable isotopes content. This work was supported by CNPq grant 142.683/98-1 and CAPES grant BEX 0458/99-6. Ice core drilling expedition photos by Bernard Ponayaud.

References

- Adams, F., Dams, R., Guzman, L., and Winchester, J. W.: Background aerosol composition on Chacaltaya mountain, Bolivia, *Atm. Env.*, 11, 629–634, 1977.
- Adams, F., Van Craen, M., Van Espen, P., and Andreuzzi, D.: The elemental composition of atmospheric aerosol particles at Chacaltaya, Bolivia, *Atm. Env.*, 14, 879–893, 1980.
- Bowen, H. J. M.: *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press, London, 1979.
- Clausen, H. B. and Langway Jr., C. C.: The ionic deposits in polar ice cores, in: *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*, Oeschger, H. and Langway Jr., C. C. (Eds), John Wiley and Sons, 225–247, 1989.
- De Angelis, M., Bonnaverra, H., Taupin, J.-D., Correia, A., Ramirez, E., and Delmas, R. J.: Aerosol chemistry (major ions) in the Bolivian Andes from the Illimani ice core, *Atm. Chem. Phys.*, in preparation, 2003a.
- De Angelis, M., Simões, J. C., Bonnaverra, H., Taupin, J.-D., and Delmas, R. J.: Volcanic eruptions recorded in the Illimani ice core (Bolivia): 1918–98 and Tambora periods, *Atm. Chem. Phys. Discuss.*, 3, 2427–2463, 2003b.
- Delmas, R. J.: Environmental information from ice cores, *Rev. Geophys.*, 30, 1–21, 1992.
- Ferran, C. P., Clotteau, T., Thompson, L. G., Barbante, C., Cozzi, G., Cescon, P., Hong, S., Maurice-Bourgoin, L., Francou, B., and Boutron, C. F.: Heavy metals in ancient tropical ice: initial results, *Atm. Env.*, 35, 5809–5815, 2001.
- Freydier, R.: *Chimie des précipitations en Afrique intertropicale: anions et cations majeurs, éléments traces et acides organiques*, Ph.D. Thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1997.
- Freydier, R., Dupré, B., and Lacaux, J. P.: Precipitation chemistry in Intertropical Africa, *Atm. Env.*, 32, 749–765, 1998.
- Groote, P. M., Stuiver, M., Thompson, L. G., and Mosley-Thompson, E.: Oxygen isotope changes in tropical ice, *Quelcayca, Peru. J. Geophys. Res.*, 94, 1187–1194, 1989.

1352

A. Correia et al.: Trace elements in South America aerosol during 20th century

- Hong, S., Candelone, J.-P., Soutif, M., and Boutron, C. F.: A reconstruction of changes in copper production and copper emissions to the atmosphere during the past 7000 years, *Sci. Total Env.*, 188, 183–193, 1996.
- Jakubowski, N., Feldmann, I., and Stuewer, D.: Analytical improvement of pneumatic nebulization in ICP-MS by desolvation, *Spectrochim. Acta*, 47B, 107–118, 1992.
- Lawson, D. R. and Winchester, J. W.: A standard crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factors, *Atm. Env.*, 13, 925–930, 1979.
- Longo, K. M., Thompson, A. M., Kirchhoff, V. W. J. H., Reimer, L. A., de Freitas, S. R., Dias, M. A. F. S., Artaxo, P., Hart, W., Spinhirne, J. D., and Yamasoe, M. A.: Correlation between smoke and tropospheric ozone concentration in Cuiabá during Smoke, Clouds, and Radiation-Brazil (SCAR-B), *J. Geophys. Res.*, 104, 12 113–12 129, 1999.
- Lorius, C., Raisbeck, G., Jouzel, J., and Raynaud, D.: Long-term environmental records from Antarctic ice cores, in *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*, Oeschger, H. and Langway Jr., C. C. (Eds.), John Wiley and Sons, 343–361, 1989.
- Ramirez, E., Hoffmann, G., Taupai, J.-D., Franco, B., Ribstein, P., Caillon, N., Ferron, F. A., Landais, A., Petit, J.-R., Pouyaud, B., Schotterer, U., Simões, J. C., and Stievenard, M.: A new Andean deep ice core from Nevado Illimani (6350 m), Bolivia, *Earth. Plan. Sci. Lett.*, 212, 337–350, 2003.
- Risacher, F.: Géochimie des lacs salés et croûtes de sel de l'Altiplano Bolivien, *Sci. Géol., Bull.*, 45, 3–4, 135–214, 1992.
- Rojas, C. M., Figueroa, L., Janssens, K. H., Van Espen, P. E., Adams, F. C., and Van Grieken, R. E.: The elemental composition of airborne particulate matter in the Atacama desert, Chile, *Sci. Total Env.*, 91, 251–267, 1990.
- Sholkovitz, E., Church, T. M., and Arimoto, R.: Rare earth element composition of precipitation particles and aerosols, *J. Geophys. Res.*, 98, 20 587–20 599, 1993.
- Simões, J. C., Taupai, J.-D., Ribstein, P., Petit, J.-R., De Angelis, M., Ramirez, E., Hoffmann, G., Correia, A., Delmas, R. J., Dupré, B., Gniot, P., and Franco, B.: Forty years of environmental record from the Nevado Illimani ice core, Central-Eastern Andes, *J. Geophys. Res.*, in preparation, 2003.
- Thompson, L. G., Mosley-Thompson, E., Bolzan, J. F., and Koci, B. R.: A 1500-Year Record of Tropical Precipitation in Ice Cores from the Quelccaya Ice Cap, Peru, *Science*, 229, 971–973, 1985.
- Thompson, L. G., Davis, M. E., Mosley-Thompson, E., Sowers, T. A., Henderson, K. A., Zagorodnov, V. S., Lin, P.-N., Mikhaleenko, V. N., Campen, R. K., Bolzan, J. F., Cole-Dai, J., and Franco, B.: A 25 000-Year Tropical Climate History from Bolivian Ice Cores, *Science*, 282, 1858–1864, 1998.
- Thompson, L. G.: Ice core evidence for climate change in the Tropics: implications for our future, *Quar. Sci. Rev.*, 19, 19–35, 2000.
- Vuille, M.: Atmospheric circulation over the Bolivian Altiplano during dry and wet periods and extreme phases of the Southern Oscillation, *Int. J. Climatol.*, 19, 1579–1600, 1999.
- Vuille, M., Bradley, R. S., and Kennig, F.: Interannual climate variability in the Central Andes and its relation to tropical Pacific and Atlantic forcing, *J. Geophys. Res.*, 105, 12 447–12 460, 2000.
- Wagenbach, D.: Environmental records in Alpine glaciers, in *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*, Oeschger, H. and Langway Jr., C. C. (Eds.), John Wiley and Sons, 69–83, 1989.
- Wolff, E. and Peel, D.: The record of global pollution in polar snow and ice, *Nature*, 313, 535–540, 1985.
- Wolff, E. W., Suttie, E. D., and Peel, D. A.: Antarctic snow record of cadmium, copper, and zinc content during the twentieth century, *Atm. Env.*, 33, 1535–1541, 1999.

Apêndice B – Artigo publicado

Heavy metals in South America aerosol during 20th century from Illimani ice-core, Eastern Bolivian Andes

Alexandre Correia, Robert J. Delmas, Rémi Freydier, Jefferson C. Simões, Jean-Denis Taupin, Bernard Dupré, Paulo Artaxo. *Journal de Physique IV* **107**, doi:10.1051/jp4:20030309, 2003b.

J. Phys. IV France 107 (2003)

© EDP Sciences, Les Ulis

DOI: 10.1051/jp4:20030309

333

Heavy metals in South America aerosol during 20th century from Illimani ice-core, Eastern Bolivian Andes

A. Correia^{1,2}, R.J. Delmas², R. Freydier³, J. Simoes^{2,4}, J.-D. Taupin⁵,
B. Dupré³ and P. Artaxo¹

¹ *Institute of Physics, University of Sao Paulo, rua do Matao, Tr. R 187, 05508-900 Sao Paulo, Brazil*

² *LGGE, CNRS and Université Joseph Fourier, BP. 96, 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex, France*

³ *UMR 5563 du CNRS, LMTG and Université Paul Sabatier, 14 avenue Édouard Belin, 31400 Toulouse, France*

⁴ *LAPAG, Institute of Geosciences, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Rio Grande do Sul, Brazil*

⁵ *LGGE, IRD and Université Joseph Fourier, BP. 96, 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex, France*

Abstract. A 137 m ice-core drilled from Eastern Bolivian Andes at Nevado Illimani (16°37' S, 67°46' W, 6350 m asl) allows studying historical concentrations of heavy metals in South America aerosol along the 20th century. About 50 m of this ice-core were dated by multi-proxy analysis, providing a record of environmental variations of about 80 years from 1919 to 1999. Elemental concentrations for 45 chemical species (Li to U) in 744 samples along the upper 50 m ice-core section were determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. This work focuses on heavy metal concentrations along the ice-core profile. Further discussion on other trace elements is given elsewhere [1]. Most elements like Al, Fe, La, Th and U show a pattern for concentration averages and standard deviations with little variation along 20th century, evidencing their natural origin. Other heavy metals like: Pb, Mo, Zn, Cd, Ni, Co and Cu show increases in average concentrations and standard deviations from the beginning of 20th century to recent years. For example, Cu average concentration values change from 0.604±0.440 ng g⁻¹ to 3.46±3.02 ng g⁻¹ along 20th century. Time evolution of these elements concentrations may be related to local economic growth and human activities in South America.

1. INTRODUCTION

Ice-cores from several polar sites have been used for decades to understand past chemical and physical conditions of the atmosphere. Recently, with the beginning of research at high-altitude tropical ice-cores new features and challenges have arisen [2]. Tropical ice-cores have in general more moisture available during precipitation than their polar counterparts. As a consequence of that, one can study the characteristics of tropical ice-cores at higher temporal resolutions. Particularly in the case of heavy metals, previous works of either polar or tropical ice-cores show results covering typically a few elements, in a limited number of samples [3]. This work addresses this lack of continuous measurements of several heavy metal concentrations, for a tropical ice-core during 20th century.

A 137 m ice-core was drilled in 1999 from Eastern Bolivian Andes at the summit of Nevado Illimani (16°37' S, 67°46' W, 6350 m asl, about 40 Km SE from La Paz). Ice-core sections measuring about one meter in length and eight centimeters in diameter were transported to La Paz and then to cold chambers in European laboratories, being kept frozen at all times. The upper 50 m were sub-sampled at the Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) in Grenoble, France, and samples were analyzed at the Laboratoire des Mécanismes et Transfert en Géologie (LMTG) in Toulouse, France. The analyses resulted in a panoply of elements measured continuously during most of 20th century [1]. This work explores the results found for heavy metal concentration profiles.

2. SUB-SAMPLING AND ANALYSIS BY ICP-MS

The top 50 meters of Illimani ice-core were cut in 744 sub-samples with 6-10cm in length inside a cold chamber. These sub-samples were decontaminated by removing their external layer with a stainless steel

plane under a laminar-flow clean bench. They were taken to a class 100 clean room in double-sealed pre-cleaned plastic vessels and allowed to melt at about 25°C in a laminar-flow bench, then split in aliquots for several analyses. Simões et al. [4] discuss details concerning dating and analyses of insoluble particles. De Angelis et al. [5] cover the results of major ionic content in the ice-core.

The aliquots for ICP-MS analyses were wrapped in moisture-proof tape (Parafilm M, Structure Probe), and frozen in cold chambers in double-sealed plastic bags. These sub-samples were transported frozen between the laboratories in Grenoble and Toulouse. They were allowed to melt and acid-digested to assure complete dissolution of insoluble aerosol particles. Before analysis a solution containing In and Re was added to each sample for calibration and elemental concentration determination by the internal standard with external calibration method [6, 7]. In the ICP-MS system (Elan 6000, Perkin Elmer), the sample introduction system is composed of a cyclonic spray chamber, a Meinhard nebulizer and a Knauer desolvation unit. This system increases the sensitivity for analyses of low concentration natural waters by a factor of 5–10 relative to simple cross-flow nebulizers [8].

Quality assurance of sample handling and decontamination procedures was controlled with laboratory blanks. For the ICP-MS analyses, specific batches of instrument blanks were used to assess analytical quality. Several blank concentration values are under the average detection limits for the analyses performed. Typical sample elemental concentrations lie in the range of hundreds to thousands of lab blank concentration levels and instrumental detection limits. Correia et al. [1] show further details about sample handling and analysis by ICP-MS for this ice-core.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The ICP-MS analyses resulted in continuous concentration profiles for 45 chemical elements ranging from Li to U in the 744 samples. This work focuses on results obtained for heavy metal elements. Further discussion on other trace elements is given by Correia et al. [1]. As an example of the results obtained, Figure 1 shows the Lanthanum elemental concentration profile measured at Illimani along 80 years from 1919 to 1999. La is a rare-earth element originated from soil dust, with an average detection limit of $0.57 \times 10^{-12} \text{ g g}^{-1}$ (i.e. parts per trillion of La per gram of sample solution) for the ICP-MS setup used in the analyses [1].

Figure 1. La concentration profile at Illimani from 1919 to 1999.

There is a strong seasonality evidenced in the La profile, a common feature for most elemental concentrations measured, which can be assessed only because of the high number of samples analyzed. This seasonality is attributed to yearly precipitation regimes at the site, with low concentrations during the wet season (austral summer) and high concentrations during dry season (austral winter). During winter snow sublimation is increased due to availability of solar radiation, and also soil dryness increases due to lower levels of precipitation [5]. Table 1 shows the average concentrations and standard deviations for selected elements for two time periods: from the beginning of the century (ca. 1919) up to 1950 and from

HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT

335

1950 to 1999. N is the number of samples used for the averages and standard deviation calculations. The last column shows the ratio between 1950-1999 averages to 1919-1950 averages. Table 1 is sorted by ascending values of the last column. All values are reported with three significant figures.

In Table 1, there are more samples for the period 1950-1999 than for the period 1919-1950. This is due to the weight of consecutive snow precipitation: as depth (i.e. age before present) increases the thinning of snow layers causes less samples per unit length. The upper horizontal depth scale in Figure 1 illustrates this effect. The standard deviations in Table 1 represent the variability of concentration values measured.

Table 1. Averages and sample standard deviations of elemental concentrations at Illimani for the two halves of 20th century.

Element	Time period						Ratio between averages 1950-1999 / 1919-1950
	1919-1950			1950-1999			
	N	Average concentration (ng g ⁻¹)	Sample standard deviation (ng g ⁻¹)	N	Average concentration (ng g ⁻¹)	Sample standard deviation (ng g ⁻¹)	
As	150	1.10	1.71	422	0.557	0.704	0.506
Nb	130	0.0847	0.119	261	0.0446	0.0889	0.527
Yb	123	0.0112	0.0150	413	0.00668	0.0124	0.596
Al	150	325	497	495	194	432	0.597
Ga	141	0.102	0.152	451	0.0610	0.129	0.598
La	149	0.188	0.318	480	0.113	0.248	0.601
Ce	149	0.382	0.645	481	0.234	0.504	0.613
Pr	149	0.0426	0.0719	480	0.0262	0.0566	0.615
Zr	147	0.536	0.826	461	0.332	0.745	0.619
Sm	131	0.0331	0.0510	421	0.0206	0.0403	0.622
Nd	143	0.165	0.270	453	0.103	0.215	0.624
Cs	148	0.0768	0.111	458	0.0482	0.0986	0.628
Y	149	0.0950	0.143	491	0.0600	0.122	0.632
Hf	123	0.0298	0.0373	300	0.0189	0.0370	0.634
Rb	150	0.605	0.925	497	0.384	0.808	0.635
U	139	0.0163	0.0245	427	0.0105	0.0206	0.644
Pd	56	0.00341	0.00229	133	0.00220	0.00279	0.645
Fe	149	154	239	498	101	212	0.656
Lu	110	0.00187	0.00228	314	0.00126	0.00204	0.674
Sr	149	1.57	2.43	471	1.11	2.12	0.707
Ba	149	3.53	5.36	476	2.52	4.84	0.714
Sb	141	0.0736	0.0919	470	0.0529	0.0709	0.719
Th	148	0.0532	0.0895	403	0.0402	0.0822	0.756
Ta	118	0.00874	0.00957	194	0.00675	0.0111	0.772
Tl	131	0.00508	0.00654	264	0.00463	0.00666	0.911
Ag	70	0.00474	0.00329	120	0.00465	0.00429	0.981
Ge	90	0.0136	0.0150	204	0.0135	0.0184	0.993
Pb	149	0.333	0.431	498	0.345	0.514	1.04
Mo	120	0.0189	0.0260	411	0.0347	0.0421	1.84
Zn	113	1.69	1.82	459	3.82	6.10	2.26
Cd	95	0.00604	0.00498	458	0.0157	0.0207	2.60
Ni	94	0.205	0.397	454	0.791	1.45	3.86
Co	143	0.0718	0.100	488	0.298	0.766	4.15
Cu	123	0.604	0.440	456	3.46	3.02	5.73

Most elemental concentrations in the second half of 20th century have lower averages than during the first half of the century. A number of explanations can be put forward to explain this effect, among which a greater number of wet season (i.e. low-concentration) samples for the upper part of the ice-core due to an increase in precipitation, shifting averages down. Elements with low crustal enrichment factors [1] have average ratios (last column, Table 1) ranging roughly between 0.5 and 0.8, and are associated in

general with a single local soil dust source. The variability (i.e. standard deviations) of most elements shows also a similar pattern when comparing both periods. These are indications that sources for the elements in this situation had little change during 20th century, and this is in agreement with the advocated soil dust origin for several of these elements [1]. As and Sb are exceptions, with average ratios of 0.506 and 0.719, yet presenting high enrichment factors [1] (not shown), which tie these elements to anthropogenic activities. This is due to the averaging out of temporal variations along the 20th century for the selected time periods.

Some elements in Table 1 show more pronounced changes in the average concentrations and standard deviations along the 20th century, like Pb, Mo, Zn, Cd, Ni, Co and Cu. Incidentally, these elements show moderate to high crustal enrichment factors [1]. For these elements the existing sources in the beginning of the century were impacted by other sources in the second half of the century, especially anthropogenic ones like metal mining/production, where heavy metals may be released to the atmosphere as rejects or as a consequence of inefficient production practices. Especially in the case of Cu, concentration values change from $0.604 \pm 0.440 \text{ ng g}^{-1}$ in the period 1919-1950 to $3.46 \pm 3.02 \text{ ng g}^{-1}$ in the second half of 20th century. This may be due to Cu mining/production in Chile (S of Illimani), as this country is today the largest Cu producer in the world [9], but also from mining activity in Peru (N of Illimani) and Bolivia itself.

4. CONCLUSIONS

Concentration profiles for 45 elements and heavy metals were determined by ICP-MS in 744 ice and firn samples from Illimani, Eastern Bolivian Andes, encompassing about 80 years continuously during 20th century. Most profiles show a strong seasonality attributed to yearly precipitation regimes at the site.

Several heavy metal concentrations show a similar pattern for averages and sample standard deviations comparing the beginning of 20th century (1919-1950) and more recent years (1950-1999). This indicates in general little impact over the sources for these heavy metals during the century. As and Sb are exceptions, with anthropic sources (i.e. high crustal enrichments [1]) varying in strength along 20th century, yet showing little change in average and standard deviation of concentration values. Heavy metals from anthropic sources (e.g. metal mining/production) show a distinct pattern, with higher average concentration values and standard deviations for the second half of 20th century: Pb, Mo, Zn, Cd, Ni, Co and Cu. For these elements the existing sources in the beginning of the century (either natural or not) were impacted by other sources related to economic activities in the second half of the century.

Acknowledgments

A. Correia thanks CNPq for grant 142.683/98-1 and CAPES for grant BEX 0458/99-6.

References

- [1] Correia, A., Freydier, R., Delmas, R., Simões, J., Taupin, J.-D., Dupré, B. and Artaxo, P., *Atm. Chem. Phys.*, [submitted] (2003).
- [2] Thompson, L.G., *Quat. Sci. Rev.*, **19** (2000) 19-35.
- [3] Ferrari, C.P., Clotteau, T., Thompson, L.G., Barbante, C., Cozzi, G., Cescon, P., Hong, S., Maurice-Bourgoin, L., Francou, B. and Boutron, C.F., *Atm. Env.*, **35** (2001) 5809-5815.
- [4] Simões, J.C., Taupin, J.-D., Ribstein, P., Petit, J.-R., De Angelis, M., Ramirez, E., Hoffmann, G., Correia, A.L., Delmas, R.J., Dupré, B., Ginot, P., Francou, B., *J. Geophys. Res.*, [in preparation] (2003).
- [5] De Angelis, M., Bonnaveira, H., Taupin, J.-D., Correia, A., Ramirez, E. and Delmas, R., *Atm. Chem. Phys.*, [in preparation] (2003).
- [6] Freydier R., Dupré B. and Lacaux J.P., *Atm. Env.*, **32** (1998) 749-765.
- [7] Sholkovitz, E., Church T.M. and Arimoto R., *J. Geophys. Res.*, **98** (1993) 20587-20599.
- [8] Jakubowski, N., Feldmann, I. and Stuewer, D., *Spectrochim. Acta*, **47B/1** (1992) 107-118.
- [9] Hong, S., Candelone, J.-P., Soutif, M. and Boutron, C.F., *Sci. Total Env.*, **188** (1996) 183-193.

Apêndice C – Artigo em preparação

Forty years of environmental record from the Nevado Illimani ice core, Central-Eastern Andes

Jefferson C. Simões, Jean-Denis Taupin, Pierre Ribstein, Jean-Robert Petit, Martine de Angelis, Edson Ramirez, Georg Hoffmann, Alexandre Correia, Robert J. Delmas, Bernard Dupré, Patrick Ginot, Bernard Francou. *Journal of Geophysical Research* [em preparação], 2003.

FORTY YEARS OF ENVIRONMENTAL RECORD FROM THE NEVADO ILLIMANI ICE CORE, CENTRAL-EASTERN ANDES

Jefferson C. Simões ^{1,2}, Jean-Denis Taupin ³, Pierre Ribstein ⁴, Jean-
Robert Petit ¹, Martine de Angelis ¹, Edson Ramirez ⁴, Georg Hoffmann ⁵,
Alexandre L. Correia ^{1,6}, Robert J. Delmas ¹, Bernard Dupré ⁷, Patrick Ginot ^{8,9}
and Bernard Francou ⁹

¹ Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS, BP 96, Saint Martin d'Hères,
France

² Laboratório de Pesquisas Antárticas e Glaciológicas, Instituto de Geociências, UFRGS, Av. Bento
Gonçalves 9500,
Porto Alegre, Brazil

³ IRD Quito, Apartado Postal, Quito, Ecuador

⁴ IRD, UMR Sisyphe, Case 123, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France

⁵ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Unité mixte de la recherche CEA/CNRS, Gif-
sur-Yvette, France

⁶ Grupo de Estudos de Poluição do Ar, Instituto de Física, USP, São Paulo, Brazil

⁷ UMR LMTG, 5566, 14, avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

⁸ Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, Freiestrasse 3, CH-3012, Bern,
Switzerland

⁹ Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen, Switzerland

To be submitted to JGR

* Corresponding author E-mail: jefferson.simoes@ufrgs.br

Abstract

The analysis of the upper 36 m of a 137 m ice core recovered from the summit of Nevado Illimani (Bolivia) provides a record of environmental conditions for 40 years in a site less than 250 km to the west of the Amazon forest and in the main pathway of air masses transporting material from biomass burning areas. The paper discusses the reasons for seasonal variations of the parameters used for dating the core (stable isotope ratios, electric conductivity, microparticle and calcium concentrations) and interprets the record in terms of environmental conditions. Results point to an Amazon basin origin for the water deposited on the Nevado Illimani site (mean annual net accumulation rate of 0.64 m of water), the core provides therefore information on the atmospheric chemistry and climate conditions to the East of the central Andes. The analysis of dust load, ionic content and anomalous high concentration of lithium helped to differentiate the contribution of local and regional sources. Comparison with other Andean ice cores (Quelccaya, Huascarán, and Sajama) stable-isotope record show strong correspondence on a time scale longer than 3 years. Particulary, strong ENSO anomalies (e.g. the 1972-1973 El Niño) appear well marked in the Illimani core as periods of low accumulation rate.

1. Introduction

The study of the Amazon basin paleoclimate is essential to understand the functioning of the global hydrological cycle during the Quaternary. The region plays a key role as one the main sources of radiative and latent heating; it supports the largest rain forest with a prominent biodiversity. The expansion of the economic frontier in South America during the last 30 years created several stresses over the regional environment, where biomass burning mainly in the southwest (Brazilian-Bolivian limit) is notorious but only one of the problems. Yet important doubts still remains about the regional climatic history as demonstrated recently by *Baker et al.* [2001] that come to conclusion that the region was wetter during the Last Glacial Maximum (LGM) based on sediment cores from the Titicaca Lake (Bolivia), disagreeing with the majority of previous studies, including the ice core ones by *Thompson et al.* [2000], that attributed a drier Amazon basin at that period. An ice core site as near as possible of this region may respond these and other questions as low-frequency oscillations in the South-American tropical and sub-tropical climate and precipitation teleconnections in the rest of the continent.

For the last 20 years, several ice cores have been recovered in South America to provide information on environmental changes at regional and continental scale. Pioneering the work on high altitude ice cores from the Andes, the Byrd Polar Research team, Ohio State University, analysed cores from Peru (Quelccaya ice cap, 13°56'S, 70°50'W, at 5670 m above sea level – a.s.l., southern Peru [*Thompson et al.*, 1985]; Huascarán mountain, 9°07'S,

77°37'W, at 6048 m a.s.l., north central Peruvian Andes [Thompson *et al.*, 1995]). More recently, the same group succeeded an ice core drilling on the Sajama ice cap, 18°06'S, 68°53'W, at 6542 m a.s.l., western Bolivia [Thompson *et al.*, 1998] in a joint effort with the French IRD (*Institut de Recherche pour le Développement*). Information inferred from these cores included, for example, the regional climate history during the Little Ice Age [Thompson *et al.*, 1986], climatic variability associated to the ENSO phenomenon over the last couple of centuries [Thompson *et al.*, 1984; Thompson, 1993; Henderson *et al.*, 1999]; the paleoclimatic history from the last glacial stage throughout the Holocene [Thompson *et al.*, 1998; Pierrehumbert, 1999].

In contrast to the sites discussed in the studies above, Nevado Illimani (16°37'S, 67°46'W, 6350 m a.s.l.; Figure 1) is situated in central-eastern Bolivian Andes (Cordillera Real). ENSO-induced precipitation anomalies do not directly influence the site [Vuille *et al.*, 2000]. In 1999, a French-Swiss team (IRD and the Paul Scherrer Institute, respectively) drilled two ice cores to the bedrock (136.7 and 138.7 m deep), 50 m apart, on the saddle between the two summits of that mountain using two portable drills (internal diameter of 7.8 cm). This glacier sits on a mountain formed by a stratovolcano about 180 km SouthEast from Lake Titicaca. The two cores cover a period of at least 18,000 years of environmental data [Ramirez *et al.*, submitted]. Here, we report about a set of detailed data obtained to date and to evaluate the environmental representativeness of the upper 36 m of the first core.

In the following sections we first discuss the climatic setting in central-

eastern Andes giving attention to the pathway of air masses controlling the transport of moisture and other materials (e.g. dust, biomass burning sub-products) to the ice core site. This is followed by a discussion on the methodology to analyse the core, allowing the deriving of a time-scale, to evaluate the impact of post-depositional processes on the precipitated snow, and to provide proxy information on past environmental conditions. Finally, the interpretation of the record gives details on the mean accumulation rate at the site since 1958 and on the spatial representativeness of the ice core record.

2. Climatic Setting

Precipitation at the Nevado Illimani (hereafter Illimani) occurs mainly during the wet austral summer (DJF), in episodes associated with easterly wind anomalies in the middle and upper atmosphere, advecting daily moisture from the Amazon basin [Vuille *et al.*, 1998]. This precipitation contributes for 80% to the annual accumulation [Hardy *et al.*, 1998; Vuille *et al.*, 1998]. Wind patterns, at 200 and 500 hPa, show a strong seasonal variation, blowing respectively from SE and E in the wet summer, and W–NW and W in the dry winter (JJA). It is also clear that summer precipitation is significantly higher when the upper tropospheric Bolivian High is intensified and moves south of its mean climatological position [Aceituno and Montecinos, 1993; Satyamurty *et al.*, 1998]. However, it is important to note that dry spells may occur even in the middle of wet periods over the Altiplano. Moisture transport is then restricted to the eastern Andean slopes [Garreaud, 1999],

increasing the E to W precipitation gradient (e.g. the gradient between the Illimani and Sajama ice core sites). Winter precipitation occurs when easterly moisture waves break over the Eastern Andes against the prevailing westerly winds. Extra-tropical precipitation events during the dry period are attributed to outbreaks of cold air masses of high latitude oceanic (Pacific) origin [Marengo and Rogers, 2001], coming through Argentina, due to intensification of meridional wind and moving close to the Andes between 20 and 30°S. Vuille and Ammann [1997] are cautious about the reported low winter precipitation in the region, suggesting an artefact due to a sparse meteorological network.

The driest summers in the Altiplano are often related to El Niño events (e.g. 1983 precipitation was less than half of the normal amount; [NOAA, 1983]), but this influence is not constant [Rochail, 1999] as observed during the 1997/98 El Niño when no dry conditions were observed on the Altiplano [Roche et al., 1999; Vuille, 1999]. Moreover, there is no relationship between ENSO extremes and winter precipitation [Vuille, 1999]. Austral summer precipitation tends to be above average during La Niña years and also during summers following an El Niño [Vuille, 1999]. Several authors tend to attribute precipitation variability to other processes (e.g. Atlantic sea surface temperature) rather than similar variations in the Pacific [Enfield, 1996; Melice and Roucou, 1998; Vuille et al., 1999]. A model for stable isotopes in precipitation by Grootes et al. [1989] is consistent with this Atlantic origin for the moisture reaching the site.

The Illimani site is very near to the Amazon basin and, during the

wet season, it is in the direct pathway of air masses transporting material from western Brazil, particularly from the Rondônia State, one of the main biomass burning areas [Freitas *et al.*, 1997]. Further, satellite imagery by NASA shows burning plumes being blocked by the Eastern Andes. The ice core site is in a boundary for atmospheric conditions as moisture convergence over eastern Bolivia results in vertical motion and convection along the eastern Andean foothill in a process associated to a low-level jet (700 hPa) and easterly winds originating from southern Brazil [Vuille, 1999]. The site is about 50 km SouthEast of La Paz, allowing comparison of the proxy data with high quality meteorological observations in the region.

3. Sampling and Analysis

After drilling on a saddle (16°37'S, 67°46'W at about 6300 m a.s.l.) at the top of the Illimani (borehole temperature at 10 m is -7.5 °C) using a Fast Electromechanical Lightweight Ice Coring System (FELICS) [Ginot *et al.*, 2002], core sections were packed and sealed in polyethylene bags and kept frozen in a trench before being transported in the solid state to La Paz and then to Grenoble, France. At the *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement* (LGGE), the core was sub-sampled, mostly continuously, by cutting half of snow and firn core in 6–10 cm sections in a cold room at -15°C. The outside layer of each section was removed using a specially designed stainless steel plane in a laminar flow bench. Thereafter, melting and partitioning for chromatography, microparticles and trace elements measurements were

carried out in class 100 clean room. Totally 449 samples were kept frozen in pre-cleaned flasks until analysis.

By-products of thermonuclear explosions in the atmosphere have been used intensively in Glaciology since *Picciotto and Wilgain* [1963] demonstrated that reference horizons were formed by stratospheric fall-out of radioactive debris from thermonuclear explosions, thus making possible the dating of ice cores and determination of the mean net accumulation rate from time of fall-out to the collection of the sample. For Illimani the outer part of the core was used to measure the ^{137}Cs content by low-level gamma spectrometry [*Pinglot and Pourchet*, 1994] in order to locate the peak due to the 1961 and 1962 thermonuclear bomb test (recorded in 1961 and 1963 in the tropics [*Pinglot and Pourchet*, 1994]) that corresponds to the all-time maximum.

Dust concentration and composition are important as tracers of the atmospheric circulation and source of the material transported to the core site [*Hammer*, 1989; *Petit et al.* 1990]. Further, previous studies in the Andes have found strong seasonal variations of the microparticle content, with a maximum concentration in the dry austral winter [*Thompson et al.*, 1984; *Thompson and Mosley-Thompson*, 1989], giving a valuable index for counting annual layers and helping date the core. We used a Coulter Multisizer IIe with a 50- μm orifice to determine the microparticle content, providing for particle distribution in 256 size intervals from 0.67 and 20.89 μm diameter. Each measurement used a half millilitre of sample, added of a water solution of prefiltred NaCl to provide for a 1% NaCl electrolyte. All samples were shaken

gently three times before measurements, to reduce the sedimentation of large particles. Background counting showed 300–600 particles per mL in blanks, i.e. readings about one order of magnitude lower than the cleanest samples analysed. Data reported here are not corrected for the background counting. A preliminary study through Scanning Electron Microscope (SEM) coupled with dispersive X-ray analysis (EDX) to determine the mineralogical composition of six aerosol samples complemented this study.

Previous geochemical works on the Bolivian Altiplano region have shown anomalous high concentration of minor chemical constituents such as Li and B in the soil [Retting *et al.*, 1980]. All samples were also analysed by a Perkin Elmer-Sciex Elan 6000 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) at the *Laboratoire des Mécanismes de Transferts en Géologie* (LMTG) in Toulouse, France, giving the concentration at pg g^{-1} level for 46 elements in the hope of obtaining a signal of the local contribution. Here we report only preliminary results for lithium concentration that were expected to have the most anomalous concentrations (see discussion below).

Electrical conductivity measurements (ECM) in clean polar ice from Antarctic and Greenland respond basically to the seasonal variations in acid concentration due to biological production of H_2S in the sea [Hammer, 1980], and also to the sporadic volcanic events that inject strong acidic gases into the atmosphere (and deposited mainly as H_2SO_4 , but also as HCl and HF). It has been used extensively to date ice cores by layer counting and by identify volcanic events that are used as reference horizons [Zielinski *et al.*, 1994]. On

the other hand, ECM profiles of tropical ice-cores are more complex. For example, extra-polar mountain glaciers and ice caps are much nearer to sources of rock dust and soil particles, wind-blown particles from valley walls and nearby mountain peaks that constantly enrich the snow surface. This material may interfere with the ECM record, for example, by neutralising acid peaks by the input of carbonate-rich particles, concealing the presence of volcanic material, adding further noise to a signal already affected by difficult reproducibility due to temperature variations of the measured core [Taylor *et al.*, 1992]. ECM was performed continuously through the other half of the core using a pair of sharp electrodes using the methodology detailed in Legrand *et al.* [1987]. The applied voltage was 1000 V and the mean temperature of the cold room in Grenoble was -15°C . This technique was used mainly to detect signals of past volcanic eruptions and to check variations in the acidity due to changes in wind-blow directions that may change the input of rock dust material.

The chemistry of snow and ice reflects the composition of the atmospheric aerosol and the analysis of variations in the concentration of chemical species can provide proxy information on environmental conditions and their evolution over time [e.g. De Angelis *et al.*, 1997, Legrand and Mayewski, 1997]. On the other hand, the interpretation of the chemical profiles in a site such as Illimani is complicated due to local contamination (e.g. rock outcrops may release chemicals during crustal weathering). Having these difficulties in mind, ionic chromatography measurements of all samples

were carried out to detect any seasonal variation that may help to date the core, to identify source areas and to evaluate the local and regional contribution. Concentrations were determined using a Dionex 500 for anions and a Dionex 100 model for cations. Concentration of Ca^{2+} , the only ionic profile fully reported in this paper, was determined with an accuracy of 5%, though for very low concentrations (i.e., $< 5 \text{ ng g}^{-1}$) measurement errors may be higher.

The study of variations in the stable-isotope composition of snow, firn, and ice is one of the main tools of Glaciology and it has played an increasing part in ice-core research since *Epstein and Benson* [1959] demonstrated that summer snow is generally heavier isotopically than winter snow. Low-latitude ice cores also show seasonal variations, but with an inverse isotope-atmospheric temperature relationship (i.e., in the Andes the lowest isotopes content are found in the austral summer [*Thompson et al.*, 1986, 2001]), probably the amount effect [see *Dangaard*, 1964, *Rozanski et al.*, 1992] dominates at this temporal scale. This seasonal variation helps to date a core by counting annual layers, if the original record is not altered beyond recognition by post-depositional melting. On the other hand, the stable isotope-temperature relationship observed in the Polar Regions is hold true in the low-latitudes records at decadal to millennial scale (e.g. the Little Ice Age is well marked in Peruvians ice core [*Thompson et al.*, 2000]). To check if the Illimani stable-isotope ratios have the same relationship with atmospheric temperature found in other Andean cores (e.g. Quelccaya, Huascarán, and

Sajama) and if the record is not damped by post-depositional melting and percolation, allowing to derive information on the moisture source area, the stable-isotope content (δD and $\delta^{18}O$) was measured by mass spectrometry at *Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement* (LSCE) – CEA/Saclay [Stiévenard *et al.*, 1994.] with an analytic error of 0.8‰ for δD and 0.05‰ for $\delta^{18}O$ respectively. Following normal practice, the stable-isotope content in a sample is expressed with reference to V-SMOW- ‘Vienna Standard Mean Ocean Water’ [Craig, 1961b], given by δ values from the following formula: $\delta x = (R_{\text{sample}} - R_{\text{SMOW}}) / R_{\text{SMOW}} \cdot 1000$ (‰), where x is ^{18}O or D (deuterium), and R is the ratio $^{18}O/^{16}O$ or D/H .

4. Dating of the core

Melt layers were clearly identified in the core, but they do not seem to occur regularly over the years. Further, the core does not show evidences of strong melting and reversing, such as ice lenses. Few dust layers were observed with the naked eye, contrasting with the Quelccaya and Sajama and ice cores [Thompson *et al.*, 1985 and 1998]. Firn close off (density $> 0.83 \text{ g cm}^{-3}$) occurs at the depth of about 30 m. No evidences for strong post-depositional processes such partial melting, percolation and refreezing that may have altered the original precipitation signal were observed in the snow and firn layers. On the other hand, high sublimation rates were measured of up to 1.2 mm water equivalent day^{-1} at the core site during the dry season (P. Wagon personal communication to P. Ginot). Water equivalent is hereafter written as

“weq”.

Although accurate ^{137}Cs measurements were not possible for most samples due to the low quantity of material available, the section interval 32.7 – 33.9 meters depth shows the highest levels. Tritium measurements done on the second ice core by Paul Scherrer Institute found the highest values at about 34.7 m deep [Knüsel *et al.*, in press]. The 1963 layer is, therefore, at 33.5 ± 0.2 m deep (grey band, Figure 2), considering that in the tropics the 1962 thermonuclear bomb was record one year earlier than in the polar regions (see discussion above).

The mean δD in the upper part of Illimani is $-123.6 \pm 24.5\text{‰}$, but more important, the record has kept a seasonal variation where peaks frequently are greater than -100‰ and troughs rarely reach -120‰ (Figure 2a). Isotopic composition of precipitation of tropical Andes is know to show a more negative values during the rainy (DJF) season [Grootes *et al.*, 1989; Roche *et al.*, 1999], showing the typical seasonal trend of tropical regions [Grootes *et al.*, 1989]. Dry summers (e.g. associated to El Niño years as the dry 1983 [Roche *et al.*, 1999]) show similar relationship. Therefore, troughs were considered to represent precipitation of the wet season (DJF) at Illimani.

ECM shows a strong seasonality too, however peaks are in anti-phase with the other time series. The association with high calcium content suggests a neutralisation effect of atmospheric acidity by calcium carbonate. On the other hand, some high peaks identified in Figure 2b are attributed to tropical volcanic eruptions that had a very large stratospheric impact in the

time period studied here (Agung, March 1963; El Chichón, April 1982 and Pinatubo, June 1991 [*Simkin and Siebert, 1994*]) injecting large amounts of dust and gaseous materials, especially acid sulphur gases [*Robock, 2000*]. Gases are converted to sulphate aerosols after several weeks. Aerosol particles advected to the tropical stratospheric belt around the world in some weeks have a residence time of about a year. They are therefore very good reference horizons. Particularly, the peak attributed to the Agung eruption is consistent with the radioactivity measurements. Notice that a 10-cm resampling has smoothed out ECM data in Figure 2b. In the original data, marked spikes reflect the acid input of volcanic origin into the atmosphere.

Figure 3 details a one-meter (33–34 m depth) section showing the highest ECM peak in the upper 36 m of the Illimani core (Figure 3c). Notice that, as discussed before, the measured ECM in this core results from complex interactions between the acidity (here represented by the SO_4^{2-} and NO_3^- content; Figures 3d and e) and the mass of microparticles, particularly carbonated ones (Figures 3a and b). In short, variations in ECM are strongly modulated by the dust content. A straightforward relationship between ECM peaks and acid maxima due to volcanic eruptions is not possible, and therefore events identified in Figure 2b should be considered cautiously. A detailed study of the ionic budget, the period of the year that the volcanic cloud arrived at Illimani site should be carried out to interpret the ECM profile correctly.

Figure 2c shows a well-defined seasonal variation in dust mass, peaks are interpreted as a characteristic of the dry season, and are associated with

less negative δD , higher Ca^{2+} concentrations and lower conductivity. Two levels of microparticles mass can be identified Figure 2c: a base level with 0.01 to 0.50 mg g^{-1} , and peaks that contain in average $2.00\text{--}4.00 \text{ mg g}^{-1}$ of insoluble particles, some individual peaks reach values greater than 10.00 mg g^{-1} (maximum of 21.91 mg g^{-1}). A mean crust density of 2.50 g cm^{-3} was used to calculate a mean mass of $1.22 \pm 0.12 \text{ mg g}^{-1}$. No trends exist, but the period 1981–86 has anomalous low concentrations contrasting with the Quelccaya record that shows higher concentrations in El Niño years [Thompson, 1993]. The proportion of large particles (diameter $> 6 \mu\text{m}$) in the composition of total mass is greater than 20%; diameters greater than $15 \mu\text{m}$ are common. Further, the mode of particle volume size distribution in high loaded layers is found in the particle diameter ranging from 6 to $10 \mu\text{m}$, a clear evidence of local contribution. The number of particles concentration, not shown in Figure 2, oscillates between 5,000 and 300,000 per mL, though some peaks reach 600 thousand or more particles per mL. These figures are in the same order of magnitude of the peaks found in the Quelccaya and Sajama cores samples [cf. Thompson and Mosley-Thompson, 1989; Thompson, 1998].

The few samples examined through SEM revealed the same mineralogical composition: Quartz, Potassic feldspars, Plagioclase, Muscovite and a small proportion of volcanic glass. Organic material (diatoms and phytoliths) and rare clay minerals (Illite and Kaolinite) were also found in the samples.

The highest impurities content in the ice are reached during the

dry season (JJA). Several reasons, probably cumulative, point to this strong seasonality: 1) air masses in the Illimani area at this part of the year pass over the Altiplano before reaching the mountain [Vuille, 1999]; 2) the local area snow cover is reduced; 3) a strong superficial sublimation concentrates the microparticle content [Thompson *et al.*, 1984; Ginot *et al.*, 2001]; 4) less moisture in the Altiplano, facilitating the deflation and entrainment of material. All these factors may contribute to a high contribution of large particles of regional material as the mineralogy indicates. It is relevant to notice that high microparticles concentrations are associated with layers with high stable-isotopes ratios (i.e., typical winter ratios).

Dust peaks are associated to peaks of Ca^{2+} (of up to 730 ng g^{-1}), and not shown here, are also accompanied by peaks of K^+ (up to 1.2 mg g^{-1}) and SO_4^{2-} (up to 1.8 mg g^{-1}). Notice that some of Ca^{2+} peaks do not appear in Figure 2d, as the 10-cm resampling also smoothed these data. The mean percentage of Ca^{2+} to total mass is 8.5%, but notice the difference between the troughs (1–4%) and peaks (10–20%); the highest mass peaks have a smaller proportion of calcium. In the early 1980s the Ca^+ reached a minimum, accompanying the mass low.

Preliminary ICP-MS analyses of 352 samples found anomalously high concentration of lithium (mean 0.26 ng g^{-1} and peaks of up to 3.60 ng g^{-1}). Further, lithium/aluminium concentration ratio of 0.12% is in average 3.5 times greater than the reference values determined for the mean global soil composition by Bowen [1979]. It is thought, therefore, that the microparticle

peaks reflect a greater contribution of material from the Altiplano *salars* (salt flats, e.g. Uyuni, Coipasa, Figure 1) that contain extremely high concentrations of halite and gypsum, and some of the highest world concentrations of lithium [Retting *et al.*, 1980; Risacher, 1992]. Aluminium peaks of up to 3 mg g^{-1} are associated to total mass peaks [Correia *et al.*, 2001] and it is a further evidence for the high proportion of aluminosilicates as identified in the microparticles mineralogical study.

The strong seasonality of the microparticles, associated with similar variations in the stable isotopic ratios, ionic content and ECM, validated by further evidences such as the ^{137}Cs and Tritium peaks due to early 1960's nuclear tests, allowed the dating of the core by seasonal counting. Further, some well-know volcanic events give further reference horizons. Particularly, the spike attributed to the Agung eruption coincides with the 1963 ^{137}Cs peak. In Figure 2c the particle mass concentration peaks, thought to represent the dry season, are identified by the depositional year. For convenience, only even years are shown.

5. Discussion: Environmental interpretation of the record

Signals of post-depositional processes

Interpretation of low latitude ice cores may become complex when the drilling site is subject to strong post-depositional processes (e.g. melting followed by water percolation, or sublimation of the upper layers mainly in dry seasons). For example, it is known from other tropical and sub-tropical

mountain sites in South America that conditions such as high radiation, low relative humidity, high wind result in sublimation rates that varies from 0.1 mm weq day⁻¹ (at Quelccaya [Hasterath, 1978]) in a wetter condition than Illimani, to 1.9 mm weq day⁻¹ at Cerro Tapado in the so call “South American Arid Diagonal” [Ginot *et al.*, 2001]. No direct sublimation measurements exist at the Illimani core site, but figures between those two values are to be expected.

Ammonium and other volatile ions (e.g. NO₃⁻, HCO₂⁻, H⁺) are lost from the snow surface, at the same time Ca²⁺ (and Mg²⁺, Na⁺) are concentrated by either a sublimation process or dry deposition [Ginot *et al.*, 2001]. These post depositional changes are an artefact of the relatively high temperatures, high radiation, low relative humidity, and high windness [Ginot *et al.*, 2001] at the high altitude core sites. Examination of the NH₄⁺/Ca²⁺ ratio can give further information about the degree of sublimation at the site: the lower the ratio the higher the sublimation. In the upper 5 m of the core this ratio is 2.36, further down (from 5 to 36 m depth) the ratio increases to 3.98, a strong sublimation would have decreased it. This ratio shows a strong seasonality, with minima associated to peaks of microparticles during winter.

The mean ratio Cl⁻/Na⁺ is 1.73 for the upper 36 m of the core, a value above the marine reference value (1.16, Aristarain and Delmas [1993]). Upper layers values (i.e., 0–5 m) are not significantly different from the ones in layers below. Again, the lowest values are associated to microparticles peaks. No marked changes and trends are observed in the core, a further evidence

against strong changes due to post-depositional melting that would cause preferential elution of Na^+ .

The stable-isotope record

The $\delta^{18}\text{O}$ values for this period at Illimani (average -17.77‰) determined by *Ramirez et al.* [submitted] are in agreement with data from 11 weather stations used by *Roche et al.* [1999] to determine the $\delta^{18}\text{O}$ altitudinal gradient along a transect from the Bolivian Amazonia to La Paz for the period 1983–1984. Air masses rise from east to west over the central-eastern Bolivian Andes producing a gradient of $-0.2\text{‰}/100\text{ m}$. Further evidence for the representativeness of Illimani data is given by the regression of $\delta^{18}\text{O}$ against δD for the entire 36 m of the core section examined here, when a slope of 8.3 is found ($\delta\text{D} = 8.3 \delta^{18}\text{O} + 21.8$). This is less than 3% greater than the slope ($\delta\text{D} = 8.1 \delta^{18}\text{O} + 16.1$) determined in the altitudinal transect of *Roche et al.* [1999] (Figure 4). Low slopes may result from evaporation (sublimation) processes and *Stichler et al.* [2001] found slopes as low as 4.9 for samples from Sajama (with a high sublimation rate), clearly below the Meteoritic Water Line (slope = 8) determined by *Craig* [1961a]. Five (5) samples found in the depth interval 24.4–26.7 m in the Illimani core (dots in Figure 4) are well below this line and indicate post-depositional changes (sublimation) or may result from fractionation during storage.

Sampling of 6.3 m pit (3 m weq) at the surface of Illimani with a

resolution of 10 cm allows comparison with the monthly precipitation data from La Paz. Figure 5 shows a comparison of this pit and the monthly isotope signal from the El Alto weather station, next to La Paz, over the period 1995–99. This comparison is aimed at estimating, at least qualitatively, to what extent the regional isotopic signal is preserved in the ice. There is coherency between the monthly rain and isotopic signals in ice. The precipitation-weighted mean deuterium content for the period at the two sites are different (-98‰ and -122‰ at La Paz and Illimani, respectively), and are attributed to the altitude difference (2350 m). Although we cannot compare directly the two annual totals, because of this altitudinal gradient and sporadically sublimation along the year, it is apparent that the main features of δD in annual rain is well preserved in the core (for the period 1995–99). Obviously, the dry season corresponds to intervals of isotopic enrichment in Figure 5. This is not linked to an evaporation process but it is due to different climatic conditions and air masses [Grootes et al., 1989]. The La Paz precipitation data shows some complex periodicity with a second enrichment peak each 3 or 4 years by the end of the year, complicating the dating by layer counting.

In Figure 6 the Illimani stable-isotope record is compared to the Quelccaya [Thompson et al., 1985], Huascarán [Thompson et al., 1995] and Sajama [Thompson, 1998] ones, and the East Pacific Sea Surface Temperature anomaly (EastPacSST). All records represent at least 10 measurements per annual cycle [Ramirez et al., submitted]. All four records show a striking

correspondence when compared on a time scale larger than about 3 years. Ramirez et al. [submitted] found r^2 correlations between 0.51 and 0.86 for these records; these figures are extremely high because the individual ice core records show worse relationships even with near-by weather stations. The coherency of the 4 Andean isotope records, that are distributed from 9 to 20°S, in the period 1958–1998 points to a regional relevance of the record, where the common and dominant moisture source is the Amazon Basin, and ultimately the tropical Atlantic (Ramirez et al., submitted).

Strong El Niños (positive anomalies in the SST) are in general, but not always, well marked as falls in stable isotopes records in all cores, particularly the 1972–1973 event (Figure 6). The 1982–1983 event appears markedly in the Illimani core, and in the Sajama record (albeit dislocated by one year), but not well marked in the Quelccaya core. During strong El Niño events there is a displacement of convective cells from their climatological mean positions. As a result of that central Amazonia experiences high pressures in low levels during austral summer, blocking moisture coming from the Atlantic Ocean, and the stable isotopes signature in the air masses reaching Illimani is further depleted.. Even a weak event may affect sites in the western part of the Cordillera, blocking the arrival of moisture-rich air masses. La Niña events (negative SST anomalies), as in the 1960s (1964, 1966, and 1968), appear in all records as an increase in the stable isotopes ratio.

Accumulation rate variations

In general, low snow accumulation rate is associated to minimum

concentration of microparticles as, for example, in the early 1980's. The Illimani site is under the influence of the Atlantic system from where precipitation arrives. During strong and very strong El Niño events the moisture coming from eastern South America cannot reach the site. Consequently, El Niño years are generally, but not always, associated to dry spells. Periods of very strong El Niño (1972–73, 1982–83, 1991–1992 and 1997–1998 [Ortlieb and Macharé, 1993]) are characterised by high concentration of microparticles, more negative δD ratios (figure 2), albeit the ice core estimated dating error of ± 1 year.

Mean net accumulation rate for the period 1958–1997, determined by counting the annual layers and correcting for ice thinning [Nye, 1963], is 0.64 ± 0.14 m per year in water equivalent. This value illustrates well the strong E–W precipitation gradient in the Altiplano (down to 600 mm at La Paz and to 440 mm at the base of Sajama ice core site [Thompson *et al.*, 1998]). At Illimani accumulation rate is highly variable (ranging from 0.38 to 0.95 m weq per year), the lowest values reached in 1983–1984 and maximum accumulation in 1979.

Figure 7 compares the annual net accumulation time series at the Illimani site with the precipitation at Luribay (2480 m a.s.l.) and La Cumbre (4650 m a.s.l.) weather stations. The two stations have different weather regimes, Luribay is about 60 km south-eastward from Illimani (in a dry environment influenced by the atmospheric circulation over the Altiplano); La Cumbre is north-westward (in the east slope of the Cordillera Real) from the

ice core site. A two-year moving average model, considering the dating error, was used to smooth out the Illimani time-series in Figure 7. There is only a weak correlation between the Illimani and Luribay time series ($r^2 = -0.26$), that is to be expected considering the high variability of the accumulation rate in a mountain site. Other factors (e.g. topography, slope orientation) may be important controls for the preservation of the original snow precipitation. On the other hand, it is clear that very strong El Niños result in different behaviour to the east and west of the Illimani Mountain. Most probably, very strong El Niños make more difficult for air masses coming from the Amazonian basin to reach the eastern Andes, at the same time the Pacific moisture is not efficiently transported to there. Therefore, a strong El Niño generally means a dry year at Illimani (e.g. 1972, 1982–1983, and 1992; Figure 7) and La Cumbre sites, at Luribay the opposite is true and the 1982–1983 is represented by an anomalous high accumulation.

6. Conclusion

Precipitation at the Nevado Illimani ice core site is strongly controlled by air masses originating in the Amazon basin. Examination of the upper 36 m confirms that several of the snow and ice properties (ionic and dust content, stable isotope composition and ECM) show a strong seasonal oscillation, helping dating the core and providing for the mean annual accumulation rate during the period 1958–1998 (i.e., 0.64 m in water equivalent). This site shows a high annual variability in the accumulation rate (0.38 to 0.95 m of water per year). Dry seasonal periods (JJA) result in layers with high dust content (up to 21.91 mg g⁻¹) and large particles (diameter greater than 15

μm). Local and regional materials strongly affect the core dust load and chemistry. Particularly, anomalous high lithium content supports the idea of an important contribution of the Altiplano salt flats during the dry season (JJA). Further studies are needed to separate the regional from the continental environmental signal. Post-depositional processes such as sublimation and surface melting are restricted and do not change the original record beyond recognition. The core record does not reflect directly the El Niño – La Niña cycles, but strong El Niños generally imply a low accumulation rate at the site. The full 137 m core may provide for about 18,000 years of environmental conditions in the eastern South America.

Acknowledgements. We thank Bernard Poyaud (IRD, Peru) for leading the drilling operation. J.C.S. thanks the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for a grant (Project No. 468127/2000).

References

- Aceituno, P., and A. Montecinos, Circulation anomalies associated with dry and wet periods in the South American Altiplano, in *Proceedings of the Fourth International Conference on Southern Hemisphere Meteorology and Oceanography*, pp. 330–331, Hobart, Australia, 1993.
- Aristarain, A. and R. J. Delmas, Firn-core study from the southern Patagonia ice cap, South America, *J. Glaciol.*, 39, 249–254, 1993.
- Baker, P.A., G.O. Seltzer, S.C. Fritz, R.B. Dunbar, M.J. Grove, P.M. Tapia, S.L. Cross, H.D. Rowe, and J.P. Broda, The history of South America tropical precipitation for the past 25.000 years, *Science*, 291, 640–643, 2001.
- Bowen, H.J.M., *Environmental chemistry of the elements*, Academic Press, London, 1977.

- Correia, A.L., J.C. Simões, R.J. Delmas, R. Freydier, and B. Dupré, 80 years of environmental record from the Illimani ice core, Eastern Bolivian Andes, in *Extreme climatic events in South America: tropics-extratropics links during modern and past times – Workshop report*, edited by J.A. Marengo and M.-P. Ledru, pp. 7-7, INPE, São Paulo, 2001.
- Craig, H., Isotopic variations in meteoric waters, *Science*, 133, 1702–1703, 1961a.
- Craig, H., Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters, *Science*, 133, 1833-1834, 1961b.
- Dansgaard, W., Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 16, 436–468, 1964.
- De Angelis, M., J.P. Steffensen, M. Legrand, H. Clausen, and C. Hammer, Primary aerosol (sea salt and soil dust) deposited in Greenland during the last climatic cycle: Comparison with east Antarctic records, *J. Geophys. Res.*, 102 (C12), 26681–26698, 1997.
- Enfield, D.B., Relationship of inter-American rainfall to tropical Atlantic and Pacific SST variability, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3305–3308, 1996.
- Epstein, S., and C. Benson, Oxygen isotope studies, *Trans. AGU*, 40, 81–84, 1959.
- Freitas, S.R, K.M. Longo, M.A.F. Silva Dias, and P. Artaxo, Numerical modeling of air mass trajectories from the biomass burning areas of the Amazon basin, *An. Acad. Bras. Ci.*, 68, 193–206, 1997.
- Garreaud, R.D., Multiscale analysis of the summertime precipitation over the Central Andes, *Mon. Weather Rev.*, 127, 901–921, 1999.
- Ginot, P., C. Kull, M. Schwikowski, U. Schotterer, and H.W. Gäggeler, Effects of post-depositional processes on snow composition of a subtropical glacier (Cerro Tapado, Chilean Andes), *J. Geophys. Res.*, 106 (D23), 32375–32386, 2001.
- Ginot, P., F. Stampfli, D. Stampfli, M. Schwikowski, and H.W. Gäggeler, FELICS, a new ice core drilling system for high-altitude glaciers, in *Proc. of the workshop “Ice Drilling Technology 2000”, Memoirs of National Institute*

- of Polar Research, Special Issue, 56, 38–48, 2002.*
- Grootes, P.M., M. Stuiver, L.G. Thompson, and E. Mosley-Thompson, Oxygen isotope changes on tropical ice, Quelccaya, Peru, *J. Geophys. Res.*, 94 (D1), 1187–1194, 1989.
- Hammer, C.U., Acidity of polar ice cores in relation to absolute dating, past volcanism, and radio-echoes, *J. Glaciol.*, 25, 359–372, 1980.
- Hammer, C.U., Dating by physical and chemical seasonal variations and reference horizons, in *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*, edited by H. Oeschger and C.C. Langway Jr., pp. 99–121, John Wiley, New York, 1989.
- Hardy, D.R., M. Vuille, C. Braun, F. Keimig, and R.S. Bradley, Annual and daily meteorological cycles at high altitude on a tropical mountain, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 79, 1899–1913, 1998.
- Hastenrath, S., Heat-budget measurements on the Quelccaya ice cap, Peruvian Andes, *J. Glaciol.*, 20, 85–97, 1978.
- Henderson, K.A., L.G. Thompson, and P.-N. Lin, The recording of El Niño in ice core ^{18}O records from Nevado Huascarán, Peru, *J. Geophys. Res.*, 104 (D24), 31053–31065, 1999.
- Knüsel, S., P. Ginot, U. Schotterer, M. Schwikowski, H.W. Gäggeler, B. Francou, J.-R. Petit, J.C. Simões, and J.D. Taupin, Dating of two nearby ice cores from Illimani, Bolivia, *J. Geophys. Res.*, in press.
- Legrand, M. and P. Mayewski, Glaciochemistry of polar ice cores: A review, *Rev. Geophys.*, 35, 219–243, 1997.
- Legrand, M., J.-R. Petit, and Y.S. Korotkevich, D.C. conductivity of Antarctic ice in relation to its chemistry, *J. Phys.*, 48 (C1), 605–611, 1987.
- Marengo, J.A., and J.C. Rogers, Polar air outbreaks in the Americas: Assessments and impacts during modern and past climates, in *Interhemispheric Climate Changes*, edited by V. Margraf, Academic Press, New York, pp. 31–51, 2001.
- Melice, J.L., and P. Roucou, Decadal time scale variability recorded in the

- Quelccaya summit ice core ^{18}O isotopic ratio series and its relation with sea surface temperature, *Clim. Dyn.*, 14, 117–132, 1998.
- NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), *Monthly Climatic Data for the World*, Vol. 36 and 37, NOAA, Asheville, USA, 1983.
- Nye, J.F., Correction factor for accumulation measured by the thickness of the annual layers in an ice sheet, *J. Glaciol.*, 4, 785–788, 1963.
- Ortlieb, L., and J. Macharé, Former El Niño events: records from western South America, *Global Planet. Change*, 7, 181–202, 1993.
- Petit, J.-R., L. Mounier, J. Jouzel, E.S. Korotkevich, V.I. Kotiakov, C. Lorius, Palaeoclimatological and chronological implications of the Vostok core dust record, *Nature*, 343, 56–58, 1990.
- Picciotto, E., and S. Wilgain, Fission products in Antarctic snow, a reference level for measuring accumulation, *J. Geophys. Res.*, 68, 5965–5972, 1963.
- Pierrehumbert, R.T., Huascarán ^{18}O as an indicator of tropical climate during the Last Glacial Maximum, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1345–1348, 1999.
- Pinglot, J.F., and M. Pourchet, Spectrométrie gamma à très bas niveau avec anti-Compton NaI (Ti), pour l'étude des glaciers et des sédiments, *Note CEA-N-2756*, ISSN 0429-3460, 291–296, 1994.
- Ramirez, E., G. Hoffmann, J.D. Taupin, B. Francou, P. Ribstein, N. Caillon, A. Landais, J.-R. Petit, B. Pouyaud, U. Schotterer, and M. Stiévenard. A new Andean deep ice core from the Illimani (6350 m), Bolivia, *Earth Planet. Sci. Lett.*, submitted.
- Retting, S.L., B.F. Jones, and F. Risacher, Geochemical evolution of brines in the salar of Uyuni, Bolivia, *Chem. Geol.*, 30, 57–79, 1980.
- Risacher, F., Géochimie des lacs salés et croûtes de sel de l'antiplano Bolivien, *Sci. Géol. Bull.*, 45, 135–214, 1992.
- Robock, A., Volcanic eruptions and climate, *Rev. Geophys.*, 31, 191–219, 2000.
- Ronchail, J., Variabilité pluviométrique lors des phase extrêmes de l'oscillation australe du Pacifique en Bolivie (1950–1993), *Bull. Inst. Fr. Études Andines*, 1999.

- Roche, M-A., R. Gonfiantini, J.-C. Fontes, N. Abasto, and L. Noriega, The isotopic composition of precipitation on the Andes and Amazon of Bolivia, International Symposium on Isotopes in Hydrology, Vienna, Austria, 10–14 May 1999, *IAEA-SM-361/3*, 1–10, 1999.
- Rozanski, K., L. Araguas-Araguas, and R. Gonfiantini, Relation between long-term trends of Oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate, *Science*, 258, 981–985, 1992.
- Satyamurty, P., C.A. Nobre, and P.L. Silva Dias, South America, in *Meteorology of the Southern Hemisphere*, Meteorological Monograph 1, Am. Meteor. Soc, Boston, pp. 119–139, 1998.
- Simkin, T., and L. Siebert, *Volcanoes of the World*, Geoscience, Tucson, 1994.
- Stiévenard, M., M. Delmotte, J. Jouzel, and C. Fléhoc, Mass spectrometry analysis of water stable isotopes: reconstruction of past climates from polar ice cores, *Analysis*, 22, 21–24, 1994.
- Stichler, W., U. Schotterer, K. Frohlich, P. Ginot, C. Kull, H. Gaggeler, and B. Pouyaud, Influence of sublimation on stable isotope records recovered from high-altitude glaciers in the tropical Andes, *J. Geophys. Res.*, 106 (D19), 22613–22620, 2001.
- Taylor, K., R. Alley, J. Fiacco, P. Grootes, G. Lamorey, P. Mayewski, and M.J. Spencer, Ice-core dating and chemistry by direct-current electrical conductivity, *J. Glaciol.*, 38 (130), 325–332, 1992.
- Thompson, L.G., Reconstructing the paleo ENSO records from tropical and subtropical ice cores, *Bull. Inst. Fr. Études Andines*, 22, 65–83, 1993.
- Thompson, L.G., and E. Mosley-Thompson, One-half millennia of tropical climate variability as recorded in the stratigraphy of the Quelccaya ice cap, Peru, *Geophys. Monog.*, 55, 15–31, 1989.
- Thompson, L.G., E. Mosley-Thompson, and B.M. Arnao, El Niño-Southern Oscillation events recorded in the stratigraphy of the tropical Quelccaya ice cap, Peru, *Science*, 226, 50–53, 1984.
- Thompson, L.G., E. Mosley-Thompson, J.F. Bolzan, and B.R. Koci, A 1500-year

- record of tropical precipitation in ice cores from the Quelccaya ice cap, Peru, *Science*, 229, 971–973, 1985.
- Thompson, L.G., E. Mosley-Thompson, W. Dansgaard, and P.M. Grootes, The Little Ice Age as recorded in the stratigraphy of the tropical Quelccaya Ice Cap, *Science*, 234, 361–364, 1986.
- Thompson, L.G., E. Mosley-Thompson, M.E. Davis, P. -N. Lin, K.A. Henderson, J. Cole-Dai, J.F. Bolzan, and K.-B. Liu, Late Glacial Stage and Holocene tropical ice core records from Huascarán, Peru, *Science*, 269, 46–50, 1995.
- Thompson, L.G., M.E. Davis, E. Mosley-Thompson, T.A. Sowers, K.A. Henderson, V.S. Zagorodnov, P.-N. Lin, V.N. Mikhalev, R.K. Campen, J.F. Bolzan, J. Cole-Dai, and B. Francou, A 25,000-year tropical climate history from Bolivian ice cores, *Science*, 282, 1858–1964, 1998.
- Thompson, L.G., E. Mosley-Thompson, and K.A. Henderson, Ice-core palaeoclimate records in tropical South America since the Last Glacial Maximum, *J. Quat. Sci.*, 15, 377–394, 2000.
- Thompson, L.G., K.A. Henderson, E. Mosley-Thompson, and P. -N. Lin, The tropical ice core record of ENSO, in *El Niño and the Southern Oscillation: Multiscale variability and global and regional impacts*, edited by H.F. Diaz and V. Markgraf, CUP, Cambridge, pp. 325–356, 2001.
- Vuille, M., Atmospheric circulation over the Bolivian Altiplano during dry and wet periods and extreme phases of the Southern Oscillation, *Int. J. Climatol.*, 19, 1579–1600, 1999.
- Vuille, M., and C. Ammann, Regional snowfall patterns in the high arid Andes, *Clim. Change*, 36, 413–423, 1997.
- Vuille, M., D.R. Hardy, C. Braun, F. Keimig, and R.S. Bradley, 1998. Atmospheric circulation anomalies associated with 1996/1997 summer precipitation events on Sajama Ice Cap, Bolivia, *J. Geophys. Res.*, 103, 11191–11204, 1998.
- Vuille, M., R.S. Bradley, and F. Keimig, Interannual climate variability in the Central Andes and its relation to tropical Pacific and Atlantic forcing, *J.*

Geophys. Res., 105, 12447–12460, 2000.

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

Legends

Figure 1- Location of ice core drilling sites in Bolivia (Nevado Illimani and Sajama) and other places cited in this article. White triangles identify ice core drilling sites, meteorological stations cited in the paper are in an 80 km radius of the Illimani ice core site. Coiapasa and Uyuni are salt-flats (*salars*) in the Altiplano.

Figure 2- Depth variations of: (a) δD , (b) electrical conductivity (ECM), (c) total mass of dust and (d) calcium. The data was re-sampled in 10-cm sections and absolute dating is based on the ^{137}Cs peak (grey bar) attributed to 1963, and seasonal variations observed in the figures a–d allowed counting of annual layers. ECM peaks attributed to volcanic eruptions are marked in 2b, horizontal numbers in “2c” identify dry seasons of even years, the strongest El Niño (EN) e La Niña (LN) events are marked in 2d by arrows.

Figure 3- Detail of a one-meter section (33–34 m depth) of the Illimani ice core. Notice the electrical conductivity (ECM) peak (at 33.47 m).

Figure 4- Relationship between $\delta^{18}\text{O}$ and δD in the upper 36 m of the Illimani ice core (solid line). Dashed line is the result of orthogonal regression between precipitation samples taken from the limit of the Andes with the Amazon Basin to La Paz [source: Roche et al., 1999]. Only five samples (dots) falls below the precipitation line (see text for discussion).

Figure 5- Comparison of stable isotope ratios in the La Paz (a) precipitation with contemporaneous data from the Illimani ice core (b).

Figure 6- Stable-isotope (δD and $\delta^{18}O$) variations in the Illimani ice core for the period 1958–1998 (this work) compared with Huascarán [Thompson et al., 1995], Quelccaya [Thompson et al., 1986] and Sajama [Ramirez et al., submitted] records. A 3-year moving-average model smoothed all time-series. Last time series (e) is the East Pacific Sea Surface Temperature anomaly along the period.

Figure 7- Net accumulation time series derived from the Illimani ice core for the period 1960–1997 compared with similar series of precipitation at weather stations to the NW (La Cumbre) and SE (Luribay) of Illimani site. A 2-year moving-average model smoothed the Illimani time-series. Arrows mark the strongest El Niño e La Niñas (upside down arrows) during the period of investigations.

Apêndice D – Estratigrafia dos 50 metros superiores do testemunho de gelo de Illimani¹⁷

LEGENDA

<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <div style="border-left: 1px dashed black; height: 20px; margin-bottom: 5px;"></div> <div style="margin-bottom: 5px;">1)</div> </div> <div style="text-align: center;"> <div style="border-left: 2px solid black; height: 20px; margin-bottom: 5px;"></div> <div style="margin-bottom: 5px;">2)</div> </div> <div style="text-align: center;"> <div style="background-color: black; width: 20px; height: 20px; margin-bottom: 5px;"></div> <div style="margin-bottom: 5px;">3)</div> </div> </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">2</div> <div style="text-align: center;">5</div> </div> <p>Passagens de gelo: 1) < 0,5 cm ; 2) 2 cm ; 3) 5 cm</p>
Passagem porosa
Mistura neve-gelo
Fragmentos

¹⁷ Adaptado de J.-D. Taupin, IRD Paris, comunicação pessoal, 2003.

Apêndice E – Protocolos de limpeza de frascos e preparação de amostras

Protocolo de limpeza de frascos

Descrição do protocolo de limpeza adotado neste trabalho para os recipientes utilizados nos processos de separação, transporte e análise das amostras do testemunho de gelo de Illimani.

1) Frascos plásticos cilíndricos reutilizáveis

Função: transporte das amostras do testemunho de gelo entre as câmaras frias e sala limpa.

Procedimento:

- a) remover com álcool quaisquer traços de identificação de amostras anteriores presentes nas paredes externas;
- b) preencher os recipientes até a metade com água Milli-Q;
- c) tampar os recipientes;
- d) agitar vigorosamente por 30 segundos;
- e) abrir e remover a solução;
- f) repetir os passos anteriores por mais duas vezes;
- g) secar os frascos na capela de fluxo laminar na sala limpa.

2) Frascos descartáveis de subamostras para as análises de cromatografia iônica e concentração total de partículas insolúveis

Função: armazenar as subamostras antes das análises.

Procedimento:

- a) preencher os recipientes até a metade com água Milli-Q;
- b) tampar os recipientes;
- c) agitar vigorosamente por 30 segundos;
- d) abrir e remover a solução;
- e) repetir os passos anteriores por mais duas vezes;
- f) secar os frascos em capela de fluxo laminar na sala limpa.

3) Frascos descartáveis para subamostras de ICP-MS

Função: armazenar as transportar subamostras destinadas às análises ICP-MS

Procedimento:

- a) preencher os recipientes até a metade com água Milli-Q;
- b) tampar os recipientes;
- c) agitar vigorosamente por 30 segundos;
- d) abrir e remover a solução;
- e) repetir os passos anteriores por mais quatro vezes;
- f) secar os frascos em capela de fluxo laminar na sala limpa.

4) Béqueres de Teflon reutilizáveis (capacidade 23 ml)

Função: preparação e digestão ácida das amostras para ICP-MS

Procedimento:

- a) remover com álcool quaisquer traços de identificação de amostras anteriores presentes nas paredes externas;
- b) preencher os recipientes até a metade com água Milli-Q;
- c) tampar os recipientes;
- d) agitar vigorosamente por 30 segundos;
- e) abrir e remover a solução;
- f) repetir os passos anteriores por mais duas vezes;
- g) secar por fora, sacudir para eliminar pequenas gotas;
- h) colocar em cada béquer entre 1 e 2 g de HNO_3 bidestilado 3N, de forma a cobrir o fundo;
- i) tampar e levar à placa de aquecimento a 50°C durante 12 horas¹⁸;
- j) eliminar as sobras de ácido no interior dos béqueres;
- k) repetir os passos b) a e) por 4 vezes;
- l) secar os frascos em capela de fluxo laminar na sala limpa.

18 Na placa de aquecimento o HNO_3 sofre evaporação e condensação sobre as superfícies internas do béquer, promovendo sua limpeza durante as 12 horas.

5) Frascos descartáveis para amostrador automático

Função: armazenar as amostras durante a análise no ICP-MS.

Procedimento:

- a) preencher cada frasco pela metade com solução 1N de HCl;
- b) tampar os recipientes e manter em repouso por 24 horas;
- c) virar os frascos para que as tampas também sejam limpas e manter em repouso por 24 horas;
- d) eliminar a solução ácida do interior dos recipientes;
- e) preencher os recipientes até a metade com água Milli-Q;
- f) tampar os recipientes e agitar vigorosamente por 30 segundos;
- g) abrir e remover a solução;
- h) repetir os passos e) a g) por mais quatro vezes;
- i) secar os frascos em capela de fluxo laminar na sala limpa.

Protocolo de preparação das amostras para análise ICP-MS

Descrição do protocolo de preparação de amostras adotado neste trabalho no processo de digestão ácida para análise ICP-MS das amostras do testemunho de gelo de Illimani.

Procedimento:

- a) Identificar cada um dos béqueres e suas respectivas tampas de acordo com as amostras que lhes serão destinadas;
- b) pesar cerca de 5 ml das amostras nos béqueres previamente limpos (cf. protocolo de limpeza) utilizando a balança de precisão, anotando o valor das massas;
- c) levar os béqueres abertos à placa de aquecimento a 50° C, em capela de fluxo laminar na sala limpa por cerca de 12 horas;
- d) acrescentar cerca de 0,5 g de HF (~20 gotas) e 0,5 g de HNO₃, sobre o resíduo da evaporação em cada béquer e fechá-lo com sua respectiva tampa;
- e) reconduzir os béqueres às placas de aquecimento a 50° C por 24 horas;
- f) abrir cada béquer e utilizar uma pisseta para aspergir a parte interna da tampa com água Milli-Q;
- g) agitar levemente a tampa para recuperar as frações da amostra eventualmente condensadas sobre a sua superfície;
- h) retornar a solução da tampa ao béquer e manter as amostras abertas sobre as placas de aquecimento a 50° C em capela de fluxo laminar na sala limpa até a evaporação completa da água Milli-Q (cerca de 12 horas);
- i) após a completa evaporação das amostras, fechar cada uma delas com suas respectivas tampas;
- j) pesar o béquer de teflon contendo o resíduo seco sem a sua tampa e tarar;

- k) acrescentar 0,23 g de HNO_3 (~8 gotas) e anotar a massa;
- l) fechar o béquer e homogeneizar a solução;
- m) pesar o béquer contendo o ácido sem a sua tampa e tarar;
- n) acrescentar 7 g de água Milli-Q com uma pisseta¹⁹ e anotar a massa;²⁰
- o) fechar o béquer e homogeneizar a solução;
- p) pesar o béquer com a mistura de ácido e água sem a sua tampa e tarar;
- q) acrescentar cerca de 0,14 g (~5 gotas) do padrão de InRe²¹ e anotar a massa. As análises ICP-MS devem ser realizadas em no máximo 48 horas a partir desse momento;
- r) fechar o béquer e homogeneizar a solução;
- s) preparar 2 béqueres de amostras de controle para cada lote de 25 amostras de digestão ácida, para os quais se realiza o mesmo procedimento acima;
- t) as amostras encontram-se então, prontas para a análise no sistema ICP-MS. Deve-se realizar o transvazamento das amostras nos béqueres para os frascos de análise do amostrador automático previamente limpos (*cf.* protocolos de limpeza), e em seguida levá-los ao refrigerador até o momento da análise.

19 Atenção aos gases liberados pela reação da solução ácida com a água.

20 Esta massa, em relação à massa inicial das amostras anotada previamente, possibilita o cálculo do fator de diluição de cada amostra.

21 Solução utilizada como padrão interno, com concentração conhecida de In e Re.