

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

**ANÁLISE DA VARIABILIDADE DAS CONCENTRAÇÕES E
DA DISTRIBUIÇÃO DE MASSA DE CARBONO NEGRO
REFRATÁRIO EM UM TESTEMUNHO DE NEVE E FIRN
COLETADO NO MONTE JOHNS, ANTÁRTICA OCIDENTAL,
E SUA INTERPRETAÇÃO AMBIENTAL**

LUCIANO MARQUETTO

**ORIENTADOR – Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões
COORIENTADORA – Prof. Dra. Susan Kaspari**

Porto Alegre, 2020

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

**ANÁLISE DA VARIABILIDADE DAS CONCENTRAÇÕES E
DA DISTRIBUIÇÃO DE MASSA DE CARBONO NEGRO
REFRATÁRIO EM UM TESTEMUNHO DE NEVE E FIRN
COLETADO NO MONTE JOHNS, ANTÁRTICA OCIDENTAL,
E SUA INTERPRETAÇÃO AMBIENTAL**

LUCIANO MARQUETTO

ORIENTADOR – Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões – Centro Polar e Climático,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
COORIENTADORA – Prof. Dra. Susan Kaspari – Department of Geological
Sciences,
Central Washington University

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Lima Correia – Instituto de Física, Universidade de São Paulo
Prof. Dr. Heitor Evangelista da Silva – Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes,
Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Norberto Dani – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio
Grande do Sul

Tese de Doutorado
apresentada como requisito
parcial para a obtenção do
Título de Doutor em
Ciências.

Porto Alegre – 2020

CIP - Catalogação na Publicação

Marquetto, Luciano

Análise da variabilidade das concentrações e da distribuição de massa de carbono negro refratário em um testemunho de neve e firn coletado no monte Johns, Antártica Ocidental, e sua interpretação ambiental / Luciano Marquetto. -- 2020.

214 f.

Orientador: Jefferson Cardia Simões.

Coorientadora: Susan Kaspari.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

1. Carbono negro. 2. Black carbon. 3. Antártica. 4. SP2. 5. Neve e firn. I. Cardia Simões, Jefferson, orient. II. Kaspari, Susan, coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador, Jefferson Cardia Simões. Sem teu apoio durante estes longos anos de trabalho esta tese não teria vindo ao mundo.

À minha orientadora, Susan Kaspari, por ter me recebido no seu laboratório e ajudado na minha pesquisa, abraçando o título de coorientadora com determinação.

À minha esposa, Renata, por ter acreditado em mim, me apoiado e incentivado. Tua companhia e contínuo suporte foram fundamentais para a conclusão desse trabalho.

Aos meus pais, Casemiro e Erci: graças à educação que vocês me deram, pude trilhar meu próprio caminho e chegar a este ponto.

Aos meus colegas do Centro Polar e Climático. Ver que não era o único a passar por dificuldades na pesquisa me deu ânimo para tocar o barco e terminar essa etapa. Os debates sobre metodologias, dúvidas e referências foram muito importantes para o meu trabalho.

Aos técnicos e administrativos da UFRGS e da *Central Washington University*, por terem me auxiliado nos diversos desafios da pesquisa que normalmente não são vistos no produto final da tese, desde o preenchimento de formulários e solicitações até a confecção de peças e montagem de equipamentos.

À minha terapeuta, Patrícia, por ter me ajudado a digerir as emoções causadas pelo processo de escrita da tese.

Resumo

O carbono negro (ou *black carbon* - BC) é um particulado emitido pela queima de combustíveis fósseis e biomassa e com um importante papel no sistema climático, capaz de alterar significativamente o albedo planetário. O BC escurece a neve ao se depositar nela, reduzindo a refletância da mesma e derretendo-a ao absorver radiação solar. Neste trabalho é apresentado um registro das concentrações de carbono negro refratário (rBC) de um testemunho de neve e firn de 20 metros de profundidade, coletado na geleira Pine Island, Antártica Ocidental (79°55'34.6"S, 94°21'13.3"W) durante o verão austral de 2014/2015. Nosso objetivo foi analisar a variabilidade de rBC do testemunho buscando-se relações com as emissões do particulado, historicamente relacionadas à queima de biomassa (queimadas) do Hemisfério Sul. O testemunho foi analisado utilizando-se o fotômetro SP2 (*Single Particle Soot Photometer*, Droplet Measurement Technologies) acoplado a um nebulizador CETAC Marin-5 na Central Washington University, WA, EUA. O testemunho cobre 47 anos de precipitação de neve, e a datação foi baseada na variabilidade do rBC, sódio (Na), enxofre (S), estrôncio (Sr) e da razão de enxofre não marinho sobre sódio (nssS/Na). Apesar da baixa concentração de rBC detectada no testemunho (menor do que $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$), observa-se uma variabilidade sazonal bem definida, com valores mais elevados atribuídos à época seca (julho a dezembro), relacionados à maior área de queimadas no Hemisfério Sul; menores valores foram atribuídos à época chuvosa (janeiro a junho). A média (geométrica) das concentrações de rBC na estação seca é de $0,057 \mu\text{g L}^{-1}$, já na estação chuvosa é de $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$. A média (geométrica) das concentrações anuais de BC ($0,03 \mu\text{g L}^{-1}$) é a menor já observada no continente antártico, e a média (geométrica) dos fluxos anuais ($6,25 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$) é a menor para a Antártica Ocidental. Não foram observadas tendências de aumento ou declínio das concentrações de rBC ao longo dos 47 anos. Simulações realizadas no modelo SNICAR (*SNow, ICe, and Aerosol Radiation model*) indicam que as concentrações de rBC no testemunho não afetam significativamente o albedo no sítio de amostragem (redução de 0,48% no albedo em relação à neve pura). A análise espectral (método REDFIT) do rBC do testemunho, de inventários de emissão (GFED4s) e de focos de queimadas no Hemisfério Sul (Programa Queimadas e Firespots Australia) sugerem a Austrália e Nova Zelândia e, secundariamente, a América do Sul, como prováveis áreas fonte para o rBC depositado no sítio de amostragem. Simulações de transporte de partículas entre 1968 e 2015, utilizando o modelo HYSPLIT, corroboram estas observações. Ainda, a análise espectral identificou ciclos em comum entre a Oscilação Antártica e o rBC, bem como entre o ENOS e o rBC. A análise da distribuição de tamanho de rBC no testemunho mostra uma grande quantidade de partículas com diâmetro de partícula ($D_{\text{BC}} < 100 \text{ nm}$) (45,4% da contagem total), porém representando apenas 7,4% da massa total de rBC detectado. Partículas com $D_{\text{BC}} > 500 \text{ nm}$ são extremamente raras (0,25% do número total de partículas), porém representam 36,4% da massa total de rBC do testemunho.

Palavras-chave: carbono negro, testemunho de gelo, distribuição de massa, SP2

Abstract

Black carbon (BC) is a carbonaceous particle formed during the incomplete combustion of fossil fuels and biomass, and plays an important role in the climatic system due to its effect in the planetary albedo. When deposited on the cryosphere, BC reduces reflectance of snow and ice, increasing solar radiation absorption and causing melt. In this work we present a record of refractory black carbon (rBC) concentrations from a 20-meters-long snow and firn core collected in West Antarctica, in the Pine Island Glacier (79°55'34.6"S, 94°21'13.3"W) in the 2014/2015 austral summer. We analyzed the snow and firn core rBC variability looking for relationships with BC emissions in the Southern Hemisphere, historically related to biomass burning. The snow and firn core was analyzed in Central Washington University, WA, USA, using a Single Particle Soot Photometer (SP2, Droplet Measurement Technologies) coupled to a CETAC Marin-5 nebulizer. The core was dated to 47 years, using BC, sodium (Na), sulfur (S), strontium (Sr) and the ratio of non-sea-salt sulfur over sodium (nssS/Na) as dating parameters. We observed very low rBC concentrations in the core (lower than $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$), but with a well-defined seasonality with peak concentrations in the austral dry season (July to December) due to increased biomass burning comparing to the austral wet season (January to June). The core show dry season rBC geometric mean concentrations of $0.057 \mu\text{g L}^{-1}$, and wet season rBC geometric mean concentrations of $0.015 \mu\text{g L}^{-1}$, nearly one quarter the dry season concentrations. The core's annual rBC geometric mean concentration was $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$, the lowest rBC annual average observed for Antarctica, and the rBC fluxes are the lowest fluxes measured in West Antarctica ($6.25 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$). We did not observe long term trends in rBC concentrations along the 47 years record. Snow albedo changes at the site due to rBC were simulated using the SNICAR (*Snow, Ice, and Aerosol Radiation*) - online model, and found to be very low comparing to clean snow (-0.48%). Spectral analysis (REDFIT method) of the BC record, BC emission inventories (GFED4s model) and fire spots monitoring systems (Programa Queimadas and Firespots Australia) suggest Australia and New Zealand as the most probable rBC source areas for the drilling site, followed by South America. HYSPLIT trajectory modelling from 1968 to 2015 supports these findings. The spectral analysis also points to common cycles for the Antarctic Oscillation (AAO) and rBC as well as ENSO and rBC. Mass size distributions of rBC particles show a significant contribution of small particles ($D_{\text{BC}} < 100 \text{ nm}$) to total rBC number concentration (45.4% of particles in the 80 nm–2000 nm range), but representing only 7.4% of total mass. Particles with $D_{\text{BC}} > 500 \text{ nm}$, on the other hand, are very rare (0.25% of total particles in the 80 nm–2000 nm range), but represent 36.4% of total rBC mass.

Keywords: Black carbon, ice core, size distributions, SP2

Lista de figuras

Figura 1: Localização e limites da Região Antártica.	16
Figura 2: Topografia do manto de gelo antártico e perfil oeste-leste do continente... ..	19
Figura 3. Topografia antártica desconsiderando a camada de gelo do continente.... ..	20
Figura 4. Reconstrução paleoclimática dos gases de efeito estufa e isótopos de hidrogênio a partir do testemunho de gelo do Domo Concordia para os últimos 800.000 anos.....	24
Figura 5: Mapa do continente antártico indicando a localização dos mais antigos testemunhos coletados até hoje.....	24
Figura 6. Mudanças no fluxo de gelo do continente para o mar, na linha de base da geleira, para as 18 maiores subregiões da Antártica para o período de 1979–2019. ..	25
Figura 7. Indicação da rota da Primeira Travessia Brasileira do Manto de Gelo da Antártica Ocidental, em 2015	27
Figura 8. Processo de perfuração dos testemunhos de gelo coletados durante a travessia antártica em 2014/2015, transporte utilizado pelos pesquisadores e acampamento padrão ao longo da travessia.....	28
Figura 9. O local de perfuração do testemunho estudado nesta tese em relação às maiores bacias de drenagem da Antártica Ocidental	29
Figura 10. Estimativas da RF em 2011 relativo ao ano de 1750, e incertezas associadas para os principais contribuintes para as mudanças climáticas	34
Figura 11. Esquema idealizado da distribuição de tamanho dos aerossóis	37
Figura 12. Visão geral esquemática dos principais emissores de BC e processos que controlam sua distribuição na atmosfera e determinam sua atuação no sistema climático	44
Figura 13. RF relativa para uma tonelada de BC emitida ao longo de um ano em comparação a uma tonelada de CO ₂ emitida ao longo do mesmo período	45
Figura 14. Setorização das emissões globais de BC	47
Figura 15. Emissões anuais globais de BC, por região e tipo de emissão.....	50
Figura 16. Separação das emissões globais de BC por latitude e com setorização das emissões.	50
Figura 17. Concentrações médias globais de BC na neve superficial (primeiros 5 cm de profundidade) para os meses de março, abril e maio para os anos 2000 (a), 1980 (b) e 1960 (c); e (d) a média das concentrações de BC entre 1850–2000 nestes mesmos meses em 4 regiões do globo.....	52

Figura 18. Evolução do índice de impurezas (i_{imp}) para os meses de maio–junho, entre 2003–2013, no manto de gelo da Groelândia	55
Figura 19. Concentrações de BC do testemunho de gelo coletado em Colle Gnifetti em função da idade (período entre 1000 e 2000 D.C.) e profundidade (em metros equivalente-água).....	56
Figura 20. Média das emissões de BC ao longo do período de 1996–2010 e estimativa de BC transportado para o Himalaia	58
Figura 21. Concentrações de BC do testemunho de gelo IL-99 para o período entre 1000–2000 d.C. e para o período total coberto pelo testemunho (13.000 anos)	61
Figura 22. Contribuição relativa das três principais fontes de poeira mineral do Hemisfério Sul para a Antártica.....	63
Figura 23. Média das concentrações de BC na atmosfera antártica para dezembro de 2004 e deposição anual de BC	64
Figura 24. Fluxos de BC para o continente antártico para o período 1850–2000.	65
Figura 25. Testemunhos de gelo analisados para BC na Antártica.....	66
Figura 26. Concentrações de BC, fluxo de BC e fluxo de água para o <i>WAIS Divide</i> .67	
Figura 27. Concentrações de BC para os testemunhos do <i>WAIS Divide</i> e domo Law, e reconstrução das emissões de BC do Hemisfério Sul (queimadas, combustíveis fósseis, biocombustíveis)	69
Figura 28. Concentrações de BC encontradas nos 6 testemunhos perfurados na Antártica Oriental.....	71
Figura 29. Relação entre massa, diâmetro de partícula e pico de incandescência do sinal captado pelo SP2.....	74
Figura 30. Desenho esquemático do funcionamento do SP2 e seus componentes, e fotografia dos mesmos componentes.....	75
Figura 31. Comparação das curvas de distribuição de tamanho dos principais materiais utilizados para calibração do SP2.....	76
Figura 32. Processo de calibração interna do SP2	77
Figura 33. Exemplo de histograma de calibração interna do SP2.....	78
Figura 34. Curva de calibração do canal B2HG para o intervalo de 0,5–200 fg.....	78
Figura 35. Comparação entre as eficiências de nebulização do CPN Marin-5 e do USN U5000AT.....	80
Figura 36. Diagrama esquemático do nebulizador Marin-5.....	81
Figura 37. Concentrado de Aquadag	82
Figura 38. Eficiência de nebulização ao longo dos dias de trabalho	82

Figura 39. Figura esquemática dos equipamentos utilizados na CWU para a análise de amostras líquidas de BC	84
Figura 40. Análise de amostra líquida no SP2	84
Figura 41. Sistema de derretimento contínuo construído no ICL/CWU	87
Figura 42. Evolução da limpeza da serra-fita ao longo dos dias de trabalho	89
Figura 43. Processos da subamostragem do testemunho	91
Figura 44. Plano de corte do testemunho de neve e firn analisado nesta tese	91
Figura 45 - Processo de subamostragem em estado sólido do testemunho.....	92

Lista de Quadros e Tabelas

Quadro 1. Principais aerossóis existentes na troposfera e suas principais características.....	39
Tabela 1. Propriedades que definem o BC e suas consequências nos efeitos e remoção da atmosfera	42
Tabela 2. Nomenclatura recomendada para o BC com base em suas características, e metodologias/instrumentos relacionados	43
Tabela 3. Principais parâmetros controlados para a análise de amostras líquidas no SP2 da CWU.....	85

SUMÁRIO

Resumo.....	4
Abstract.....	2
Lista de figuras.....	3
Lista de Quadros e Tabelas.....	6
Sumário.....	7
Estrutura Desta Tese.....	9
1. Introdução.....	11
1.1 Considerações iniciais.....	11
1.2 Objetivos do trabalho.....	14
2. A área geográfica de estudo.....	15
2.1 A Região Antártica.....	15
2.2 Geologia.....	17
2.3 Glaciologia: O manto de gelo antártico.....	18
2.4 História do clima antártico no tempo geológico.....	21
2.5 O registro paleoclimático dos testemunhos de gelo.....	22
2.5.1 A situação atual da Antártica Ocidental.....	24
2.6 Determinação do local de perfuração.....	26
2.6.1 A primeira travessia brasileira do manto de gelo da Antártica Ocidental....	26
2.6.2 O local de perfuração.....	28
3. O carbono negro e seus impactos na criosfera terrestre.....	30
3.1 Aerossóis na atmosfera.....	30
3.1.1 Deposição por via úmida e deposição por via seca.....	33
3.1.2 Tamanho e formato dos aerossóis.....	35
3.2 O carbono negro.....	39
3.2.1 Terminologia e características do carbono negro.....	39
3.2.2 Emissões de BC para a atmosfera.....	44
3.3 Os efeitos do BC na criosfera terrestre.....	51
3.3.1 BC no Ártico.....	53
3.3.2 BC na Europa.....	55
3.3.3 BC no Himalaia.....	56
3.3.4 BC nos Andes.....	58
3.3.5 BC na Antártica.....	61
4 Metodologia.....	72

4.1	A análise de BC em amostras de neve e gelo.....	72
4.2	O funcionamento do SP2	73
4.2.1	Calibração Interna do SP2.....	75
4.3	O nebulizador CETAC Marin-5.....	79
4.4	Calibração Externa do sistema	81
4.5	Parâmetros de configuração geral do sistema Marin-5 + SP2.....	83
4.6	O sistema de derretimento contínuo do ICL/CWU	85
4.7	Preparação e limpeza dos equipamentos	88
4.8	Limpeza dos frascos	89
4.9	Subamostragem do testemunho	90
4.9.1	Amostragem discreta em estado sólido	91
4.9.2	Amostragem discreta por derretimento contínuo	93
4.10	Análises adicionais	93
5	Resumo dos principais resultados obtidos	94
5.1	Artigo 1:.....	94
5.2	Artigo 2:.....	96
5.3	Artigo 3:.....	97
6	Conclusões	99
7	Referências	101
8	Resultados	121
8.1	Refractory Black Carbon results and a method comparison between solid-state cutting and continuous melting sampling of a West Antarctic snow and firn core	121
8.2	Refractory Black carbon (rBC) variability in a 47-year West Antarctic Snow and Firn core.....	149
8.3	Mass and Number Size Distributions of Refractory Black Carbon (rBC) in Snow and Firn Samples from Pine Island Glacier, West Antarctica	185
	Anexo I - Dados da calibração interna do SP2 da CWU utilizando o CPMA	211
	Glossário	213

Estrutura Desta Tese

Esta tese de doutorado está estruturada em três artigos científicos sobre o tema “Análise da variabilidade das concentrações e da distribuição de massa de carbono negro refratário em um testemunho de neve/firn coletado no Monte Johns, Antártica Ocidental, e sua interpretação ambiental”.

O primeiro artigo foi publicado no periódico *Advances in Atmospheric Sciences* (Qualis-CAPES B1 na classificação antiga) em fevereiro de 2020; o segundo artigo foi submetido ao periódico *The Cryosphere* (Qualis-CAPES A1 na atual classificação) em setembro de 2019, e atualmente se encontra em processo de revisão. O terceiro artigo foi submetido ao periódico *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (Qualis-CAPES A2 na atual classificação) em fevereiro de 2020.

A tese está organizada da seguinte maneira:

Texto Integrador:

O texto integrador é composto por seis capítulos. O capítulo 1 (Introdução) apresenta considerações iniciais do autor sobre o tema foco desta tese, uma breve descrição da importância dos testemunhos de gelo para a ciência climática, o problema a ser tratado e os objetivos do estudo. O capítulo 2 (A área geográfica de estudo) versa sobre a Antártica, considerando aspectos gerais do continente, sua geologia e glaciologia. O capítulo traz ainda informações sobre a expedição na qual foi coletado o testemunho analisado nesta tese, bem como uma descrição do local de perfuração e justificativa para sua escolha. O capítulo 3 (O carbono negro e seus impactos na criosfera terrestre) discorre sobre os aerossóis atmosféricos, com ênfase no *black carbon* (BC), ou carbono negro, suas propriedades físicas, químicas, suas interações e impactos na atmosfera e criosfera, bem como fontes emissoras setoriais e regionais. O capítulo 4 (Metodologia) apresenta um histórico da análise de BC em amostras de neve e gelo; um detalhamento dos princípios físicos de funcionamento do SP2 (*Single Particle Soot Photometer*, Droplet Measurement Technologies), das calibrações necessárias ao uso adequado do fotômetro, e da configuração do sistema para a análise de amostras líquidas. O capítulo 5 traz um resumo sobre os principais resultados obtidos ao longo da pesquisa e apresentados

nos artigos. O capítulo 6 apresenta as conclusões obtidas e é seguido das referências bibliográficas utilizadas até esta parte da tese.

Artigos:

Os artigos são o corpo principal desta tese, e estão de acordo com o item 1.2 da norma 118 do Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFRGS. As cartas de recebimento/aceite são apresentadas precedendo os respectivos artigos, no capítulo 8.

O primeiro artigo, intitulado “*Refractory black carbon results and a method comparison between solid-state cutting and continuous melting sampling of a West Antarctic snow and firn core*” detalha os procedimentos laboratoriais utilizados para a análise de carbono negro refratário (rBC) no fotômetro SP2, apresenta uma comparação de dois métodos utilizados para subamostragem do testemunho de neve e firn utilizado nesta tese, faz uma análise de reprodutibilidade e uma análise ambiental dos primeiros resultados obtidos.

O Segundo artigo, intitulado “*Refractory black carbon (rBC) variability in a 47-year West Antarctic snow and firn core*”, apresenta os resultados da variabilidade de rBC ao longo de todo o testemunho (20 m), sua sazonalidade, prováveis áreas fonte, transporte e relação com processos climáticos do Hemisfério Sul.

O terceiro artigo nesta tese é intitulado “*Mass and number size distributions of refractory black carbon (rBC) in snow and firn samples from Pine Island glacier, West Antarctica*” e apresenta resultados da análise da distribuição de massa do testemunho, tema de estudo ainda recente na comunidade científica, mas extremamente importante para a mensuração dos impactos do BC na atmosfera e criosfera terrestres.

Complementos:

O anexo I apresenta a tabela de massas de partícula selecionadas para a calibração interna do SP2, bem como as curvas de calibração geradas para todos os canais de detecção do equipamento. Essas informações são mencionadas no capítulo 4 (Metodologia).

1. Introdução

1.1 Considerações iniciais

A Terra apresenta um sistema climático complexo, influenciado por mudanças em diversas escalas de tempo e espaço. Desde erupções vulcânicas que alteram a química atmosférica e afetam o clima por alguns poucos meses até ciclos orbitais com periodicidade de centenas de milhares de anos, todas mudanças climáticas afetam os ecossistemas e a biodiversidade presente no planeta. Essas mudanças podem tanto auxiliar na evolução de determinados organismos quanto extingui-los.

Desde seu aparecimento no planeta, o ser humano buscou moldar o ambiente ao seu redor para melhor servi-lo, abrindo fronteiras agrícolas, minerando metais e criando cidades. A revolução industrial, iniciada no final do século XVIII, permitiu um desenvolvimento jamais visto até então pela humanidade, mas também ampliou significativamente nossa capacidade de impactar o ambiente e destruir nosso habitat. Impactos que antes eram apenas locais passaram a ser regionais e, posteriormente, globais, devido a uma população crescente e um desenvolvimento desorganizado.

O sistema de produção e de consumo seguido por séculos, no qual o lucro predominou sobre o ético, sobre o ambientalmente correto e sobre o senso de coletividade, garantiram que o ser humano emergisse como um fator de influência também no clima. As atividades antrópicas se mostraram a principal causa das mudanças climáticas observadas no planeta desde a metade do século XX, devido às alterações na química atmosférica, principalmente pela emissão de gases intensificadores do efeito estufa (IPCC, 2014).

Esse contexto gerou uma crescente preocupação da comunidade científica, que busca prever os resultados da nossa influência na atmosfera, visto que essa afeta a presente geração e as vindouras, por centenas de anos. O aumento da incidência de eventos extremos (como ondas de calor, chuvas torrenciais, enchentes), a fragilização de ecossistemas e conseqüente redução da produção agrícola, o aumento da incidência de doenças tropicais (cólera, malária, febre amarela), principalmente em populações já fragilizadas, são impactos com os quais teremos que lidar ainda nesse século (IPCC, 2014).

O estudo dos diversos constituintes atmosféricos se faz necessário para garantir a acurácia dos modelos que visam elaborar cenários futuros do sistema climático. Cada constituinte gera um efeito determinado no clima, e a interação entre esses eles gera, ainda, novos efeitos. Entre os principais poluentes antrópicos, os mais conhecidos e estudados são os principais gases do efeito estufa (CO_2 , CH_4 e N_2O), porém há uma série de outros gases e partículas que afetam o balanço de energia planetário, e, portanto, seu clima.

Enquanto que o aumento na concentração desses três gases é reconhecidamente de intensificação do efeito estufa e o conseqüente aquecimento atmosférico, o estudo das partículas suspensas na atmosfera (aerossóis) nos apresenta diversas dúvidas sobre seu papel climático, contribuindo com a maior porção da incerteza sobre o balanço radiativo planetário (IPCC, 2013). Dentre esses aerossóis, um tipo em específico tem captado a atenção dos pesquisadores devido ao seu efeito na atmosfera e na criosfera terrestre. O carbono negro (*black carbon*, BC, termo em inglês), é o que apresenta a maior forçante radiativa (RF)¹ positiva dentre todos aerossóis, principalmente devido à redução do albedo ao depositar-se sobre a neve e no gelo.

No Hemisfério Norte, o carbono negro emitido para a atmosfera (e conseqüentemente depositado na criosfera) é oriundo da combustão controlada (queima de combustíveis, processos industriais, geração de energia e calefação residencial), já no Hemisfério Sul o principal emissor setorial é a queima de biomassa em ambiente aberto (ou seja, as queimadas) (Bice *et al.*, 2009). A influência antrópica no ciclo de queimadas de savanas e florestas é indiscutível (Lauk & Erb, 2009), e mesmo estando mais longe da ocupação urbana do que as massas de gelo do Hemisfério Norte, a Antártica já apresenta registros de BC associados à atividade humana no Hemisfério Sul (Bisiaux *et al.*, 2012b; Stohl & Sodemann, 2010). Sand *et al.* (2017) concluíram que a RF do BC é o principal componente no efeito direto dos aerossóis sobre a atmosfera antártica (sem considerar, ainda, seus efeitos na redução do albedo da superfície).

Entender a distribuição desse particulado na atmosfera e criosfera terrestres bem como sua variabilidade ao longo do tempo é fundamental para compreender seus efeitos no sistema climático atual e futuro. Modelos de circulação atmosférico

¹ Forçante radiativa ou *radiative forcing*, em inglês. Substâncias e processos naturais ou antropogênicos alteram o balanço energético da Terra e são as causas de mudanças climáticas. A RF representa a quantificação da força dessas variáveis e é expressa em watts por metro quadrado (W m^{-2}). Atualmente um aprimoramento do termo RF está sendo aplicado, a ERF (*effective radiative forcing*), que é expressa na mesma unidade da RF porém é mais precisa que a primeira, por incluir variáveis físicas que eram calculadas como constantes na RF (IPCC *et al.*, 2013). Por questões de simplificação, no presente trabalho será utilizado apenas o termo RF.

podem auxiliar nessa compreensão, porém mais registros de BC são necessários no continente Antártico para alimentar esses modelos com dados de campo (Bisiaux *et al.*, 2012b).

Além disso, há a necessidade de se entender melhor a distribuição de tamanho de partícula do BC (*number size distribution* e *mass size distribution*), pois ela representa grande parte da incerteza no cálculo da RF do particulado para a atmosfera (Matsui *et al.*, 2018) e para a criosfera (Schwarz *et al.*, 2013). O tamanho de partícula é um dos principais fatores que determinam a eficiência de absorção solar do BC e influencia fortemente a eficácia de remoção do mesmo da atmosfera (e por consequência, afeta sua deposição na criosfera). Matsui *et al.* (2018) estimam que os modelos climáticos atuais podem estar subestimando em 45–70% o efeito do BC na atmosfera, por utilizar representações simplificadas que desconsideram a variabilidade da distribuição de massa do BC. Este é um tema relativamente novo, iniciado pelos trabalhos de Schwarz *et al.* (2006) para o BC atmosférico, seguido de estudos em água da chuva por Ohata *et al.* (2011) e, finalmente, em amostras de neve por Schwarz *et al.* (2013), mas que até o presente recebeu pouca atenção da comunidade científica (He *et al.*, 2018).

Esta tese avança no conhecimento nestas duas áreas: adicionar um registro de BC de um testemunho de neve e firn² raso coletado na Antártica Ocidental a um ainda escasso banco de dados, e detalha a distribuição de massa e tamanho de partícula para o período estudado. O testemunho de neve e firn apresentado nesta tese foi coletado no verão austral de 2014/2015 por pesquisadores do Centro Polar e Climático da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e analisado no Ice Core Laboratory (ICL), Department of Geological Sciences, Central Washington University (CWU) e representa 47 anos de acumulação de neve.

² *Firn*: Estágio intermediário entre a *neve* e o *gelo*. O limite entre a neve e o *firn* não é bem definido, geralmente é identificado por características tais como cristais soldados uns aos outros, mas onde ainda persiste a conexão dos espaços intergranulares (ou seja, ainda é permeável). O limite firn-gelo, por sua vez, é marcado pelo fechamento da conexão entres os poros, e ocorre quando a densidade atinge $0,83 \text{ g cm}^{-3}$ (Simões, 2004).

1.2 Objetivos da tese

Este trabalho tem como objetivo investigar a variabilidade das concentrações e do tamanho de partícula de carbono negro refratário (rBC) no sítio amostrado (82°40'5.99"S, 89°55'55.77"W), caracterizando o particulado e interpretando ambientalmente a sua variação sazonal e de longa data. Para atingir esse objetivo geral, as seguintes metas foram estabelecidas:

- Determinar a concentração de rBC ao longo do perfil de 20 metros do testemunho coletado, utilizando o fotômetro *Single Particle Soot Photometer* (SP2 - método de incandescência induzida por laser);
- Analisar as concentrações de rBC determinadas pela SP2, buscando por sazonalidades e/ou ciclos;
- Determinar a idade do testemunho utilizando a sazonalidade de elementos químicos, bem como horizontes de referência, se existentes;
- Determinar a acumulação de neve e o fluxo de rBC para o sítio ao longo do tempo;
- Analisar a variabilidade temporal das concentrações e fluxos de rBC e buscar relação entre esses e possíveis áreas fonte;
- Analisar a influência dos principais controladores do clima do Hemisfério Sul nas concentrações/fluxos de rBC no testemunho coletado;
- Analisar o tamanho de partícula do rBC e sua variação sazonal/ao longo do testemunho;

2. A área geográfica de estudo

2.1 A Região Antártica

A Região Antártica (Figura 1) cobre uma área de aproximadamente 45,6 milhões de quilômetros quadrados (ou quase 9% da superfície terrestre), e é constituída pelo Oceano Austral, junção das massas d'água das três grandes bacias oceânicas – Oceanos Atlântico, Pacífico e Índico – e o continente propriamente dito, a Antártica, com 13,8 milhões de quilômetros quadrados (Simões, 2011), o equivalente a 10% da superfície emersa da Terra (Turner *et al.*, 2009).

A Região Antártica é delimitada pela Zona da Frente Polar Antártica - FPA, um limite oceanográfico, que marca onde a água antártica fria e densa encontra e afunda por debaixo da água tépida e menos densa dos Oceanos Atlântico, Pacífico e Índico. Este limite também tem significado climatológico, por coincidir com a isoterma de 10°C do mês mais quente do ano, fevereiro; e representa um limite biogeográfico, pois é nessa zona que ocorrem mudanças significativas na composição planctônica dos oceanos (Simões, 2011).

A maior parte do continente está localizada ao sul do Círculo Polar Antártico (66° 33' 39"S), o que significa que, no solstício de verão, há vinte e quatro horas de luminosidade ininterruptas, bem como há vinte e quatro horas de escuridão ininterrupta no solstício de inverno. A única área do continente que se estende ao norte do Círculo Polar Antártico é a Península Antártica, que chega a 63,2°S, em direção à América do Sul (Turner *et al.*, 2009).

O Continente Antártico é conhecido por ser o mais alto, frio, seco e ventoso continente do planeta. Sua altitude média é de 1829 metros, a maior dentre todos os continentes, e seu ponto mais alto é chamado de Maciço Vinson, com 4892 metros de altura, localizado nas montanhas Ellsworth (78° 35'S, 85° 25'W). As temperaturas anuais médias chegam a -10°C na costa e -60°C continente adentro.

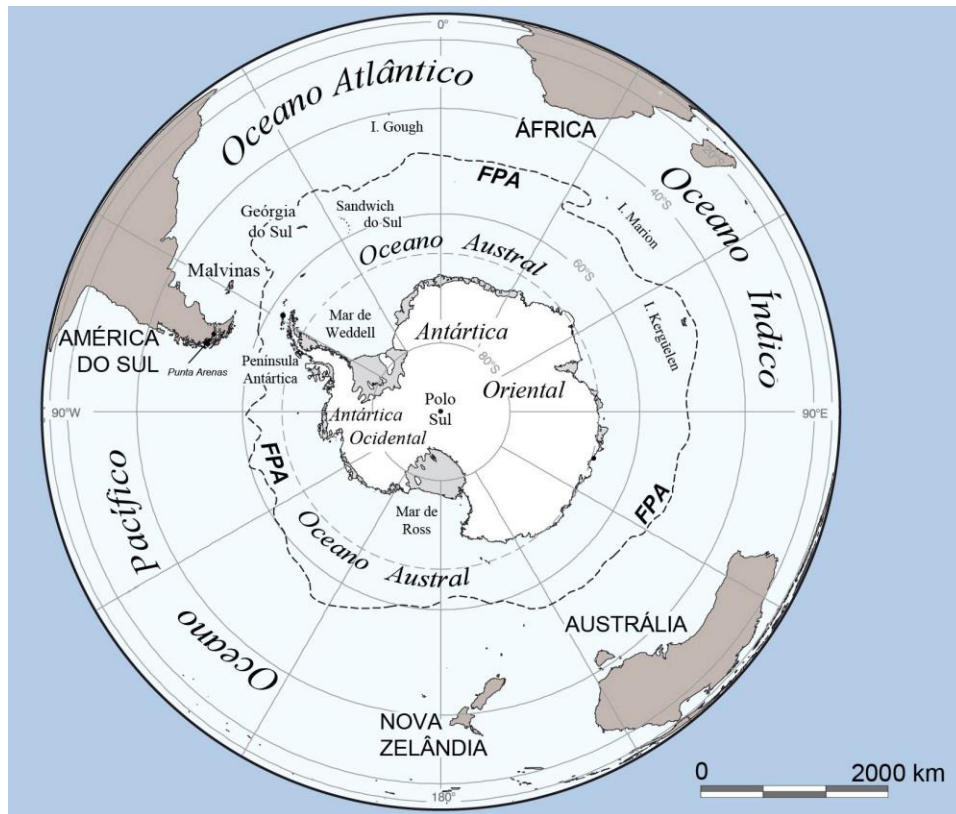


Figura 1: Localização e limites da Região Antártica. FPA representa a posição média da Zona da Frente Polar Antártica. Imagem modificada de Landsat Image Mosaic of Antarctica – U. S. Geological Survey (<http://lima.usgs.gov/>).

A temperatura na costa pode variar entre $+10^{\circ}\text{C}$ no verão e -40°C no inverno. No interior, a variação média é entre -30°C e -80°C . Foi também no interior do continente que foi obtida a menor temperatura já registrada no planeta: $-89,2^{\circ}\text{C}$, em 1983 na estação russa Vostok. O interior do continente é considerado um deserto polar, pois a precipitação média anual é de somente 150 mm, e em algumas regiões do platô pode ser menor que 50 mm. Ventos de 100 km h^{-1} são comuns, e podem perdurar por vários dias antes de reduzir sua força. Ventos de mais de 300 km h^{-1} já foram registrados (Simões, 2011).

Apesar de leste e oeste não fazerem sentido em um continente centrado aproximadamente no Polo Sul geográfico (Simões, 2011), se convencionou chamar Antártica Oriental e Antártica Ocidental duas zonas do continente com características distintas entre si. Além dessas, o continente é constituído pela Península Antártica, uma região montanhosa e geologicamente jovem, e pelas Montanhas Transantárticas, uma extensa cadeia de montanhas que corta praticamente todo continente e divide-o em Antártica Ocidental e Antártica Oriental.

2.2 Geologia

Por se tratar de um continente quase inteiramente coberto de gelo e neve, afloramentos de rocha e solo representam menos de 0,33% da área do continente antártico (Fox & Cooper, 1994). Esses afloramentos estão localizados principalmente na Península Antártica e nas montanhas Transantárticas.

A geologia do Continente Antártico reflete, em grande parte, a amalgamação e fragmentação do supercontinente Gondwana, ocorridas, respectivamente, há 550 milhões de anos e 180 milhões de anos. As quatro zonas do continente apresentam características geológicas próprias, sendo a Antártica Oriental a área mais antiga do continente, apresentando um substrato rochoso de > 600 Ma. Rochas pré-cambrianas formam um estável escudo composto de diversos crátons arqueanos circundados por cinturões orogênicos mais jovens, cuja geologia é análoga àquelas encontradas na América do Sul, África, Índia e Austrália (Simões, 2011).

A Antártica Ocidental consiste na colagem de vários terrenos de idade mais recente que os terrenos da porção oriental, que foram rotacionados até sua posição atual após a quebra do Gondwana. Predominam rochas mesozóicas (251 Ma a 65 Ma) e cenozóicas (65 Ma ao presente). É um agregado de pelo menos três grandes blocos crustais: O bloco crustal das montanhas Ellsworth-Whitmore, a ilha Thurson e a terra de Marie Byrd (Jamieson & Sugden, 2008). Alguns autores consideram a Península Antártica como parte desse agregado que forma a Antártica Ocidental, porém devido à características distintas do resto dos blocos e sua influência no clima, é muitas vezes tratada como um bloco à parte.

A Península Antártica é uma estreita região montanhosa, de alinhamento praticamente norte-sul. Seu limite norte transpõe o Círculo Polar Antártico. Sua largura média é 70 km, e se estende mais de 1000 km em direção à América do Sul, formando uma barreira que exerce grande influência na circulação oceânica e atmosférica em altas latitudes austrais (Turner *et al.*, 2009). É composta, em grande parte, por rochas vulcânicas e plutônicas de idade mesozóica e cenozóica. Grande parte do magmatismo, dobramento e soerguimento na península é relacionado à orogenia andina cenozóica (Simões, 2011).

Cortando o continente em dois, por uma extensão de aproximadamente 3300 quilômetros, as Montanhas Transantárticas se estendem desde a Terra de Victoria até a plataforma de gelo Filchner. Apresentam largura entre 100 e 300 km e atingem até 4500 m de altitude. Sua geologia é constituída por uma sequência de arenitos,

folhelhos e conglomerados do paleozóico tardio ao mesozóico médio (200 a 400 Ma) assentadas sobre granitos e gnaisses. Estratos de carvão permiano (299 a 251 Ma) e fósseis de peixes e plantas são encontrados, permitindo correlações com outros continentes que fizeram parte do Gondwana. A cadeia de montanhas foi soerguida por um evento orogênico que iniciou há cerca de 50 Ma (Simões, 2011).

2.3 Glaciologia: O manto de gelo antártico

O Continente Antártico é coberto por um espesso manto de gelo com aproximadamente 25 milhões de quilômetros cúbicos de volume. Esse volume de gelo corresponde a 70% da água doce e a 90% da massa da criosfera do planeta.

A quebra do Continente Gondwana e o afastamento dos blocos da América do Sul, África, Índia e Austrália geraram uma mudança nos padrões de circulação oceânica nos arredores do Continente Antártico. Há aproximadamente 30 milhões de anos, a completa abertura da Passagem de Drake possibilitou a formação de uma corrente oceânica circumpolar que permitiu o desenvolvimento dos mantos de gelo no continente (Simões, 2011). A mudança nos padrões circulatórios dos oceanos gerou temperaturas mais baixas e um aumento na precipitação no continente, permitindo a formação e acúmulo de neve ao longo dos milhares de anos (Kennett, 1977). Com base em estudos de modelagem do clima, DeConto & Pollard (2003) e Huber & Nof (2006) sugerem que uma redução de gases causadores do efeito estufa na atmosfera durante o período de início de glaciação na Antártica podem ter colaborado significativamente para a expansão da massa de gelo no continente.

De modo geral, a morfologia do continente é um reflexo do extenso manto de gelo antártico, porém do mesmo modo que há distinções geológicas entre Antártica Oriental, Antártica Ocidental e Península Antártica, há também diferenças morfológicas entre as coberturas de gelo que repousam sobre esses terrenos.

O manto de gelo da Antártica Oriental cobre uma área de 10,35 milhões de km², atinge uma altitude de 4050 m e uma espessura máxima de gelo de 4776 m (Figura 2). Repousa sobre um substrato rochoso que está, em sua maioria, acima do nível do mar (Figura 3). A temperatura média do gelo está muitos graus abaixo do ponto de fusão, fato que restringe o movimento de fluxo das geleiras nessa porção do continente (Turner *et al.*, 2009). Seus limites são as Montanhas Transantárticas e o litoral, onde o gelo termina em rampas íngremes ou penhascos de gelo (Simões, 2011).

O manto de gelo da Antártica Ocidental cobre uma área substancialmente menor, de 1,97 milhões de km² (Figura 2). A altitude também é menor, chegando próxima de 2000 m acima do nível do mar. Diferente da Antártica Oriental, se a Antártica Ocidental fosse analisada sem sua cobertura de gelo, seria um grande arquipélago (Figura 3). A altitude média desse substrato é 800 m abaixo do nível do mar (Simões, 2011). A temperatura do gelo nessa porção do continente também é mais alta, tanto na superfície quanto na base do manto, sendo que em muitos pontos está próxima da temperatura de fusão do gelo sob pressão.

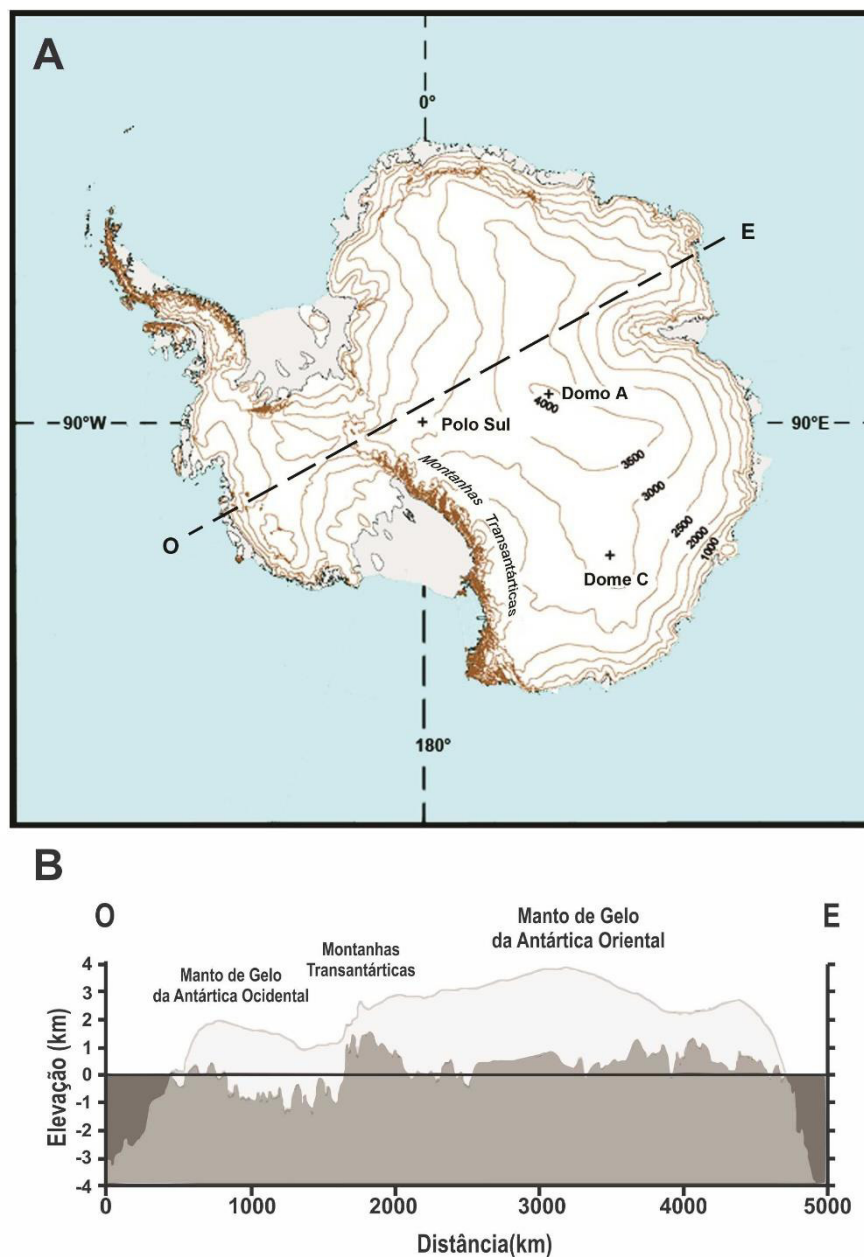


Figura 2: a) Topografia do manto de gelo antártico. b) Perfil oeste-leste do continente, exibindo a espessura dos mantos e o substrato da Antártica Oriental e Ocidental. Fonte: Simões (2011).

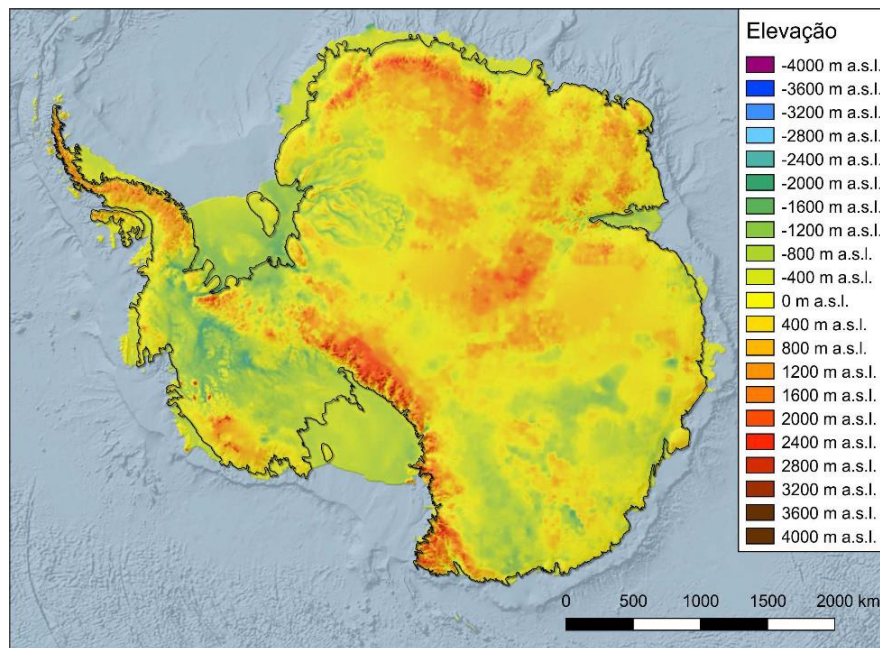


Figura 3. Topografia antártica desconsiderando a camada de gelo do continente. Legenda: m a.s.l. = *meters above sea level*, ou metros acima do nível do mar. Dados obtidos do projeto BEDMAP 2 (Fretwell *et al.*, 2013).

Ao longo dos últimos 20 anos foram descobertos mais de 400 lagos glaciais abaixo do manto de gelo antártico, mostrando um contato gelo-rocha acima do ponto de fusão e que afeta a dinâmica desse (Siegert *et al.*, 2005). Esses lagos estão frequentemente sob 2 km de gelo, sendo o lago Vostok (15.500 km²) o maior deles, coberto por aproximadamente 3.740 m de gelo. Os lagos estão isolados da superfície há mais de 5 milhões de anos, de modo que os microorganismos existentes neles evoluíram separadamente de outras regiões do planeta. Ainda, recentemente, foram descobertas ligações entre esses lagos, formando um sistema de drenagem subglacial que afeta diretamente a dinâmica do manto de gelo antártico (Simões, 2011).

A Península Antártica apresenta uma cobertura de gelo diferente da Antártica Oriental e da Antártica Ocidental. Suas geleiras são íngremes, de movimento rápido, menos espessas. Além disso, a posição geográfica da península submete as geleiras de vale a temperaturas mais altas que as encontradas no interior do Continente Antártico, gerando processos de derretimento durante o verão. Enquanto os mantos de gelo da Antártica Oriental e da Antártica Ocidental sofrem perdas de massa principalmente por formação de *icebergs* e derretimento basal devido ao calor geotérmico, o maior fator de perda de massa da Península Antártica é pelo derretimento e escoamento superficial de suas geleiras (Turner *et al.*, 2009). A Península Antártica e as ilhas adjacentes respondem por menos de 1% do volume

de gelo antártico. São massas de gelo pequenas, incluindo geleiras com algumas centenas de metros de extensão, calotas de gelo como aquelas que cobrem a ilha Rei George (1.250 km²), no arquipélago das Shetlands do Sul, e a própria cobertura de gelo do platô da Península (cerca de 120.000 km²), limitadas pela topografia que controla sua forma e condição de fluxo. Essas geleiras respondem mais rapidamente a mudanças climáticas, devido ao seu pequeno tamanho e por estarem mais próximas do ponto de fusão sob pressão (Simões, 2011).

Outra parte substancial do manto de gelo antártico são as plataformas de gelo, as partes flutuantes do manto e que ocorrem onde existe um grande embaiamento da costa antártica. A espessura dessas plataformas de gelo varia de 200 m a 1.600 m. Elas são fixas à costa e ganham massa pelo fluxo do gelo do manto ou pela acumulação *in situ*, e terminam em falésias que podem ter até 50 m acima do nível do mar e 100 a 350 m abaixo dele. Essas plataformas perdem massa pelo desprendimento de icebergs ou derretimento do seu fundo pela água do mar, que tem um importante papel na formação da água de fundo dos oceanos. As plataformas abrangem cerca de 44% da costa antártica, sendo as maiores denominadas de Filchner-Ronne e Ross, com áreas de 439.920 km² e 510.680 km², respectivamente. No total são mais de 1,5 milhão de km² de gelo, com espessura média em torno de 700 m, tendo 200 a 300 m de espessura na frente e podendo ultrapassar 1.600 m perto da área onde ela começa a flutuar, no limite com o manto de gelo (Simões, 2011).

Essas plataformas de gelo não devem ser confundidas com as banquisas, que são áreas de gelo marinho que não se originam da acumulação de neve e posterior transformação em gelo e sim pelo congelamento e descongelamento da água do mar (Simões, 2004).

2.4 História do clima antártico no tempo geológico

Há 200 Ma, o Continente Antártico ainda fazia parte do Supercontinente Gondwana, e após a quebra desse, a Antártica se direcionou ao Polo Sul geográfico, ocupando a sua posição atual há aproximadamente 65 Ma (Lurcock & Florindo, 2017).

Nessa época, o continente ainda tinha um clima quente e úmido. Essa idéia é apoiada pelo rico registro de plantas e animais fósseis particulares de climas tropicais e subtropicais. Os modelos climatológicos desenvolvidos por Valdes *et al.*

(1996) para o Cretáceo médio sugerem temperaturas entre 20 e 24°C no verão e invernos com temperaturas um pouco acima de zero, com verões secos e invernos úmidos, mas sem evidências de congelamento do solo.

O clima antártico começou a sofrer resfriamento há aproximadamente 40 Ma, durante o Eoceno, com a separação completa dos fragmentos do Gondwana e abertura dos oceanos Índico, Atlântico e Pacífico. Essa abertura possibilitou a formação de correntes marinhas e atmosféricas circundando e isolando o continente, impedindo a passagem de calor da linha do equador (Lurcock & Florindo, 2017).

Há aproximadamente 34 Ma, os mantos de gelo do continente se formaram, menos espessos e mais dinâmicos do que atualmente. Porém a extinção da flora antártica não ocorreu de forma abrupta. Mesmo com a extinção de muitas espécies de plantas devido ao resfriamento e ao início da formação dos mantos de gelo, algumas espécies de clima frio sobreviveram por mais alguns milhões de anos, como é o caso de espécies do gênero *nothofagus* (Francis *et al.*, 2005).

Com a continuidade do resfriamento, há 14 Ma o manto de gelo antártico já apresentava a mesma dinâmica e espessura que atualmente (Flower & Kennett, 1994), não sendo mais vulnerável a perdas de massa causadas por mudanças climáticas cíclicas, como os ciclos de Milankovich. Segundo Kennett & Hodell (1993) e Barret (1996), mesmo o aquecimento ocorrido no início do Plioceno (3–5 Ma) não foi capaz de alterar significativamente os mantos de gelo antárticos, apesar de ter deixado a Terra alguns graus mais quente que hoje.

2.5 O registro paleoclimático dos testemunhos de gelo

Os testemunhos de gelo (*ice cores*) são amostras cilíndricas obtidas pela perfuração vertical das camadas de neve/gelo, e são considerados o registro mais direto de mudanças físico-químicas atmosféricas (Legrand & Mayewski, 1997). Esses testemunhos são resultantes da acumulação, ano após ano, de precipitações em forma sólida, que foram posteriormente soterradas e compactadas pelo peso da neve sobrejacente. O princípio básico por trás do estudo de testemunhos de gelo é simples: A neve, ao precipitar, carrega consigo elementos da atmosfera. Em locais onde não há derretimento, como é o caso das regiões polares, estes elementos ficam presos nas camadas de neve depositadas, que são posteriormente soterradas e compactadas por mais neve, criando um registro temporal do clima terrestre.

O início desta ciência remonta ao começo do século XX, com o estudo de uma trincheira de 15 metros de profundidade escavada manualmente na estação Eismitte, Groelândia (Sorge, 1935 *apud* Langway Jr., 2008), onde o pesquisador Ernst Sorge foi capaz de identificar camadas anuais de neve, medir densidades e com isso desenvolver a “Lei de Sorge” para calcular a taxa de densificação da neve com variação de profundidade em geleiras polares (Bader, 1954 *apud* Alley, 2011). Os primeiros testemunhos de gelo propriamente ditos seriam coletados vinte anos mais tarde, como parte do esforço do Ano Internacional da Geofísica em 1957-1958, e teriam utilização limitada devido às práticas rudimentares de perfuração e prevenção de contaminação. Ainda assim, os primeiros resultados demonstraram o potencial desta nova ciência para o entendimento do clima do passado e do presente (Jouzel, 2013).

Com o passar dos anos esta nova ciência foi sendo refinada, e passou a ser uma das mais importantes ferramentas para análises paleoclimáticas disponíveis (Alley, 2011). O estudo da química do gelo permitiu a reconstrução da composição da atmosfera dos últimos 800.000 anos, incluindo gases de efeito estufa (GEE) (Wolff, 2011), poeira mineral (Vallelonga *et al.*, 2002), temperatura (através do registro de isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio) (Jouzel *et al.*, 2007), entre outros (Masson-Delmotte *et al.*, 2010) (Figura 4).

Os testemunhos mais antigos já coletados foram perfurados na Antártica, dentre os quais estão Vostok (78°28’S, 106°48’E) com 3.623 m de profundidade e datado em aproximadamente 420.000 anos (Petit *et al.*, 1999), Domo Fuji (77°19’S, 39°42’E) com 3.029 m de profundidade e aproximadamente 720.000 anos (Motoyama, 2007) e o Domo Concordia (75°06’S, 123°21’E) com 3.270 m perfurados e uma datação de aproximadamente 800.000 anos (Jouzel *et al.*, 2007; Loulergue *et al.*, 2008) (Figura 5).

Devido ao fato de as mudanças de ciclo milenar a sub – milenar e as mudanças abruptas serem particularmente importantes para a previsão das mudanças climáticas futuras, há grande interesse no desenvolvimento de modelos que expliquem adequadamente os ciclos passados observados nos testemunhos de gelo (Masson-Delmotte *et al.*, 2011).

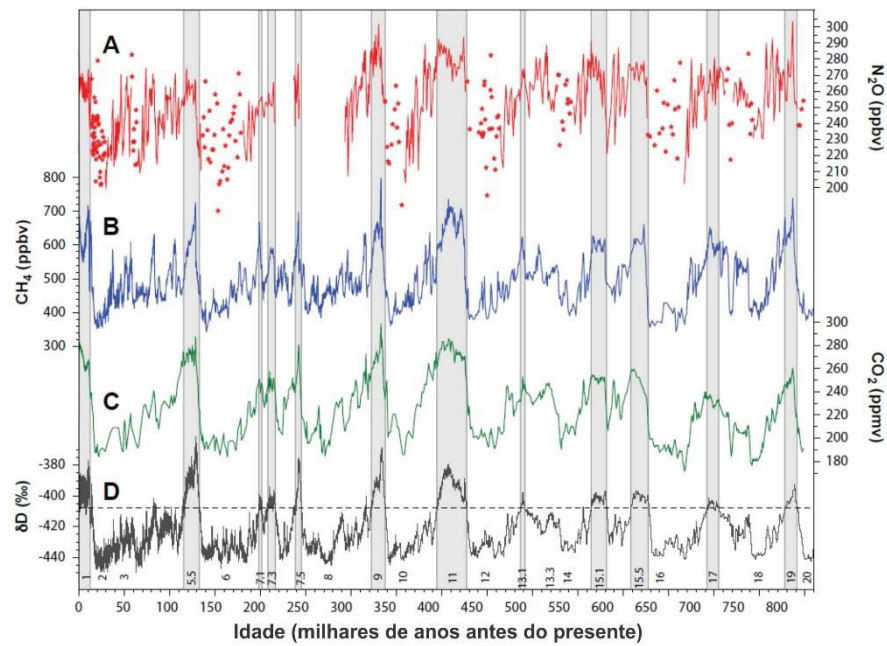


Figura 4. Reconstrução paleoclimática dos gases de efeito estufa e isótopos de hidrogênio a partir do testemunho de gelo do Domo Concordia para os últimos 800.000 anos. Adaptado de Schilt et al. (2010).

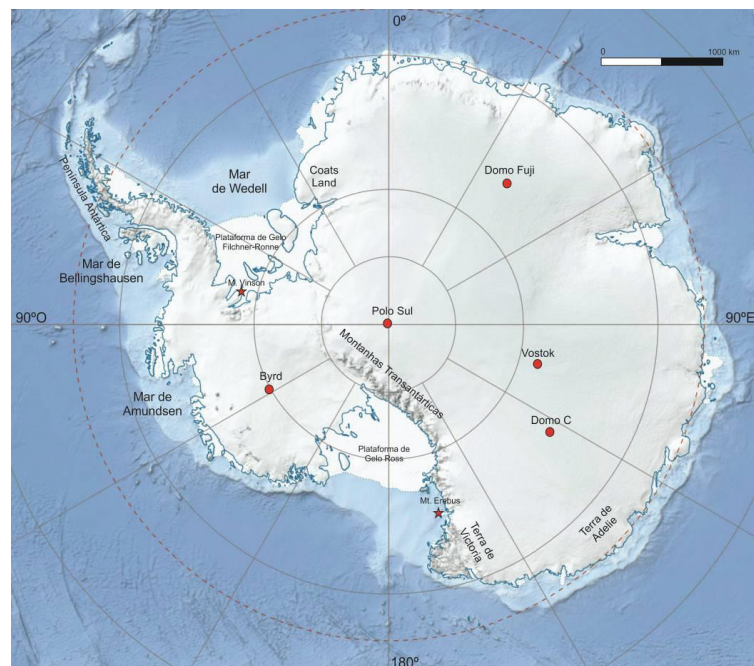


Figura 5: Mapa do continente antártico indicando a localização dos mais antigos testemunhos coletados até hoje. Imagem modificada de Landsat Image Mosaic of Antarctica – U. S. Geological Survey (<http://lima.usgs.gov/>).

2.5.1 A situação atual da Antártica Ocidental

Enquanto que o manto de gelo da Antártica Oriental é considerado mais estável frente às mudanças climáticas atuais (mas não imune), o manto de gelo da

Antártica Ocidental está perdendo massa a um ritmo acelerado (Shepherd *et al.*, 2012), principalmente devido ao influxo de águas salinas mais quentes à plataforma continental e consequente adelgaçamento e derretimento das plataformas de gelo costeiras da região (Paolo *et al.*, 2015). Além disso, as temperaturas sobre a porção ocidental do continente Antártico têm aumentado rapidamente nas últimas décadas (Steig *et al.*, 2013; Thomas *et al.*, 2013). Todos esses fatores tornam esta região uma das áreas que mais rapidamente aquece no planeta todo (Bromwich *et al.*, 2013).

Rignot *et al.* (2019) realizaram um levantamento da variação de massa do continente Antártico para o período de 1979–2019 utilizando dados de satélites e modelos climáticos atmosféricos, e observaram grandes perdas de gelo oriundas das geleiras da Antártica Ocidental que desembocam nos mares de Bellingshausen e Amundsen, conforme observado na Figura 6. Apesar do autor mencionar que a taxa de perda de massa da geleira Pine Island está estável desde 2012, a mesma ainda apresenta a maior perda de massa do continente (aprox. 58 Gt/ano), seguida das geleiras Thwaites (37 Gt/ano) e Kohler/Smith (32 Gt/ano) (Figura 6A).

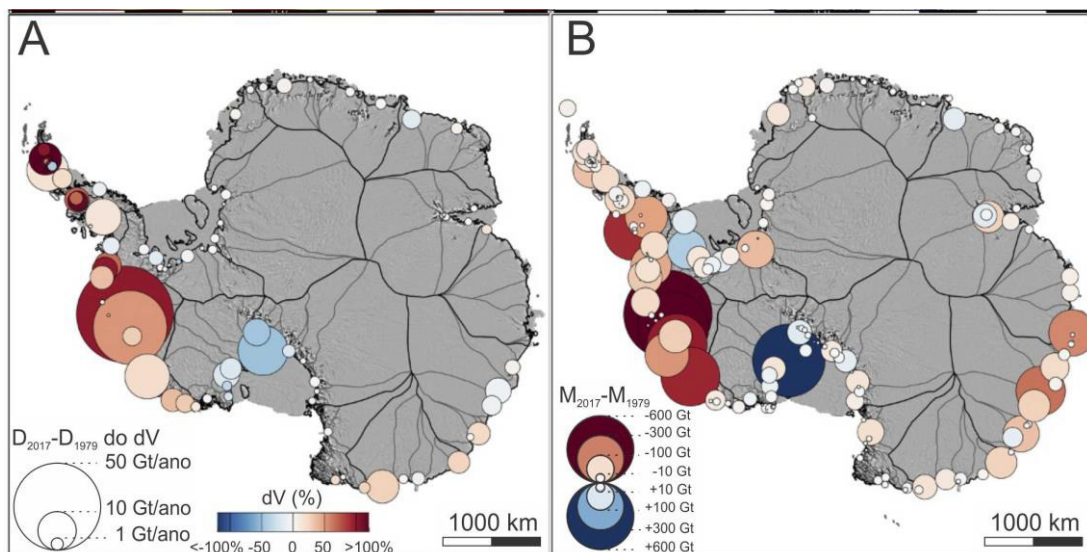


Figura 6. A) Mudanças no fluxo de gelo do continente para o mar na linha de base da geleira (“D”), para as 18 maiores subregiões da Antártica para o período de 1979–2019, em bilhões de toneladas por ano (Gt/ano). Cores designam variação da velocidade de deslocamento do gelo (vermelho – acelerando; azul – desacelerando) e diâmetro do círculo indica a variação de massa anual. B) Variação total de massa das bacias de drenagem da Antártica para o período de 1979–2019 (azul: ganho de massa; vermelho: perda de massa). Diâmetro do círculo indica a variação absoluta. Modificado de Rignot *et al.* (2019).

2.6 Determinação do local de perfuração

2.6.1 A primeira travessia brasileira do manto de gelo da Antártica Ocidental

A intensa variabilidade à qual a Antártica Ocidental está sujeita nas últimas décadas torna-a a maior contribuinte a um possível aumento abrupto do nível do mar (DeConto & Pollard, 2016) e deste modo um foco necessário de estudo. Com o objetivo de colaborar com o avanço do conhecimento dessa região, e, mais especificamente, de reconstruir e interpretar a história climática e da química atmosférica do setor dos mares de Amundsen/Bellingshausen no passado recente (últimos 50 anos), foi realizada a Primeira Travessia Brasileira do Manto de Gelo da Antártica Ocidental.

No verão austral de 2014/2015, quatro pesquisadores brasileiros apoiados por dois motoristas islandeses da empresa *Arctic Trucks* e um guia inglês da *Antarctic Logistics and Expeditions (ALE)* percorreram mais de 1440 km a partir da geleira Union (79°46'S 82°52'W), nas montanhas Ellsworth, passando pelo módulo automatizado Criosfera 1 (84°00'S, 79°30'W) e seguindo até próximo do nunatak³ monte Johns (82°40'5.99"S, 89°55'55.77"W) (Figura 7).

³ Um rochedo, muitas vezes o topo de uma montanha, circundada por uma geleira, calota ou manto de gelo (Simões, 2004)

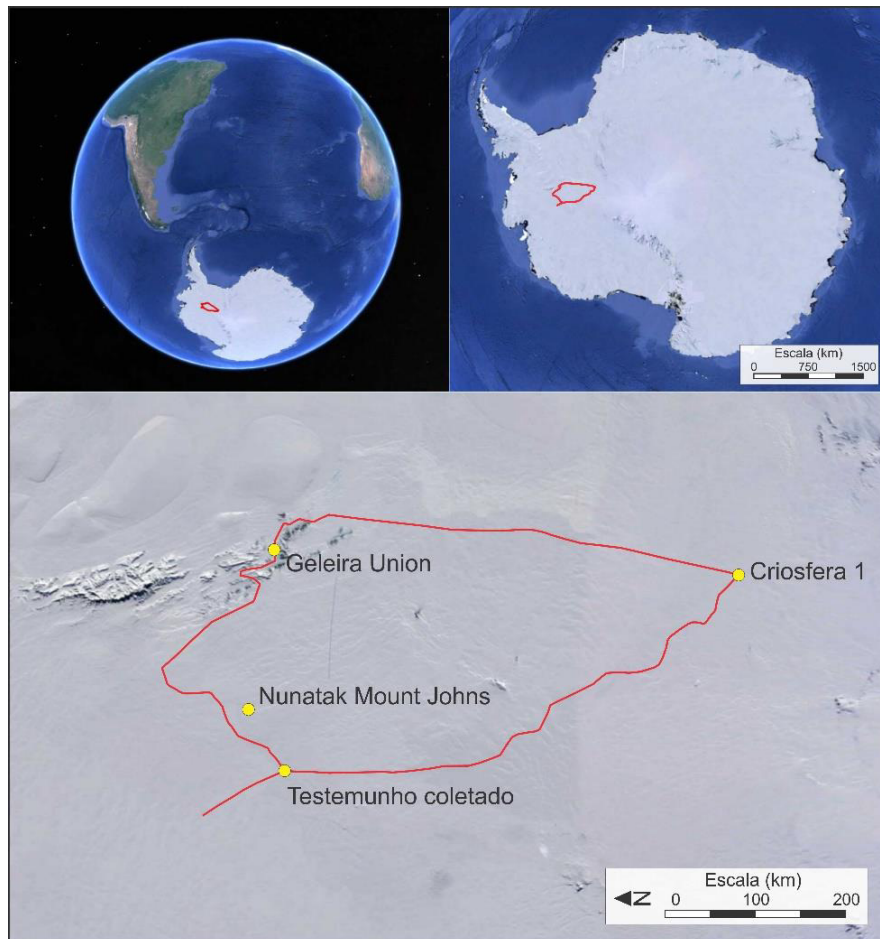


Figura 7. Indicação da rota da Primeira Travessia Brasileira do Manto de Gelo da Antártica Ocidental, em 2015 (em vermelho) e de locais de interesse (círculos amarelos).

A travessia foi realizada em duas caminhonetes adaptadas ao deslocamento em neve e gelo, que poderiam atingir velocidades de até 60 km h^{-1} . Ao longo dessa travessia foram coletados 9 testemunhos de neve e firn de até 20 m de comprimento cada. Os testemunhos foram recuperados em seções de até 1 metro por vez, que foram pesadas e medidas ainda em campo, depois embalados em sacos de polietileno e guardadas em caixas de isopor de alta densidade.

Um destes testemunhos, de 20,16 metros de comprimento e representando 47 anos de precipitação, foi selecionado para determinação da concentração de *black carbon*, e é o foco deste estudo.

As perfurações foram realizadas em trincheiras cavadas na neve, com uma perfuratriz Mark III (Kovacs Enterprises, Inc.) acoplada a um motor elétrico. A energia foi suprida por um gerador movido a diesel, mantido a pelo menos 30 metros de distância e a sotavento. A perfuratriz Mark III recupera testemunhos de gelo de 7,25 cm de diâmetro e até um metro de comprimento por vez, atingindo uma profundidade de operação máxima ideal de 20 metros. O amostrador é feito de

plástico composto de 1,15 m de comprimento, produzido por bobinagem de filamentos (processo de *filament winding*), com deslizadores estilo parafuso também de plástico, linguetas, broca e lâminas de corte de aço inoxidável e alumínio (Talalay, 2016).

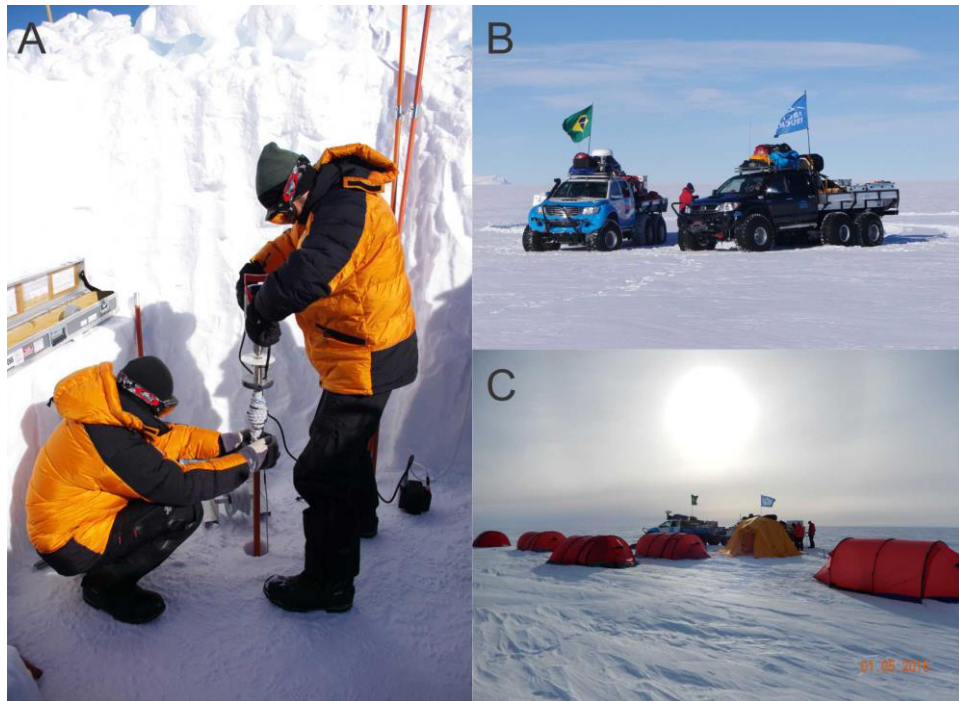


Figura 8. A) Processo de perfuração dos testemunhos de gelo coletados durante a travessia antártica em 2014/2015. B) Transporte utilizado pelos pesquisadores. C) Acampamento padrão ao longo da travessia.

2.6.2 O local de perfuração

O testemunho de gelo analisado neste trabalho foi perfurado nas coordenadas $82^{\circ}40.5'99''S$, $89^{\circ}55'55.77''W$ (Figura 9), próximo ao nunatak Mount Johns (localizado 70 km a NE do sítio de amostragem), onde a espessura de gelo atinge $2400 \pm 300m$ (Fretwell *et al.*, 2013). O local foi escolhido devido a três principais fatores, conforme Schwanck *et al.* (2016b): (1) Devido à relativamente alta taxa de acumulação ($0.21 \text{ m Eq água ano}^{-1}$); (2) Estar em um divisor de fluxo de geleiras (Geleira Pine Island e Geleira Institute); e (3) Ser uma área onde massas de ar dos mares de Weddell, Amundsen e Bellingshausen convergem.

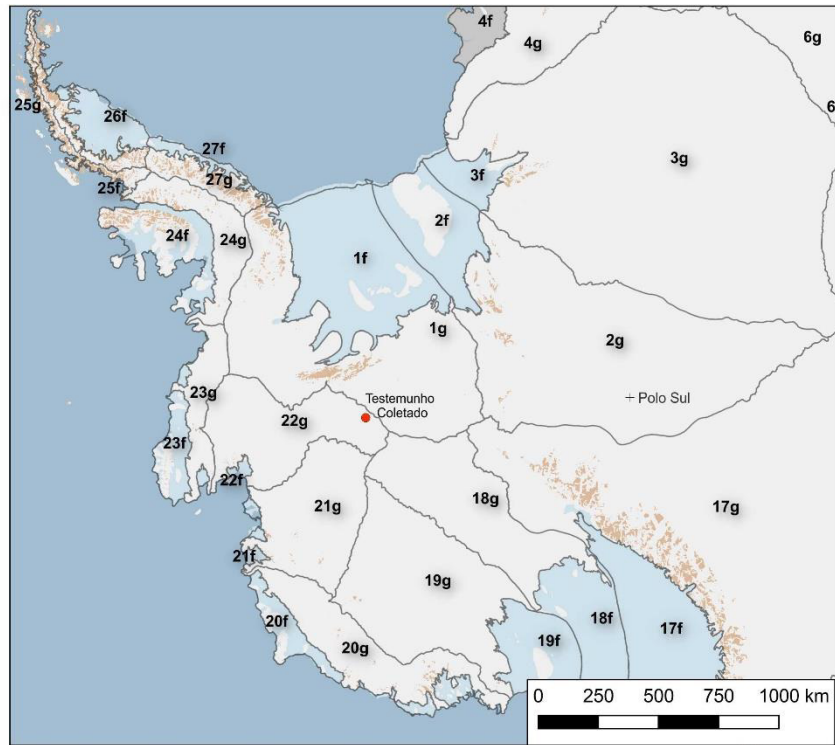


Figura 9. O local de perfuração do testemunho estudado nesta tese em relação às maiores bacias de drenagem da Antártica Ocidental (1g = Geleira Institute; 22g = Geleira Pine Island). Dados obtidos do projeto BEDMAP 2 (Fretwell *et al.*, 2013).

3. O carbono negro e seus impactos na criosfera terrestre

3.1 Aerossóis na atmosfera

A atmosfera é composta principalmente por gases: O ar seco, em volume, é composto por 78% de N₂, ~20% de O₂, ~1% de argônio (Ar) e apenas ~1% dos demais gases, com o vapor d'água apresentando concentrações médias de 1% do volume total de ar atmosférico (Barry & Chorley, 2013). No entanto, contém também matéria sólida e líquida na forma de partículas, que afetam diretamente o sistema climático terrestre (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

Normalmente essas partículas são diferenciadas por seu tamanho, composição química e velocidade de precipitação ao solo. Apesar de apresentarem pouca massa e volume, as partículas suspensas na atmosfera influenciam fortemente a distribuição de calor e a transferência de energia através desta, influenciando, desse modo, o tempo e o clima. Os aerossóis servem de núcleo de condensação tanto para gotas de chuva como para cristais de gelo, e são importantes para os ciclos químicos e biogeoquímicos no sistema Terra, carreando nutrientes continentais para ecossistemas oceânicos ou mesmo para outros sistemas continentais (Lam *et al.*, 2006; Fischer *et al.*, 2007; IPCC, 2013; Death *et al.*, 2014; Martínez-García *et al.*, 2014; Yu *et al.*, 2015). Os aerossóis podem ser de origem natural ou antrópica.

Alguns autores (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Kulkarni *et al.*, 2011) definem aerossol como a suspensão, em relativa estabilidade, de partículas líquidas ou sólidas em um meio gasoso, formando um sistema de dois ou mais constituintes (partícula + gás). Outros, no entanto, não se detêm rigorosamente ao termo, considerando como aerossol qualquer particulado em suspensão e subentendendo que o meio gasoso no qual este está inserido é a atmosfera (Mayewski *et al.*, 2009; Krinner *et al.*, 2010; Russell & McGregor, 2010).

Aerossóis são formados pela desintegração de líquidos ou sólidos em constituintes menores (processo mecânico) ou pela conversão de gases ou líquidos em partículas (processo químico). Quando formados em superfície e emitidos para a atmosfera são chamados de aerossóis primários; quando formados por reações químicas a partir dos aerossóis primários, já suspensos na atmosfera, são chamados de aerossóis secundários (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

A definição do termo garante que uma grande variedade de ocorrências sejam enquadradas como aerossol, como por exemplo: poeira mineral, gotas de chuva, partículas vulcânicas, fumaça de origem antrópica (industriais, geração de energia, queima de biomassa e de combustíveis fósseis), spray marinho⁴, neblina e smog⁵ (Kulkarni *et al.*, 2011). O intervalo de tamanho dessas partículas normalmente varia entre $\sim 0,002 \mu\text{m}$ e $\sim 100 \mu\text{m}$. O limite inferior deste intervalo não é definido precisamente, uma vez que não existem critérios aceitos explicitando em qual ponto um agregado de moléculas se torna uma partícula. O limite superior do intervalo corresponde ao tamanho de areia muito fina, um particulado relativamente grande e que por seu tamanho não permanece por muito tempo suspenso na atmosfera (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

Antes da interferência humana, os aerossóis suspensos na atmosfera eram constituídos essencialmente de poeira mineral, sais marinhos, fuligem de queimadas naturais e particulados oriundos de erupções vulcânicas. Com o desenvolvimento da habilidade humana de afetar o ambiente ao seu redor, iniciou-se uma era de influência antrópica na atmosfera. Inicialmente o impacto causado consistia em atividades de escala local a microrregional, como a utilização de fogueiras para cozinhar e as queimadas induzidas, para caçar e iniciar plantios (Borsos *et al.*, 2003).

O avanço tecnológico das civilizações permitiu o desenvolvimento de métodos de cunhagem e forja, os quais se mostraram essenciais para garantir melhorias nas esferas militar, econômica e agrícola dos povos antigos. Os gregos e os romanos foram responsáveis por emitir grandes quantias de metais pesados para a atmosfera (Rosman *et al.*, 1997; Renberg *et al.*, 2000; Le Roux *et al.*, 2004) comparáveis até mesmo às emissões europeias durante a revolução industrial (Hong *et al.*, 1994). A principal fonte era o derretimento do chumbo e da prata.

Os estudos de Boutron *et al.* (1995) em testemunhos de gelo da Groelândia identificaram um aumento significativo das concentrações de metais pesados na neve desse local entre as décadas de 1940 e 1960 quando comparados às concentrações de um período anterior (entre 1750 e 1940). Dentre os elementos estudados nesse trabalho (Pb, Cd, Zn e Cu), o Pb foi o elemento que apresentou o

⁴ Aerossol gerado pela ação de ventos fortes sobre os mares, a partir da arrebentação de ondas e liberação da espuma formada para a atmosfera, em forma de gotículas. Essas gotículas de *spray* marinho apresentam tamanhos entre 1 e 500 μm e configuram um importante mecanismo de troca de calor e umidade entre os oceanos e a atmosfera (Andreas and Emanuel, 2001)

⁵ Aerossol constituído por partículas líquidas e sólidas criadas, pelo menos em parte, por ação da radiação solar em gases. O termo *smog* é uma junção das palavras inglesas *smoke* (fumaça) e *fog* (névoa) e frequentemente se refere à uma vasta gama de poluentes de origem antrópica (Kulkarni *et al.*, 2011).

aumento mais intenso, variando de 10 pg g^{-1} na segunda metade do século XVIII para quase 200 pg g^{-1} em meados dos anos 1960. A maior taxa de aumento nesses 210 anos ocorreu entre 1940 e 1960, devido ao uso de aditivos de chumbo na gasolina, utilizados para aumentar a octanagem e o rendimento desta. Segundo o autor, em 1940 foram utilizados aproximadamente 30.000 toneladas de aditivos de chumbo na gasolina; em meados dos anos 1960, este valor era de 200.000 toneladas.

Devido às políticas públicas de redução e posterior banimento dos aditivos de chumbo da gasolina, iniciados nos anos 1970, as concentrações do elemento na neve da Groelândia caíram e em 1995 já apresentavam um fator de redução de 7,5 em relação aos valores de 1960 (Boutron *et al.*, 1995).

Enquanto que partículas biológicas, sais marinhos e a maior parte da poeira mineral emitidos para a atmosfera são de origem natural, grande parte do sulfato, nitrato, amônia e carbono negro advém de fontes antrópicas (IPCC, 2013). Existe uma grande variação espacial na concentração desses aerossóis ao longo do globo terrestre, tanto em massa, tamanho predominante e composição.

Como exemplo pode-se citar a poeira mineral emitida para a atmosfera. Estima-se que 25% do total seja de fontes antrópicas, principalmente associadas a agricultura, e que 75% seja de fontes naturais. No entanto, enquanto a África responde por 55% da emissão global de poeira mineral e destas apenas 8% desta são de fontes antrópicas, a Austrália responde por 13% das emissões globais, mas com 75% sendo de origem antrópica (Ginoux *et al.*, 2012)

Essa variação também é representativa para outros particulados. Em áreas urbanas da América do Norte e América do Sul o carbono orgânico representa 20% ou mais da massa de aerossóis existentes na atmosfera, e é o maior contribuinte de particulados sobre esses continentes. Em outros continentes esta parcela é menor (16%), e o carbono orgânico passa a ser o segundo ou até terceiro maior contribuinte de particulados atmosféricos dessas regiões. Os sulfatos correspondem a uma parcela entre 10% e 30% da massa de particulados atmosféricos totais, mas em áreas rurais da África, Oceania e América do Sul, representa menos de 10% (IPCC, 2013).

Apesar das incertezas quanto ao papel dos aerossóis no clima e sua influência na RF das nuvens, sabe-se que estes particulados têm amortecido uma parte substancial dos efeitos dos GEE na RF antropogênica total (nível de confiança

alto⁶) (IPCC, 2013). Enquanto que a RF antrópica total (gases + aerossóis) para o período iniciado na era industrial até o recente é de 2,3 (1,1 a 3,3) W m⁻² (nível de confiança alto), os aerossóis por si geram um efeito de resfriamento climático de -0,9 (-1,9 a -0,1) W m⁻² (nível de confiança médio) - desconsiderando a RF do BC, que causa aquecimento) (Figura 10).

3.1.1. Deposição por via úmida e deposição por via seca

Tanto gases quanto partículas suspensas podem ser removidos da atmosfera de dois modos, por via úmida ou por via seca, dependendo do meio pelo qual são depositados na superfície terrestre. A deposição úmida ocorre quando os gases ou partículas são dissolvidos em nuvens, neblina, chuva ou neve, e são por meio destas lixiviados (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). No entanto, esses mesmos gases e partículas podem ser depositados sem estarem associados a nenhum meio aquoso, por forças gravitacionais (em fluxos turbulentos ou inerciais) ou por absorção/adsorção desses por materiais da superfície terrestre (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Osada *et al.*, 2014).

⁶ O último relatório do IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change* (2014) define cinco níveis de confiança: muito baixo, baixo, médio, alto e muito alto. Esses níveis são qualitativos, e dependem de dois fatores: evidência existente sobre o tema e consenso dos pesquisadores referente ao assunto (Mastrandrea *et al.*, 2010). Alguns autores criticam esta aproximação e sugerem alterações (ver Wüthrich, 2016).

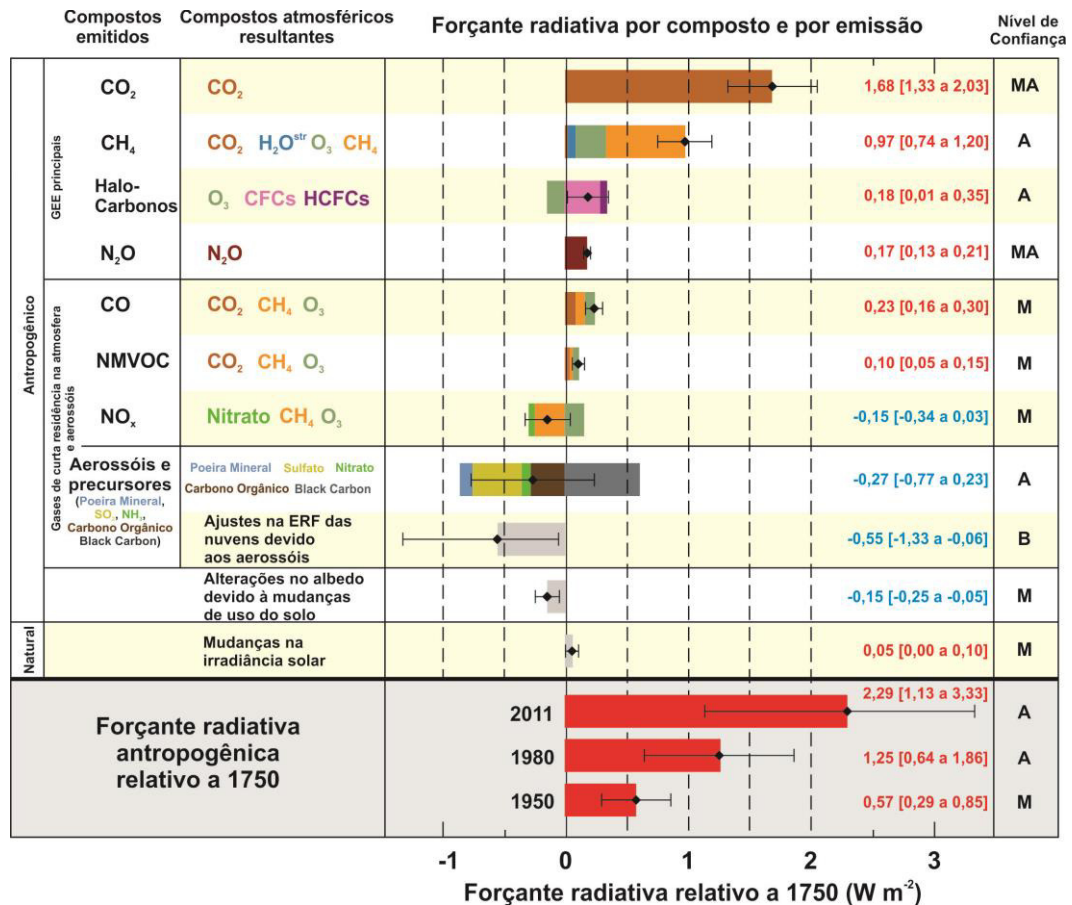


Figura 10. Estimativas da RF em 2011 relativo ao ano de 1750, e incertezas associadas para os principais contribuintes para as mudanças climáticas. Valores são uma média global da RF, discriminada de acordo com os compostos emitidos e seus subprodutos. As estimativas mais precisas da RF são marcadas por losangos pretos com seus respectivos intervalos de incerteza; os valores numéricos da RF de cada composto são informados no lado direito da figura, bem como o nível de confiança destes valores (MA – muito alto; A – alto; M – médio; B – baixo; MB – muito baixo). NMVOC = Compostos orgânicos voláteis não metanados (*Non-Methane Volatile Organic Compounds*, em inglês). H₂O^{str} = vapor d'água estratosférico. Alterações no albedo devido ao BC na neve e gelo estão incluídas na barra representativa do BC. Modificado de IPCC (2013).

A proporção entre a deposição seca e úmida de determinado gás ou partícula depende de diversos fatores, não somente meteorológicos (volume, periodicidade e área de extensão das precipitações), mas também da solubilidade do material e suas variações devido à mudanças de temperatura, pH e abundância do mesmo na atmosfera (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

Diversos trabalhos foram realizados com o objetivo de melhorar o entendimento dessas variáveis, tanto por modelos de distribuição dos aerossóis e imagens de satélite (Ginoux *et al.*, 2001; Ginoux *et al.*, 2012; Randerson *et al.*, 2012) quanto por vias diretas, de coleta dos particulados (Lam *et al.*, 2006; Matsuda *et al.*, 2012; Osada *et al.*, 2014). No entanto, cada método apresenta fatores limitantes e ainda existem discrepâncias entre medições diretas e modelos (Yu *et al.*, 2015), o que indica que nenhum dos métodos fornece a compreensão integral do sistema

analisado e que estes devem ser utilizados em conjunto para fornecer resultados confiáveis.

3.1.2 Tamanho e formato dos aerossóis

O tamanho das partículas é provavelmente a propriedade mais importante quando se trata de determinar o comportamento dos aerossóis na atmosfera. Além disso, partículas de diferentes formatos divergem de comportamento e podem ser governadas por diferentes leis da física (Kulkarni *et al.*, 2011).

Partículas esféricas tem seu tamanho facilmente mensurado pela medição de seu diâmetro. Considerando que muitas fontes poluidoras emitem particulados aproximadamente nesse formato, devido ao crescimento por condensação do líquido a partir da fase gasosa, o diâmetro é um parâmetro confiável e amplamente utilizado para medir particulados (Kulkarni *et al.*, 2011).

No entanto, na natureza não existem apenas particulados esféricos, e é difícil quantificar e qualificar aqueles que não o são, como por exemplo aglomerados de partículas e partículas filamentosas. Para estas existem inúmeras técnicas que podem ser empregadas, sendo que o conceito de “diâmetro equivalente” é o mais comumente utilizado. A maioria das teorias que versa sobre o comportamento dos aerossóis pressupõe que esses sejam esféricos. O conceito do diâmetro equivalente permite estender essas teorias a aerossóis não esféricos.

O diâmetro equivalente consiste em considerar uma esfera padrão como tendo uma propriedade física específica equivalente à da partícula em consideração (sendo essa propriedade física o volume, a aerodinâmica, a massa ou qualquer outra). Por exemplo, poder-se-ia estimar o diâmetro de uma partícula irregular ao medir sua velocidade terminal durante a deposição gravitacional e então comparar esta com aquela de uma esfera de diâmetro conhecido que tenha a mesma velocidade terminal de deposição. Outro exemplo seria considerar o volume que a partícula irregular possui e estimar o diâmetro que uma esfera de mesmo volume possuiria (Kulkarni *et al.*, 2011).

Independente do formato esférico ou irregular das partículas, o tamanho destas é um parâmetro chave para entender seus mecanismos de transporte e deposição, bem como sua origem e efeito sobre o ambiente. Partículas menores permanecem por mais tempo na atmosfera, e podem atingir altitudes maiores que particulados grossos. Além disso, os principais efeitos negativos dos aerossóis sobre

a sociedade humana (efeitos no trato respiratório, redução de visibilidade, deposição e impregnação em superfícies) depende do tamanho das partículas. Os efeitos climáticos regionais e globais também dependem do tamanho da partícula (Kulkarni *et al.*, 2011).

Um dos primeiros estudos da distribuição de tamanho das partículas no ambiente foi elaborada por Junge (1963), cuja base era a representação, na forma de um gráfico, da concentração do número de partículas em relação ao diâmetro dessas (ambos em escala logarítmica). Posteriormente Whitby (1978) mostrou que substituindo a concentração do número de partículas pelo volume dessas era possível identificar três grupos distintos de aerossóis, cada qual apresentando peculiaridades em termos de origem, características químicas e mecanismos pelos quais são removidos da atmosfera.

A classificação de Whitby (1978) consiste em três modos distintos, diferenciados pelo tamanho: o modo dos núcleos de Aitken (0,01 a 0,1 μm), o modo de acumulação (entre 0,1 e 2 μm) e o modo das partículas grossas (>2 μm). Posteriormente, com o avanço da tecnologia, houve a inclusão da classe “partículas ultrafinas”, com diâmetro inferior a 0,01 μm). Além disso, o autor classifica todas as partículas < 2 μm (partículas ultrafinas, modo nucleí e modo de acumulação) como partículas finas e todas as partículas >2 μm como partículas grossas (Figura 11).

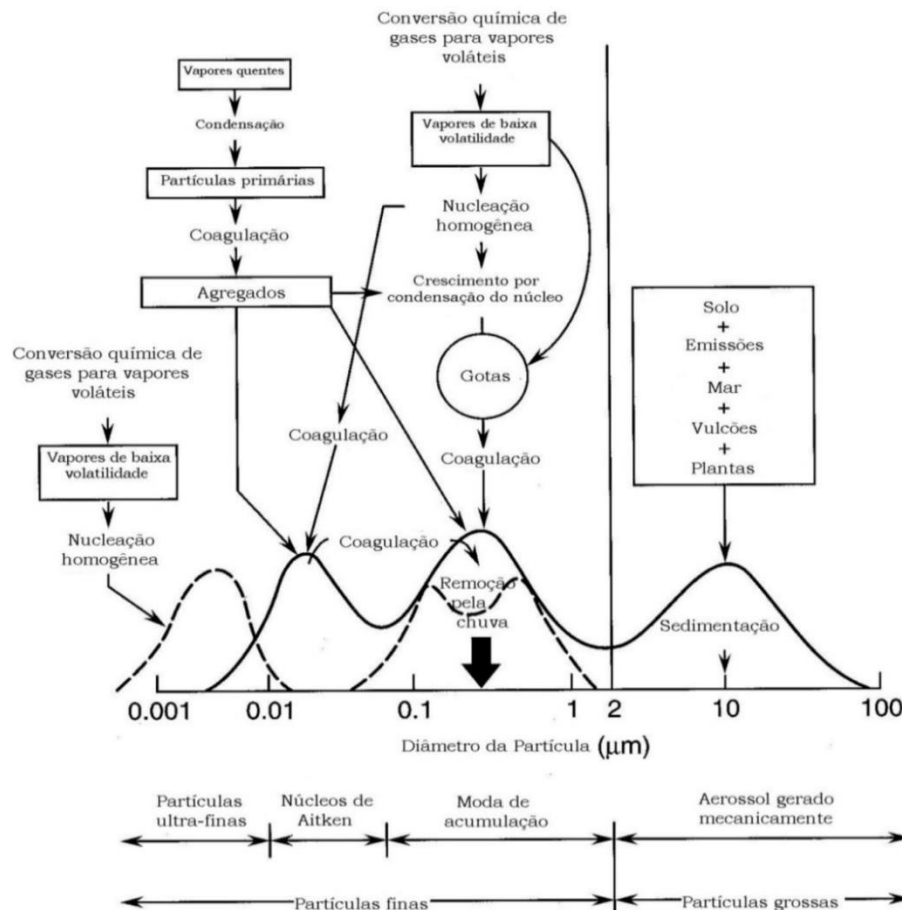


Figura 11. Esquema idealizado da distribuição de tamanho dos aerossóis. Modificado de Finlayson-Pitts & Pitts (2000).

Núcleos de Aitken: Este modo apresenta uma baixa representatividade em termos de massa em relação aos outros dois modos (de acumulação e das partículas grossas), porém é neste intervalo de tamanho que existe a maior quantidade de partículas atmosféricas. Reações fotoquímicas nos gases da atmosfera em temperatura ambiente e processos de combustão no qual vapores quentes e supersaturados são formados e posteriormente sofrem condensação são os principais mecanismos de formação neste modo. As partículas formadas assim atuam como núcleos de condensação e sofrem aglutinação rapidamente; este rápido processo de crescimento faz com que o tempo de existência delas seja curto, em alguns casos da ordem de minutos (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

Modo de acumulação: As partículas neste intervalo de diâmetro também são produzidas pela condensação de vapores da combustão, bem como pela aglutinação de partículas menores (núcleos de Aitken). Representam uma pequena porção do número total de partículas (< 5%), porém são ~ 50% da massa total destas (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

Devido à sua proveniência, as partículas deste modo apresentam mais componentes orgânicos que o modo das partículas grossas (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). A queima de combustíveis fósseis produz gases com enxofre, nitrogênio e componentes orgânicos, e estes são oxidados e dão origem a compostos inorgânicos como sulfatos e nitratos de amônia. O **carbonos negro** e o carbono orgânico também são produzidos nessa faixa de tamanho (Kulkarni *et al.*, 2011).

As partículas do modo de acumulação são muito pequenas para se depositarem rapidamente. A remoção dessas da atmosfera se dá pela incorporação na umidade das nuvens ou pela lixiviação direta (deposição úmida). Também podem sofrer deposição seca devido à processos de difusão e advecção (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

Modo das Partículas Grossas: As partículas grossas são produzidas por processos mecânicos (quebra, moagem, ação dos ventos e erosão) e devido ao seu tamanho são depositados rapidamente, seja por sedimentação ou lixiviação. Na atmosfera, o transporte da fração grosseira em longas distâncias pode ocorrer por processos convectivos. A composição química dessas partículas reflete sua área fonte, sendo que predominam nesta faixa de tamanho os particulados inorgânicos, como areia e sal marinho, bem como a maioria das partículas biológicas (polens e esporos) (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

O Quadro 1 apresenta os principais aerossóis existentes na troposfera e algumas de suas características.

Quadro 1. Principais aerossóis existentes na troposfera e suas principais características. Modificado de IPCC (2013).

Aerossol	Distribuição de tamanho	Principais fontes	Principais sumidouros	Tempo de permanência na atmosfera
Sulfato	Primário: Núcleos de Aitken, acumulação e partículas grossas Secundário: nucleação, núcleos de Aitken e modo de acumulação.	Primário: emissões vulcânicas e marinhas Secundário: oxidação do SO ₂ e outros gases de S de fontes naturais e antropogênicas	Deposição úmida Deposição seca	~1 semana
Nitrato	Acumulação e partículas grossas	Oxidação de NO _x	Deposição úmida Deposição seca	~1 semana
Carbono Negro	Recém emitido: ~100 nm Envelhecido: modo de acumulação	Queima de combustíveis fósseis, biocombustíveis e biomassa	Deposição úmida Deposição seca	1 semana a 10 dias
Poeira Mineral	Partículas grossas e muito grossas, pequena participação no modo de acumulação	Erosão eólica, ressuspensão de solo, práticas agrícolas e atividades industriais	Sedimentação Deposição úmida Deposição seca	1 dia até 1 semana, dependendo do tamanho da partícula
Aerossóis orgânicos	Primários: Núcleos de Aitken e modo de acumulação Secundários: Nucleação, núcleos de Aitken e principalmente modo de acumulação Envelhecido: modo de acumulação	Queima de combustíveis fósseis, biocombustíveis e biomassa Ecossistemas continentais e marinhos Algumas fontes biogênicas e antropogênicas não associadas à combustão	Deposição úmida Deposição seca	~1 semana
Spray Marinho	Modo de acumulação e partículas grossas	Ação eólica Arrebentação de ondas	Sedimentação Deposição úmida Deposição seca	1 dia a 1 semana, dependendo do tamanho da partícula

3.2 O carbono negro

3.2.1 Terminologia e características do carbono negro

A queima de biomassa e de combustíveis fósseis como diesel e carvão representa uma parte significativa do aporte de carbono no ciclo biogeoquímico deste elemento, gerando partículas carbonáceas e CO₂ como principais subprodutos (Petzold *et al.*, 2013). Baltensperger *et al.* (2003) observam que essas partículas carbonáceas são os aerossóis menos compreendidos e de mais difícil caracterização existentes na atmosfera. Devido à essa dificuldade, técnicas de mensuração dessas partículas surgiram apenas no final dos anos 1970 (Rosen *et al.*, 1978; Weiss *et al.*, 1978), sendo que demorou mais alguns anos para que as primeiras nomenclaturas serem definidas (Novakov, 1984).

De modo geral, a massa total de aerossóis carbonáceos (*total aerosol carbon mass – TC*) pode ser dividida em três frações: carbono inorgânico (IC), carbono

orgânico⁷ (OC) e uma terceira, comumente chamada de diversas formas, entre elas: carbono negro (*black carbon* – BC), carbono elemental (EC), fuligem ou carbono refratário (Petzold *et al.*, 2013).

O BC é caracterizado por possuir propriedades físicas únicas de absorção de luz no espectro visível, bem como por ser resistente a transformações químicas (Goldberg, 1985), desempenhando assim um papel importante no sistema climático global ao ser capaz de alterar significativamente o albedo planetário (McConnell *et al.*, 2007; Ming *et al.*, 2009; Ni *et al.*, 2014). O tempo médio de permanência do BC na atmosfera é de aproximadamente 1 semana (Ni *et al.*, 2014), e em algumas regiões seu impacto sobre o clima pode ser superior ao dos GEE (Bice *et al.*, 2009).

Uma definição teórica de BC é apresentada por Petzold *et al.* (2013), que buscam padronizar a utilização do termo:

BC é formalmente definido como uma substância composta por carbono que apresenta capacidade de absorver luz. O processo de formação do BC não é definido juntamente com o termo pois existe uma grande variedade de processos formadores de BC potenciais. Enquanto que o BC é majoritariamente formado pela combustão incompleta de material carbonáceo, também pode ser produzido por pirólise de material carbonáceo, como por exemplo a mudança da estrutura química de compostos de carbono pela perda de átomos de hidrogênio e/ou oxigênio a temperaturas acima de 250°C, ou a desidratação de açúcar, ou o aquecimento de madeira em uma atmosfera livre de oxigênio.

Apesar das definições teóricas serem importantes para se entender o termo, na prática essas acabam se tornando pouco úteis. Isso ocorre pois a matéria carbonácea suspensa como aerossol atmosférico não ocorre pura e em seu formato primitivo, e sim em mistura com outros componentes atmosféricos que modificam suas características e propriedades (Petzold *et al.*, 2013).

Bond *et al.* (2013) e Petzold *et al.* (2013) concordam em uma definição mais prática, que leva em consideração cinco propriedades físicas principais das partículas carbonáceas suspensas na atmosfera, para enquadrá-las ou não como BC. Estas propriedades físicas são o que tornam o BC tão importante para a ciência do clima, controlando os processos de remoção atmosférico e a distribuição espacial

⁷ O carbono orgânico é um composto de carbono que tende a dispersar a luz do sol e ter um efeito de resfriamento sobre o clima, e é normalmente emitido em conjunto com o BC, que tem um efeito de aquecimento sobre o clima (Bice *et al.*, 2009).

dessas partículas, e principalmente seus efeitos sobre o albedo. As características citadas são apresentadas na Tabela 1.

Petzold *et al.* (2013) ainda sugerem que o termo BC seja utilizado apenas de forma qualitativa e descritiva, para se referir genericamente ao material que apresente uma ou mais das características informadas na Tabela 1, principalmente quando essa for de composição carbonácea e apresentar propriedades de absorção da luz. Esta definição genérica é utilizada por muitos autores (González-Pérez *et al.*, 2004; McConnell *et al.*, 2007; Ming *et al.*, 2009; Kehrwald *et al.*, 2010; Kaspari *et al.*, 2011; Bauer *et al.*, 2013; Calvo *et al.*, 2013; Jenkins *et al.*, 2013; Ni *et al.*, 2014). Quando houver necessidade de quantificar o BC, Petzold *et al.* (2013) ainda sugerem uma abordagem mais específica, cuja nomenclatura esteja associada ao método de análise do BC (Tabela 2). Desse modo o termo *black carbon*, consagrado na literatura, continua a ser utilizado, porém não gera confusões de padronização ou conversão de dados.

Tabela 1. Propriedades que definem o BC e suas consequências nos efeitos e remoção da atmosfera. Modificado de Petzold *et al.* (2013).

Propriedade	Características	Consequências
Microestrutura	Estrutura semelhante ao grafite, contendo uma significativa parte dos átomos de carbono ligados em sp^2 .	Baixa reatividade química na atmosfera, remoção por processos químicos lenta, alta absorção óptica.
Morfologia	Cadeia de agregados em forma de fractais, consistindo de pequenos esferoides de carbono de $< 10\text{nm}$ a aproximadamente 50 nm de diâmetro; dimensão dos fractais variando de ≤ 2.0 para partículas recém emitidas até ~ 3.0 para aerossóis mais antigos; área de superfície específica tipicamente maior que $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, podendo exceder $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.	Alta capacidade de sorver outras espécies.
Estabilidade térmica	Material refratário com temperatura de volatilização próxima a 4000 K (3727°C); gaseificação possível apenas por oxidação, que inicia a temperaturas acima de 340°C .	Alta estabilidade e tempo de residência na atmosfera.
Solubilidade	Insolúvel em qualquer solvente, inclusive água.	Remoção lenta por nuvens ou precipitação, a não ser quando revestido por componentes solúveis em água; maior tempo de residência na atmosfera.
Absorção de luz	Alta absorção de luz no espectro visível (entre 370 nm e 750 nm), com coeficiente de absorção de massa específica normalmente maior que $5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (em $\lambda = 550\text{ nm}$) para partículas recém emitidas; absorção da luz depende pouco do comprimento de onda.	Redução do albedo das nuvens, neve e gelo; aquecimento atmosférico; resfriamento da superfície terrestre; todos alterando os efeitos na radiação solar e no clima.

Tabela 2. Nomenclatura recomendada para o BC com base em suas características, e metodologias/instrumentos relacionados. Modificado de Petzold *et al.* (2013).

Propriedade	Técnica	Instrumento	Referência	Valor reportado	Recomendação
Absorção de luz	Mensuração da absorção de luz	Diversos métodos <i>in situ</i> e baseados em filtragem; Espectroscopia fotoacústica; Aethalômetro; Fotômetro de absorção de ângulo múltiplo (MAAP); Fotômetro de absorção de partículas de fuligem (PSAP); Sistema de monitoramento contínuo de fuligem (COSMOS)	Sheridan <i>et al.</i> (2005); Moosmuller <i>et al.</i> (2009);	Coefficiente de absorção de luz σ_{ap} ;	Relatar como σ_{ap} ;
			Arnott <i>et al.</i> (2003); Hansen <i>et al.</i> (1984); Petzold and Schonlinner (2004); Petzold <i>et al.</i> (2005); Bond <i>et al.</i> (1999); Virkkula <i>et al.</i> (2005); Miyazaki <i>et al.</i> (2008)	Concentração de massa calculada a partir de σ_{ap} aplicando uma seção transversal de absorção específica de massa (MAC)	Se reportado como BC elemental (EBC), especificar o valor de MAC utilizado para a conversão de absorção de luz para concentração de massa
Refratário	Mensuração da radiação termal	Fotômetro de partícula individual de fuligem (SP2)	Stephens <i>et al.</i> (2003); Schwarz <i>et al.</i> (2006); Kondo <i>et al.</i> (2011);	Concentração de massa	Relatar como rBC; Especificar calibração, fatores de conversão a partir da radiação termal para a massa de carbono e o limite de tamanho das partículas de rBC;
	Espectrometria de massa de aerossóis particulados de fuligem	Incandescência induzida por laser (LII) Espectrômetro de massa de aerossóis particulados de fuligem (SP-AMS)	Snelling <i>et al.</i> (2005); Chan <i>et al.</i> (2011) Onasch <i>et al.</i> (2012)	Concentração de massa; relação de massa OC/rBC	Reportar como rBC
Composição química, conteúdo de carbono	Métodos de segregação de carbono, métodos termais de segregação de carbono com correção ótica para pirólise	Vários protocolos de temperatura	IMPROVE Chow <i>et al.</i> (1993); IMPROVE A, NIOSH Peterson and Richards (2002); Chow <i>et al.</i> (2007a); EUSAAR-2 Cavalli <i>et al.</i> (2010);	Concentração de massa; relação de massa OC/EC	Reportar como EC; Especificar os protocolos de temperatura utilizados para a análise das amostras
			Spencer & Prather (2006);	Concentração de massa; relação de massa OC/EC	Reportar como EC;
			Onasch <i>et al.</i> (2012)	Concentração de massa; relação de massa OC/rBC	Reportar como rBC, pois a técnica detecta o carbono que está sendo evaporado em condições de incandescência
Microestrutura semelhante ao Grafite	Espectroscopia Raman		Sze <i>et al.</i> (2001); Mertes <i>et al.</i> (2004); Sadezky <i>et al.</i> (2005); Ivleva <i>et al.</i> (2007)		Reportar como EC; Especificar calibração
Morfologia da partícula	Espectroscopia Raman	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	van Poppel <i>et al.</i> (2005); Tumolva <i>et al.</i> (2010)	Informações da estrutura do particulado	Não aplicável

3.2.2 Emissões de BC para a atmosfera

A Figura 12 apresenta uma visão geral dos principais emissores de BC, bem como da complexa relação deste com o sistema climático. O BC é emitido por uma variedade de fontes combustíveis diferentes, tanto naturais quanto antrópicas, sendo esta diversidade um dos motivos que torna a quantificação das emissões uma tarefa tão difícil (Bice *et al.*, 2009; Bond *et al.*, 2013).

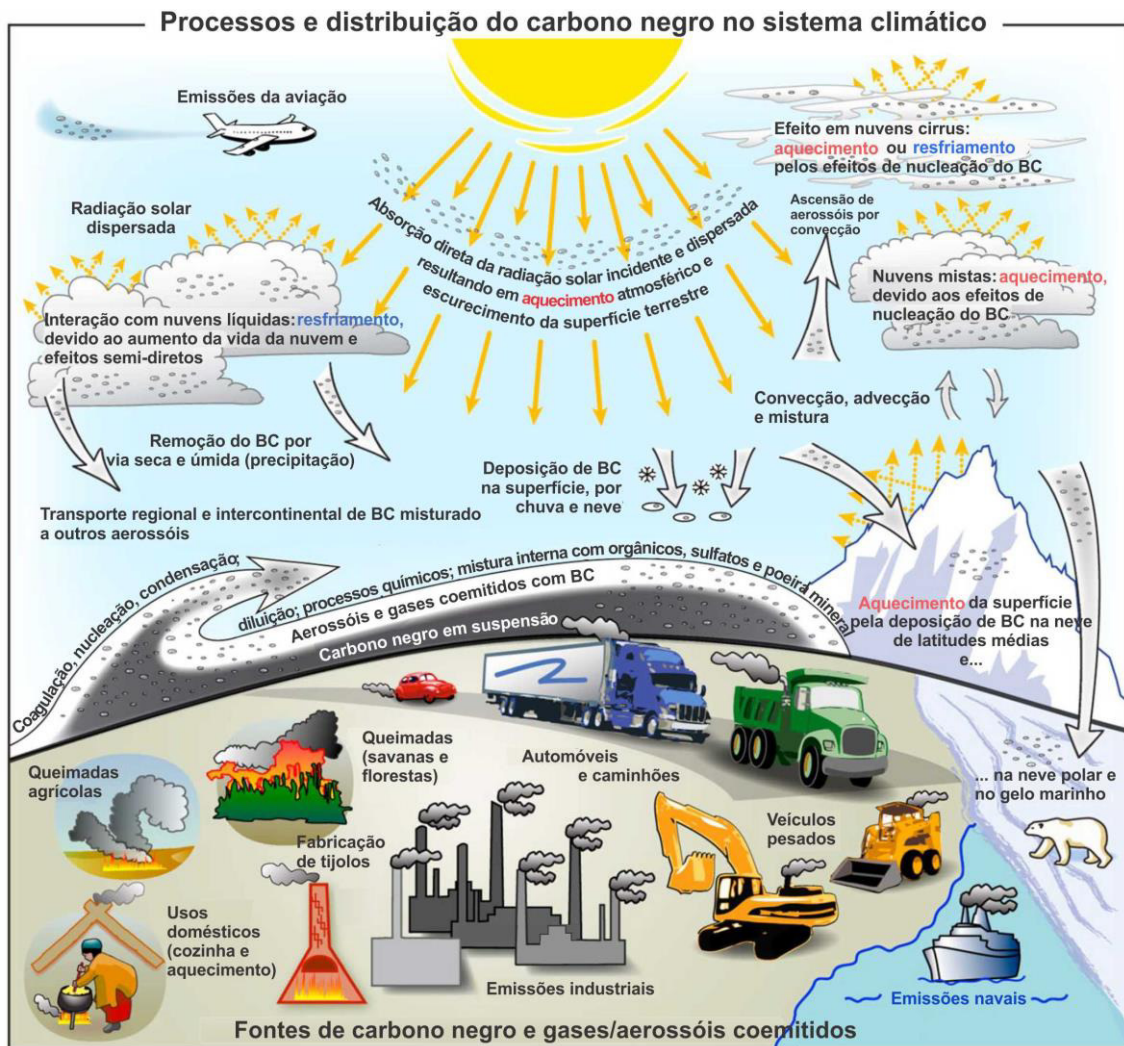


Figura 12. Visão geral esquemática dos principais emissores de BC e processos que controlam sua distribuição na atmosfera e determinam sua atuação no sistema climático. Modificado de Bond *et al.* (2013).

O processo de formação e consequente emissão de BC para atmosfera é influenciado por diversos parâmetros, como por exemplo o tipo de combustível e a relação entre carbono e oxigênio neste, a temperatura da chama e o tempo de residência do combustível no processo. O tipo de combustível afeta a emissão de BC pois quanto mais voláteis estiverem presentes no processo de queima, maior a

formação de BC. Do mesmo modo, o aumento da temperatura da chama gera um aumento da estabilidade da combustão, o que faz o combustível queimar mais rápido. O aumento do tempo de residência do combustível no processo diminui a formação de BC, uma vez que garante uma queima mais eficiente (Ni *et al.*, 2014).

Além disso, a combustão de qualquer material não emite apenas BC, mas uma mistura de gases e outros particulados, dentre os quais OC e aerossóis de sulfato e nitrato. Enquanto que o BC apresenta um efeito climático de aquecimento, devido à sua alta capacidade de absorção da luz solar, o OC, quando suspenso na atmosfera, apresentam um efeito geral contrário, de resfriamento. Isso significa que diferentes fontes de BC apresentam diferentes forçantes radiativas, de acordo com a relação OC/BC. Emissões que apresentem OC/BC > 4:1 apresentam tendência de gerar um efeito negativo na forçante radioativa (resfriamento) (Bice *et al.*, 2009). Segundo Lu *et al.* (2012), as emissões globais de BC no ano de 2010 foram de 6,61 teragramas (Tg), um aumento de 17% em relação ao ano de 1996 (5,66 Tg).

Apesar dos efeitos do BC no clima serem complexos e interconectados com os de outros compostos, se considerarmos apenas uma relação entre ele e o CO₂ em escalas de tempo curtas, o BC se mostra um agente de aquecimento muito mais eficiente que o CO₂. Uma comparação entre a RF de uma tonelada de CO₂ e uma tonelada de BC é apresentada por Bice *et al.* (2009) (Figura 13). Nota-se que o efeito de aquecimento do BC é extremamente alto durante um curto período de tempo (uma semana, não passando de 10 dias – Bond *et al.*, 2013; Ni *et al.*, 2014), o que torna medidas de controle de emissões para reduzir os efeitos antrópicos sobre o clima uma atitude necessária.

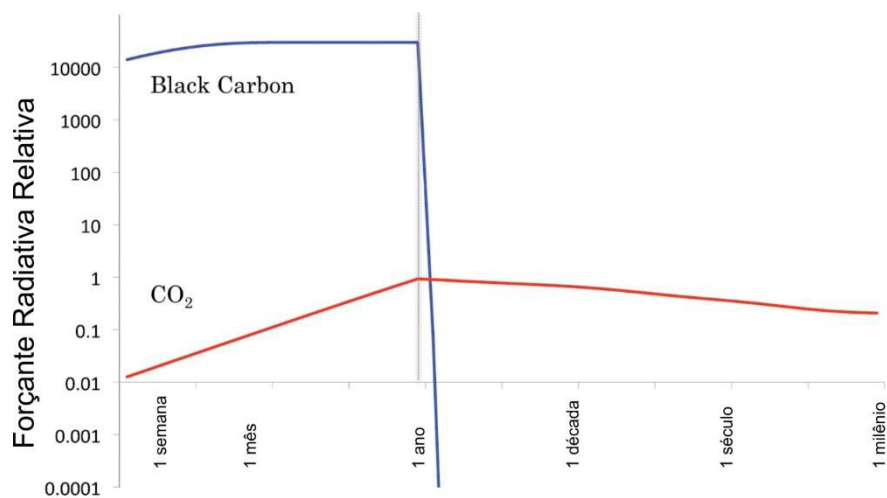


Figura 13. RF relativa para uma tonelada de BC emitida ao longo de um ano (linha azul) em comparação a uma tonelada de CO₂ emitida ao longo do mesmo período (linha vermelha). Ambos os eixos estão na escala logarítmica. Nota-se que a RF do BC é extremamente alta enquanto as emissões forem contínuas, no entanto ao cessar a atividade seus efeitos caem a zero rapidamente. O

CO₂, por outro lado, apresenta uma RF menor mas contínua ao longo de séculos. Modificado de Bice *et al.* (2009).

As emissões de BC podem ser divididas em duas categorias: originados por combustão controlada (CC) e por queima ao ar livre (*open burning* – OB). Na categoria CC, estão incluídos as queimas de combustíveis fósseis como carvão, petróleo e seus derivados, ou queima de biocombustíveis para uso residencial (aquecimento e geração de energia) (Ni *et al.*, 2014). Na categoria OB estão incluídos as queimadas de áreas de produção agrícola, de florestas, savanas e outros biomas, seja para limpar terreno para plantio, para abrir novas frentes agricultáveis ou pecuárias, entre outros usos (Hinds, 1999). A atividade antrópica é responsável por grande parte da queima de biomassa ocorrente no planeta (Kaiser *et al.*, 2012), sendo que alguns autores estimam que a parcela antrópica para alguns biomas chega a 80–98% do total de queimadas (Lauk & Erb, 2009).

3.2.2.1 *Processo de combustão controlada (CC)*

A combustão controlada gera BC quando há oxigênio insuficiente para realizar a oxidação do combustível carbonáceo para CO₂ (Bond *et al.*, 2004). Praticamente todos os processos de queima de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos estão sujeitos a formar BC (Ni *et al.*, 2014), desde que a temperatura mínima de 250°C seja atingida (Petzold *et al.*, 2013).

O processo de combustão controlada gera, principalmente, partículas finas (menores do que 0,5 µm), que devido ao curto tempo de residência na atmosfera não crescem (Bond *et al.*, 2004). No entanto, diferentes tipos de combustíveis geram quantidades diferentes de BC. A queima de carvão betuminoso, por exemplo, é reconhecidamente uma grande emissora de BC pois apresenta um alto conteúdo de voláteis em sua composição; a antracita, por outro lado, apresenta baixo conteúdo de voláteis e portanto gera menos BC (Ni *et al.*, 2014).

Os processos de combustão controlada apresentam razões OC/BC < 4, de modo que geram um efeito de aquecimento no clima global (Bice *et al.*, 2009).

3.2.2.2 *Processo de queima ao ar livre (open burning - OB)*

A queima ao ar livre é um processo de combustão ineficiente, e apesar de representar grande parcela das emissões globais de BC, não é o maior responsável

pelo efeito de aquecimento global gerado por este. A queimada gera emissões com uma relação OC/BC alta (> 4), e deste modo apresenta um efeito climático de resfriamento (Bice *et al.*, 2009). No presente trabalho, o termo “queimada” também será utilizado para se referir ao processo de queima ao ar livre.

Esta estimativa é válida para o BC suspenso na atmosfera, no entanto ao se depositar nas geleiras e mantos de gelo esses particulados sempre causam efeito de aquecimento (pois modificam o albedo da neve). Ao se tratar da criosfera terrestre, qualquer uma das duas fontes (CC ou OB) é extremamente danosa, independente da razão OC/BC presente. Devido ao alto contraste entre a superfície branca da neve e das partículas de carbono, mesmo o OC pode apresentar um efeito de aquecimento (Bice *et al.*, 2009).

3.2.2.3 Principais fontes setoriais de BC

Bond *et al.* (2013) apresentam a setorização das emissões globais de BC para o ano de 2000 (Figura 14). O autor divide as emissões setoriais em quatro principais categorias, que juntas representam 94% do total de BC emitido para a atmosfera: motores à diesel, carvão para atividades industriais, combustíveis sólidos utilizados em residências e queimadas (OB).

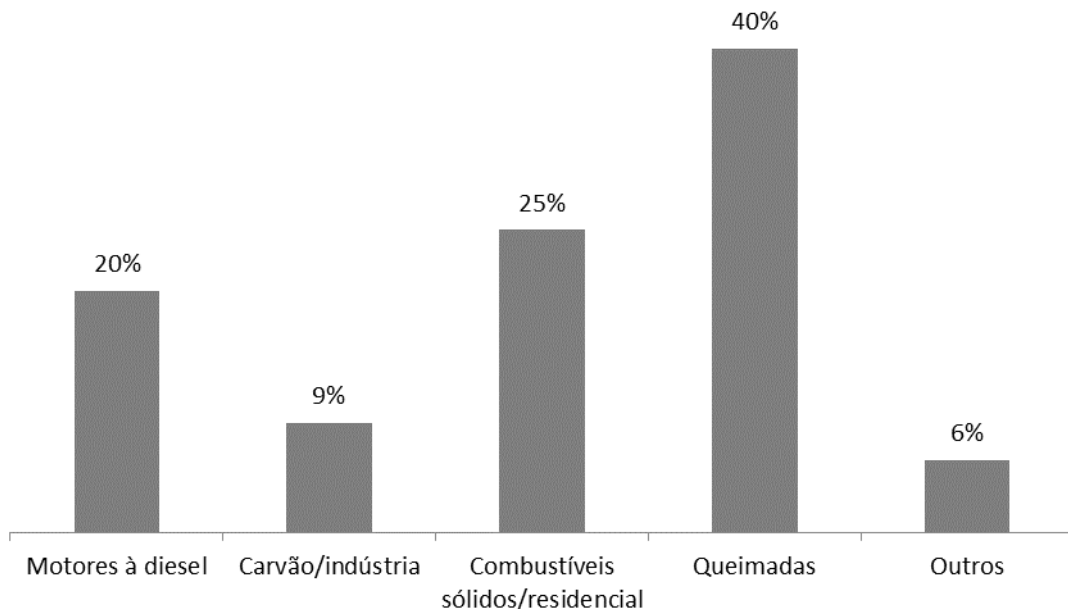


Figura 14. Setorização das emissões globais de BC. Modificado de Bond *et al.* (2004), dados relativos ao ano 2000).

A categoria dos motores a diesel é responsável por cerca de 20% das emissões globais de BC, e inclui tanto veículos utilizados para transporte rodoviário como caminhões e caminhonetes, quanto máquinas utilizadas em agricultura (tratores, colheitadeiras), mineração (caminhões de minério) e construção civil, bem como outros maquinários pesados. O autor exclui os navios de carga desta categoria, tratando-os separadamente.

O uso de carvão para atividades industriais representa 9% das emissões globais de BC. O uso de caldeiras para a produção de tijolos e cal são os principais responsáveis por essas emissões, bem como a produção de coque para a indústria siderúrgica. A queima de carvão em caldeiras simples é extremamente poluente, e, apesar de atualmente existirem tecnologias que podem ser aplicadas de modo a reduzir a emissão de BC dessas caldeiras, ainda há predominância de caldeiras simples em relação as menos poluentes, principalmente pelo fator custo. Ainda, o autor exclui dessa categoria as emissões a partir de termelétricas a carvão, uma vez que estas apresentam uma eficiência combustiva muito maior e assim emitem muito menos BC do que as outras fontes aqui citadas.

Na categoria dos combustíveis sólidos para uso residencial estão inseridos todos os tipos utilizados para aquecimento das casas e cozimento de alimentos: madeira, resíduos de agricultura (palha, espigas, talos de cereais secos), estrume e carvão, e representa 25% das emissões globais de BC. Em locais nos quais a infraestrutura é precária, sem acesso à eletricidade e gás natural, essas fontes de energia são utilizadas intensivamente para cozimento, normalmente em fogões de estrutura simples e sem filtros. A maioria das emissões dessa categoria é proveniente de núcleos unifamiliares. Ainda, estão incluídos nessa categoria a produção e utilização de carvão vegetal.

A queima de biomassa ao ar livre e *in situ* (queimada) é, indiscutivelmente, o maior contribuinte setorial para as emissões de BC, aproximadamente 40% do total global (Bond *et al.*, 2013). No Hemisfério Sul, corresponde a aproximadamente 80% do total de emissões (Bice *et al.*, 2009). Apesar de associarmos as queimadas a fatores naturais como secas prolongadas, estima-se que, com exceção dos incêndios em florestas boreais, 80–90% das queimadas sejam deliberadamente iniciadas, principalmente para mudança de culturas agrícolas ou expansão destas (Lauk & Erb, 2009).

As outras fontes de BC, responsáveis pelos restantes 6% das emissões globais de BC, consistem em emissões derivadas da aviação, transporte marítimo,

geração de energia, utilização de biocombustíveis e motores à gasolina. O funcionamento diferenciado dos motores à gasolina e o tipo de combustível faz com que esta categoria de transporte emita muito menos BC do que os motores à diesel. Estima-se que o setor seja responsável por emitir menos de 10% do total dos motores à diesel, apesar do maior número de veículos circulando (Bond *et al.*, 2013). A razão OC/BC da gasolina é > 7 , e deste modo, a forçante climática acaba sendo negativa (Bice *et al.*, 2009).

3.2.2.4 Principais fontes regionais de BC

Uma divisão regional das emissões de BC (Figura 15) nos mostra que os países em desenvolvimento contribuem em aproximadamente 80% do total das emissões globais, enquanto que a Europa e a América do Norte em conjunto representam ~13% destas (Bond *et al.*, 2007; Cofala *et al.*, 2007; Bice *et al.*, 2009).

A África contribui com 25% das emissões totais de BC para a atmosfera, (originadas principalmente de queimadas), no entanto o efeito de aquecimento dessas emissões é provavelmente negligenciável ou mesmo negativo (resfriamento) devido à alta emissão de OC conjunto com o BC (nesta conta não são calculados os efeitos de aquecimento pela emissão de CO₂, gás que também apresenta efeito de aquecimento no clima [Cofala *et al.*, 2007]). China, Índia e o resto da Ásia respondem por outros 39% das emissões de globais de BC, sendo que entre 2000 e 2005 estima-se que as emissões asiáticas tenham aumentado em 30% (Bond *et al.*, 2013). As Américas do Sul e Central contribuem com aproximadamente 16% das emissões totais de BC (Bond *et al.*, 2004; Bice *et al.*, 2009).

Apesar das maiores emissões globais de BC serem originadas de queimadas, nos países em desenvolvimento, as emissões da Europa, América do Norte e da antiga URSS são primariamente originadas da CC, tornando-as muito mais prejudiciais ao sistema climático (Figura 16). A proximidade destes últimos em relação as massas de gelo do Hemisfério Norte implicam em um maior aporte de BC ao manto de gelo da Groenlândia e outras massas de gelo do Ártico (Ni *et al.*, 2014).

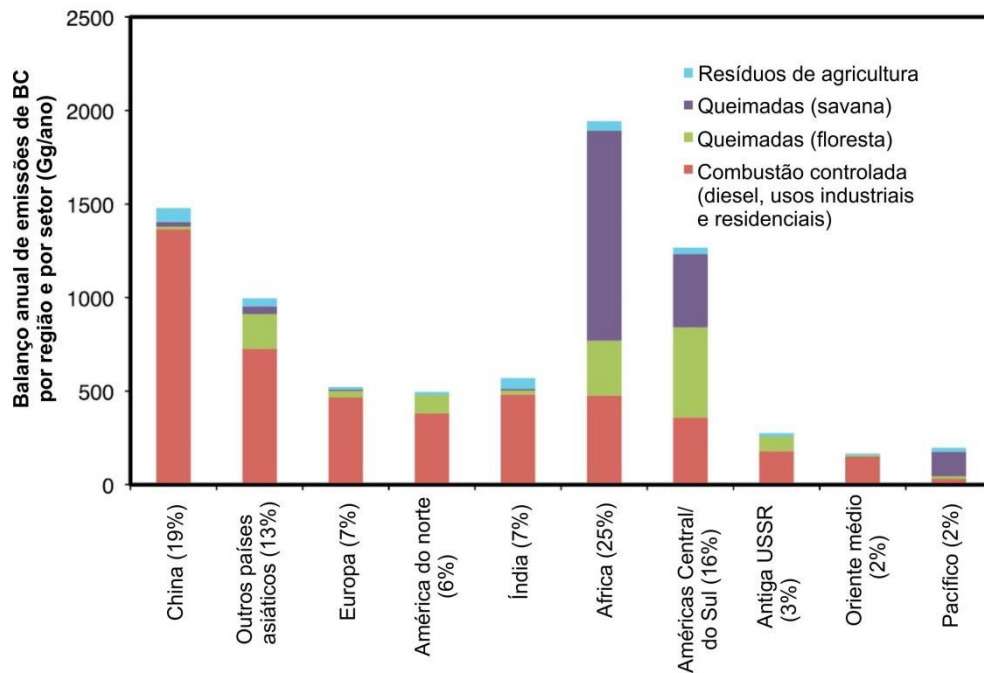


Figura 15. Emissões anuais globais de BC, por região e tipo de emissão, em gigagramas (10^9 g). Porcentagens entre parênteses indicam valor em relação ao total das emissões globais. Modificado de Bice *et al.* (2009).

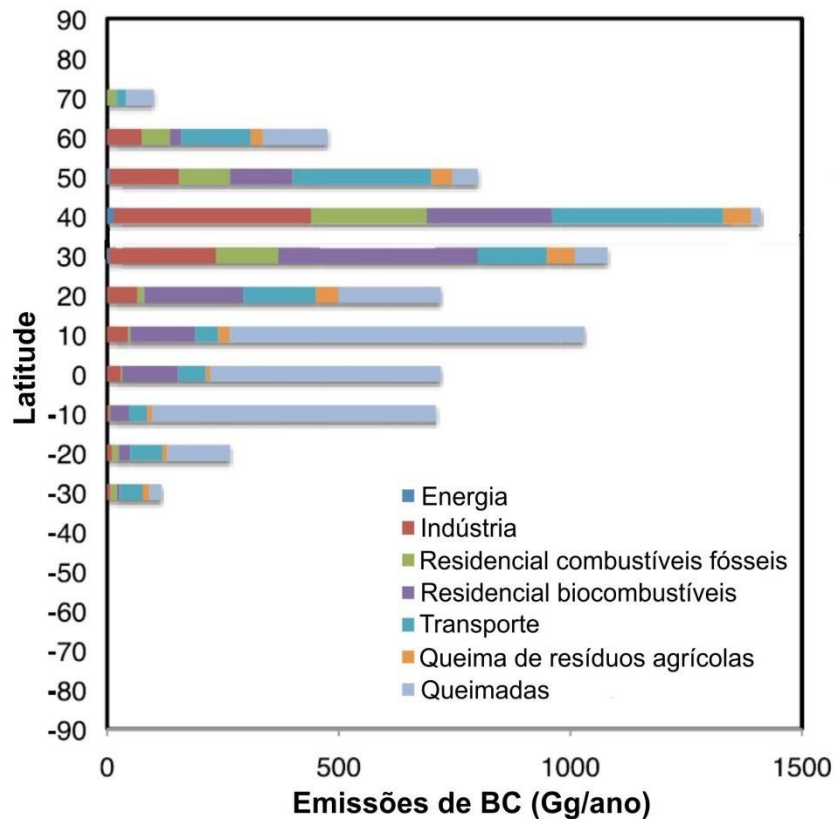


Figura 16. Separação das emissões globais de BC por latitude e com setorização das emissões. Nota-se que as emissões acima de 40° N são predominantemente originadas de CC. Estas emissões apresentam chance considerável de serem depositadas no Ártico e na Groelândia. Modificado de Bice *et al.* (2009).

3.3 Os efeitos do BC na criosfera terrestre

Os efeitos dos particulados carbonáceos sobre a criosfera terrestre são diferentes dos efeitos que causam enquanto suspensos na atmosfera. Normalmente, a absorção de radiação pelo gelo e pela neve é extremamente baixa no espectro visível e no ultravioleta próximo, de modo que impurezas que absorvam luz nessa parte do espectro acabam gerando um grande impacto no albedo, reduzindo-o significativamente em relação ao albedo da neve pura (Doherty *et al.*, 2010).

Esses aerossóis se depositam por via úmida ou seca, absorvem luz, aquecem e derretem a neve/gelo no qual estão depositados, principalmente no final do inverno/início de primavera. Mesmo o OC, que na atmosfera apresenta um papel de dispersor da energia solar e conseqüentemente de forçante negativa no clima (resfriamento), na criosfera é um agente de derretimento e aquecimento (Bice *et al.*, 2009).

Os primeiros estudos de BC na neve e no gelo foram realizados por Chylek *et al.* (1984, 1987) em amostras de neve superficial do Novo México (EUA), Antártica (Domo Siple) e em duas amostras obtidas de um testemunho de gelo da Groelândia (Camp Century), datadas de 4.000 e 6.000 anos atrás. Esses primeiros estudos foram feitos utilizando o método ótico de transmitância em filtro de fibras de quartzo, e apresentaram concentrações similares para as amostras da Groelândia e Antártica ($\sim 2,5 \mu\text{g kg}^{-1}$), o que o autor considerou como um *background* global e inalterado durante os últimos milênios. Estudos posteriores (Chýlek *et al.*, 1992; Chylek and Wong, 1995), no entanto, demonstraram que as concentrações do particulado na criosfera não eram constantes, e variações relacionadas com oscilações sazonais ou climáticas passaram a ser consideradas.

Skeie *et al.* (2011) ao estudar a distribuição de BC na neve do Hemisfério Norte observou um aumento significativo do particulado na Eurásia no período de 1750–2000, porém sugerem que o BC não alterou significativamente o albedo da neve ao longo do século XX (Figura 17). Já outros autores identificaram um aumento nas concentrações do particulado nos grandes mantos de gelo do planeta, plataformas de gelo associadas, geleiras de montanha e gelo marinho desde a revolução industrial, e estimaram uma RF positiva para o particulado (Streets *et al.*, 2004; McConnell *et al.*, 2007; Ramanathan & Carmichael, 2008; Bice *et al.*, 2009; Ming *et al.*, 2009; Kaspari *et al.*, 2011; Bisiaux *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2012; Marks &

King, 2013). Autores do IPCC (2013) estimam que a RF causada pelo BC depositado na neve e no gelo é 0,04 (entre 0,02 e 0,09) $W m^{-2}$.

Essa RF causa uma alteração de duas a quatro vezes mais forte que o CO_2 na temperatura global média da superfície terrestre, uma vez que atua diretamente na criosfera (extremamente sensível às mudanças de albedo causadas por impurezas depositadas nela). Este efeito pode representar um mecanismo significativo na RF no Ártico e em regiões cobertas por mantos de gelo ou neve (IPCC, 2013).

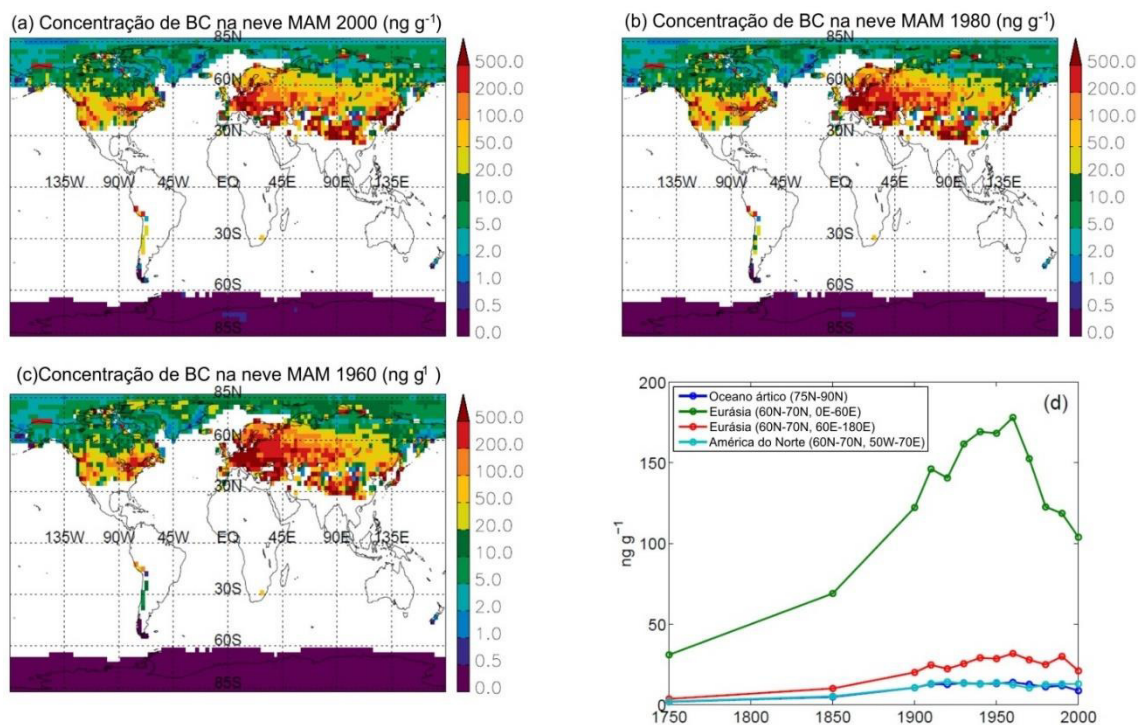


Figura 17. Concentrações médias globais de BC na neve superficial (primeiros 5 cm de profundidade) para os meses de março, abril e maio para os anos 2000 (a), 1980 (b) e 1960 (c); e (d) a média das concentrações de BC entre 1850–2000 nestes mesmos meses em 4 regiões do globo. Modificado de Skeie *et al.* (2011).

A proximidade das áreas-fonte em relação às geleiras e mantos de gelo influencia significativamente na concentração do BC existente. Bauer *et al.* (2013) estima que a deposição de BC na Groelândia seja 10 vezes maior que na Antártica e 10 vezes menor que nos Himalaias, sendo que em alguns locais da Antártica não foram detectados sinais desse aerossol. Isso ocorre porque os aerossóis carbonáceos não têm um tempo de residência longo o suficiente para se distribuírem uniformemente pela atmosfera ou para serem transportados a distâncias muito grandes; o mais comum é que acabem causando impactos regionais concentrados à sota-vento da área fonte.

Os efeitos do BC são mais evidentes, então, em mantos de gelo e geleiras mais próximas da civilização, principalmente no Hemisfério Norte. Por este motivo, o Ártico (McConnell *et al.*, 2007; Hegg *et al.*, 2010; Kawamura *et al.*, 2012; VanCuren *et al.*, 2012; Bauer *et al.*, 2013; Dumont *et al.*, 2014; Zennaro *et al.*, 2014), os Himalaias (Hansen & Nazarenko, 2004; Ramanathan & Carmichael, 2008; Ming *et al.*, 2009; Lau *et al.*, 2010; Kaspari *et al.*, 2011; Jenkins *et al.*, 2013; Ginot *et al.*, 2014; Ni *et al.*, 2014) e as geleiras de montanha da Europa (Fagerli *et al.*, 2007; McMeeking *et al.*, 2010; Legrand *et al.*, 2013; Painter *et al.*, 2013; Berto *et al.*, 2016; Lim *et al.*, 2017) têm sido estudados intensivamente pelos pesquisadores do clima, para entender o efeito antrópico e recente ocorrente nestes locais.

3.3.1 BC no Ártico

A maior parte do Ártico, seja áreas terrestres ou marinhas, é coberta por neve ou gelo no inverno e na primavera. No manto de gelo da Groelândia e em outras geleiras menores, parte da neve persiste mesmo durante o verão, o que leva-a a envelhecer, garantindo a continuidade dessas geleiras (Doherty *et al.*, 2010). A deposição de BC e outros particulados no gelo do Ártico causa derretimento precoce da neve precipitada no inverno, afetando assim o ciclo de degelo (época do ano e tempo de duração) natural desse ambiente (Hansen & Nazarenko, 2004). Apesar da concentração de BC ser muitas vezes inferior ao da poeira nesta região ($\sim 3 \mu\text{g kg}^{-1}$ de BC contra até $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ de poeira mineral), o primeiro é muito mais eficiente em alterar o albedo da neve: $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ de BC tem aproximadamente o mesmo efeito que $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ de poeira mineral (Warren, 1982). Um estudo de Shindell & Faluvegi (2009) indica que o BC pode ser responsável por mais de 30% do aquecimento recente do Ártico (últimos 30 anos).

McConnell *et al.* (2007), analisando um testemunho de gelo retirado da Groelândia, estimaram que as emissões industriais tenham causado um aumento de 7 vezes na concentração de BC na neve do local em relação aos valores pré-industriais. Antes de 1850, as concentrações de BC apresentavam uma média anual de $1,7 \mu\text{g kg}^{-1}$. Após, essas sofreram um aumento gradual até o ano de 1888, quando então o aumento se acentuou e em 1908 a média anual atingiu $> 12,5 \mu\text{g kg}^{-1}$. Após essa data, se iniciou uma tendência de declínio até 2002 (fim do período de análise do estudo). As maiores concentrações de BC foram observadas nos

períodos de inverno, sendo que no mesmo ano de 1908 atingiram $> 20 \mu\text{g kg}^{-1}$, muito acima das concentrações pré-industriais de inverno ($1,3 \mu\text{g kg}^{-1}$).

Apesar da tendência de declínio pós 1908 relatada por McConnell *et al.* (2007), Dumont *et al.* (2014) observaram que desde 2009 os valores do albedo da Groelândia têm sido menores que a média de 2003–2008 (Figura 18). Essa redução ocorre devido a fatores como o aumento de impurezas (partículas carbonáceas, poeira mineral e microrganismos) oriundos de outras regiões e depositados na neve, e por fatores internos, como o aumento das temperaturas regionais nos últimos 15 anos (o aumento de temperatura gera um derretimento precoce da neve na primavera, e expõe fontes de poeira mineral que são soprados pelos ventos sobre a neve). Além disso, o derretimento precoce da neve no Hemisfério Norte aumenta as chances de incêndios florestais e a consequente deposição de particulados na neve restante (Stohl *et al.*, 2008; Hegg *et al.*, 2010).

A maioria dos registros de BC do Ártico é oriundo da Groelândia, porém Osmont *et al.* (2018) coletaram e analisaram dois testemunhos de gelo de Lomonosovfonna, Svalbard⁸, que juntos cobrem os últimos 800 anos de emissões atmosféricas. Os testemunhos não apresentam nenhuma tendência de longo prazo entre 1222–1800 (concentrações inferiores a $1 \mu\text{g kg}^{-1}$), porém registram um aumento significativo de BC a partir de 1860, atingindo dois picos de concentrações: no final do século XIX ($6 \mu\text{g kg}^{-1}$) e metade do século XX ($\sim 12 \mu\text{g kg}^{-1}$), retornando a valores próximos dos pré-industriais nos últimos 40 anos do registro. Os autores atribuem o primeiro pico nas concentrações de BC à revolução industrial ocorrida na Europa, e o segundo à expansão econômica pós II Guerra Mundial, enquanto que a queda do particulado nos últimos 40 anos seria explicado pelo esforço europeu em introduzir tecnologias mais limpas e pelas políticas ambientais implementadas.

⁸ O arquipélago Svalbard é um território ártico sob domínio norueguês localizado entre 74°N e 81°N , e entre 10°E e 34°E .

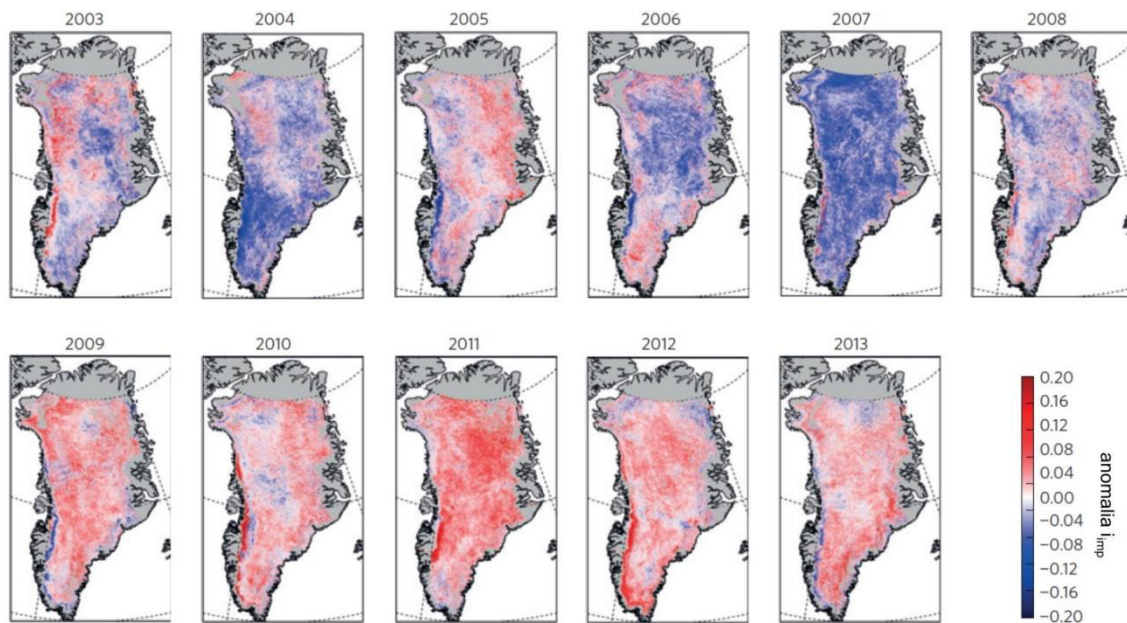


Figura 18. Evolução do índice de impurezas (i_{imp})⁹ para os meses de maio–junho, entre 2003–2013, no manto de gelo da Groelândia. Áreas em cinza correspondem a pixels fora da área de cobertura do trabalho ou com dados insuficientes. Modificado de Dumont *et al.* (2014).

3.3.2 BC na Europa

A proximidade das geleiras de montanha da Europa (Alpes, Cáucaso, Pirineus) em relação a regiões densamente ocupadas permite observar a influência dessa ocupação sobre a variação da concentração de poluentes na neve e gelo de altitude, incluindo variações nas concentrações de BC (Lim *et al.*, 2017).

Lavanchy *et al.* (1999), utilizando métodos ótico e termal, apresentaram as concentrações de BC, EC, OC e TC de um testemunho de gelo coletado na geleira Colle Gnifetti (Alpes Suíço-Italiano) para o período 1755–1975. Os autores observaram variações grandes na concentração de BC (entre 7 e 128 $\mu\text{g kg}^{-1}$), bem como um aumento considerável do BC nos tempos modernos (1950) em relação à época pré-industrial (1755–1890), de 3,7 vezes. Os autores atribuem este aumento ao acréscimo de emissões de combustíveis fósseis da Europa ocidental.

Thevenon *et al.* (2009) também coletaram um testemunho de gelo em Colle Gnifetti, contemplando os anos 1000 a 2000 d.C., e observaram o reflexo da Pequena Idade do Gelo¹⁰ nas emissões regionais de BC, mais especificamente uma redução na queima de biomassa causada pela redução da atividade agrícola

⁹ Índice desenvolvido pelos autores para melhorar a acurácia da análise satelital, que contempla a quantidade de poeira, BC e outras impurezas na neve. Para mais detalhes, ler Dumont *et al.* (2014).

¹⁰ Pequena Idade do Gelo (ou *Little Ice Age* – LIA, em inglês): Período entre o século XVI e metade do século XIX no qual o clima da Europa sofreu uma redução da temperatura média de 0,6°C, e no qual houve avanço de geleiras de montanha. Este período causou diversas dificuldades aos povos europeus, principalmente referente às questões agrícolas (Michael E. Mann, 2002).

européia. Os autores observaram uma queda nas concentrações de BC, de $16 \mu\text{g kg}^{-1}$ antes de 1570 para uma média de $7 \mu\text{g kg}^{-1}$ entre 1570 e 1750. Após este período, observou-se uma tendência de aumento das concentrações de BC, que atingiu valores de $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ em 1870 e $30 \mu\text{g kg}^{-1}$ em 1970 (Figura 19).

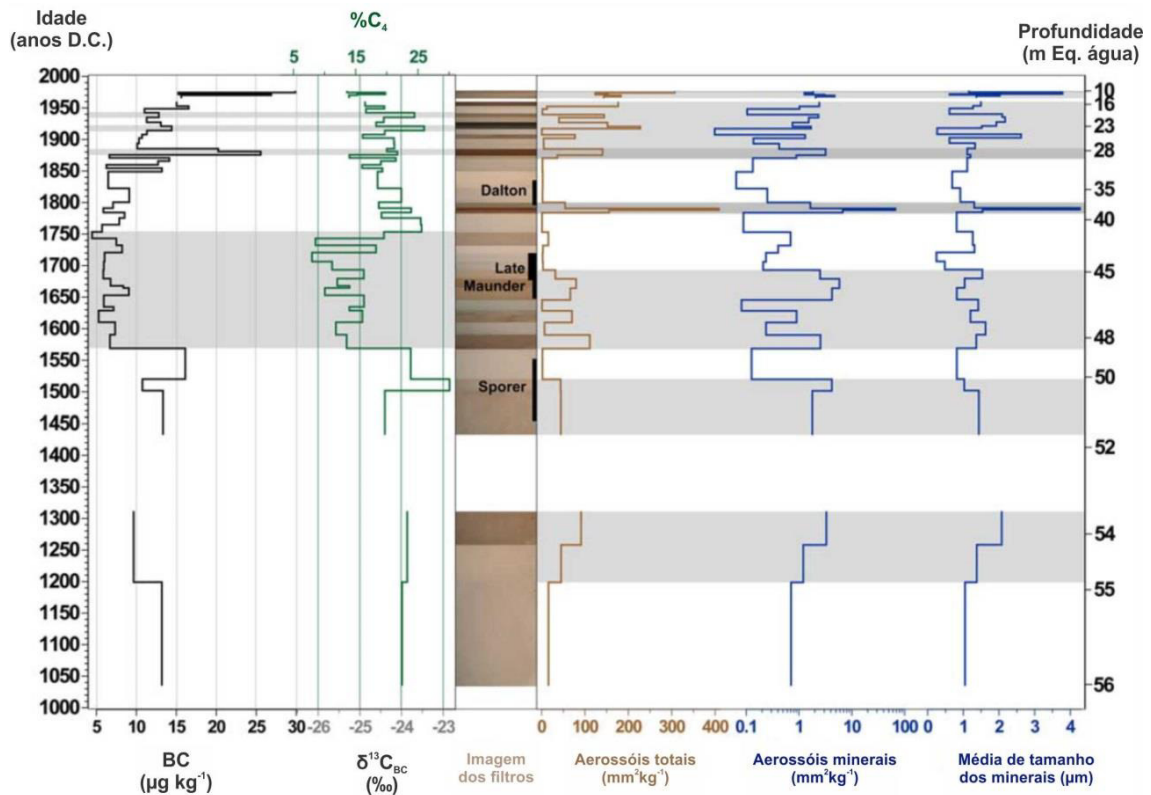


Figura 19. Concentrações de BC (à esquerda) do testemunho de gelo coletado em Colle Gnifetti em função da idade (período entre 1000 e 2000 D.C.) e profundidade (em metros equivalente-água). Os autores ainda apresentam registros de aerossóis minerais e coloração dos filtros utilizados para mensurar o BC (métodos ótico e químico). Modificado de Thevenon *et al.*, (2009).

3.3.3 BC no Himalaia

O posicionamento dos Himalaias (mais próxima do equador que os mantos de gelo da Groelândia e da Antártica), aliado à sua elevada altitude amplia os efeitos de derretimento causados pelo BC. Nessas geleiras de montanha o aquecimento causado por este aerossol é equiparado aos efeitos de aquecimento causados pelo CO_2 (Ramanathan & Carmichael, 2008).

O aporte de BC na neve do Himalaia afeta o ciclo natural de derretimento e, conseqüentemente, a disponibilidade hídrica para os povoados dependentes da água de degelo das montanhas (Bice *et al.*, 2009). Como o ciclo hidrológico do continente asiático é influenciado significativamente pelo regime de derretimento sazonal da neve das geleiras de montanha, não apenas pequenos povoados são

abastecidos com águas de degelo mas também os sete maiores rios da Ásia – Yangtze, Huang He, Ganges, Indus, Brahmaputra, Salween e Mekong – recebem um significativo aporte de água deste derretimento, e abastecem grande parte da população asiática (Lau *et al.*, 2010).

Apesar de estudos anteriores terem atribuído o aquecimento e derretimento das geleiras do Himalaia e do platô do Tibete diretamente aos efeitos dos gases estufa (Duan *et al.*, 2006), Lau *et al.* (2010) sugerem que a diferença entre a taxa de aquecimento observada no Himalaia (0,32 K/década) e a esperada por uma influência apenas dos GEE (0,1–0,15 K/década) é muito discrepante, o que indicaria que existem outros fatores atuantes nessas regiões. Entre esses fatores, o autor cita a influência significativa do BC, alterando o albedo da neve local e causando processos de retroalimentação negativos, aumentando o efeito de derretimento e retração das geleiras de montanha da região.

Do mesmo modo como se observa no Ártico, a proximidade de fontes emissoras gerou um aumento expressivo das concentrações de BC nos Himalaias após a revolução industrial. Analisando os resultados de um testemunho de gelo de 108 m de profundidade obtido no monte Everest, Kaspari *et al.* (2011) observaram um aumento de 3 vezes na concentração de BC entre 1975–2000, comparado ao período entre 1860–1975 (de $0,2 \pm 0,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ para $0,7 \pm 1,0 \mu\text{g kg}^{-1}$). Como as concentrações de poeira mineral permaneceram constantes durante todo período analisado, o aumento da RF no sítio amostrado se deve particularmente ao aumento do BC na neve.

Jenkins *et al.* (2013), ao analisar os primeiros 42 m de um testemunho obtido na porção central do Platô do Tibete (datado de 1843–1982), observaram um aumento de duas vezes na média das concentração de BC no período 1975–1982 em relação ao período anterior (1843–1975). Os valores encontrados por eles foram de $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ para 1843–1975 e $3,4 \mu\text{g L}^{-1}$ para 1975–1982, no entanto estes valores estão subestimados em relação às concentrações reais, devido à dificuldades metodológicas (para mais informações veja o artigo citado).

Os aumentos observados por Kaspari *et al.* (2011) e Jenkins *et al.* (2013) estão associados principalmente ao desenvolvimento dos países próximos, em especial China e Índia. Estes apresentaram uma expansão nas emissões de BC no início do século XXI, devido ao rápido crescimento econômico pelo qual ambos passam. Segundo Lu *et al.* (2011), as emissões de BC entre os anos 2000–2010 aumentaram em 46% e 41% para China e Índia, respectivamente.

O mesmo autor, em trabalho posterior (Lu *et al.*, 2012), corrobora a tendência de aumento de BC observada pelos outros autores, porém para os anos 1996–2010 e utilizando modelamento das parcelas de ar que atingem o platô do Tibete e o Himalaia (Figura 20). O modelo desenvolvido para esse período indica que houve um aumento de 41% na incidência de BC sobre este platô e sobre as geleiras associadas, e que do total das emissões, as porções sul e leste da Ásia são as principais contribuintes (67% e 17% do total, respectivamente). Apesar das emissões chinesas serem maiores que as emissões indianas, Índia e China são responsáveis por 50% e 9% no inverno e 40% e 34% no verão, respectivamente. Isso ocorre devido à facilidade de transporte dos poluentes oriundos da planície Indo-Gangética (que ocorre ao longo de todo ano) em relação ao transporte dos poluentes chineses (que ocorre principalmente no verão, devido à variações sazonais associadas aos ventos de oeste causados pelas monções asiáticas).

Os autores (Lu *et al.*, 2012) observaram ainda que nos meses de inverno a produção de BC é superior aos meses de verão, devido ao aumento do uso de combustíveis sólidos para aquecimento residencial e ao aumento de produção industrial de final de ano.

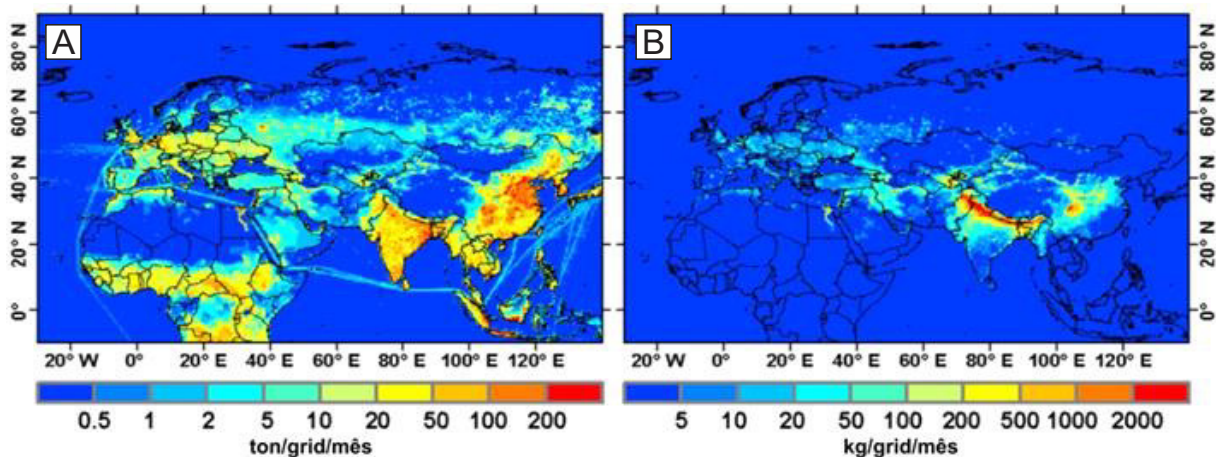


Figura 20. Média das emissões de BC ao longo do período de 1996–2010 (a) e estimativa de BC transportado (não necessariamente depositado) para o Himalaia (b). O grid estipulado pelos autores é de $0,5^\circ \times 0,5^\circ$. Modificado de Lu *et al.* (2012).

3.3.4 BC nos Andes

As geleiras dos Andes têm apresentado uma redução drástica de massa desde os anos 1970 (Rabatel *et al.*, 2013), tanto por uma elevação da temperatura regional quanto pelo aumento da deposição de particulados na neve (Schmitt *et al.*,

2015). A deposição de particulados afeta as geleiras principalmente na transição entre a estação seca (junho a outubro) e a estação chuvosa (novembro a março) visto que a cobertura de nuvens ainda é pequena mas a radiação solar é elevada (Vuille *et al.*, 2018).

Em um primeiro momento, essa redução da massa das geleiras implica um aumento da disponibilidade hídrica nas regiões alimentadas pela água de degelo; a longo prazo as previsões são de redução dessa disponibilidade pelo próprio desaparecimento das geleiras (Schmitt *et al.*, 2015; Vuille *et al.*, 2018). Apesar das geleiras serem uma fonte essencial para o abastecimento dos povos andinos (Rabatel *et al.*, 2013), poucos estudos investigando a influência de particulados no albedo da neve têm sido realizados na região, e ainda mais escassos são os estudos da influência do BC na área.

Sicart & Arnaud (2007) analisaram a refletância da neve superficial recém depositada da geleira Zongo, Bolívia, e observaram valores de albedo 10–20% menores do que o esperado para neve pura no espectro visível. Os autores atribuem esta redução de albedo à presença de impurezas na neve (entre 10–100 ppm), porém não discriminam entre poeira mineral/BC. Além disso, as medições foram realizadas no início da estação seca (julho), e não houve continuidade no trabalho de modo a se observar a variabilidade sazonal do conteúdo de aerossóis na neve.

Schmitt *et al.* (2015) analisaram amostras de neve superficial obtidos na cadeia de montanhas Cordillera Blanca, Peru, e observaram que geleiras mais próximas de aglomerados urbanos apresentam concentrações superiores de BC na neve (atingindo até $70 \mu\text{g kg}^{-1}$) em comparação a geleiras afastadas ($2 \mu\text{g kg}^{-1}$).

Em se tratando de estudos de testemunhos de gelo, Vimeux *et al.* (2009) apontam para o grande potencial das geleiras andinas pois o continente Sul Americano é o único onde um transecto paleoclimático pode ser estabelecido desde a linha do Equador até latitudes médias (55°S) utilizando a mesma fonte. As perfurações de testemunhos de gelo nos Andes iniciaram com os trabalhos de Thompson *et al.* (1985) que recuperou aproximadamente 1500 anos de registros climáticos na calota de gelo Quelccaya. Até o presente pelo menos dez geleiras já foram perfuradas na cadeia de montanhas, atingindo idades de até 20.000 anos atrás (Vimeux *et al.*, 2009).

Apesar disso, o primeiro registro de BC oriundo dos Andes é de Osmont *et al.* (2018a), que analisaram dois testemunhos de gelo paralelos e complementares coletados no Nevado Illimani, Bolívia, no ano de 1999 (chamado de IL-99). Utilizando

os dados de BC em conjunto com estudos anteriores do IL-99 ($\delta^{18}\text{O}$, elementos maiores e traços – ver referências no artigo) os autores foram capazes de interpretar diversos eventos climáticos nestes últimos 13.000 anos.

Osmont *et al.* (2018a) observaram um padrão sazonal no BC do IL-99, com altas concentrações (2 a 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$) durante a estação seca (junho a outubro) e baixas concentrações (abaixo de 0,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$) durante a estação chuvosa (novembro a março). As altas concentrações observadas no registro foram explicadas pelos autores como causadas por um aumento das queimadas durante a estação seca em conjunto com uma menor precipitação no Nevado Illimani durante o mesmo período.

Os autores ainda observaram variabilidades climáticas em escalas de tempo mais longas, e as relacionaram com eventos comumente registrados no Hemisfério Norte, entre eles o Ótimo Climático do Holoceno, e, mais recente, o Período Quente Medieval e a Pequena Idade do Gelo¹¹ (Figura 21). Por último, um aumento das concentrações de BC a partir do ano 1730 d.C. foi relacionado a um aumento das queimadas no continente sul americano, devido a temperaturas mais elevadas e posteriormente ao desenvolvimento das populações e consequente desmatamento causado por isso (últimas décadas) (Figura 21a).

¹¹ O Ótimo Climático do Holoceno foi um período de temperaturas mais elevadas e mais seco durante o Holoceno (idades variáveis, aprox. 9.000–5.000 a.C.), identificado em sedimentos lacustres, depósitos de carvão, testemunhos de gelo e outros, tanto no Hemisfério Norte quanto no sul (Osmont, Sigl, *et al.*, 2018). O Período Quente Medieval (900–1300 d.C.) e a Pequena Idade do Gelo (~1500–1800 d.C.) foram períodos nos quais a temperatura esteve, respectivamente, mais quente e mais fria em relação a períodos próximos, e apresenta evidências de ter ocorrido principalmente na Europa e parte do Hemisfério Norte, causando alterações ambientais como retração/expansão de geleiras, desenvolvimento/declínio na agricultura e economia de países europeus (Michael E Mann, 2002; Michael E. Mann, 2002).

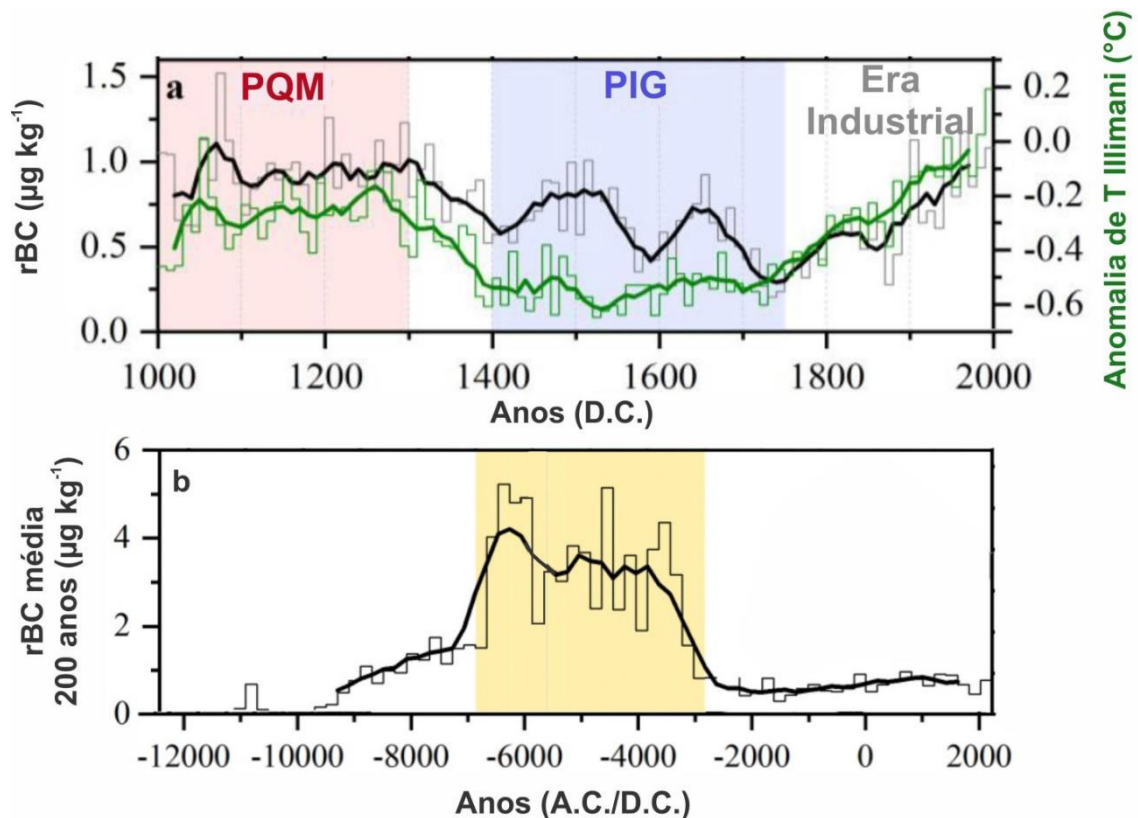


Figura 21. Concentrações de BC do testemunho de gelo IL-99. (a) Para o período entre 1000–2000 d.C., no qual os autores identificaram três períodos distintos: o Período Quente Medieval (PQM – altas concentrações de BC), a Pequena Idade do Gelo (PIG – concentrações em declínio) e a Revolução Industrial a partir de 1730 (concentrações crescentes de BC). (b) Para o período total coberto pelo testemunho (13.000 anos), a faixa amarela indica o Ótimo Climático do Holoceno. Modificado de Osmont *et al.* (2018a).

3.3.5 BC na Antártica

O estudo de impacto do BC no interior da Antártica ainda é um tema muito recente, principalmente pelas baixas concentrações e consequente baixa forçante climática que essas apresentam, em comparação às concentrações do Ártico e dos Himalaias (Wolff and Cachier, 1998; Bisiaux *et al.*, 2012b; Bond *et al.*, 2013; Qian *et al.*, 2015). Os principais trabalhos publicados envolvem o monitoramento desse particulado próximo às estações de pesquisa existentes no continente (Hansen *et al.*, 1988, 2001; Warren & Clarke, 1990; Wolff & Cachier, 1998; Weller *et al.*, 2013) ou o modelamento das trajetórias do BC até a Antártica (Fiebig *et al.*, 2009; Graf *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2012).

Chylek *et al.* (1992) foram os primeiros a investigar o BC em testemunhos de gelo antártico (estação Byrd), nos anos 1990, analisando 22 amostras de gelo compreendendo o período entre 13.000 e 700 anos AP. Após esta pesquisa, houve

uma lacuna muito grande até surgirem novos trabalhos (Silva, 2011; Bisiaux *et al.*, 2012a; Bisiaux *et al.*, 2012b).

Wolff & Cachier (1998) ressaltam que o ciclo anual do BC na Antártica é controlado pelo ciclo de queima de biomassa nas regiões tropicais do Hemisfério Sul, que ocorrem em maior quantidade e intensidade durante o período seco, entre maio e novembro. Ainda, sugerem que a deposição do BC é fortemente influenciada pela eficiência de transporte do particulado até a Antártica. Stohl & Sodemann (2010) concordaram sobre a sazonalidade apresentada por Wolff & Cachier (1998) e acrescentaram que o transporte de poluentes até as regiões polares ocorre de forma muito mais rápida para a Antártica. Deste modo, o fator dominante da sensibilidade dessas duas regiões à poluição é a proximidade de cada uma em relação às áreas fonte, o que explica a maior concentração de BC no Ártico do que na Antártica. Ainda, observaram que a troposfera antártica é muito mais sensível às emissões de BC oriundas da Austrália e da América do Sul, mesmo que o sul da África seja a maior emissora deste no hemisfério sul.

Esta última informação de Stohl & Sodemann (2010) reforça as conclusões obtidas por Li *et al.* (2008) sobre a origem dos particulados depositados na Antártica. Estes autores estudaram a origem da poeira mineral antártica por modelamentos e chegaram à conclusão de que a América do Sul é a principal área fonte para a parte da Antártica voltada para os oceanos Atlântico e Índico, e que a Austrália é a maior fonte de poeira para a região voltada para o oceano Pacífico (Figura 22).

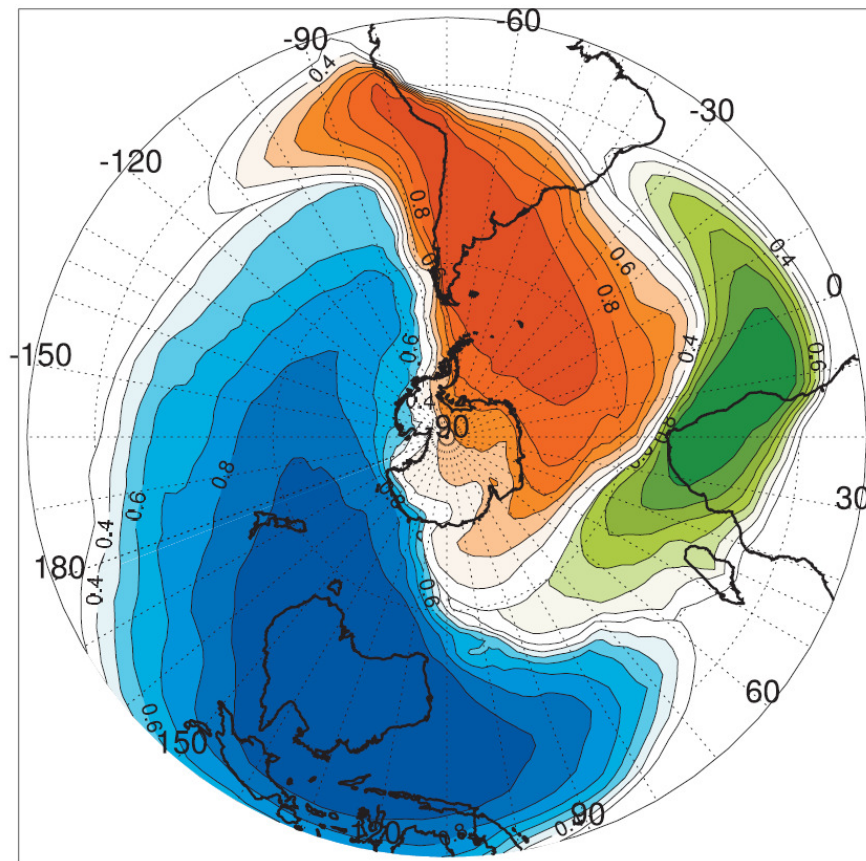


Figura 22. Contribuição relativa das três principais fontes de poeira mineral do Hemisfério Sul para a Antártica. Em azul, contribuição da Austrália, em verde, da África do Sul e em vermelho a contribuição da América do Sul. Modificado de Li *et al.* (2008).

Nas pesquisas realizadas próximas às estações de pesquisa o efeito das contaminações locais se mostrou claro para todos os autores (Hansen *et al.*, 1988, 2001; Warren & Clarke, 1990; Wolff & Cachier, 1998; Pereira *et al.*, 2006; Weller *et al.*, 2013). A maioria desses estudos relaciona parte das concentrações de BC a transporte de longa distância, porém sem adentrar em detalhes.

Pereira *et al.* (2006), no entanto, relacionaram a emissão de BC oriunda das queimadas da América do Sul com as concentrações de BC observadas durante o fim do inverno e início de primavera na estação brasileira Comandante Ferraz, Ilha Rei George nos anos 1993, 1997 e 1998. Os autores observaram concentrações médias anuais de 8.3 ng m^{-3} ; médias de $\sim 10 \text{ ng m}^{-3}$ no verão, relacionadas à presença de estações na ilha Rei George, com eventos isolados atingindo até 80 ng m^{-3} . Concentrações de inverno atingiram $7\text{--}8 \text{ ng m}^{-3}$, e seu transporte a partir da América do Sul foi relacionado à mecanismos de circulação não lineares e intermitentes sobre o continente em conjunto com sistemas sinóticos atuando sobre o estreito de Drake.

Stohl & Sodemann (2010) ainda citam a atividade de navios (turísticos e científicos) como fontes de contaminação, responsáveis por emitir até 50% das concentrações de BC em latitudes maiores que 60°S e até 1000 metros de altitude. Graf *et al.* (2010) também apontam para a contaminação de origem naval como um fator a ser considerado (Figura 23), no entanto estima que esta ocorra em muito baixa concentração e mesmo na Península Antártica (local com maiores emissões de BC) não ultrapassa 0,1 pptv.

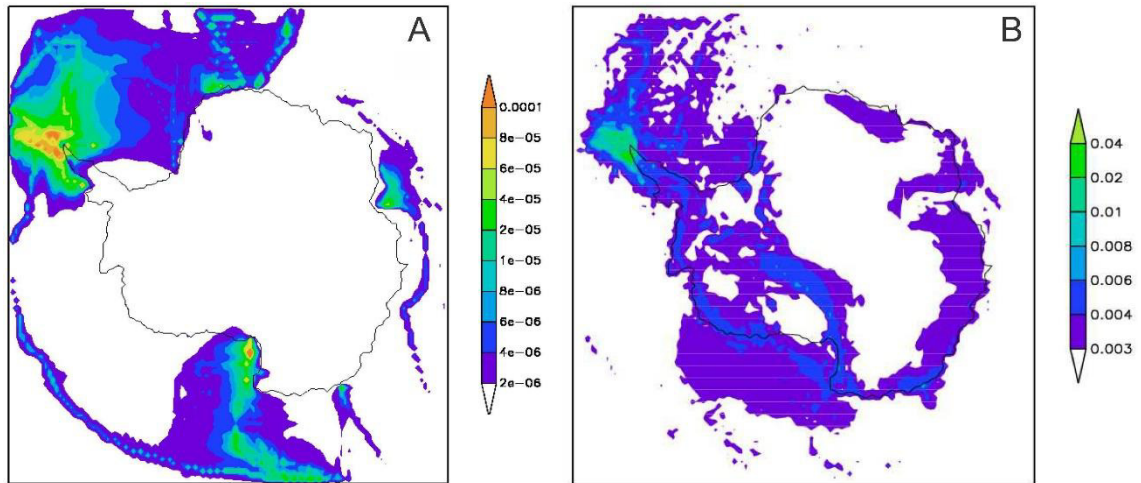


Figura 23. a) Média das concentrações de BC na atmosfera antártica (ppbv) para dezembro de 2004 (para a camada até 50 metros de altitude acima da superfície). Dezembro é o mês de maior atividade antropogênica na região, e por isso de maior emissão de BC. b) Deposição anual de BC em kg km^{-2} . O estudo levou em consideração apenas os navios como fontes de BC, portanto os gráficos apresentam apenas o BC emitido por estas fontes. Modificado de Graf *et al.* (2010).

Arienzo *et al.* (2017) modelaram o fluxo de BC para a Antártica para o período 1850–2000, utilizando registros de BC e da acumulação de neve nos testemunhos de gelo do continente (Figura 24). Os autores observaram um aumento do fluxo do particulado, principalmente nas regiões costeiras do continente. Como o BC se deposita principalmente por meio úmido (Flanner *et al.*, 2007), Arienzo *et al.* (2017) atribuíram a diferença de fluxos de BC entre a costa e interior da Antártica à taxa de precipitação nessas áreas: a maior precipitação das áreas costeiras é uma forma eficaz de retirar o BC da atmosfera, e assim as áreas do interior do continente recebem menos do particulado. No entanto, Bisiaux *et al.* (2012a, 2012b) defendem que a deposição do BC não está associada à intrusão de massas de ar de origem marinha, e que o transporte atmosférico em maiores altitudes (troposfera livre) seria o principal responsável pela deposição de BC no interior da Antártica para o período.

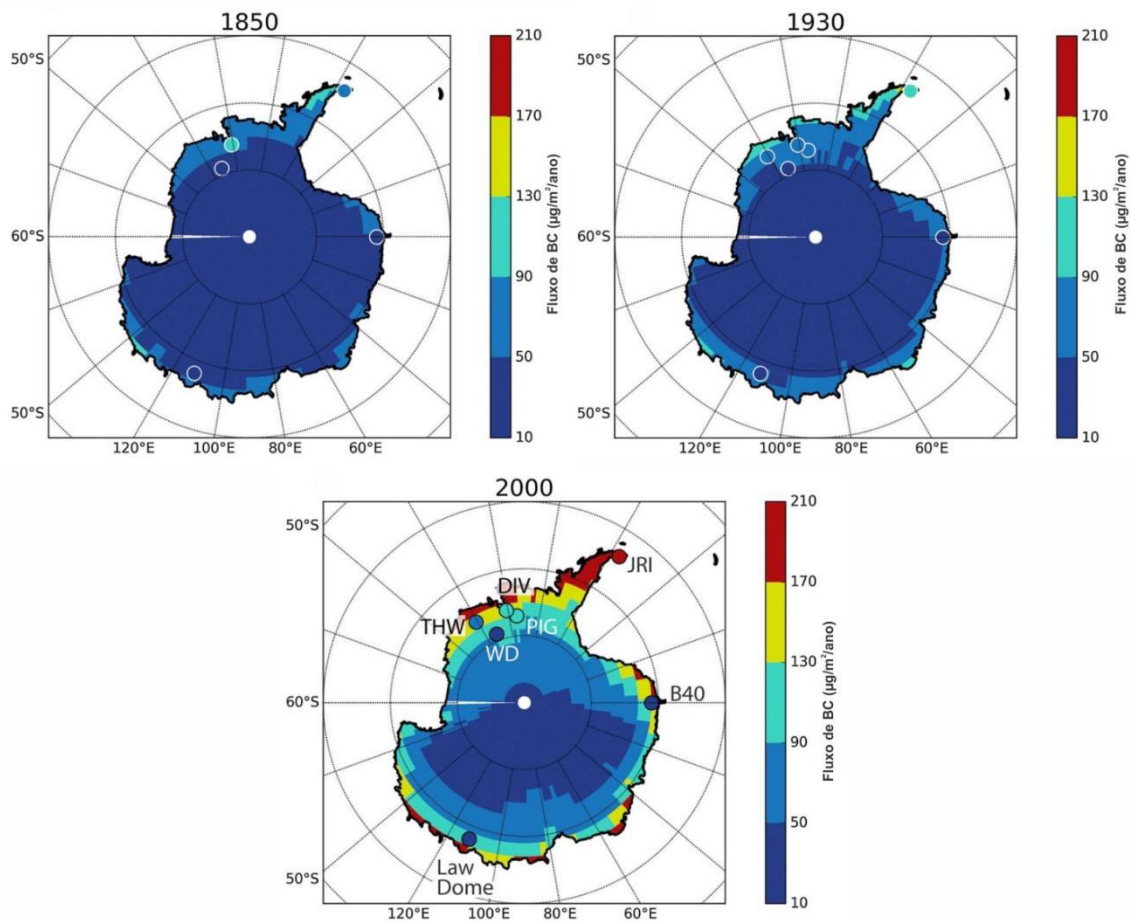


Figura 24. Fluxos de BC para o continente antártico para o período 1850–2000. Círculos indicam testemunhos de gelo utilizados para a modelagem (JRI = James Ross Island; DIV = Divisor entre geleiras Pine Island e Thwaites; THW = Geleira Thwaites; PIG = Geleira Pine Island; WD = WAIS Divide; B40 = Testemunho da Antártica Oriental; Law Dome = Domo Law). Modificado de Arienzo *et al.* (2017).

3.3.5.1 BC em testemunhos de gelo da Antártica

A Figura 25 apresenta os testemunhos de gelo analisados para BC no continente antártico.

Chýlek *et al.* (1992), ao analisarem 22 amostras do testemunho da estação Byrd, Antártica Ocidental, identificaram no registro de BC a transição entre o Último Período Glacial (encerrado aprox. 11.650 anos AP) e o Holoceno. No primeiro período, a média de BC observada foi de $0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$, enquanto que no Holoceno a média atingiu $0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$, variando entre $0,10$ e $0,95 \mu\text{g kg}^{-1}$. Os pesquisadores ainda notaram que o aumento do BC ocorreu centenas de anos após os aumentos do $\delta^{18}\text{O}$, CO_2 e CH_4 terem ocorrido.

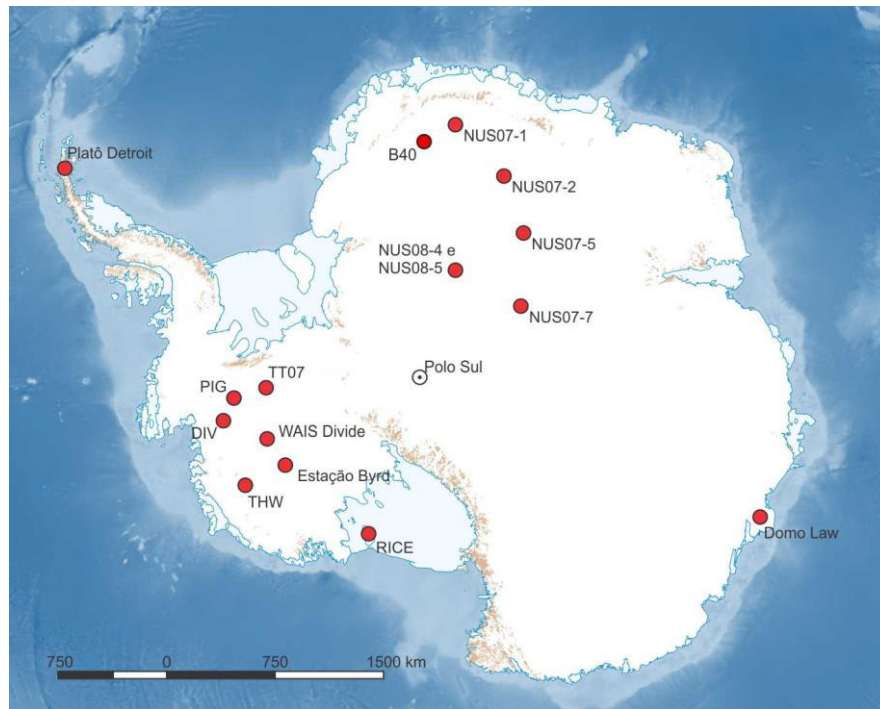


Figura 25. Testemunhos de gelo analisados para BC na Antártica. Os pontos e os referidos trabalhos são: Estação Byrd - Chýlek *et al.* (1992); WAIS Divide - Bisiaux *et al.* (2011), Bisiaux *et al.* (2012b), Arienzo *et al.* (2017); B40 - Arienzo *et al.* (2017); Platô Detroit – Silva (2011); Pontos “NUS0X-X” - Bisiaux *et al.* (2012a); Domo Law - Bisiaux *et al.* (2011) e Bisiaux *et al.* (2012b); PIG, DIV e THW - Pasteris *et al.* (2014). Ponto TT07 se refere à investigação desta tese.

Arienzo *et al.* (2017) corroboram os achados iniciais de Chýlek *et al.* (1992), de um aumento das concentrações médias de BC no final do último máximo glacial. Os autores analisaram dois testemunhos de gelo antárticos, um perfurado no divisor de fluxo do manto de gelo da antártica ocidental (*West Antarctic Ice Sheet divide ou WAIS Divide*), contemplando o período entre 14.000 e 2.475 anos AP, e o outro na costa da Antártica Oriental (B40), contemplando o período entre 2.485 anos e o presente (Figura 26). Utilizando dados destes, em conjunto com modelos climáticos, os pesquisadores concluíram que as queimadas da América do Sul, mais especificamente dos Pampas e da Amazônia, são a principal fonte de BC para a Antártica para o período recente (início do Holoceno até hoje). Ainda, associam tendências de longa duração nos fluxos de BC a variações no padrão de chuvas (Sistema de Monções da América do Sul - SMAS¹²) e a oscilações norte-sul da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT¹³). Quando o SMAS estava enfraquecido, devido ao deslocamento da ZCIT para norte, menos precipitação ocorreu na

¹² A América do Sul não apresenta variações latitudinais da ZCIT tão expressivas quanto no continente Africano, sul da Ásia e norte da Austrália, mas ainda assim apresenta um sistema de monção (Gan *et al.*, 2018)

¹³ Zona de baixa pressão que circunda a terra, próxima ao Equador, na qual os ventos alísios do hemisfério norte e sul se encontram. Essa faixa de alta nebulosidade se desloca latitudinalmente com a mudança de estações, estando mais ao sul durante os meses de verão do hemisfério sul e mais ao norte durante os meses de verão do hemisfério norte (Rosa & Silva, 2016).

Amazônia, aumentando a queima de biomassa na região. Nos períodos em que a ZCIT estava mais ao sul e o SMAS estava fortalecido, o clima estava mais úmido devido ao aumento de precipitações, e conseqüentemente a ocorrência de queimadas diminuiu.

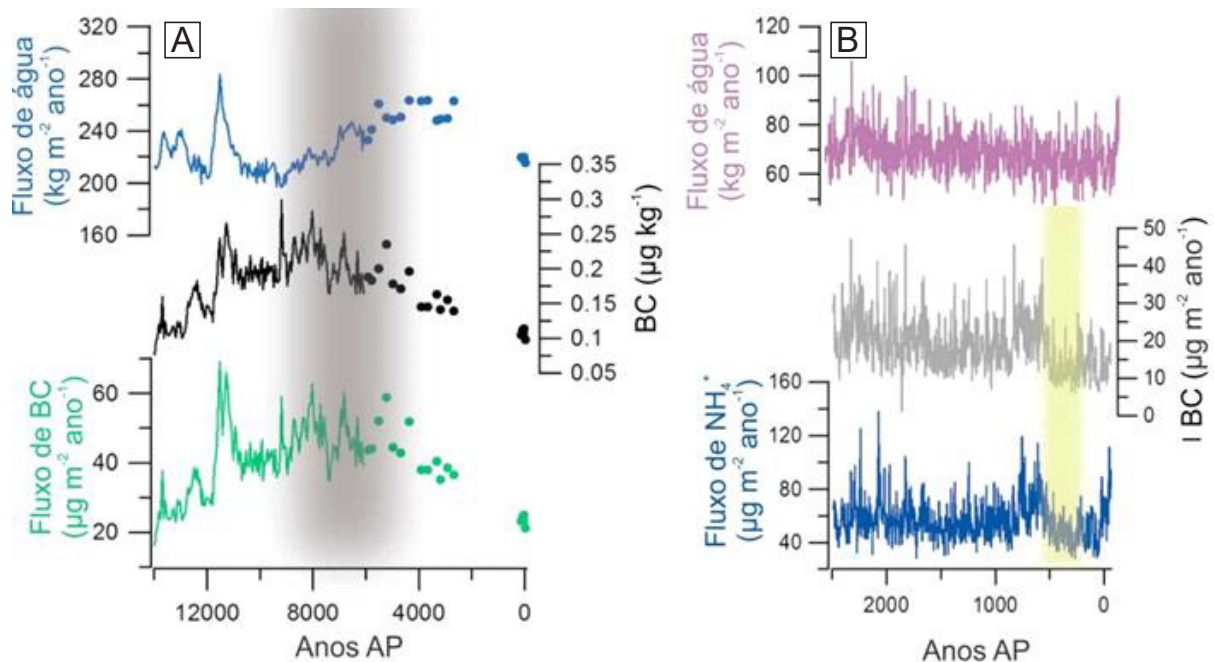


Figura 26. (a) Concentrações de BC, fluxo de BC e fluxo de água para o *WAIS Divide*. Área delimitada em cinza indica período de elevada deposição de BC, enquanto círculos indicam medições realizadas em zona de gelo quebradiço. Os autores consideram que o aumento de concentração em 11.000 AP é devido a um aumento do fluxo de água, não de emissões de BC. (b) Indicadores de queima de biomassa no testemunho B40 (BC e NH_4^+). Área amarela indica período de redução do fluxo de BC. Modificado de Arienzo *et al.* (2017).

Um registro para a Península Antártica é apresentado por Silva (2011), que analisou o BC em um testemunho de gelo de 20 m coletado no Platô Detroit, Península Antártica, representando aproximadamente 4 anos de registros climáticos (devido à alta acumulação de neve). O autor constatou que a variabilidade anual do particulado entre 2003 e 2007 correspondeu principalmente à sazonalidade das queimadas do Hemisfério Sul, especialmente às queimadas da América do Sul, com picos de BC próximos a $4 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Bisiaux *et al.* (2012a, 2012b) realizaram perfurações nos mantos de gelo oriental e ocidental da Antártica, obtendo registros de BC de mais de 200 anos atrás (até o ano de 1800), cujas concentrações apresentaram-se variáveis temporalmente e espacialmente. Para locais de menor altitude ($< 2500 \text{ m}$), esses autores observaram uma correlação entre as concentrações de BC e as emissões

hemisféricas deste particulado; para os sítios localizados em maiores altitudes (> 2500 m), o principal fator de controle das concentrações de BC foram a variação dos processos atmosféricos de transporte deste poluente.

A análise de dois testemunhos de gelo distantes ~3500 km entre si (perfurados no domo Law e no *WAIS Divide*) realizada por Bisiaux *et al.* (2012b) e contemplando o período 1850–2001 indica uma correlação variável entre ambos, inicialmente muito baixa (1850–1950) e posteriormente muito alta (1950–2001). Os autores observaram uma variabilidade interanual a decadal das concentrações de BC, e associaram esta à efeitos causados pela AAO¹⁴ ou pelo ENOS¹⁵ no ciclo hidrológico da América do Sul, afetando a quantidade de queimadas e consequente emissão de aerossóis deste continente. As concentrações médias encontradas pelos autores nestes testemunhos foi de 0,04 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (verão) e 0,15 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (inverno) para o testemunho obtido no *WAIS divide*, enquanto que os valores encontrados para o testemunho do domo Law foram 0,08 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (verão) e 0,12 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (inverno). Apesar da pouca correlação entre os testemunhos para o período entre 1850–1950, os autores observam um significativo decréscimo das concentrações de BC a partir de 1950 até ~1980, seguido de um aumento também significativo posterior, até o ano de 2001 (Figura 27).

Para o primeiro período citado no trabalho (1850–1950), os autores estimam que a influência antrópica seja mínima e que o maior aporte de BC na Antártica seja de fontes naturais (queimadas). A pequena parcela antrópica pode estar associada às atividades de mineração e queima de carvão (Bisiaux *et al.*, 2012b), que já ocorriam no século XIX na Austrália, África do Sul e América do Sul (Vallelonga *et al.*, 2002).

Para o período mais recente (1950–2001), no entanto, os autores atribuem as concentrações de BC diretamente à atividade antrópica. O período de redução das concentrações desse poluente nos testemunhos, ocorrido a partir de 1950 (Figura 27), é consistente com a redução de queimadas em savanas e biomas de vegetação rasteira do Hemisfério Sul, conforme aponta o inventário realizado por Lamarque *et al.* (2010). Nota-se também um aumento das concentrações de BC nos testemunhos

¹⁴ AAO - Oscilação Antártica: é um modo hemisférico de variabilidade climática de baixa frequência que descreve o movimento norte-sul do cinturão de ventos do oeste (*westerlies*) que circunda a Antártica. É descrito como o gradiente meridional de pressão entre as latitudes extratropical e a região polar (Aquino, 2012). Também conhecido como *Southern Hemispheric Annular Mode* (SAM) ou Modo Anular do Hemisfério Sul, em português.

¹⁵ ENOS: *El Niño* Oscilação Sul, ou ENSO - *El Niño/Southern Oscillation* é um fenômeno natural de interface oceano/atmosfera responsável por causar variabilidades climáticas globais em escalas de tempo sazonais a interanuais (Wolter and Timlin, 2011).

a partir de ~1980, quando então essas se igualam ou superam as concentrações observadas no início do registro obtido (1850).

No entanto, os autores citam que o decréscimo observado entre 1950 e 1980 não condiz com o aumento das queimadas florestais, desmatamentos e aumento das emissões oriundas de combustíveis fósseis do mesmo hemisfério, de modo que os autores sugerem que sejam realizados mais estudos de circulação atmosférica e coletados mais testemunhos de gelo, visando melhorar a compreensão dos processos da circulação atmosférica e de deposição envolvidos no ciclo de transporte do BC.

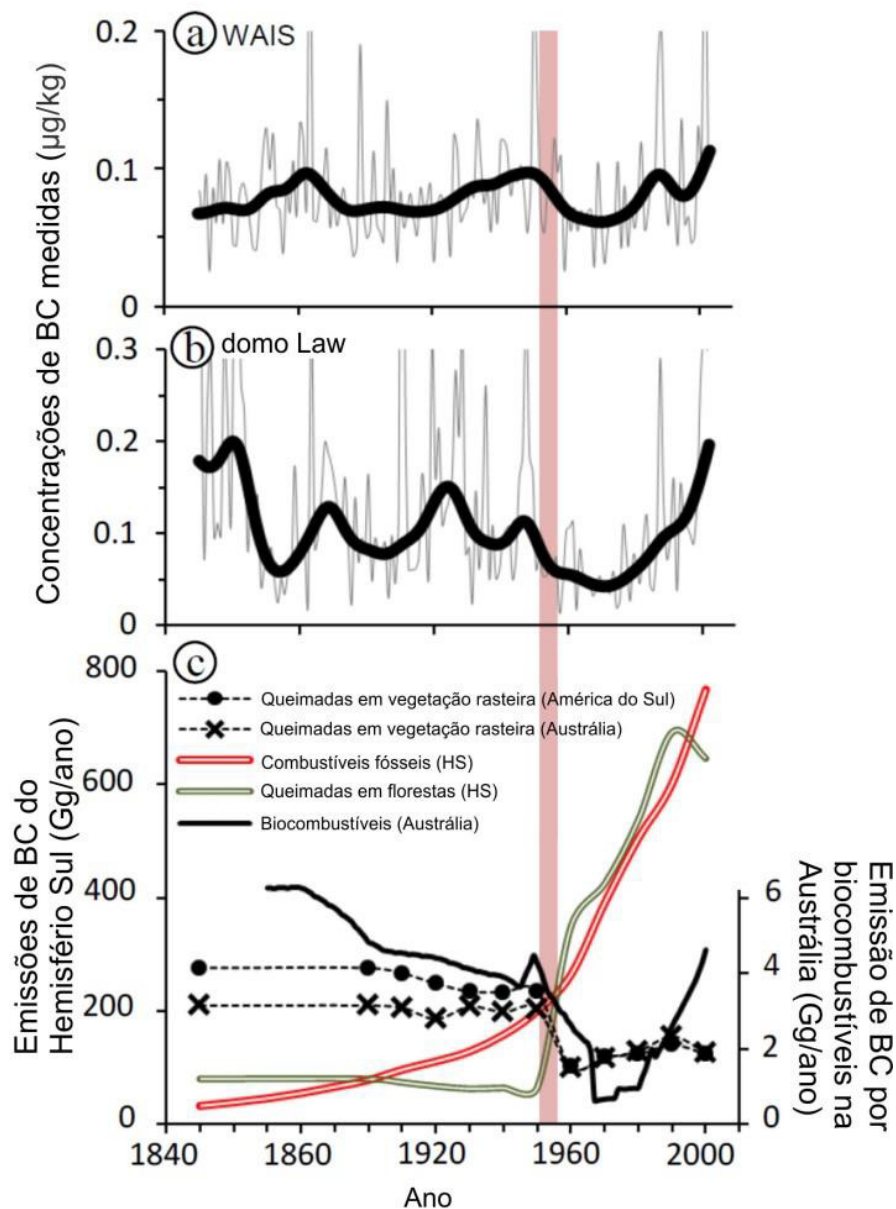


Figura 27. Concentrações de BC para os testemunhos do *WAIS Divide* (a) e *domo Law* (b). Linhas de cor cinza representam as concentrações em resolução anual, enquanto que linhas pretas são resultado de atenuação estatística de 21 anos. Item (c) apresenta a reconstrução das emissões de BC do Hemisfério Sul – HS (queimadas, combustíveis fósseis, biocombustíveis). A linha vertical de

cor rosa indica o início do programa de prevenção de queimadas australiano. Modificado de Bisiaux *et al.* (2012b).

Já o trabalho de Bisiaux *et al.* (2012a) analisou as concentrações de BC em 6 testemunhos de gelo de até 90 metros de profundidade obtidos na Antártica Oriental (Figura 28). As variações espaciais encontradas são explicadas principalmente pela diferença na altitude dos sítios estudados (entre 2500 e 3700 metros de altitude) e por processos de deposição únicos para cada sítio.

As concentrações anuais médias de BC observadas nesses registros variam de 0,10 a 0,18 $\mu\text{g kg}^{-1}$, com uma tendência de aumento de $\sim 0,03 \pm 0,01 \mu\text{g kg}^{-1}/100$ anos. A existência de processos deposicionais (variação da taxa de acumulação) e pós-deposicionais (remobilização pelo vento e sublimação da neve) impediram a análise desses dados em escala sazonal, restringindo as interpretações a escalas anuais a decadais.

Apesar de variações entre testemunhos e ausência de tendência em alguns deles, os autores observaram um período de baixa concentração de BC entre os anos 1890 a ~ 1915 , similar ao encontrado por Bisiaux *et al.* (2012b) para o domo Law e o *WAIS Divide*. Este período é seguido por outro de altas concentrações até 1940, correlacionado apenas com o testemunho obtido no domo Law, não observado no *WAIS Divide*. O período de baixa variação (1940–1980) observado nos testemunhos de Bisiaux *et al.* (2012b) não foi observado nos 6 testemunhos de Bisiaux *et al.* (2012a), porém o período posterior, de aumento das concentrações de BC (1980–2000), apareceu visível tanto no primeiro trabalho quanto no segundo.

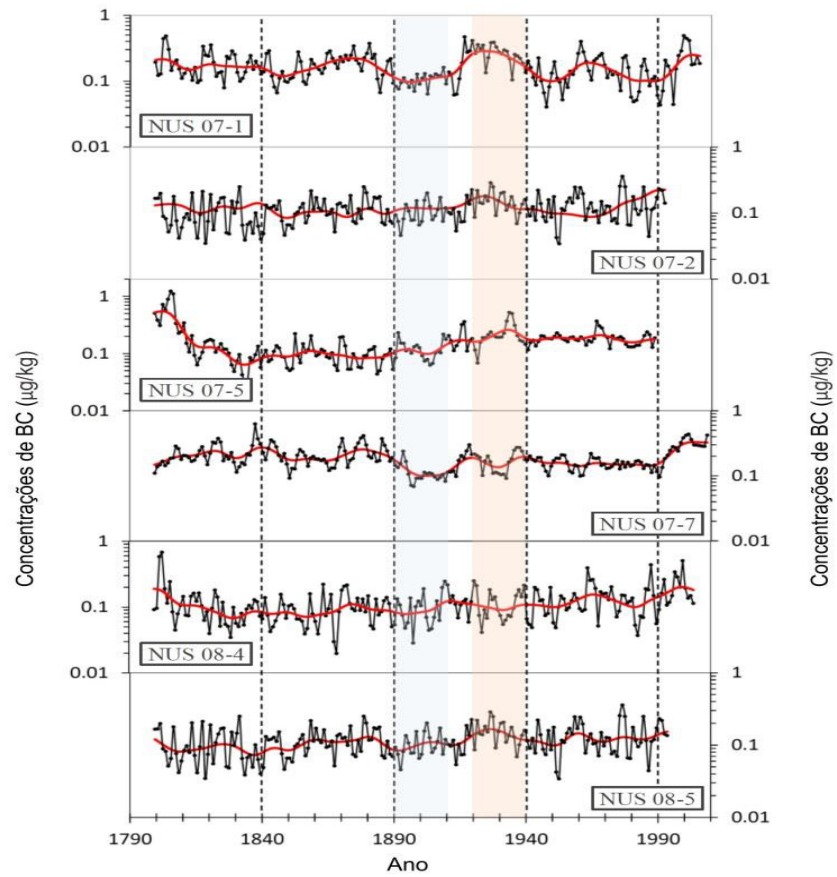


Figura 28. Concentrações de BC encontradas nos 6 testemunhos perfurados na Antártica Oriental. Linhas de cor preta representam dados brutos, enquanto que a linha vermelha apresenta resultados de atenuação estatística de 21 anos. Modificado de Bisiaux *et al.* (2012a).

4 Metodologia

A seguir é descrita a metodologia utilizada para a geração de dados para esta tese e descrição dos equipamentos para a análise de rBC.

4.1 A análise de BC em amostras de neve e gelo

Existem vários métodos para análise de BC em amostras de neve e gelo, e uma descrição mais aprofundada pode ser obtida em Petzold *et al.* (2013). Os primeiros trabalhos utilizavam técnicas de análise termo-ópticas (Chylek *et al.*, 1984; Chýlek *et al.*, 1987, 1992), porém essas podem subestimar ou superestimar a concentração de massa de BC devido a questões analíticas relacionadas com a etapa de filtragem (Wendl *et al.*, 2014), na qual a menor fração das partículas de carbono elemental normalmente se perde (Osmont *et al.*, 2018). Este método também exige volumes consideráveis de neve ou gelo, da ordem de 0,1–1,0 litros de amostra, dependendo da concentração de BC na amostra (Menking, 2013), o que para testemunhos de gelo pode resultar em resultados de baixa resolução temporal (Wendl *et al.*, 2014).

Deste modo, o fotômetro SP2 (*Single Particle Soot Photometer - Droplet Measurement Technologies*, Boulder, Colorado, EUA), inicialmente construído para analisar o rBC na atmosfera (ver Schwarz *et al.*, 2006), passou a ser utilizado para amostras da criosfera. O SP2 foi utilizado pela primeira vez para amostras de neve e gelo por McConnell *et al.* (2007), que analisaram um testemunho de gelo da Groelândia contemplando o período 1788–2000 D.C. Desde então, diversos estudos utilizaram o equipamento (Kaspari *et al.*, 2011, 2015; Bisiaux, *et al.*, 2012a; Bisiaux *et al.*, 2012b; Casey *et al.*, 2017; Osmont, 2018).

O SP2 não requer uma etapa prévia de filtragem e, além disso, necessita de muito menos amostra para análise do que outros métodos (em torno de 5 mL). Desse modo, a resolução temporal do registro é mais detalhada. No entanto, como o equipamento foi inicialmente desenvolvido para analisar aerossóis e não líquidos, é necessário nebulizar a amostra antes de transportá-la ao SP2 (Wendl *et al.*, 2014).

4.2 O funcionamento do SP2

O SP2 utiliza incandescência induzida por laser para mensurar a massa de partículas individuais de BC. As partículas entram no sistema transportadas por um jato de ar e passam por um feixe de laser Nd-YAG¹⁶ de onda contínua operando a 1064 nm (infravermelho) e com uma potência de 3 MW cm⁻². O feixe de laser é em formato Gaussiano, com 230 microns de largura a 90% da potência máxima (Droplet Measurement Technologies, 2013).

Ao passar pelo laser, as partículas de BC absorvem energia e são aquecidas a uma temperatura próxima a 4200 K (aprox. 3925 °C). A energia emitida nessa incandescência é captada por detectores, e a determinação quantitativa da massa da partícula de BC é então feita, independente da morfologia da partícula e sem interferência de materiais semi-voláteis e particulados de poeira misturadas (Schwarz *et al.*, 2006; Moteki & Kondo, 2010). O pico de intensidade de luz que uma partícula emite é proporcional ao seu tamanho e massa (Schwarz *et al.*, 2006; Slowik *et al.*, 2007; Mori *et al.*, 2016) (Figura 29). O SP2 fornece uma medida indireta da massa de partícula, sendo que o tamanho (diâmetro) da mesma pode ser calculado pela equação:

$$d_m = \left(\frac{6 M}{\pi \rho_v} \right)^{1/3}$$

onde d_m é o diâmetro, em massa-equivalente, da partícula de BC; M é a massa da mesma e ρ_v é sua densidade verdadeira, considerada neste trabalho como sendo 1800 kg m⁻³ ou 1,8 g cm⁻³ (Moteki & Kondo, 2010).

¹⁶ Acrônimo do inglês “*neodymium-doped yttrium aluminium garnet*”. É um cristal de granada (Nd:Y₃Al₅O₁₂) utilizado como meio ativo para lasers em estado sólido que possui óxido de ítrio e alumínio cristalino dopado com íons de neodímio (Souza Pinto, 2014).

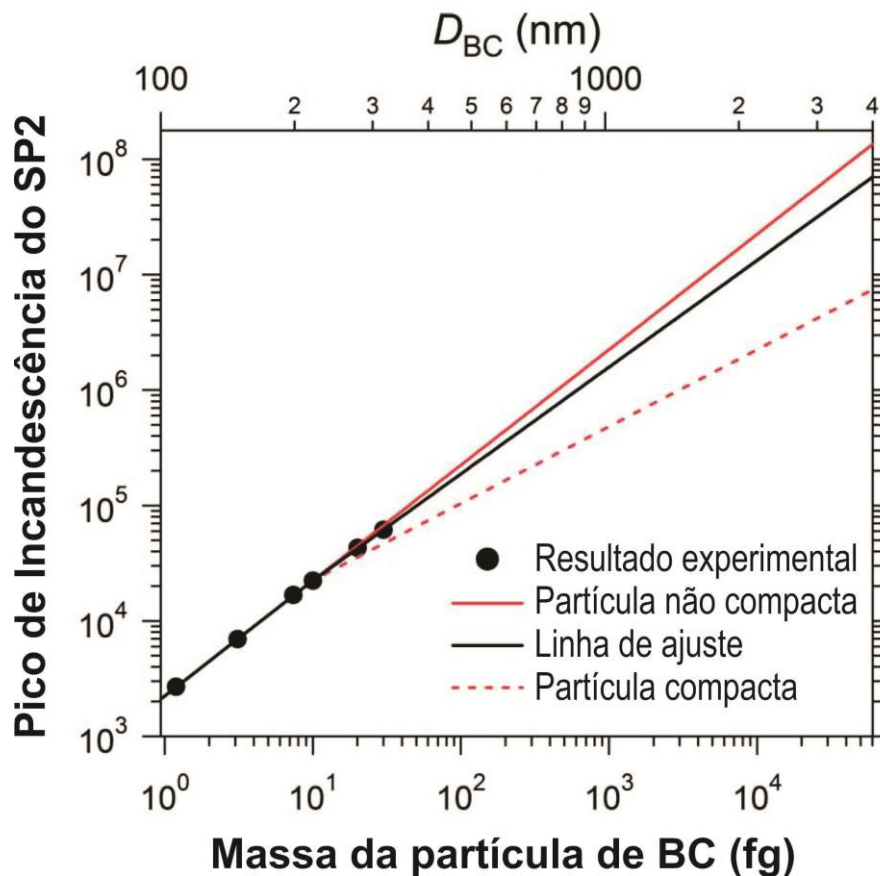


Figura 29. Relação entre massa (fg), diâmetro de partícula (D_{BC} , em nm) e pico de incandescência do sinal captado pelo SP2. Modificado de Mori *et al.* (2016).

Quatro detectores ópticos recebem o sinal emitido pelas partículas que passam pelo laser: dois deles são configurados para captar a luz nos espectros de onda de banda larga e banda estreita (350–800 nm e 630-800 nm, respectivamente). Um terceiro sensor detecta o espalhamento de luz de partículas de BC cobertas ou revestidas com outros materiais, mas não é utilizado quando se trata de amostras líquidas (Menking, 2013). Na CWU, o quarto detector do SP2 é outro detector de banda larga (350–800 nm).

De modo a expandir os limites de detecção de tamanho das partículas de BC, os detectores de banda larga e banda estreita têm seus sinais amplificados eletronicamente em canais de baixo ganho e alto ganho (Moteki & Kondo, 2010; Wendl *et al.*, 2014). Ainda, o sistema do SP2 permite analisar os resultados obtidos combinando canais (por exemplo, combinando o canal de banda larga e alto ganho com o canal de banda estreita e baixo ganho e, assim, maximizar o limite de detecção de massa de BC por partícula (Wendl *et al.*, 2014).

A Figura 30 mostra um desenho esquemático do funcionamento do SP2 e seus principais componentes. O SP2, configurado de fábrica, detecta partículas entre 80–500 nm diâmetro equivalente-massa, assumindo uma densidade de 1,8 g

cm^{-3} sem espaços vazios na partícula (Droplet Measurement Technologies, 2013), no entanto Mori *et al.* (2016) modificaram a configuração original e foram capazes de detectar partículas de até 4000 nm. O SP2 existente na CWU também é um SP2 modificado (de amplo espectro) capaz de detectar com confiabilidade partículas na faixa entre 80 e 2000 nm.

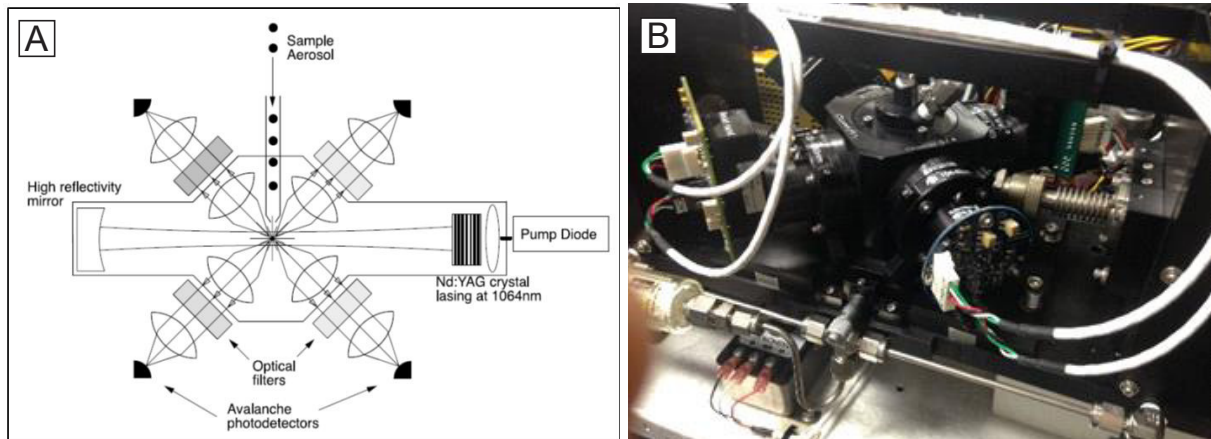


Figura 30. (a) Desenho esquemático do funcionamento do SP2 e seus componentes. Modificado de Schwarz *et al.* (2006). (b) Fotografia dos mesmos componentes.

4.2.1 Calibração Interna do SP2

O SP2 necessita de calibração empírica para atribuir uma determinada massa de partícula de BC a uma determinada resposta do equipamento. Esta é chamada de calibração interna por Wendl *et al.* (2014) e é obtida registrando-se a altura média do pico do sinal incandescente para partículas de BC puro de massa conhecida em toda a faixa dinâmica do SP2 (Gysel *et al.*, 2011). Splines quadráticas¹⁷ são utilizadas para relacionar os picos de altura ao tamanho de partícula e assim formar as curvas de calibração (Menking, 2013).

No SP2 do ICL/CWU, essa calibração foi realizada utilizando um Analisador Centrífugo de Massa de Partículas Couette (*Couette Centrifugal Particle Mass Analyzer (CPMA)*) e uma solução de BC polidispersa chamada Aquadag diluída em água Milli-Q (MilliQ-Element, Millipore, Milford, EUA - 18,2 M Ω).

Analisadores de massa de partícula funcionam selecionando partículas pela sua relação massa/carga, utilizando um equilíbrio entre as forças eletrostáticas e

¹⁷ Uma **spline** é uma curva definida matematicamente por dois ou mais *pontos de controle*. Os pontos de controle que ficam na curva são chamados de *nós*. Os demais pontos definem a tangente à curva em seus respectivos *nós*. A spline quadrática é uma spline de interpolação, na qual a curva passa por todos os pontos (informação do Livro de Cálculo Numérico mantido pelo projeto REAMAT, da UFRGS - https://www.ufrgs.br/reatmat/CalculoNumerico/livro-sci/i1-interpolacao_cubica_segmentada_-_spline.html, acessado em 11/03/2019).

centrífugas (Ehara *et al.*, 1996), e são mais adequados para a calibração interna do SP2 do que os analisadores de mobilidade diferencial. Estes últimos classificam as partículas pelo seu tamanho, necessitando de cálculos adicionais e suposições para se obter a massa do particulado (Gysel *et al.*, 2011). Ainda, o CPMA é uma evolução tecnológica do Analisador de Massa de Partículas Aerossóis (Olfert & Collings, 2005).

Aquadag (Acheson Industries Inc., Port Huron, MI, EUA) é um lubrificante industrial à base de grafite que consiste em uma suspensão coloidal de agregados de carbono grafitico diluído em água Milli-Q, com um conteúdo de BC entre 71–76% da massa sólida total. Outras substâncias são utilizadas como concentrado padrão para calibrações no SP2, no entanto o Aquadag é considerado, juntamente com a fuligem de fulereno, como os melhores materiais para calibrações do SP2 para análise de amostras de neve (Wendl *et al.*, 2014). Isso ocorre pois a distribuição de tamanho de partícula de BC do Aquadag e da fuligem de fulereno está dentro dos limites de detecção do SP2 e se assemelha à distribuição de massa esperada em amostras de neve (Figura 31).

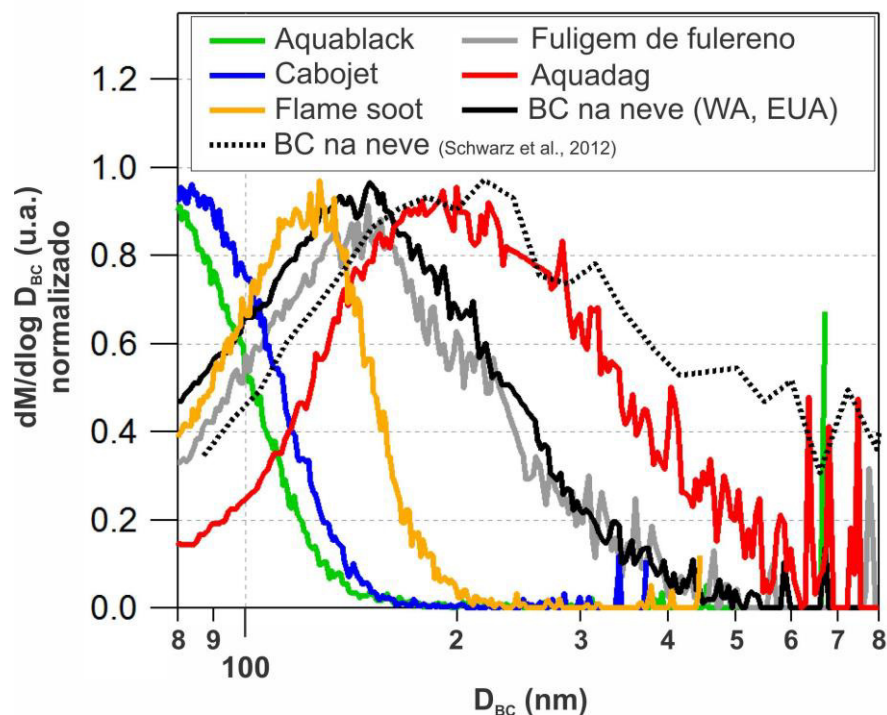


Figura 31. Comparação das curvas de distribuição de tamanho dos principais materiais utilizados para calibração do SP2. Duas distribuições de tamanho de BC na neve são apresentadas para comparação (BC na neve de Blewet Pass, WA, EUA, e de Denver, CO, EUA – este último retirado de Schwarz *et al.* (2012)). Note que as curvas do *Aquablack*, *Cabojet* e *Flame soot* ocorrem parcialmente fora do limite inferior de detecção confiável do SP2 (80 nm). Ainda, note que estes três concentrados não apresentam significativa massa de partículas acima de 200 nm. Modificado de Wendl *et al.* (2014).

O processo de calibração interna envolve nebulizar a amostra de Aquadag diluída, passa-la por um dessecador de sílica para retirar a umidade presente no aerossol e por um aparelho de raios-X (Advanced Aerosol Neutralizer Modelo 3088, TSI Inc., EUA) para neutralizar as cargas das partículas; só então pelo CMPA e SP2 (Figura 32).

O CMPA foi configurado para selecionar um tamanho específico de partícula por um tempo determinado. As partículas do tamanho selecionado passam então ao nebulizador e são analisadas pelo SP2. Cada sessão foi executada por um período entre 30 minutos e 6 horas para coletar um número estatisticamente significativo de partículas, rodando massas entre 0,5–800 femtogramas em uma ordem descontínua (visando assim sobrepujar qualquer possível oscilação ocorrida no CMPA) (Menking, 2013). O fluxo de ar para o CMPA foi calibrado para $1,12 \text{ L min}^{-1}$ utilizando um monitorador de fluxo mini-Buck modelo-5 (A. P. BUCK, INC., Orlando, FL, EUA).



Figura 32. Processo de calibração interna do SP2. Setas indicam, da esquerda para a direita: Nebulizador próprio para a calibração interna, dessecador, neutralizador de cargas (aparelho de raios-X), CMPA e SP2.

Curvas de calibração foram geradas com os dados obtidos nesta etapa. O canal de alto ganho de banda larga duplicado (*Broadband High Gain #2 – B2HG*) foi selecionado para a análise das concentrações de BC do testemunho, visto se tratar do canal com melhor resposta a menores massas (onde a maioria das partículas de BC se encontra). Para a análise das distribuições de massa e tamanho, o canal de

baixo ganho de banda larga duplicado (*Broadband Low Gain #2 – B2LG*) também foi utilizado, considerando que este canal detecta preferencialmente partículas grandes (até 2000 nm).

A tabela de dados de massa e todas as curvas de calibração desta etapa são apresentadas no anexo 1. Um exemplo de histograma para determinação das *splines* é apresentado na Figura 33. A curva de calibração do canal B2HG é apresentada na Figura 34.

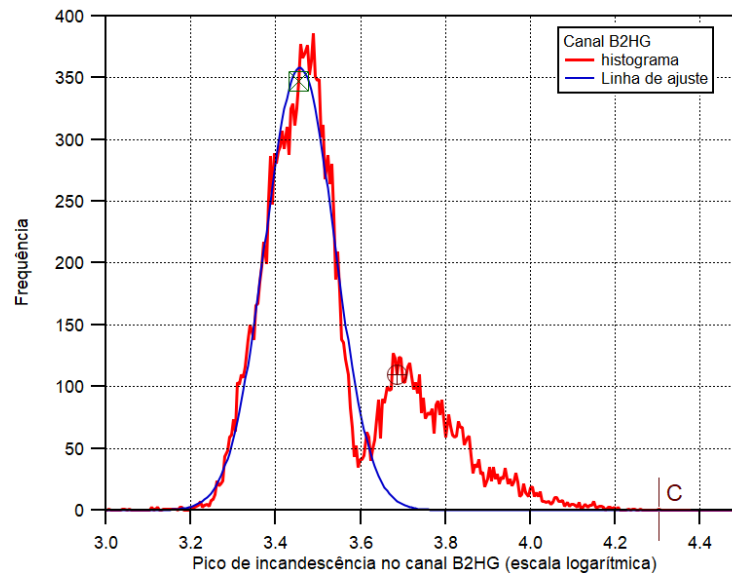


Figura 33. Exemplo de histograma de calibração interna do SP2, nesse caso mostrando o pico de incandescência médio para partículas de BC de 6 fg.

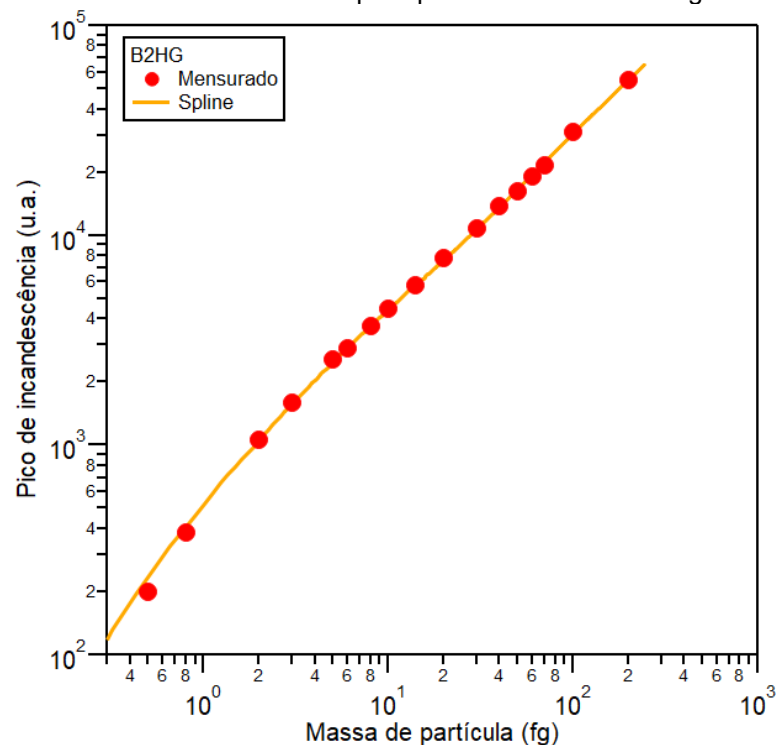


Figura 34. Curva de calibração do canal B2HG para o intervalo de 0,5–200 fg. Eixo x indica a massa de cada massa analisada na calibração, em femtogramas; eixo y indica a altura do pico de incandescência produzido (em unidades arbitrárias).

4.3 O nebulizador CETAC Marin-5

Como o SP2 foi inicialmente desenvolvido para analisar amostras de ar, é necessário realizar a nebulização das amostras líquidas para permitir a entrada das mesmas no SP2 sem danificar os sensores ópticos. Segundo Osmont (2018), esta etapa adiciona mais incertezas à análise com o fotômetro e induz a perdas de partículas de BC devido à nebulização imperfeita, remoção de BC com a água que é descartada, ou adsorção do particulado aos componentes do nebulizador. Apenas uma parcela do BC das amostras que entram no nebulizador efetivamente atinge a entrada do SP2. Essa fração corresponde à eficiência de nebulização (ou de extração), cuja determinação envolve o monitoramento da perda das partículas durante o funcionamento do sistema.

Três tipos de nebulizadores têm sido utilizados em conjunto com o SP2, cada qual com características específicas e diferentes eficiências de nebulização (Wendl *et al.*, 2014): O nebulizador de colisão (*Collision type nebulizer* – CTN), o nebulizador ultrassônico (*Ultrasonic nebulizer* – USN) e o nebulizador pneumático concêntrico (*Concentric Pneumatic Nebulizer* – CPN). No laboratório da CWU, e para este trabalho, foi utilizado o CETAC Marin-5 (Teledyne CETAC Technologies, Omaha, NE, EUA), um CPN.

O CTN e o USN possuem certas limitações que podem se tornar impeditivas quando o foco é analisar amostras de ambientes prístinos, como o caso da Antártica. O CTN apresenta uma eficiência baixa para amostras com menos de 1 ng g^{-1} (uma concentração comum em ambientes remotos), e o USN apresenta uma nebulização dependente do tamanho de partícula, com apenas 10% de eficiência de extração no intervalo de 200–500 nm (Ohata *et al.*, 2013) e grandes incertezas acima de 700 nm (Schwarz *et al.*, 2012). Schwarz *et al.* (2013) observaram significativa quantidade de partículas de BC entre 600 e 2000 nm em amostras de neve de locais remotos, de modo que uma eficiência de nebulização mais alta e estável é necessária para caracterizar adequadamente o BC em amostras de neve, firn e gelo.

Os nebulizadores do tipo pneumático concêntrico surgiram como uma alternativa aos CTN e USN. Wendl *et al.* (2014) constataram que o CPN Apex Q (Elemental Scientific Inc., Omaha, NE, EUA) tem uma eficiência de nebulização menos dependente do tamanho de partícula que os outros tipos de nebulizadores no intervalo de 100–1000 nm, e Lim *et al.* (2014) atingiram eficiências de nebulização de 72% para o intervalo de 150–600 nm.

O CPN CETAC Marin-5, em uso na CWU, foi testado por Mori *et al.* (2016) e apresentou uma eficiência de nebulização de $50,0 \pm 4,4\%$ e independência do tamanho de partícula no intervalo 200–2000 nm (Figura 35). Katich *et al.* (2017) ao utilizar o mesmo nebulizador em conjunto com técnicas específicas de amostragem, foi capaz de atingir próximo a 100% de eficiência de nebulização.

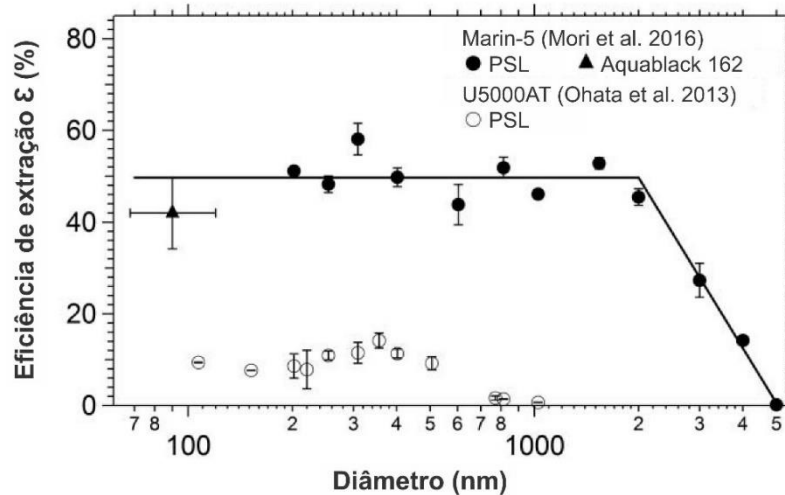


Figura 35. Comparação entre as eficiências de nebulização do CPN Marin-5 e do USN U5000AT. PSL = esferas de *Polystyrene latex*. PSL e *Aquablack 162* são utilizados com a mesma função do Aquadag. Modificado de Mori *et al.* (2016).

O Marin-5 consiste em um nebulizador pneumático, uma câmara de pulverização aquecida que pode atingir entre 50 e 150°C e um sistema de condensação que pode atingir entre -20 e +10°C (Marin-5 Operator's Manual). Uma bomba peristáltica alimenta o equipamento com uma amostra líquida, em fluxo constante. Ao atingir o nebulizador pneumático, a amostra líquida é reduzida a minúsculas gotas pela interação da mesma com o gás propelente do sistema (ar comprimido seco, livre de BC, também a um fluxo constante) (Mori *et al.*, 2016). A ponta do nebulizador é conectada à câmara de pulverização, onde as pequenas gotas recém formadas evaporam ao atingirem as paredes aquecidas, formando um aerossol com partículas não voláteis (como o BC) e vapor d'água. O aerossol formado passa então pelo sistema de condensação, onde o ar é resfriado e a umidade é retida e drenada (Marin-5 Operator's Manual, 2010). O produto resultante é um ar seco carregado com partículas de BC, que segue então para o SP2. Um desenho esquemático do nebulizador Marin-5 é apresentado na Figura 36.

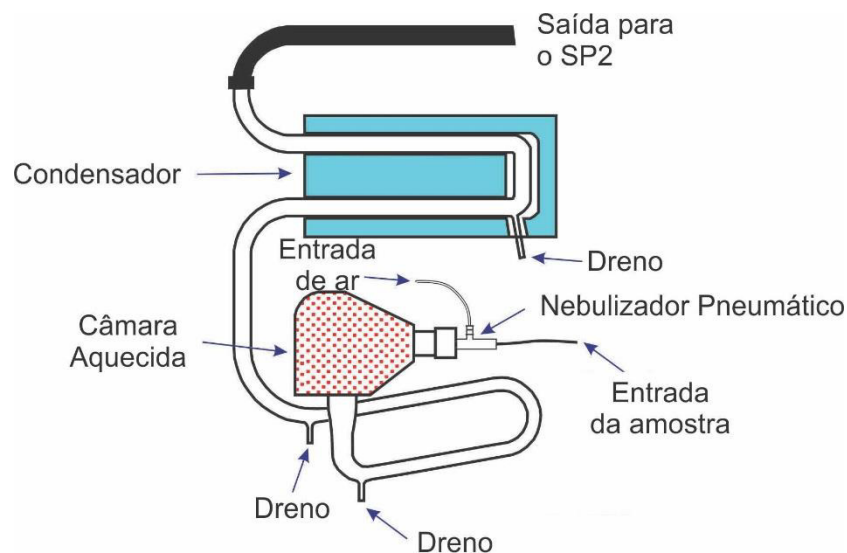


Figura 36. Diagrama esquemático do nebulizador Marin-5. Modificado de Marin-5 Operator's manual, Teledyne CETAC Technologies.

4.4 Calibração Externa do sistema

Como a eficiência de nebulização comumente não é conhecida e pode variar com o tempo, é necessário o monitoramento do sistema para determinar seu valor aproximado e corrigir as análises realizadas no SP2 para perdas de BC durante a nebulização. Para isso é realizada mais uma etapa de calibração, nomeada calibração externa do SP2, em contraste à calibração interna mencionada no item anterior (Wendl *et al.*, 2014).

A calibração externa consiste em analisar no SP2 uma sequência de amostras-padrão de concentração conhecida de BC, e então relacioná-la com a medida obtida no SP2. Na CWU, as amostras padrão são preparadas utilizando o Aquadag. Cinco padrões com concentrações variando entre 0,01 e 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram preparados diariamente em frascos de vidro diluindo-se um concentrado de Aquadag de 4585,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água Milli-Q (Figura 37), depois eram sonicados por 15 minutos e analisados no SP2. Uma amostra coletada previamente e de concentração conhecida (padrão ambiental) também era analisada diariamente, pois caso os padrões de Aquadag apresentassem valores fora do esperado e a amostra ambiental não, significava que a preparação dos padrões havia sido feita de maneira errada e teria que ser refeita. O concentrado de Aquadag e o padrão ambiental, quando não em uso, permaneciam em ambiente refrigerado a $\sim 5^{\circ}\text{C}$, sendo sonicados por 15 minutos antes do uso diário.

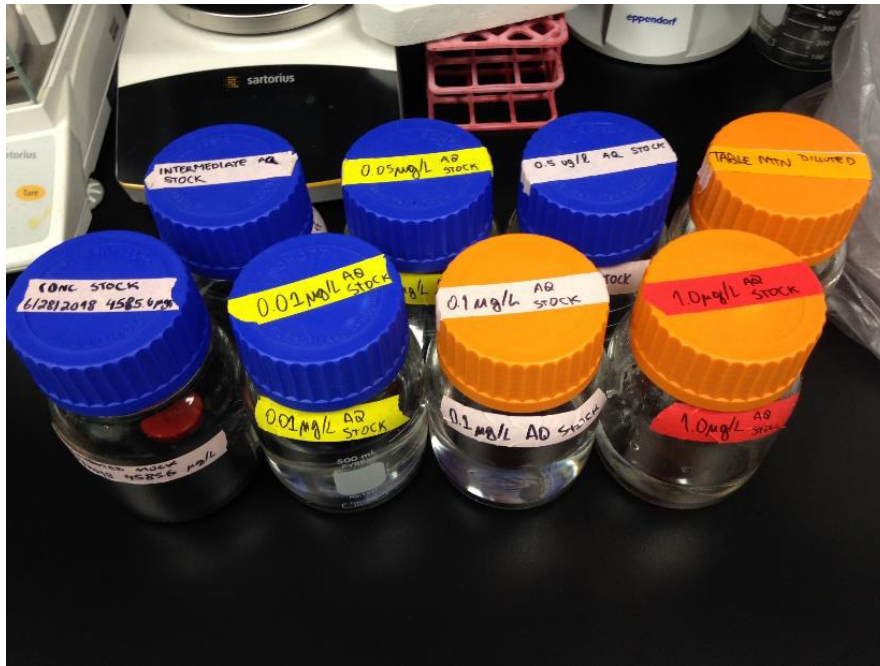


Figura 37. Concentrado de Aquadag (canto esquerdo inferior) e padrões preparados diariamente para realização da calibração externa, para avaliar a eficiência de nebulização do Marin-5.

A eficiência de nebulização obtida para o Marin-5 da CWU durante a pesquisa realizada foi calculada em $68.31 \pm 5.91\%$ (1σ), valor intermediário aos obtidos por Mori *et al.* (2016) e Katich *et al.* (2017) (Figura 38). Foi observado uma redução da mesma ao longo do tempo de pesquisa ($-0,31\%/dia$ ou -13.3% ao longo de 43 dias de trabalho). Apesar disso, considerou-se que a eficiência se manteve estável ao longo de um dia contínuo de trabalho.

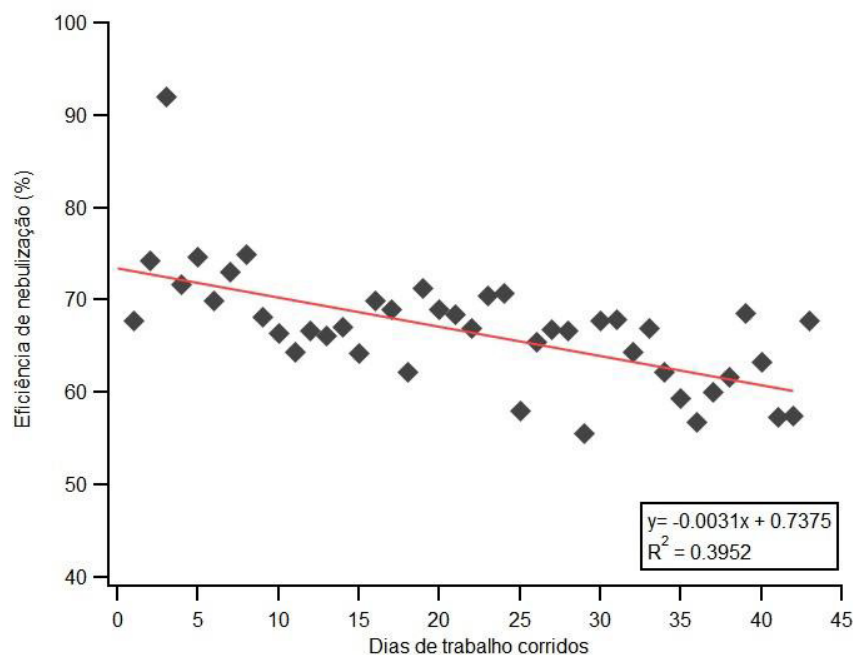


Figura 38. Eficiência de nebulização (eixo y) ao longo dos dias de trabalho (eixo x).

4.5 Parâmetros de configuração geral do sistema Marin-5 + SP2

O conjunto de instrumentos existente na CWU para analisar amostras de BC em meio líquido (amostras de neve e gelo derretidas) é apresentado nas Figura 39 e Figura 40, e as condições principais de operação são resumidas na Tabela 3. A manutenção dessas condições é fundamental pois variações nos fluxos ou na potência do laser YAG podem levar a erros na transformação que o SP2 realiza para o cálculo das concentrações de BC (Wendl *et al.*, 2014).

A amostra é bombeada para o nebulizador por uma bomba peristáltica Regro Digital (ISMATEC, Wertheim, Alemanha) a $0,14\text{ mL min}^{-1}$, fluxo monitorado por um equipamento TruFlo (Glass Expansion, Port Melbourne, Austrália). O fluxo de ar necessário ao funcionamento do nebulizador é mantido entre 35–40 psi e as temperaturas da câmara quente e fria são mantidas a 110°C e 5°C .

Um controlador de fluxo Alicat (Alicat Scientific, Tucson, AZ, EUA) mantém o fluxo de ar laminar para o SP2 a constantes 1000 sccm (*standard* $\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$), e o fluxo de entrada de amostra a 120 vccm (*volumetric* $\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$). A potência do laser YAG se manteve constante ao longo do projeto, acima de 5,0 V. As tubulações de conexão externas aos equipamentos são do tipo Tygon LFL ID 1,02 mm (Saint-Gobain Performance Plastics, França).

Amostras de água Milli-Q (brancos) eram analisadas no início e no final de cada dia de trabalho, e a cada 15–20 amostras. Os níveis de ruído (*background levels*), especificamente para as amostras antárticas, foram mantidos a 0–0,5 partículas cm^{-3} . Quando os níveis de ruído atingiam concentrações superiores a isso, uma solução de 5% HNO_3 era utilizada para a limpeza da tubulação externa e do nebulizador. Para limpeza do SP2, apenas água Milli-Q era utilizada, para não danificar os sensores ópticos. Ainda, caso os níveis de ruído não retornassem ao normal após esse procedimentos, a tubulação de Tygon era trocada e uma nova limpeza com 5% HNO_3 era realizada.

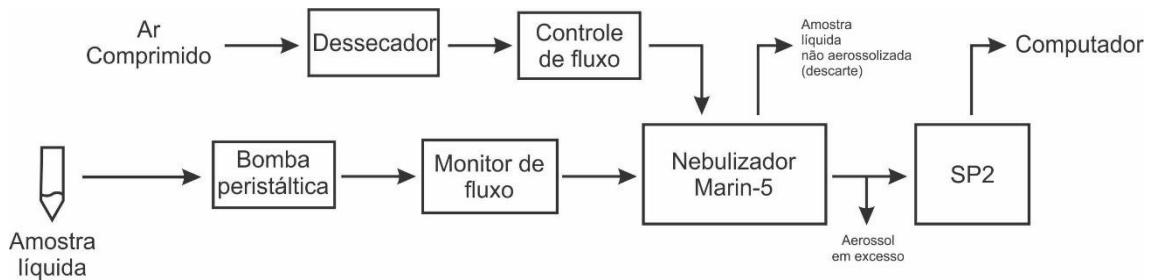


Figura 39. Figura esquemática dos equipamentos utilizados na CWU para a análise de amostras líquidas de BC. Modificado de Menking (2013).



Figura 40. Análise de amostra líquida no SP2. Da esquerda para a direita: Amostra líquida; bomba peristáltica; monitor de fluxo TruFlo; Nebulizador Marin-5; SP2.

O limite de detecção do método foi estimado em $1,61 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ baseado na análise de brancos especificamente para esta finalidade (média + 3σ , $n = 30$).

O ICL tem como padrão a contagem de 10.000 partículas de BC por amostra ou no mínimo 1 minuto de análise (caso a amostra tenha uma concentração tão alta de BC que atinja 10.000 partículas em poucos segundos). Essa medida tem como objetivo garantir uma boa representatividade estatística da distribuição de tamanho obtida e reduzir o impacto que partículas grandes teriam em cada amostra (Schwarz *et al.*, 2012). Essas partículas são incomuns, mas se poucas partículas forem analisadas em uma amostra, elas podem representar uma significativa fração da massa total de BC, e assim fazer com que a amostra aparente ter uma distribuição de tamanho/concentração maior do que real (Osmont, 2018).

Tabela 3. Principais parâmetros controlados para a análise de amostras líquidas no SP2 da CWU.

Parâmetro	Valor
Taxa de bombeamento da amostra para o Marin-5	0.14 mL min ⁻¹
Fluxo de ar para o Marin-5	35–40 psi
Temperatura da câmara aquecida do Marin-5	110°C
Temperatura do sistema de condensação do Marin-5	5°C
Fluxo de ar laminar para o SP2	1000 sccm
Fluxo de entrada da amostra no SP2	120 vccm
Potência do laser YAG	5.0 V

Apesar disso, devido à baixa concentração de BC das amostras antárticas, este protocolo foi alterado pois exigiria a análise da maioria das amostras por horas. As amostras para este projeto foram analisadas por 5 minutos cada, algumas delas foram selecionadas para um estudo de reprodutibilidade visando observar o impacto que a baixa contagem de partículas teria na confiabilidade do método. As amostras selecionadas foram analisadas entre 2 e 4 vezes, e por 5, 20 e/ou 40 minutos. Os resultados desses teste são apresentados no capítulo “Resultados”.

O processamento dos dados foi realizado no *software* de análise de dados científicos IGOR Pro versão 6.3, utilizando o complemento *SP2 Toolkit 4.200* desenvolvido pelo Laboratory of Atmospheric Chemistry do Paul Scherer Institute.

4.6 O sistema de derretimento contínuo do ICL/CWU

O sistema de derretimento contínuo do ICL/CWU (Figura 41) foi montado ao longo da permanência do doutorando na instituição, entre maio e dezembro de 2018, tendo o estudante desempenhado papel ativo no projeto, construção e teste do mesmo.

Os benefícios de um sistema de derretimento contínuo são a redução do tempo de subamostragem e do manuseio dos testemunhos de gelo, o que reflete em uma menor chance de contaminação ao longo do processo.

O sistema foi baseado no existente no Climate Change Institute (CCI), University of Maine, descrito em detalhes em Osterberg *et al.* (2006) e utilizado por Schwanck *et al.* (2016a; 2016b; 2017) para a subamostragem de um testemunho também coletado no Mount Johns. No entanto foi adaptado, uma vez que o interesse do ICL é apenas a análise de rBC.

O sistema foi montado dentro de um freezer comercial e consiste em uma base de alumínio com controle de aquecimento, sobre o qual um disco de alumínio é colocado e fica em contato com o testemunho de gelo, que por sua vez é mantido no lugar por um tubo acrílico especificamente construído para essa finalidade. O disco possui espessura de 3 mm, uma série de ranhuras radiais de 200 μm de largura, e um anel separador de 1 mm de elevação. Este anel separador tem como objetivo dividir a água do derretimento em dois canais separados: o canal externo drena a água de degelo potencialmente contaminada da parte externa do testemunho; o interno drena a água da porção central do testemunho, não contaminada. O canal interno possui um cone oco entre o disco e a base de alumínio, pelo qual a água do mesmo escoia (Schwanck, 2016).

A temperatura da base aquecida pode ser regulada e neste estudo foi mantida entre 10 e 15 °C, dependendo da densidade da seção, e é monitorada por um termostato digital Omega modelo CSC32 (Stamford, CT, EUA). A água drenada no canal interno é enviada para frascos de polipropileno pré-lavados por um coletor de frações configurado para dispensar entre 200 e 250 gotas por amostra (dependendo da densidade da seção), aproximadamente 5 mL.

Duas bombas peristálticas Regro Digital (ISMATEC, Wertheim, Alemanha) realizam a drenagem da água, uma do canal externo (tubulação de PVC, 2,79 mm de diâmetro interno, fluxo de 25 mL min⁻¹) e outra para o canal interno (tubulação de Tygon LFL, 1,60 mm de diâmetro interno, fluxo de 6,5 mL min⁻¹). O freezer comercial é mantido a temperaturas entre -20 e -10°C durante o derretimento dos testemunhos.

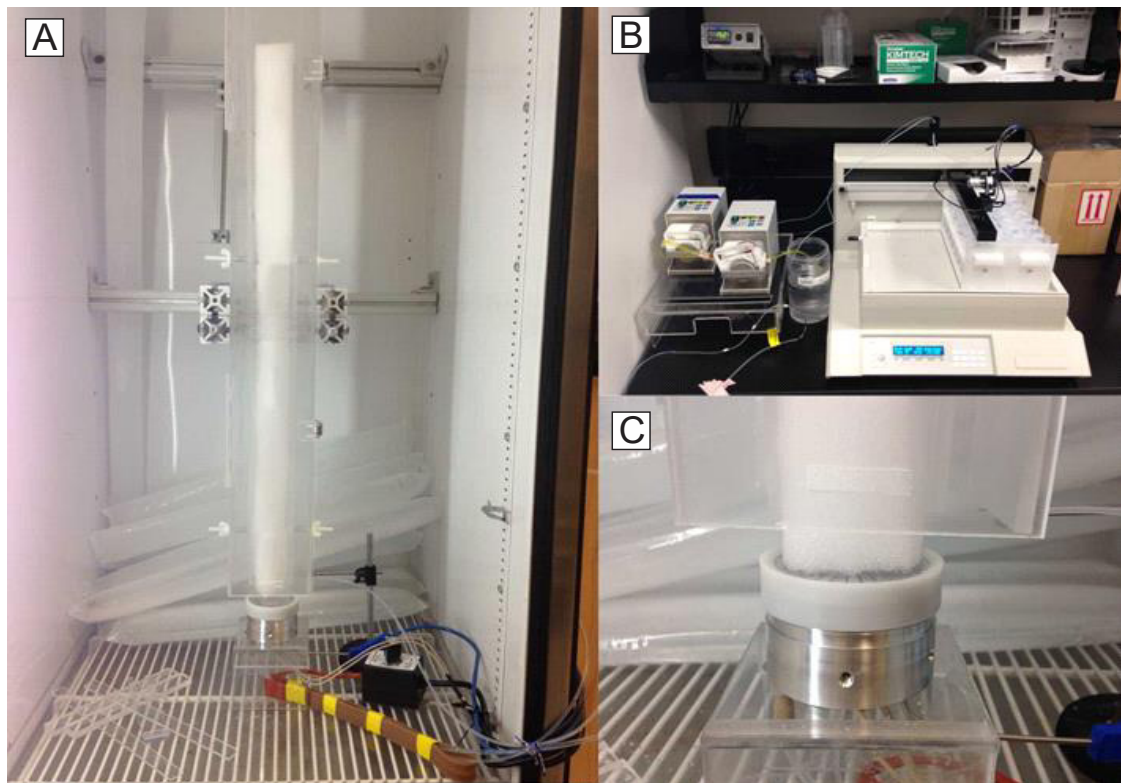


Figura 41. (a) Sistema de derretimento contínuo construído no ICL/CWU; (b) bombas peristálticas, coletor de frações e controlador de temperatura; (c) detalhe da base aquecida do sistema.

As principais diferenças do sistema do ICL em relação ao do CCI consistem em:

- O disco de derretimento é de alumínio em vez de níquel: Como não há risco de contaminação das amostras por metais pesados em se tratando de análises de BC no SP2, não há necessidade de um disco de níquel de alta pureza;
- Como o sistema foi construído especificamente para análise de BC, apenas a água de degelo do canal interno é coletada, a água do canal externo é descartada;
- Apenas duas bombas peristálticas são utilizadas, uma para o canal interno e outra para o externo;
- O coletor de frações é mantido em bancada comum e não dentro de capela de fluxo laminar, uma vez que a possibilidade de contaminação de amostras por BC é menor do que para elementos traço;
- A temperatura de aquecimento da base de alumínio é inferior (10 a 15 °C em vez de 15 a 20 °C). Durante testes do sistema, as temperaturas de operação utilizadas pelo CCI se mostraram muito elevadas por algum motivo, resultando em

processos de *wicking*¹⁸ recorrentes. Em temperaturas mais baixas, este processo reduziu (entretanto nunca cessou).

Diversos estudos utilizaram um sistema similar para análise de BC, com derretimento e análise contínua (McConnell *et al.*, 2007; Silva, 2011; Bisiaux, *et al.*, 2012a; Bisiaux *et al.*, 2012b), no entanto, devido à complexidade envolvida na sincronização dos fluxos entre o derretimento contínuo e o SP2, não foi possível desenvolver o sistema do ICL/CWU para este estágio.

4.7 Preparação e limpeza dos equipamentos

Nos últimos anos, a Dra. Susan Kaspari se dedicou principalmente a estudar testemunhos de neve e gelo de montanha e amostras do Ártico, com concentrações até 10.000 vezes mais elevada do que o esperado para o testemunho antártico estudado nesta tese (entre 0,01 e 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, segundo o encontrado por Bisiaux *et al.*, 2012b para o testemunho WAIS Divide). Desse modo, os protocolos de subamostragem existentes no ICL/CWU foram adaptados pelo doutorando com o auxílio da orientadora, visando garantir a limpeza necessária para a análise do testemunho.

Inicialmente, foi realizada uma limpeza completa da sala fria, da serra-fita a ser utilizada para o corte do testemunho, da capela de fluxo laminar onde as amostras seriam raspadas, do ICL e do nebulizador. Água deionizada (Milli-Q) e etanol foram utilizados para este fim, e uma solução de 5% HNO_3 foi utilizada para a limpeza do nebulizador.

Após esta primeira limpeza, o doutorando congelou amostras de água Milli-Q em formato cilíndrico, em sacos de polietileno pré-lavados, para emular o processo de subamostragem que seria realizado com o testemunho antártico. As amostras de água Milli-Q congelada foram cortadas na serra-fita, raspadas com faca de cerâmica em capela de fluxo laminar, acondicionadas em frascos de 50 mL de polipropileno pré-lavados e, posteriormente, derretidas e analisadas. Os primeiros resultados indicaram níveis de contaminação extremamente elevados para a análise de amostras antárticas (de até 4,5 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Após mais testes no laboratório, se identificou a serra-fita como a principal causadora da contaminação, e desse modo uma rotina de limpeza da mesma foi

¹⁸Quando a vazão no disco da base é menor que o volume de testemunho derretido, fazendo com que a água, em vez de drenar para baixo, passe a subir pelos poros da seção (no caso de neve e firn) (Schwanck, 2016), podendo alterar os resultados químicos das amostras.

iniciada em conjunto com a substituição de algumas peças que poderiam estar causando a contaminação por novas partes, algumas compradas e outras manufaturadas na própria CWU. Quando as concentrações nas amostras de água Milli-Q já apresentavam melhoras (na faixa de 20% das concentrações de contaminação iniciais), a lâmina da serra (de aço carbono) quebrou, e uma nova lâmina (também de aço carbono) teve que ser colocada, elevando novamente o nível de contaminação da serra-fita. Uma terceira lâmina (de aço inoxidável) logo substituiu a lâmina de aço carbono, por recomendação de pesquisadores do National Snow and Ice Data Center (Boulder, CO, EUA). A Figura 42 mostra a evolução do processo de limpeza da lâmina da serra-fita.

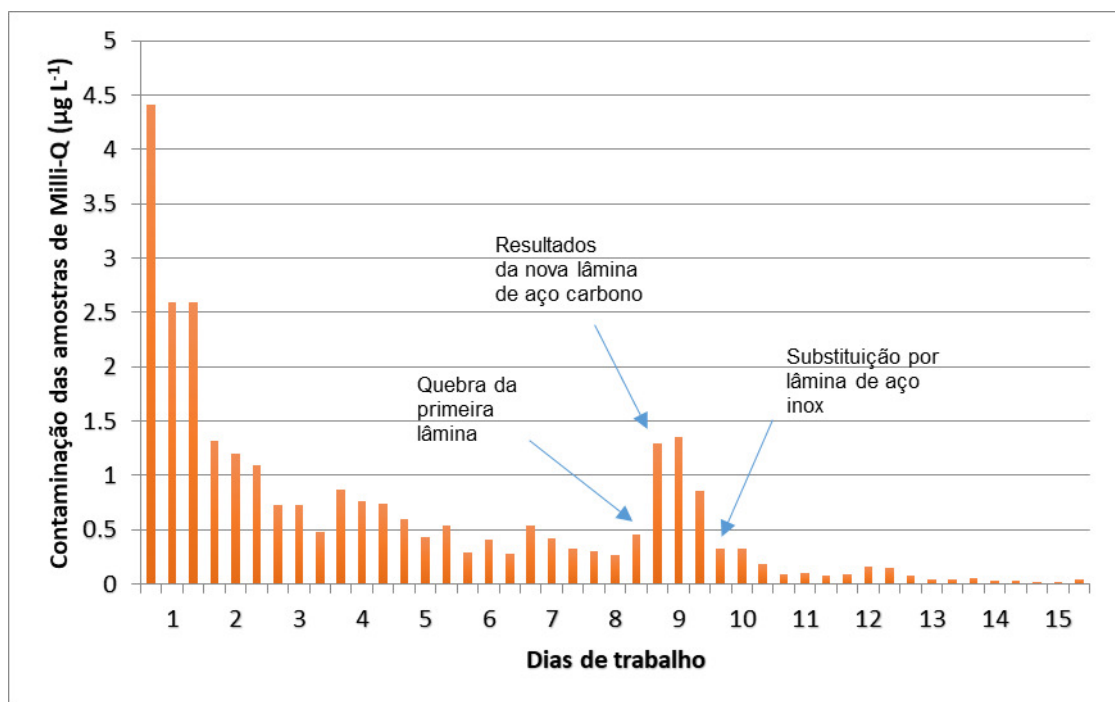


Figura 42. Evolução da limpeza da serra-fita ao longo dos dias de trabalho. Eixo y indica nível de contaminação das amostras de água Milli-Q, em $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto eixo x indica dias de trabalho corridos.

4.8 Limpeza dos frascos

Todos os frascos e tampas utilizados durante esta pesquisa foram deixados submersos em água Milli-Q por 24 h e posteriormente enxaguados três vezes. Este processo foi repetido duas vezes, totalizando três dias de imersão e nove enxagues. Após, foram deixados secando à temperatura ambiente em local protegido e coberto, no próprio laboratório. Em se tratando de análise de BC, este procedimento se mostra suficiente na remoção de possíveis contaminações (S. Kaspari, comunicação

peçoal, 2018), confirmado pela análise de frascos com água Milli-Q realizados no início dos trabalhos de laboratório.

4.9 Subamostragem do testemunho

Os testemunhos de neve e firn coletados na expedição antártica de 2014/2015 foram acondicionados em embalagens de polietileno e então em caixas de isopor, e encaminhados por via aérea para um depósito em Bangor, Maine (EUA) via Punta Arenas (Chile). Parte dos testemunhos permaneceu lá para ser sub-amostrado no Climate Change Institute, University of Maine, EUA, enquanto que o testemunho estudado nesta tese foi encaminhado ao Department of Geological Sciences, Central Washington University, EUA para ser analisado para BC.

Na CWU, o testemunho foi mantido na câmara fria do ICL, a -20°C , até ser sub-amostrado. O manuseio do testemunho foi realizado com roupas especiais para frio e sobre estas macacão com capuz do tipo Tyvek (DuPont, Wilmington, DE, EUA) e luvas de plástico estéreis (Figura 43a). Todos utensílios utilizados na subamostragem do testemunho eram limpos incessantemente com etanol e lenços de limpeza para laboratórios *kimwipes* (Kimberly Clark, Irving, TX, EUA).

Ao longo do transporte o testemunho foi exposto a temperaturas acima de 0°C , visto que em algumas seções era visível o recongelamento parcial da amostra (Figura 43b). Como os testemunhos foram transportados deitados nas caixas, o descongelamento ocorreu na porção lateral dos testemunhos, ou seja, paralelo ao maior eixo, e afetou as seções que estavam na base das caixas; no entanto, superficialmente, sem atingir o centro do cilindro. Nestas seções foi possível serrar e raspar fora o material recongelado, com exceção de um pedaço de 10 cm da seção 07, que teve que ser descartada por estar totalmente recongelada.

A estratigrafia do testemunho foi analisada em uma canaleta de acrílico iluminada (Figura 43c) e, após, cada seção foi serrada segundo o plano de corte da Figura 44. Um cilindro de água Milli-Q congelada era serrado no início de cada sessão de corte, com o objetivo de garantir a limpeza da serra-fita para os testemunhos. Após o corte longitudinal, as seções foram preparadas para análise por amostragem discreta e a parte reservada para análise por derretimento contínuo foi guardada novamente para posterior descontaminação e análise.

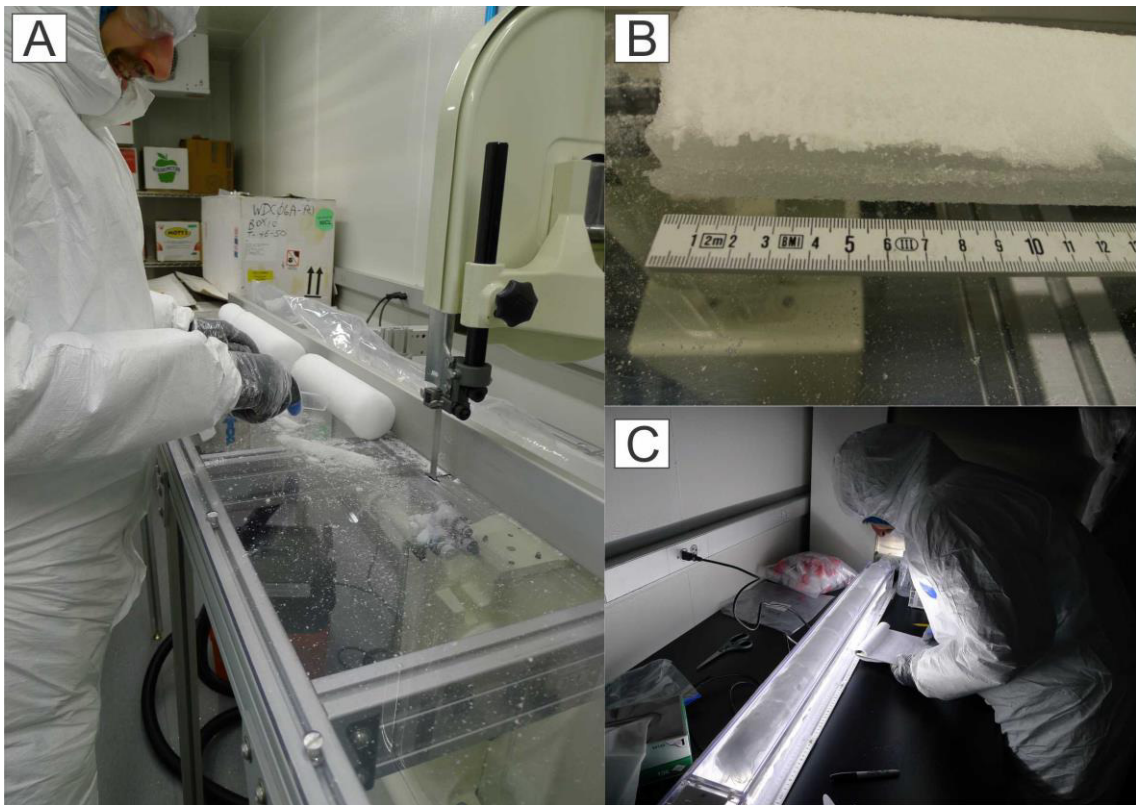


Figura 43. Processos da subamostragem do testemunho. (a) Corte do mesmo na serra-fita. (b) Detalhe da seção 04 do testemunho, parcialmente recongelada. (c) Análise estratigráfica na canaleta de acrílico iluminada.

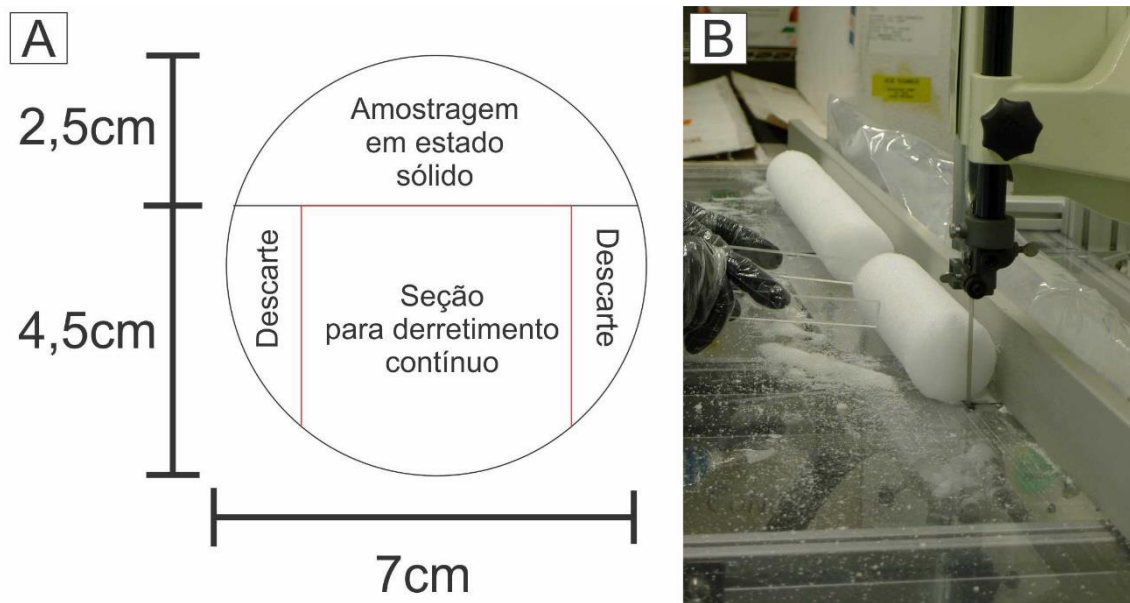


Figura 44. (a) Plano de corte (seção transversal) do testemunho de neve e firn analisado nesta tese; (b) Execução do plano de corte na sala fria.

4.9.1 Amostragem discreta em estado sólido

Após serrados, os pedaços da parte selecionada para amostragem em estado sólido tiveram sua superfície e suas extremidades raspadas com uma faca de

cerâmica para retirar a camada superficial (2-3mm), possivelmente contaminada (Figura 45). Após esta raspagem, os pedaços foram cortados em amostras de 2-2,5 cm de largura e acondicionados em frascos de polipropileno de 50 mL pré-lavados, correspondendo a aproximadamente 40 amostras por seção.

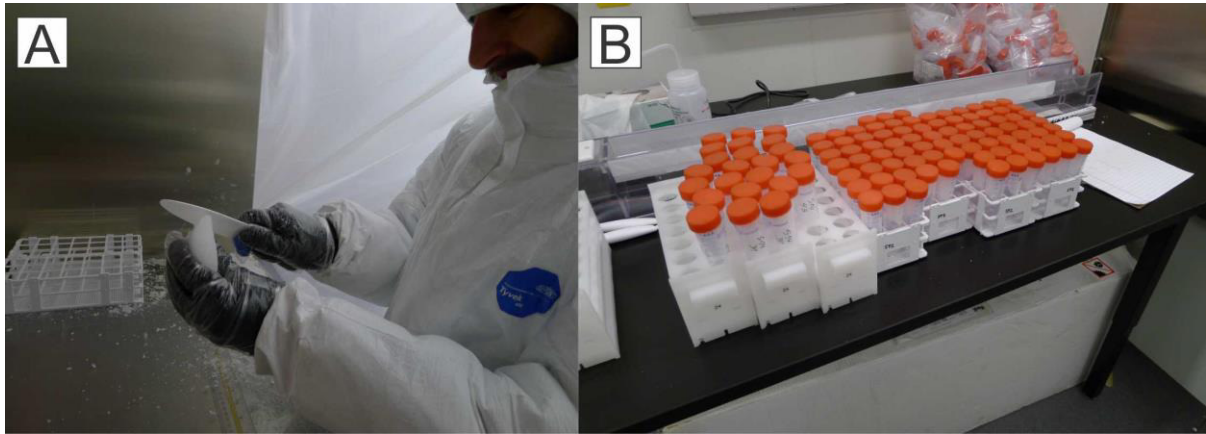


Figura 45 - Processo de subamostragem em estado sólido do testemunho antártico. (a) Raspagem da superfície e extremidades com faca de cerâmica, (b) Amostras de uma seção prontas para análise.

As amostras foram mantidas congeladas até o momento da análise, uma vez que a permanência delas em estado líquido por prolongados períodos de tempo (horas a dias) altera as concentrações de BC devido à adsorção do particulado às paredes dos frascos. Essa alteração pode ser atrasada/minimizada pelo armazenamento das amostras sob refrigeração (acima de 0°C), porém quando possível esta ação deve ser evitada. O recongelamento das amostras também causa perdas significativas e irreversíveis nas concentrações de BC das amostras (Lim *et al.*, 2014; Wendl *et al.*, 2014), e portanto após análise as mesmas foram descartadas.

Quando da análise, as amostras foram derretidas à temperatura ambiente ou em água Milli-Q morna não excedendo 25°C, pois ambos processos produzem resultados similares e não alteram as concentrações de BC da amostra (Lim *et al.*, 2014), e então sonicadas por 15 minutos e analisadas no SP2. O volume líquido obtido variou entre 4 e 8 mL, dependendo da densidade da neve e firn e da largura da amostra. As mesmas foram analisadas menos de duas horas após terem sido derretidas e, entre uma e outra, o tubo que entrava em contato com as amostras era lavado com água Milli-Q.

Cogitou-se a utilização de um amostrador automático (ASX 1400 autosampler), no entanto devido ao longo tempo de espera entre uma amostra e

outra (~30 min) observado nos testes de configuração, optou-se por realizar a troca das amostras manualmente.

Ainda, devido às baixas concentrações esperadas para o testemunho, descartou-se a possibilidade de coagulação de partículas de BC durante o período de amostragem (Schwarz *et al.*, 2013; Mori *et al.*, 2016), e portanto não foi necessária a utilização de um agitador magnético.

4.9.2 Amostragem discreta por derretimento contínuo

Os pedaços da parte selecionada para esta etapa foram analisadas tão logo o sistema de derretimento contínuo havia sido montado e testado. Devido a restrições de tempo, apenas as 8 seções mais superficiais do testemunho foram preparadas e analisadas por este método.

As seções foram preparadas uma por vez (devido à limitação do único tubo acrílico utilizado no derretimento contínuo), pelo mesmo processo de raspagem superficial que as amostras discretas, no entanto, após isso, eram acondicionadas no tubo de acrílico e levadas diretamente da sala fria para o freezer de derretimento.

Água Milli-Q era circulada pelo sistema de derretimento contínuo por pelo menos 20 minutos antes e depois de cada seção do testemunho ser derretida, e brancos eram coletados e analisados em conjunto com as amostras antárticas para garantir a qualidade química dos dados obtidos.

Ao serem derretidas, as seções eram encaminhadas para o coletor de frações e acondicionadas em frascos de polipropileno pré-lavados. As amostras recém derretidas eram então guardadas sob refrigeração (+5°C) até o momento da análise no SP2 (no máximo 2 horas de espera). A taxa de derretimento obtida variou entre 55 e 80 min/seção, dependendo do comprimento e densidade das mesmas, bem como da temperatura do disco de alumínio na base do derretedor. As amostras foram sonicadas por 15 minutos antes de serem analisadas no SP2.

4.10 Análises adicionais

Análises adicionais dos elementos Na, S e Sr foram realizadas para auxiliar na interpretação ambiental dos resultados de BC. Os elementos foram analisados por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com campo setorizado (*Inductively coupled plasma sector field mass spectrometry*), do CCI, UMaine (detalhes do método em Schwanck, 2016).

5 Resumo dos principais resultados obtidos

Os resultados desta tese são apresentados na forma de três artigos, tratando sobre a caracterização e variabilidade do rBC no testemunho de neve e firn coletado na geleira Pine Island, Antártica Ocidental. Cada artigo teve como foco principal um aspecto diferente do rBC, avançando o entendimento do particulado por diferentes metodologias interconectadas entre si.

5.1 Artigo 1:

Refractory black carbon results and a method comparison between solid-state cutting and continuous melting sampling of a West Antarctic snow and firn core

O primeiro artigo teve como principal objetivo melhorar o entendimento do processo analítico pelo qual as concentrações de rBC são obtidas. A utilização do fotômetro SP2 para amostras de neve e gelo é um grande avanço em relação aos métodos que exigem a utilização de filtros para a análise de BC. No entanto trata-se de uma metodologia relativamente nova, na qual incertezas necessitam identificação e quantificação. A primeira utilização do SP2 em amostras de neve e gelo por McConnell *et al.* (2007) e estudos posteriores demonstraram a influência de diversos fatores nas concentrações finais de rBC de uma amostra, sendo os principais: o tipo de nebulizador utilizado (Ohata *et al.*, 2011; Schwarz *et al.*, 2012; Ohata *et al.*, 2013; Wendl *et al.*, 2014; Mori *et al.*, 2016); o método e a temperatura de derretimento das amostras de neve e gelo (Lim *et al.*, 2014; Kinase *et al.*, 2016); o método de agitação, tipo de frasco utilizado e tempo de permanência da amostra em estado líquido (Wendl *et al.*, 2014); a acidificação (ou não) das amostras (Schwarz *et al.*, 2012; Kaspari *et al.*, 2014; Wendl *et al.*, 2014) e os efeitos de degelo e recongelamento de amostras (Schwarz *et al.*, 2013; Lim *et al.*, 2014; Wendl *et al.*, 2014).

Neste artigo comparamos dois métodos de subamostragem: subamostragem discreta por derretimento contínuo e subamostragem discreta em estado sólido (maiores detalhes nas seções 4.9.1 e 4.9.2). Ainda, avaliamos o efeito do tempo de análise de uma amostra na sua concentração final de rBC, pois até então pouca

atenção foi dada à reprodutibilidade de amostras com tão baixas concentrações, como é o caso das amostras de neve antártica.

Observamos que ambos os métodos de subamostragem apresentam resultados estatisticamente similares (teste de Wilcoxon-Mann-Whitney), de modo que a utilização do derretimento contínuo para amostras com baixas concentrações de rBC é um método confiável de subamostragem, mesmo significando maior tempo de espera entre o derretimento da amostra e sua análise (até 2h, contra 1h na subamostragem em estado sólido). Como vantagens adicionais do método, pode-se citar a maior velocidade no preparo e a menor risco de contaminação das amostras quando comparado à amostragem em estado sólido. As vantagens da subamostragem em estado sólido, por outro lado, são a possibilidade de armazenamento de amostras já discretizadas por longos períodos de tempo, considerando que o derretimento delas só é realizado pouco antes da análise no SP2; ainda, é possível trabalhar com um volume menor de amostras do que no método de derretimento contínuo (ver plano de corte do testemunho na figura 42), o que pode ser relevante quando há restrição no volume de amostra disponível para análise.

Quanto à reprodutibilidade das análises, observamos que a concentração média de rBC da amostra tem maior influência nos resultados do que o tempo de análise em si. Amostras com concentrações de rBC muito baixas apresentaram variabilidade maior do que amostras com concentrações mais elevadas. Tal observação foi obtida ao analisarmos 113 amostras de duas a quatro vezes, em sequência, por 5, 20 e 40 minutos. O coeficiente de variação (média das análises de cada amostra vezes o desvio padrão da amostra, em %) foi de $25,7 \pm 16,9$ (1σ , $n = 38$) para concentrações inferiores a $0,03 \mu\text{g kg}^{-1}$; de $10,4 \pm 6,6$ (1σ , $n = 24$) para concentrações entre $0,03$ e $0,07 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $7,3 \pm 4,4$ (1σ , $n = 51$) para concentrações superiores a $0,07 \mu\text{g kg}^{-1}$. Ainda que um coeficiente de variação de 25% possa ser alto em termos relativos, não é um fator que afeta significativamente os resultados para amostras de concentrações inferiores a $0,03 \mu\text{g kg}^{-1}$. A reprodutibilidade das medidas em amostras com concentrações entre $0,03 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $0,07 \mu\text{g kg}^{-1}$ (~10%) está acima dos valores obtidos por Osmond (2018) – 3,5% e Lim et al. (2014) – 3,9%, no entanto ambos trabalhos apresentaram concentrações superiores de rBC (médias $> 1,0 \mu\text{g kg}^{-1}$).

5.2 Artigo 2:

Refractory black carbon (rBC) variability in a 47-year West Antarctic snow and firn core

O segundo artigo teve como objetivo principal analisar a variabilidade do rBC ao longo do testemunho TT07 coletado e já descrito, seguido pela interpretação ambiental dos resultados. Registros de rBC na Antártica ainda são escassos, mas necessários para entender a variabilidade temporal e geográfica desse particulado no continente, bem como fornecer dados para modelos de transporte atmosférico.

Neste artigo foi realizada a datação do testemunho, utilizando o rBC como parâmetro primário e enxofre, sódio, estrôncio e a razão enxofre não marinho / sódio como parâmetros auxiliares. As concentrações e fluxos de rBC foram comparados com outros testemunhos coletados na Antártica. Uma análise das possíveis áreas-fonte de rBC foi realizada utilizando estimativas de emissão de BC no Hemisfério Sul (*Global Fire Emission Database* versão 4s - GFED4s; Van der Werf *et al.*, 2017) e análise espectral (método REDFIT; Hammer, 2019) de dados de satélite dos programas *Sentinel Hotspots Australia* (para Austrália e Nova Zelândia) e *Programa Queimadas* (para a porção da América do Sul localizada no Hemisfério Sul). Ainda buscando relacionar o rBC depositado no sítio de amostragem com prováveis áreas fonte, trajetórias de particulados atmosféricos foram simulados utilizando o modelo *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* v4 (HYSPLIT; Draxler and Rolph, 2003; Stein *et al.*, 2015). Ainda, possíveis alterações no albedo da neve devido à presença do rBC foram simuladas utilizando o modelo *Snow, Ice and Aerosol Radiation* (SNICAR).

O testemunho de 20 metros de comprimento foi datado em 47 anos (1968–2015). Os resultados das análises no SP2 demonstraram que o sítio de amostragem apresenta as menores concentrações anuais de rBC do continente Antártico ($0,03 \mu\text{g kg}^{-1}$), com fluxos de rBC mais baixos que outros registros da Antártica Ocidental e comparáveis aos da Antártica Oriental ($6,25 \mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$). Cabe ressaltar que o testemunho analisado nesta tese é o registro de rBC de maior altitude da Antártica Ocidental (2.122 m de altitude). Se observou uma variação sazonal bem definida, com concentrações de rBC maiores na época de seca do Hemisfério Sul ($0,057 \mu\text{g kg}^{-1}$), entre julho e dezembro, e menores na estação chuvosa ($0,015 \mu\text{g kg}^{-1}$), entre janeiro e junho. Os impactos dessas concentrações de rBC no albedo da neve são

insignificantes (redução de 0,48% no albedo em relação à neve pura). A comparação das concentrações e sazonalidade do rBC do testemunho, bem como sua análise espectral, indicaram a Austrália e Nova Zelândia e, secundariamente, a América do Sul como prováveis áreas fonte do BC encontrado no local de amostragem. A análise das parcelas de ar entre 1968 e 2015 utilizando o modelo HYSPLIT corroboram a Austrália e Nova Zelândia como mais prováveis áreas fonte, porém demonstram limitada contribuição do continente Sul Americano. Ciclos em comum entre a Oscilação Antártica (AAO) e o rBC, bem como entre o ENOS e o rBC, foram identificados na análise espectral, no entanto periodicidades do sistema de baixa pressão do mar de Amundsen não foram detectados. Uma comparação dos registros de rBC existentes no continente antártico indica mecanismos de transporte e deposição de BC possivelmente diferentes para a Antártica Oriental e Ocidental.

5.3 Artigo 3:

Mass and Number Size Distributions of Refractory Black Carbon (rBC) in Snow and Firn Samples from Pine Island Glacier, West Antarctica

O terceiro artigo trata da distribuição de tamanho de partícula do BC na neve Antártica. Este estudo é relevante para a ciência climática uma vez que a capacidade dos aerossóis de atuarem como núcleos de condensação de nuvens depende tanto do tamanho de partícula quanto da composição do aerossol (Dusek *et al.*, 2006). O tamanho de partícula de BC é, ainda, parâmetro fundamental nos modelos climáticos que avaliam o impacto do aerossol no albedo da neve (Flanner *et al.*, 2007). No entanto, até pouco tempo atrás (Flanner *et al.*, 2007) esses modelos utilizavam a distribuição de tamanho do BC atmosférico também para a neve, o que posteriormente se identificou como inadequado (Schwarz *et al.*, 2013). Desde então, pesquisadores tentam caracterizar a distribuição de tamanho de partícula de BC na neve de diversos lugares do planeta para avaliar mais adequadamente como este causaria a redução do albedo causada (Schwarz *et al.*, 2013; Sinha *et al.*, 2018; Kinase *et al.*, 2019; Mori *et al.*, 2019).

Neste artigo apresentamos a distribuição de massa de 1004 amostras de neve e firn, correspondentes ao testemunho TT07. Os resultados mostram uma distribuição de partícula bimodal, com a moda primária em 160 nm e a secundária em 1880 nm, próximo ao limite de detecção do SP2 na calibração realizada. A moda

primária é menor do que a observada em outros locais do globo (~200 nm - Mori *et al.*, 2019; Schwarz *et al.*, 2013; Sinha *et al.*, 2018), no entanto condiz com valores observados na Antártica Oriental (~140 nm - Kinase *et al.*, 2019). Essas partículas pequenas resultam do transporte de rBC a longas distâncias, da Austrália, Nova Zelândia e América do Sul para a Antártica, e podem estar associadas a queima de biomassa de baixa intensidade (*smoldering*). A segunda moda é originada, provavelmente, da soma de três principais fatores: tipo de queima do qual a partícula foi originada, processos de envelhecimento do rBC na atmosfera, e aglomeração de partículas de rBC hidrofílico durante a formação/deposição da neve no local.

Ainda, partículas pequenas ($D_{BC} < 100$ nm) foram observadas em abundância (45,4% das partículas detectadas entre 80 e 2000 nm), mas representam apenas 7,4% da massa total detectada. Partículas com $D_{BC} > 500$ nm são extremamente raras (0,25% das partículas detectadas) mas representam 36,4% da massa total de rBC detectada. Na estação chuvosa (verão e outono austrais), há maior contribuição de partículas com $D_{BC} > 500$ nm à massa total de rBC da neve.

A contribuição de partículas raras, mas capazes de alterar significativamente as concentrações de rBC das amostras, demonstram a importância da análise de distribuição de tamanho de rBC e da escolha correta do canal de detecção do SP2 dos quais os resultados serão utilizados.

Por último, cabe ressaltar que este artigo apresenta o segundo registro temporal detalhado da distribuição de massa de rBC da Antártica, e o primeiro da Antártica Ocidental.

6 Conclusões

O objetivo desta tese consistia em determinar a variabilidade das concentrações e do tamanho de partícula de carbono negro refratário (rBC) no sítio amostrado (Geleira Pine Island, Antártica Ocidental), caracterizando o particulado e interpretando ambientalmente a sua variação sazonal e de longa data. A metodologia de análise do rBC (incandescência induzida por laser) e o equipamento utilizado (SP2) demonstraram ser escolhas robustas para o estudo. A diligência na etapa de calibração e análise, em conjunto com a utilização de equipamentos de última geração (SP2 e CPMA), possibilitaram ao doutorado contribuir para a melhoria da metodologia utilizada. Esta contribuição se deu na quantificação de incertezas relacionadas à análise de rBC em tão baixas concentrações, estudo que até então não havia sido realizado.

Os resultados obtidos pela análise dos 20 metros do testemunho TT07 indicam que o rBC no local de amostragem apresenta concentrações extremamente baixas quando comparado com outras regiões da Terra. Ainda assim, se observou uma sazonalidade bem definida, com valores de rBC mais elevados atribuídos ao período correspondente à estação seca do Hemisfério Sul, e concentrações mais baixas ao período da estação chuvosa. Os fluxos de rBC para o local da amostragem são os menores observados para a Antártica Ocidental, comparáveis aos fluxos da Antártica Oriental. No entanto, os fluxos da Antártica Oriental estão relacionados a maiores concentrações de rBC e menores acumulações de neve, enquanto que os fluxos observados nesta tese estão relacionados a uma menor concentração de rBC associada a uma maior acumulação de neve.

O rBC no local de amostragem tem como prováveis áreas fonte a Austrália e Nova Zelândia, e, secundariamente, a América do Sul. O ENOS e a AAO podem ser responsáveis por parte da variabilidade intra-anual de rBC no local, seja influenciando na variabilidade climática das áreas fonte, seja no transporte do particulado para a Antártica. Ainda, não foram observadas relações entre o rBC e o sistema de baixa pressão do mar de Amundsen. Por último, a análise do tamanho das partículas de rBC mostrou uma distribuição bimodal com provável origem na queima de biomassa (queimadas). Observou-se abundância de partículas pequenas de rBC, de menos de 100 nm de diâmetro, mas também raras partículas de quase 2000 nm, até então não quantificadas na neve antártica.

Os resultados desta tese apontam para a necessidade de aprofundamento posterior em algumas questões. Um dos pontos principais seria a melhor caracterização do transporte de rBC para a região estudada, utilizando modelos atmosféricos mais detalhados e visando compreender a atuação dos principais controladores do clima no Hemisfério Sul nas concentrações de rBC. Ainda, o estudo da variabilidade geográfica das concentrações e distribuição de tamanho de rBC seria de grande valia, pois a maioria dos registros de rBC na Antártica são derivados da perfuração de testemunhos de gelo e, portanto, são de pontos dispersos no continente. Por último, comparações entre o rBC da neve e da atmosfera diretamente acima do local de amostragem avançariam o conhecimento sobre os processos de deposição do rBC no manto de gelo antártico.

7 Referências

- Alley, R. B. (2011) 'Reliability of ice-core science: historical insights.' *Journal of Glaciology*, 56(200) pp. 1095–1103.
- AMAP (2015) *Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) assessment 2015: Black carbon and ozone as Arctic climate forcers. AMAP assessment report*. VII, Oslo, Norway.
- Andela, N., Morton, D. C., Giglio, L., Chen, Y., van der Werf, G. R., Kasibhatla, P. S., DeFries, R. S., Collatz, G. J., Hantson, S., Kloster, S., Bachelet, D., Forrest, M., Lasslop, G., Li, F., Mangeon, S., Melton, J. R., Yue, C. and Randerson, J. T. (2017) 'A human-driven decline in global burned area.' *Science*, 356(6345) pp. 1356–1362.
- Andreas, E. L. and Emanuel, K. a. (2001) 'Effects of Sea Spray on Tropical Cyclone Intensity.' *Journal of the Atmospheric Sciences*, 58(24) pp. 3741–3751.
- Aquino, F. E. (2012) *Conexão Climática Entre O Modo Anular Do Hemisfério Sul Com a Península Antártica E O Sul Do Brasil*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Arienzo, M. M., McConnell, J. R., Murphy, L. N., Chellman, N., Das, S., Kipfstuhl, S. and Mulvaney, R. (2017) 'Holocene black carbon in Antarctica paralleled Southern Hemisphere climate.' *Journal of Geophysical Research*, 122(13) pp. 6713–6728.
- Baltensperger, U., Barrie, L., Fröhlich, C., Gras, J., Jäger, H., Jennings, S. G., Li, S.-M., Ogren, J., Wiedensohler, A., Ogren, S.-M. L. J., Wiedensohler, A., Wehrli, C. and Wilson, J. (2003) *Aerosol measurement procedures guidelines and recommendations. GAW Report*. Geneva.
- Banta, J. R., McConnell, J. R., Frey, M. M., Bales, R. C. and Taylor, K. (2008) 'Spatial and temporal variability in snow accumulation at the West Antarctic Ice Sheet Divide over recent centuries.' *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 113(23).
- Barret, P. J. (1996) 'Antarctic paleoenvironment through cenozoic times: A review.' *Terra Antarctica*, 3(2) pp. 103–119.
- Barry, R. G. and Chorley, R. J. (2013) *Atmosfera, Tempo e Clima*. 9th ed., Bookman.
- Bauer, S. E., Bausch, A., Nazarenko, L., Tsigaridis, K., Xu, B., Edwards, R., Bisiaux, M. and McConnell, J. (2013) 'Historical and future black carbon deposition on the three ice caps: Ice core measurements and model simulations from 1850 to 2100.' *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(14) pp. 7948–7961.
- Berto, M., Barbante, C., Gabrieli, J., Gabrielli, P., Spolaor, A., Dreossi, G., Laj, P., Zanatta, M., Ginot, P. and Faïn, X. (2016) 'Aerosol deposition (trace elements and black carbon) over the highest glacier of the Eastern European Alps during the last centuries.' *Geophysical Research Abstracts*, 18(2016-14210–1) p. 1.
- Bice, K., Eil, A., Habib, B., Heijmans, P., Kopp, R., Nogues, J., Norcross, F., Sweizer-Hamilton, M. and Whitworth, A. (2009) *Black carbon: A review and policy recommendations. Woodrow Wilson School of public and international affairs*. Princeton, NJ, EUA.
- Bisiaux, M. M., Edwards, R., McConnell, J. R., Albert, M. R., Anschütz, H., Neumann, T. a., Isaksson, E. and Penner, J. E. (2012) 'Variability of black carbon deposition to the East Antarctic Plateau, 1800-2000 AD.' *Atmospheric Chemistry and Physics*,

12(8) pp. 3799–3808.

Bisiaux, M. M., Edwards, R., McConnell, J. R., Curran, M. a. J., Van Ommen, T. D., Smith, a. M., Neumann, T. a., Pasteris, D. R., Penner, J. E. and Taylor, K. (2011) 'Large scale changes in 20th century black carbon deposition to Antarctica.' *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 11(10) pp. 27815–27831.

Bisiaux, M. M., Edwards, R., McConnell, J. R., Curran, M. a. J., Van Ommen, T. D., Smith, a. M., Neumann, T. a., Pasteris, D. R., Penner, J. E. and Taylor, K. (2012) 'Changes in black carbon deposition to Antarctica from two high-resolution ice core records, 1850-2000 AD.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(9) pp. 4107–4115.

Bond, T. C., Bhardwaj, E., Dong, R., Jogani, R., Jung, S., Roden, C., Streets, D. G. and Trautmann, N. M. (2007) 'Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850-2000.' *Global Biogeochemical Cycles*, 21(2) pp. 1–16.

Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., Deangelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G. and Zender, C. S. (2013) 'Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment.' *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(11) pp. 5380–5552.

Bond, T. C., Streets, D. G., Yarber, K. F., Nelson, S. M., Woo, J. H. and Klimont, Z. (2004) 'A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion.' *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 109(14) pp. 1–43.

Borsos, E., Makra, L., Béczi, R., Vitányi, B. and Szentpéteri, M. (2003) 'Anthropogenic air pollution in the ancient times.' *Acta Climatologica et Chorologica, Universitatis Szegediensis* pp. 5–15.

Boutron, C. F., Candelone, J.-P. and Hong, S. (1995) 'Greenland snow and ice cores: Unique archives of large-scale pollution of the troposphere of the Northern Hemisphere by lead and other heavy metals.' *Science of the Total Environment*, 160–161 pp. 233–241.

Bromwich, D. H., Nicolas, J. P., Monaghan, A. J., Lazzara, M. A., Keller, L. M., Weidner, G. A. and Wilson, A. B. (2013) 'Central West Antarctica among the most rapidly warming regions on Earth.' *Nature Geoscience*. Nature Publishing Group, 6(2) pp. 139–145.

Calvo, a. I., Alves, C., Castro, a., Pont, V., Vicente, a. M. and Fraile, R. (2013) 'Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues.' *Atmospheric Research*. Elsevier B.V., 120–121 pp. 1–28.

Casey, K. A., Kaspari, S. D., Skiles, S. M., Kreutz, K. and Handley, M. J. (2017) 'The spectral and chemical measurement of pollutants on snow near South Pole, Antarctica.' *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(12) pp. 6592–6610.

Cataldo, M., Evangelista, H., Simões, J. C., Godoi, R. H. M., Simmonds, I., Hollanda, M. H., Wainer, I., Aquino, F. and Van Grieken, R. (2013) 'Mineral dust variability in central West Antarctica associated with ozone depletion.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(4) pp. 2165–2175.

Cheng, Y., Li, S. M., Gordon, M. and Liu, P. (2018) 'Size distribution and coating

- thickness of black carbon from the Canadian oil sands operations.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(4) pp. 2653–2667.
- Chýlek, P., Johnson, B. and WU, H. (1992) 'Black carbon concentration in Byrd Station ice core: from 13,000 to 700 years before present.' *Annales geophysicae. Copernicus*, 10(8) pp. 625–629.
- Chylek, P., Ramaswamy, V. and Srivastava, V. (1984) 'Graphitic carbon content of aerosols, clouds and snow, and its climatic implications.' *Science of The Total Environment* 1, 36 pp. 117–120.
- Chýlek, P., Srivastava, V., Cahenzli, L., Pinnick, R. G., Dod, R. L., Novakov, T., Cook, T. L. and Hinds, B. D. (1987) 'Aerosol and graphitic carbon content of snow.' *Journal of Geophysical Research*, 92(D8) p. 9801.
- Chylek, P. and Wong, J. (1995) 'Effect of absorbing aerosols on global radiation budget.' *Geophysical Research Letters*, 22(8) pp. 929–931.
- Cofala, J., Amann, M., Klimont, Z., Kupiainen, K. and Höglund-Isaksson, L. (2007) 'Scenarios of global anthropogenic emissions of air pollutants and methane until 2030.' *Atmospheric Environment*, 41(38) pp. 8486–8499.
- Death, R., Wadham, J. L., Monteiro, F., Le Brocq, a. M., Tranter, M., Ridgwell, a., Dutkiewicz, S. and Raiswell, R. (2014) 'Antarctic ice sheet fertilises the Southern Ocean.' *Biogeosciences*, 11(10) pp. 2635–2643.
- Deconto, R. M. and Pollard, D. (2003) 'Cenozoic glaciation of Antarctica induced by declining atmospheric CO₂.' *Nature*, 421 pp. 245–249.
- DeConto, R. M. and Pollard, D. (2016) 'Contribution of Antarctica to past and future sea-level rise.' *Nature*, 531(7596) pp. 591–597.
- Delaney, I., Kaspari, S. and Jenkins, M. (2015) 'Black carbon concentrations in snow at Tronsen Meadow in Central Washington from 2012 to 2013: Temporal and spatial variations and the role of local forest fire activity.' *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120 pp. 9160–9172.
- Delmonte, B., Baroni, C., Andersson, P. S., Narcisi, B., Salvatore, M. C., Petit, J. R., Scarchilli, C., Frezzotti, M., Albani, S. and Maggi, V. (2013) 'Modern and Holocene aeolian dust variability from Talos Dome (Northern Victoria Land) to the interior of the Antarctic ice sheet.' *Quaternary Science Reviews*. Elsevier Ltd, 64 pp. 76–89.
- Doherty, S. J., Grenfell, T. C., Forsström, S., Hegg, D. L., Brandt, R. E. and Warren, S. G. (2013) 'Observed vertical redistribution of black carbon and other insoluble light-absorbing particles in melting snow.' *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(11) pp. 5553–5569.
- Doherty, S. J., Warren, S. G., Grenfell, T. C., Clarke, a. D. and Brandt, R. E. (2010) 'Light-absorbing impurities in Arctic snow.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(23) pp. 11647–11680.
- Draxler, R. R. and Rolph, G. D. (2003) *HYSPLIT (HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Web site (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>)*. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, Md. NOAA Air Resources Laboratory.
- Duan, A., Wu, G., Zhang, Q. and Liu, Y. (2006) 'New proofs of the recent climate warming over the Tibetan Plateau as a result of the increasing greenhouse gases emissions.' *Chinese Science Bulletin*, 51(11) pp. 1396–1400.
- Dumont, M., Brun, E., Picard, G., Michou, M., Libois, Q., Petit, J., Geyer, M., Morin,

- S. and Josse, B. (2014) 'Contribution of light-absorbing impurities in snow to Greenland's darkening since 2009.' *Nature Geoscience*, 7(7) pp. 509–512.
- Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S. and Andreae, M. O. (2006) 'Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles.' *Science*, 312(5778) pp. 1375–1378.
- Ehara, K., Hagwood, C. and Coakley, K. J. (1996) 'Novel method to classify aerosol particles according to their mass-to-charge ratio - Aerosol particle mass analyser.' *Journal of Aerosol Science*, 27(2) pp. 217–234.
- Ellis, A., Edwards, R., Saunders, M., Chakrabarty, R. K., Subramanian, R., Timms, N. E., van Riessen, A., Smith, A. M., Lambrinidis, D., Nunes, L. J., Vallelonga, P., Goodwin, I. D., Moy, A. D., Curran, M. A. J. and van Ommen, T. D. (2016) 'Individual particle morphology, coatings, and impurities of black carbon aerosols in Antarctic ice and tropical rainfall.' *Geophysical Research Letters*, 43(22) pp. 11,875–11,883.
- Fagerli, H., Legrand, M., Preunkert, S., Vestreng, V., Simpson, D. and Cerqueira, M. (2007) 'Modeling historical long-term trends of sulfate, ammonium, and elemental carbon over Europe: A comparison with ice core records in the Alps.' *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 112(23) pp. 1–16.
- Fiebig, M., Lunder, C. R. and Stohl, a. (2009) 'Tracing biomass burning aerosol from South America to Troll Research Station, Antarctica.' *Geophysical Research Letters*, 36(14) pp. 1–5.
- Field, C. B., Barros, V. R., Dokken, D. J., Mach, K. J., Mastrandrea, M. D., Bilir, T. E., Chatterjee, M., Ebi, K. L., Estrada, Y. O., Genova, R. C., Girma, B., Kissel, E. S., Levy, A. N., MacCracken, S., Mastrandrea, P. R., White, L. L., Field, C.B. Barros, V. R., D.J. Dokken, K.J. Mach, M.D. Mastrandrea, Bilir, T. E., M. Chatterjee, K.L. Ebi, Y.O. Estrada, R.C. Genova, B. Girma, E.S. Kissel, A. N. L., S. MacCracken, Mastrandrea, P. R. and White, L. L. (2014) *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation and vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. (2000) *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*. Press, A. (ed.). San Diego, CA: Academic Press.
- Fischer, H., Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Wegner, A., Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Morganti, A., Severi, M., Wolff, E., Littot, G., Röthlisberger, R., Mulvaney, R., Hutterli, M. a., Kaufmann, P., Federer, U., Lambert, F., Bigler, M., Hansson, M., Jonsell, U., de Angelis, M., Boutron, C., Siggaard-Andersen, M. L., Steffensen, J. P., Barbante, C., Gaspari, V., Gabrielli, P. and Wagenbach, D. (2007) 'Reconstruction of millennial changes in dust emission, transport and regional sea ice coverage using the deep EPICA ice cores from the Atlantic and Indian Ocean sector of Antarctica.' *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1–2) pp. 340–354.
- Flanner, M. G., Zender, C. S., Randerson, J. T. and Rasch, P. J. (2007) 'Present-day climate forcing and response from black carbon in snow.' *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 112(11) pp. 1–17.
- Flower, B. P. and Kennett, J. P. (1994) 'The middle Miocene climatic transition: East Antarctic ice sheet development, deep ocean circulation and global carbon cycling.' *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 108 pp. 537–555.

- Fox, A. J. and Cooper, A. P. R. (1994) 'Measured properties of the Antarctic Ice Sheet derived from the SCAR Antarctic Digital Database.' *Polar Record*, 30(174) pp. 201–206.
- Francis, J. E., Ashworth, A., Cantrill, D. J., Crame, J. A., Howe, J., Stephens, R. J. and Tosolini, A.-M. (2005) '100 million years of Antarctic climate evolution: evidence from fossil plants.' *Antarctica: A Keystone in a Changing World* pp. 1–11.
- Fretwell, P., Pritchard, H. D., Vaughan, D. G., Bamber, J. L., Barrand, N. E., Bell, R., Bianchi, C., Bingham, R. G., Blankenship, D. D., Casassa, G., Catania, G., Callens, D., Conway, H., Cook, a. J., Corr, H. F. J., Damaske, D., Damm, V., Ferraccioli, F., Forsberg, R., Fujita, S., Gim, Y., Gogineni, P., Griggs, J. a., Hindmarsh, R. C. a., Holmlund, P., Holt, J. W., Jacobel, R. W., Jenkins, a., Jokat, W., Jordan, T., King, E. C., Kohler, J., Krabill, W., Riger-Kusk, M., Langley, K. a., Leitchenkov, G., Leuschen, C., Luyendyk, B. P., Matsuoka, K., Mouginit, J., Nitsche, F. O., Nogi, Y., Nost, O. a., Popov, S. V., Rignot, E., Ripplin, D. M., Rivera, a., Roberts, J., Ross, N., Siegert, M. J., Smith, a. M., Steinhage, D., Studinger, M., Sun, B., Tinto, B. K., Welch, B. C., Wilson, D., Young, D. a., Xiangbin, C. and Zirizzotti, a. (2013) 'Bedmap2: Improved ice bed, surface and thickness datasets for Antarctica.' *Cryosphere*, 7(1) pp. 375–393.
- Gaiero, D. M., Brunet, F., Probst, J. L. and Depetris, P. J. (2007) 'A uniform isotopic and chemical signature of dust exported from Patagonia: Rock sources and occurrence in southern environments.' *Chemical Geology*, 238(1–2) pp. 107–120.
- Gan, M. A., Santos, L. F. dos, Lima, J. R. A., Afonso, J. M. de S. and Silva, A. B. da (2018) *Monção da América do Sul*. São José dos Campos - SP.
- Gay, M., Fily, M., Genthon, C., Frezzotti, M., Oerter, H. and Winther, J.-G. (2002) 'Snow grain-size measurements in Antarctica.' *Journal of Glaciology*, 48(163) pp. 527–535.
- Ghil, M., Allen, M. R., Dettinger, M. D., Ide, K., Kondrashov, D., Mann, M. E., Robertson, A. W., Saunders, A., Tian, Y., Varadi, F. and Yiou, P. (2002) 'Advanced spectral methods for climatic time series.' *Reviews of Geophysics*, 40(1).
- Giglio, L., Randerson, J. T. and Van Der Werf, G. R. (2013) 'Analysis of daily, monthly, and annual burned area using the fourth-generation global fire emissions database (GFED4).' *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 118(1) pp. 317–328.
- Ginot, P., Dumont, M., Lim, S., Patris, N., Taupin, J.-D., Wagnon, P., Gilbert, a., Arnaud, Y., Marinoni, a., Bonasoni, P. and Laj, P. (2014) 'A 10 year record of black carbon and dust from a Mera Peak ice core (Nepal): variability and potential impact on melting of Himalayan glaciers.' *The Cryosphere*, 8(4) pp. 1479–1496.
- Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J. M., Holben, B., Dubovik, O. and Lin, S.-J. (2001) 'Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model.' *Journal of Geophysical Research*, 106(D17) p. 20255.
- Ginoux, P., Clarisse, L., Clerbaux, C., Coheur, P. F., Dubovik, O., Hsu, N. C. and Van Damme, M. (2012) 'Mixing of dust and NH₃ observed globally over anthropogenic dust sources.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(16) pp. 7351–7363.
- Ginoux, Paul, Prospero, J. M., Gill, T. E., Hsu, N. C. and Zhao, M. (2012) 'Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust sources and their emission rates based on MODIS Deep Blue aerosol products.' *Reviews of Geophysics*, 50(3) pp. 1–36.

- Goldberg, E. D. (1985) *Black Carbon in the Environment*. 1st ed., New York: Wiley.
- González-Pérez, J. a, González-Vila, F. J., Almendros, G. and Knicker, H. (2004) 'The effect of fire on soil organic matter--a review.' *Environment international*, 30(6) pp. 855–870.
- Graf, H.-F., Shirsat, S. V., Oppenheimer, C., Jarvis, M. ., Podzun, R. and Jacob, D. (2010) 'Continental scale Antarctic deposition of sulphur and black carbon from anthropogenic and volcanic sources.' *Atmospheric Chemistry and Physics* pp. 2457–2465.
- Gysel, M., Laborde, M., Olfert, J. S., Subramanian, R. and Gréhn, A. J. (2011) 'Effective density of Aquadag and fullerene soot black carbon reference materials used for SP2 calibration.' *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(12) pp. 2851–2858.
- Hadley, O. L. and Kirchstetter, T. W. (2012) 'Black-carbon reduction of snow albedo.' *Nature Climate Change*. Nature Publishing Group, 2(6) pp. 437–440.
- Hammer, Ø. (2019) 'Past - Paleontological Statistics Version 3.25 reference manual.' Oslo: Natural History Museum, University of Oslo p. 275.
- Hansen, a. D. a., Bodhaine, B. a., Dutton, E. G. and Schnell, R. C. (1988) 'Aerosol black carbon measurements at the South Pole: Initial results, 1986-1987.' *Geophysical Research Letters*, 15(11) p. 1193.
- Hansen, a D., Lowenthal, D. H., Chow, J. C. and Watson, J. G. (2001) 'Black carbon aerosol at McMurdo Station, Antarctica.' *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, 51(4) pp. 593–600.
- Hansen, J. and Nazarenko, L. (2004) 'Soot climate forcing via snow and ice albedos.' *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(2) pp. 423–428.
- Hara, K., Osada, K., Yabuki, M., Hayashi, M., Yamanouchi, T., Shiobara, M. and Wada, M. (2008) 'Black carbon at Syowa station, Antarctica Measurement of black carbon at Syowa station, Antarctica: seasonal variation, transport processes and pathways.' *ACPD Atmos. Chem. Phys. Discuss. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8(8) pp. 9883–9929.
- He, C., Liou, K. N. and Takano, Y. (2018) 'Resolving Size Distribution of Black Carbon Internally Mixed With Snow: Impact on Snow Optical Properties and Albedo.' *Geophysical Research Letters*, 45(6) pp. 2697–2705.
- Hegg, D. a., Warren, S. G., Grenfell, T. C., Doherty, S. J. and Clarke, A. D. (2010) 'Sources of light-absorbing aerosol in arctic snow and their seasonal variation.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(22) pp. 10923–10938.
- Hinds, W. C. (1999) *Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*. 2nd ed., New York: John Wiley & Sons Inc., New York.
- Hong, S., Candelone, J. P., Patterson, C. C. and Boutron, C. F. (1994) 'Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by greek and roman civilizations.' *Science (New York, N.Y.)*, 265(5180) pp. 1841–1843.
- Hosking, J. S., Orr, A., Bracegirdle, T. J. and Turner, J. (2016) 'Future circulation changes off West Antarctica: Sensitivity of the Amundsen Sea Low to projected anthropogenic forcing.' *Geophysical Research Letters*, 43(1) pp. 367–376.
- Hosking, J. S., Orr, A., Marshall, G. J., Turner, J. and Phillips, T. (2013) 'The influence of the amundsen-bellingshausen seas low on the climate of West Antarctica

- and its representation in coupled climate model simulations.' *Journal of Climate*, 26(17) pp. 6633–6648.
- Huang, X.-F. and Yu, J. Z. (2008) 'Size distributions of elemental carbon in the atmosphere of a coastal urban area in South China: characteristics, evolution processes, and implications for the mixing state.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(19) pp. 5843–5853.
- Huang, X. F., Gao, R. S., Schwarz, J. P., He, L. Y., Fahey, D. W., Watts, L. A., McComiskey, A., Cooper, O. R., Sun, T. L., Zeng, L. W., Hu, M. and Zhang, Y. H. (2011) 'Black carbon measurements in the Pearl River Delta region of China.' *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 116(12).
- Huber, M. and Nof, D. (2006) 'ocean circulation in the Southern Hemisphere and its climatic impacts in the Eocene.' *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 231(1–2) pp. 9–28.
- IPCC (2013) *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, M., Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. B. and P. M. M. (ed.) *the Fifth Assessment Report*. Cambridge and New York: Cambridge University Press.
- IPCC (2014) 'CLIMATE CHANGE 2014 SYNTHESIS REPORT Longer report,' (November) p. 116.
- IPCC, Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V. and Midgley, P. M. (2013) *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge e Nova lorque.
- Jamieson, S. S. R. and Sugden, D. E. (2008) 'Landscape Evolution of Antarctica.' *In Antarctica: A Keystone in a Changing World*, pp. 39–54.
- Jenkins, M., Kaspari, S., Kang, S., Grigholm, B. and Mayewski, P. a. (2013) 'Black carbon concentrations from a Tibetan Plateau ice core spanning 1843–1982: recent increases due to emissions and glacier melt.' *The Cryosphere Discussions*, 7(5) pp. 4855–4880.
- Jouzel, J. (2013) 'A brief history of ice core science over the last 50 yr.' *Climate of the Past*, 9(6) pp. 2525–2547.
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J. M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J. C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, a, Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J. P., Stenni, B., Stocker, T. F., Tison, J. L., Werner, M. and Wolff, E. W. (2007) 'Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years.' *Science (New York, N.Y.)*, 317(5839) pp. 793–796.
- Junge, C. E. (1963) 'Air Chemistry and Radioactivity.' *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 90(384) pp. 220–221.
- Kaiser, J. W., Heil, a., Andreae, M. O., Benedetti, a., Chubarova, N., Jones, L., Morcrette, J. J., Razinger, M., Schultz, M. G., Suttie, M. and Van Der Werf, G. R. (2012) 'Biomass burning emissions estimated with a global fire assimilation system based on observed fire radiative power.' *Biogeosciences*, 9(1) pp. 527–554.
- Kaspari, S. D., Dixon, D. a., Sneed, S. B. and Handley, M. J. (2005) 'Sources and

- transport pathways of marine aerosol species into West Antarctica.' *Annals of Glaciology*, 41 pp. 1–9.
- Kaspari, S. D., Schwikowski, M., Gysel, M., Flanner, M. G., Kang, S., Hou, S. and Mayewski, P. a. (2011) 'Recent increase in black carbon concentrations from a Mt. Everest ice core spanning 1860-2000 AD.' *Geophysical Research Letters*, 38(4) pp. 11–16.
- Kaspari, S., Mayewski, P. A., Dixon, D. A., Spikes, V. B., Sneed, S. B., Handley, M. J. and Hamilton, G. S. (2004) 'Climate variability in West Antarctica derived from annual accumulation-rate records from ITASE firn/ice cores.' *Annals of Glaciology*, 39(3) pp. 585–594.
- Kaspari, S., Painter, T. H., Gysel, M., Skiles, S. M. and Schwikowski, M. (2014) 'Seasonal and elevational variations of black carbon and dust in snow and ice in the Solu-Khumbu, Nepal and estimated radiative forcings.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(15) pp. 8089–8103.
- Kaspari, S., Skiles, S. M. K., Delaney, I., Dixon, D. and Painter, T. H. (2015) 'Accelerated glacier melt on Snow Dome, Mount Olympus, Washington, USA, due to deposition of black carbon and mineral dust from wildfire.' *Journal of Geophysical Research*, 120(7) pp. 2793–2807.
- Katich, J. M., Perring, A. E. and Schwarz, J. P. (2017) 'Optimized detection of particulates from liquid samples in the aerosol phase: Focus on black carbon.' *Aerosol Science and Technology*. Taylor & Francis, 51(5) pp. 543–553.
- Kawamura, K., Izawa, Y., Mochida, M. and Shiraiwa, T. (2012) 'Ice core records of biomass burning tracers (levoglucosan and dehydroabietic, vanillic and p-hydroxybenzoic acids) and total organic carbon for past 300 years in the Kamchatka Peninsula, Northeast Asia.' *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Elsevier Ltd.
- Kehrwald, N., Zangrando, R., Gambaro, a. and Barbante, C. (2010) 'Fire and climate: Biomass burning recorded in ice and lake cores.' *EPJ Web of Conferences*, 9 pp. 105–114.
- Kendall, M. and Gibbons, J. D. (1990) *Rank Correlation Methods*. Arnold, E. (ed.). 5th editio, London: Oxford University Press.
- Kennett, J. P. (1977) 'Cenozoic evolution of Antarctic glaciation, the circum-Antarctic Ocean, and their impact on global paleoceanography.' *Journal of Geophysical Research*, 82(27) pp. 3843–3860.
- Kennett, J. P. and Hodell, D. A. (1993) 'Evidence for Relative Climatic Stability of Antarctica during the Early Pliocene: A Marine Perspective.' *Geografiska Annaler. Series A, Physical Geography*, 75 pp. 205–220.
- Khan, A. L., Klein, A. G., Katich, J. M. and Xian, P. (2019) 'Local Emissions and Regional Wildfires Influence Refractory Black Carbon Observations Near Palmer Station, Antarctica.' *Frontiers in Earth Science*, 7(April) pp. 1–8.
- Khan, A. L., McMeeking, G. R., Schwarz, J. P., Xian, P., Welch, K. A., Berry Lyons, W. and McKnight, D. M. (2018) 'Near-Surface Refractory Black Carbon Observations in the Atmosphere and Snow in the McMurdo Dry Valleys, Antarctica, and Potential Impacts of Foehn Winds.' *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(5) pp. 2877–2887.
- Kinase, T., Adachi, K., Oshima, N., Goto-Azuma, K., Ogawa-Tsukagawa, Y., Kondo, Y., Moteki, N., Ohata, S., Mori, T., Hayashi, M., Hara, K., Kawashima, H. and Kita, K. (2019) 'Concentrations and Size Distributions of Black Carbon in the Surface Snow of

- Eastern Antarctica in 2011.' *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, December, p. 2019JD030737.
- Kinase, T., Kita, K., Ogawa, Y. and Goto-Azuma, K. (2016) 'Influence of the melting temperature on the measurement of the mass concentration and size distribution of black carbon in snow.' *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 9, January, pp. 1939–1945.
- Koch, D., Bond, T. C., Streets, D., Unger, N. and van der Werf, G. R. (2007) 'Global impacts of aerosols from particular source regions and sectors.' *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 112(2) pp. 1–24.
- Krinner, G., Petit, J. R. and Delmonte, B. (2010) 'Altitude of atmospheric tracer transport towards Antarctica in present and glacial climate.' *Quaternary Science Reviews*. Elsevier Ltd, 29(1–2) pp. 274–284.
- Kulkarni, P., Baron, P. A. and Willeke, K. (2011) *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Wiley.
- Lam, P. J., Bishop, J. K. B., Henning, C. C., Marcus, M. a., Waychunas, G. a. and Fung, I. Y. (2006) 'Wintertime phytoplankton bloom in the subarctic Pacific supported by continental margin iron.' *Global Biogeochemical Cycles*, 20(1) pp. 1–12.
- Lamarque, J. F., Bond, T. C., Eyring, V., Granier, C., Heil, a., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, a., Owen, B., Schultz, M. G., Shindell, D., Smith, S. J., Stehfest, E., Van Aardenne, J., Cooper, O. R., Kainuma, M., Mahowald, N., McConnell, J. R., Naik, V., Riahi, K. and Van Vuuren, D. P. (2010) 'Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: Methodology and application.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(15) pp. 7017–7039.
- Langway Jr., C. C. (2008) *The History of Early Polar Ice Cores*.
- Lau, W. K., Kim, M.-K., Kim, K.-M. and Lee, W.-S. (2010) 'Enhanced Surface Warming and Accelerated Snow Melt in the Himalayas and Tibetan Plateau Induced by Absorbing Aerosols.' *Environmental Research Letters*, 5(025204) pp. 1–10.
- Lauk, C. and Erb, K. H. (2009) 'Biomass consumed in anthropogenic vegetation fires: Global patterns and processes.' *Ecological Economics*. Elsevier B.V., 69(2) pp. 301–309.
- Lavanchy, V. M. H., Gäggeler, H. W., Schotterer, U., Schwikowski, M. and Baltensperger, U. (1999) 'Historical record of carbonaceous particle concentrations from a European high-alpine glacier (Colle Gnifetti, Switzerland).' *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 104(D17) pp. 21227–21236.
- Legrand, M. and Mayewski, P. (1997) 'Glaciochemistry of polar ice cores: A review.' *Reviews of Geophysics*, 35(3) pp. 219–243.
- Legrand, M., Preunkert, S., May, B., Guilhermet, J., Hoffman, H. and Wagenbach, D. (2013) 'Major 20th century changes of the content and chemical speciation of organic carbon archived in Alpine ice cores: Implications for the long-term change of organic aerosol over Europe.' *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 118(9) pp. 3879–3890.
- Li, F., Ginoux, P. and Ramaswamy, V. (2008) 'Distribution, transport, and deposition of mineral dust in the Southern Ocean and Antarctica: Contribution of major sources.' *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(10) pp. 1–15.
- Lim, S., Faïn, X., Ginot, P., Mikhalenko, V., Kutuzov, S., Paris, J., Kozachek, A. and

- Laj, P. (2017) 'Black carbon variability since preindustrial times in the eastern part of Europe reconstructed from Mt. Elbrus, Caucasus, ice cores.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(5) pp. 3489–3505.
- Lim, S., Fain, X., Zanatta, M., Cozic, J., Jaffrezo, J.-L., Ginot, P. and Laj, P. (2014) 'Refractory black carbon mass concentrations in snow and ice: method evaluation and inter-comparison with elemental carbon measurement.' *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 7(4) pp. 3549–3589.
- Limpert, E., Stahel, W. A. and Abbt, M. (2001) 'Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues.' *BioScience*, 51(5) pp. 341–352.
- Louergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Stocker, T. F. and Chappellaz, J. (2008) 'Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH₄ over the past 800,000 years.' *Nature*, 453(7193) pp. 383–386.
- Lu, Z., Streets, D. G., Zhang, Q. and Wang, S. (2012) 'A novel back-trajectory analysis of the origin of black carbon transported to the Himalayas and Tibetan Plateau during 1996-2010.' *Geophysical Research Letters*, 39(1) pp. 1–6.
- Lu, Z., Zhang, Q. and Streets, D. G. (2011) 'Sulfur dioxide and primary carbonaceous aerosol emissions in China and India, 1996-2010.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(18) pp. 9839–9864.
- Lurcock, P. and Florindo, F. (2017) 'Oxford Handbooks Online Antarctic Climate History and Global Climate Changes The Antarctic Continent in the Framework of the Breakup of Gondwana,' (March 2018) pp. 1–29.
- Mahowald, N., Albani, S., Kok, J. F., Engelstaeder, S., Scanza, R., Ward, D. S. and Flanner, M. G. (2014) 'The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system.' *Aeolian Research*. Elsevier B.V., 15 pp. 53–71.
- Mann, Michael E. (2002) 'Little Ice Age.' In *Encyclopedia of Global Environmental Change*, pp. 504–509.
- Mann, Michael E (2002) 'Medieval Climatic Optimum.' In Munn, T., MacCracken, M. C., and Perry, J. S. (eds) *Encyclopedia of Global Environmental Change*. John Wiley & Sons, Inc., pp. 514–516.
- Marks, a. a. and King, M. D. (2013) 'The effects of additional black carbon on the albedo of Arctic sea ice: Variation with sea ice type and snow cover.' *Cryosphere*, 7(4) pp. 1193–1204.
- Marquetto, L., Kaspari, S. and Simões, J. C. (2019) 'Refractory Black carbon (rBC) variability in a 47-year West Antarctic Snow and Firn core.' *Manuscript submitted for publication*.
- Marquetto, L., Kaspari, S., Simões, J. C. and Babik, E. (2020) 'Refractory Black Carbon results and a method comparison between solid-state cutting and continuous melting sampling of a West Antarctic snow and firn core.' *Advances in Atmospheric Sciences*, 37(February) pp. 1–10.
- Martínez-García, A., Sigman, D. M., Ren, H., Anderson, R. F., Straub, M., Hodell, D. a, Jaccard, S. L., Eglinton, T. I. and Haug, G. H. (2014) 'Iron fertilization of the Subantarctic ocean during the last ice age.' *Science (New York, N.Y.)*, 343(6177) pp. 1347–50.
- Masson-Delmotte, V., Buiron, D. and Ekaykin, A. (2011) 'A comparison of the present and last interglacial periods in six Antarctic ice cores.' *Climate Past*, 7 pp. 397–423.

Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Pol, K., Braconnot, P., Cattani, O., Falourd, S., Kageyama, M., Jouzel, J., Landais, a., Minster, B., Barnola, J. M., Chappellaz, J., Krinner, G., Johnsen, S., Röthlisberger, R., Hansen, J., Mikolajewicz, U. and Otto-Bliesner, B. (2010) 'EPICA Dome C record of glacial and interglacial intensities.' *Quaternary Science Reviews*, 29(1–2) pp. 113–128.

Mastrandrea, M. D., Field, C. B., Stocker, T. F., Edenhofer, O., Ebi, K. L., Frame, D. J., Held, H., Kriegler, E., Mach, K. J., Matschoss, P. R., Plattner, G.-K., Yohe, G. W. and Zwiers, F. W. (2010) 'Guidance Note for Lead Authors of the IPCC Fifth Assessment Report on Consistent Treatment of Uncertainties IPCC Cross-Working Group Meeting on Consistent Treatment of Uncertainties.' *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)* p. <http://www.ipcc-wg2.gov/meetings/CGCs/index.html#U>.

Matsuda, K., Sase, H., Murao, N., Fukazawa, T., Khoomsab, K., Chanonmuang, P., Visaratana, T. and Khummongkol, P. (2012) 'Dry and wet deposition of elemental carbon on a tropical forest in Thailand.' *Atmospheric Environment*, 54 pp. 282–287.

Matsui, H., Hamilton, D. S. and Mahowald, N. M. (2018) 'Black carbon radiative effects highly sensitive to emitted particle size when resolving mixing-state diversity.' *Nature Communications*. Springer US, 9(3446) pp. 1–11.

Matsuoka, K., Skoglund, A. and Roth, G. (2018) 'Quantarctica [Data set].' Norwegian Polar Institute.

Mayewski, P. a, Meredith, M. P., Sumerhayes, C. P., Turner, J., Worby, a, Barrett, P. J., Casassa, G., Bertler, N. a N., Bracegirdle, T., Naveira Garabato, a C., Bromwich, D. H., Campbell, H., Hamilton, G. S., Lyons, W. B., Maasch, K. a, Aoki, S., Xiao, C. and van Ommen, T. (2009) 'State of the Antarctica and Southern Ocean Climate System.' *Review of Geophysics*, 47(RG1003) p. doi:10.1029/2007RG000231.

McConnell, J. R., Edwards, R., Kok, G. L., Flanner, M. G., Zender, C. S., Saltzman, E. S., Banta, J. R., Pasteris, D. R., Carter, M. M. and Kahl, J. D. W. (2007) '20th-Century Industrial Black Carbon Emissions Altered Arctic Climate Forcing.' *Science*, 317(September) pp. 1381–1384.

McMeeking, G. R., Hamburger, T., Liu, D., Flynn, M., Morgan, W. T., Northway, M., Highwood, E. J., Krejci, R., Allan, J. D., Minikin, A. and Coe, H. (2010) 'Black carbon measurements in the boundary layer over western and northern Europe.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(19) pp. 9393–9414.

Menking, J. A. (2013) *Black carbon measurements of snow and ice using a Single Particle Soot Photometer: Method development and an AD 1852-1999 record of atmospheric black carbon from a Mount Logan ice core.*

Ming, J., Xiao, C., Cachier, H., Qin, D., Qin, X., Li, Z. and Pu, J. (2009) 'Black Carbon (BC) in the snow of glaciers in west China and its potential effects on albedos.' *Atmospheric Research*. Elsevier B.V., 92(1) pp. 114–123.

Mori, T., Goto-Azuma, K., Kondo, Y., Ogawa-Tsukagawa, Y., Miura, K., Hirabayashi, M., Oshima, N., Koike, M., Kupiainen, K., Moteki, N., Ohata, S., Sinha, P. R., Sugiura, K., Aoki, T., Schneebeli, M., Steffen, K., Sato, A., Tsushima, A., Makarov, V., Omiya, S., Sugimoto, A., Takano, S. and Nagatsuka, N. (2019) 'Black Carbon and Inorganic Aerosols in Arctic Snowpack.' *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, November, p. 2019JD030623.

Mori, T., Moteki, N., Ohata, S., Koike, M., Goto-Azuma, K., Miyazaki, Y. and Kondo, Y. (2016) 'Improved technique for measuring the size distribution of black carbon particles in liquid water.' *Aerosol Science and Technology*, 50(3) pp. 242–254.

- Moteki, N. and Kondo, Y. (2010) 'Dependence of laser-induced incandescence on physical properties of black carbon aerosols: Measurements and theoretical interpretation.' *Aerosol Science and Technology*, 44(8) pp. 663–675.
- Moteki, N., Kondo, Y., Oshima, N., Takegawa, N., Koike, M., Kita, K., Matsui, H. and Kajino, M. (2012) 'Size dependence of wet removal of black carbon aerosols during transport from the boundary layer to the free troposphere.' *Geophysical Research Letters*, 39(13) pp. 2–5.
- Moteki, N., Kondo, Y., Takegawa, N. and Nakamura, S. ichi (2009) 'Directional dependence of thermal emission from nonspherical carbon particles.' *Journal of Aerosol Science*. Elsevier, 40(9) pp. 790–801.
- Motoyama, H. (2007) 'The second deep ice coring project at Dome Fuji, Antarctica.' *Scientific Drilling*, (5) pp. 41–43.
- Mudelsee, M. (2010) *Climate Time Series Analysis*. Dordrecht: Springer Netherlands (Atmospheric and Oceanographic Sciences Library).
- Neff, P. D. and Bertler, N. A. N. (2015) 'Trajectory modeling of modern dust transport to the Southern Ocean and Antarctica.' *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 120 pp. 9303–9322.
- Newson, R. (2002) 'Parameters behind "Nonparametric" Statistics: Kendall's tau, Somers' D and Median Differences.' *The Stata Journal: Promoting communications on statistics and Stata*, 2(1) pp. 45–64.
- Ni, M., Huang, J., Lu, S., Li, X., Yan, J. and Cen, K. (2014) 'A review on black carbon emissions, worldwide and in China.' *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 107 pp. 83–93.
- Nicolas, J. P. and Bromwich, D. H. (2011) 'Climate of West Antarctica and influence of marine air intrusions.' *Journal of Climate*, 24(1) pp. 49–67.
- Novakov, T. (1984) 'The role of soot and primary oxidants in atmospheric chemistry.' *Science of The Total Environment*, 36, July, pp. 1–10.
- Ohata, S., Moteki, N. and Kondo, Y. (2011) 'Evaluation of a Method for Measurement of the Concentration and Size Distribution of Black Carbon Particles Suspended in Rainwater.' *Aerosol Science and Technology*, 45(11) pp. 1326–1336.
- Ohata, S., Moteki, N., Schwarz, J. P., Fahey, D. W. and Kondo, Y. (2013) 'Evaluation of a Method to Measure Black Carbon Particles Suspended in Rainwater and Snow Samples.' *Aerosol Science and Technology*, 47(10) pp. 1073–1082.
- Olfert, J. S. and Collings, N. (2005) 'New method for particle mass classification—the Couette centrifugal particle mass analyzer.' *Journal of Aerosol Science*, 36(11) pp. 1338–1352.
- Osada, K., Ura, S., Kagawa, M., Mikami, M., Tanaka, T. Y., Matoba, S., Aoki, K., Shinoda, M., Kurosaki, Y., Hayashi, M., Shimizu, a. and Uematsu, M. (2014) 'Wet and dry deposition of mineral dust particles in Japan: Factors related to temporal variation and spatial distribution.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(2) pp. 1107–1121.
- Osmont, D. (2018) *Reconstruction of forest fires through chemical analysis of black carbon in ice cores from high- alpine glaciers*. University of Bern.
- Osmont, D., Sigl, M., Eichler, A., Jenk, T. M. and Schwikowski, M. (2018) 'A Holocene black carbon ice-core record of biomass burning in the Amazon Basin from Illimani, Bolivia.' *Climate of the Past Discussions*, 15, October, pp. 579–592.

- Osmont, D., Wendl, I. A., Schmidely, L., Sigl, M., Vega, C. P., Isaksson, E. and Schwikowski, M. (2018) 'An 800 year high-resolution black carbon ice-core record from Lomonosovfonna, Svalbard.' *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, April, pp. 1–30.
- Osterberg, E. C., Handley, M. J., Sneed, S. B., Mayewski, P. a. and Kreutz, K. J. (2006) 'Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analyses.' *Environmental Science and Technology*, 40(10) pp. 3355–3361.
- Painter, T. H., Flanner, M. G., Kaser, G., Marzeion, B., VanCuren, R. A. and Abdalati, W. (2013) 'End of the Little Ice Age in the Alps forced by industrial black carbon.' *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(38) pp. 15216–21.
- Pan, X., Kanaya, Y., Taketani, F., Miyakawa, T., Inomata, S., Komazaki, Y., Tanimoto, H., Wang, Zhe, Uno, I. and Wang, Zifa (2017) 'Emission characteristics of refractory black carbon aerosols from fresh biomass burning: A perspective from laboratory experiments.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(21) pp. 13001–13016.
- Paolo, F., Fricker, H. A. and Padman, L. (2015) 'Volume loss from Antarctic ice shelves is accelerating.' *Science*, 348(6232) pp. 327–331.
- Parish, T. R. and Bromwich, D. H. (2007) 'Reexamination of the Near-Surface Airflow over the Antarctic Continent and Implications on Atmospheric Circulations at High Southern Latitudes.' *Monthly Weather Review*, 135(5) pp. 1961–1973.
- Pasteris, D. R., Mcconnell, J. R., Das, S. B., Criscitiello, A. S., Evans, M. J., Maselli, O. J., Sigl, M., Layman, L. and Joaquin, S. (2014) 'Seasonally resolved ice core records from West Antarctica indicate a sea ice source of sea-salt aerosol and a biomass burning source of ammonium.' *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(3) pp. 3600–3614.
- Pereira, E. B., Evangelista, H., Pereira, K. C. D., Cavalcanti, I. F. A. and Setzer, A. W. (2006) 'Apportionment of black carbon in the South Shetland Islands, Antarctic Peninsula.' *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 111(3) pp. 1–14.
- Petit, R. J., Raynaud, D., Basile, I., Chappellaz, J., Ritz, C., Delmotte, M., Legrand, M., Lorius, C., Pe, L., Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J.-M., Basile, I., Benders, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delayque, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E. and Stievenard, M. (1999) 'Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica.' *Nature*, 399 pp. 429–413.
- Petzold, a., Ogren, J. a., Fiebig, M., Laj, P., Li, S. M., Baltensperger, U., Holzner-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrl, C., Wiedensohler, a. and Zhang, X. Y. (2013) 'Recommendations for reporting black carbon measurements.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(16) pp. 8365–8379.
- Qian, Y., Yasunari, T. J., Doherty, S. J., Flanner, M. G., Lau, W. K. M., Ming, J., Wang, H., Wang, M., Warren, S. G. and Zhang, R. (2015) 'Light-absorbing particles in snow and ice: Measurement and modeling of climatic and hydrological impact.' *Advances in Atmospheric Sciences*, 32(1) pp. 64–91.
- Rabatel, A., Francou, B., Soruco, A., Gomez, J., Cáceres, B., Ceballos, J. L., Basantes, R., Vuille, M., Sicart, J.-E., Huggel, C., Scheel, M., Lejeune, Y., Arnaud, Y., Collet, M., Condom, T., Consoli, G., Favier, V., Jomelli, V., Galarraga, R., Ginot, P., Maisincho, L., Mendoza, J., Ménéguez, M., Ramirez, E., Ribstein, P., Suarez, W.,

- Villacis, M. and Wagnon, P. (2013) 'Current state of glaciers in the tropical Andes : a multi-century perspective on glacier evolution and climate change.' *The Cryosphere*, 7 pp. 81–102.
- Ramanathan, V. and Carmichael, G. (2008) 'Global and regional climate changes due to black carbon.' *Nature Geoscience*, 1(4) pp. 221–227.
- Randerson, J. T., Chen, Y., Van Der Werf, G. R., Rogers, B. M. and Morton, D. C. (2012) 'Global burned area and biomass burning emissions from small fires.' *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 117(4).
- Reid, J. S., Koppmann, R., Eck, T. F. and Eleuterio, D. P. (2005) 'A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(3) pp. 799–825.
- Renberg, I., Brännvall, M.-L., Bindler, R. and Emteryd, O. (2000) 'Atmospheric Lead Pollution History during Four Millennia (2000 BC to 2000 AD) in Sweden.' *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 29(3) p. 150.
- Rignot, E., Mouginot, J., Scheuchl, B., Broeke, M. van den, Wessem, M. J. van and Morlighem, M. (2019) 'Four decades of Antarctic Ice Sheet mass balance from 1979-2017.' *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(4) pp. 1095–1103.
- Rosa, M. B. and Silva, L. T. (2016) *Alguns Aspectos Climatológicos da ZCIT sobre o Atlântico*. São Paulo, Brasil.
- Rosen, H., Hansen, A. D. A., Gundel, L. and Novakov, T. (1978) 'Identification of the graphitic carbon component of source and ambient particulates by Raman Spectroscopy and an optical attenuation technique.' In Novakov, T. (ed.) *Proceedings carbonaceous particles in the atmosphere*. California, pp. 49–55.
- Rosman, K. J. R., Chisholm, W., Hong, S., Candelone, J. P. and Boutron, C. F. (1997) 'Lead from Carthaginian and Roman Spanish mines isotopically identified in Greenland ice dated from 600 B.C. to 300 A.D.' *Environmental Science and Technology*, 31(12) pp. 3413–3416.
- Le Roux, G., Weiss, D., Grattan, J., Givelet, N., Krachler, M., Cheburkin, A., Rausch, N., Kober, B. and Shotyk, W. (2004) 'Identifying the sources and timing of ancient and medieval atmospheric lead pollution in England using a peat profile from Lindow bog, Manchester.' *Journal of environmental monitoring : JEM*, 6(5) pp. 502–510.
- Russell, A. and McGregor, G. R. (2010) 'Southern hemisphere atmospheric circulation: Impacts on Antarctic climate and reconstructions from Antarctic ice core data.' *Climatic Change*, 99(1) pp. 155–192.
- Sand, M., Samset, B. H., Balkanski, Y., Bauer, S., Bellouin, N., Bernsten, T. K., Bian, H., Chin, M., Dlehl, T., Easter, R., Ghan, S. J., Iversen, T., Kirkevåg, A., Lamarque, J. F., Lin, G., Liu, X., Luo, G., Myhre, G., Van Noije, T., Penner, J. E., Schulz, M., Seland, O., Skeie, R. B., Stier, P., Takemura, T., Tsigaridis, K., Yu, F., Zhang, K. and Zhang, H. (2017) 'Aerosols at the poles: An AeroCom Phase II multi-model evaluation.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(19) pp. 12197–12218.
- Schilt, A., Baumgartner, M., Blunier, T., Schwander, J., Spahni, R., Fischer, H. and Stocker, T. F. (2010) 'Glacial–interglacial and millennial-scale variations in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 800,000 years.' *Quaternary Science Reviews*. Elsevier Ltd, 29(1–2) pp. 182–192.
- Schmitt, C. G., All, J. D., Schwarz, J. P., Arnott, W. P., Cole, R. J., Lapham, E. and Celestian, A. (2015) 'Measurements of light-absorbing particles on the glaciers in the

Cordillera Blanca, Peru.' *Cryosphere*, 9(1) pp. 331–340.

Schulz, M. and Mudelsee, M. (2002) 'REDFIT: Estimating red-noise spectra directly from unevenly spaced paleoclimatic time series.' *Computers and Geosciences*, 28(3) pp. 421–426.

Schwanck, F. (2016) *Variabilidade química e climática no registro do testemunho de gelo mount johns – antártica*.

Schwanck, F., Simões, J. C., Handley, M., Mayewski, P. A., Auger, J. D., Bernardo, R. T. and Aquino, F. E. (2017) 'A 125-year record of climate and chemistry variability at the Pine Island Glacier ice divide, Antarctica.' *Cryosphere*, 11(4) pp. 1537–1552.

Schwanck, F., Simões, Jefferson C., Handley, M., Mayewski, P. a., Bernardo, R. T. and Aquino, F. E. (2016) 'Anomalously high Arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile.' *Atmospheric Environment*, 125, January, pp. 257–264.

Schwanck, F., Simões, Jefferson Cardia, Handley, M., Mayewski, P. A., Bernardo, R. T. and Aquino, F. E. (2016) 'Drilling, processing and first results for Mount Johns ice core in West Antarctica Ice Sheet.' *Brazilian Journal of Geology*, 46(1) pp. 29–40.

Schwarz, J. P., Doherty, S. J., Li, F., Ruggiero, S. T., Tanner, C. E., Perring, a. E., Gao, R. S. and Fahey, D. W. (2012) 'Assessing Single Particle Soot Photometer and Integrating Sphere/Integrating Sandwich Spectrophotometer measurement techniques for quantifying black carbon concentration in snow.' *Atmospheric Measurement Techniques*, 5(11) pp. 2581–2592.

Schwarz, J. P., Gao, R. S., Fahey, D. W., Thomson, D. S., Watts, L. A., Wilson, J. C., Reeves, J. M., Darbeheshti, M., Baumgardner, D. G., Kok, G. L., Chung, S. H., Schulz, M., Hendricks, J., Lauer, A., Kärcher, B., Slowik, J. G., Rosenlof, K. H., Thompson, T. L., Langford, A. O., Loewenstein, M. and Aikin, K. C. (2006) 'Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere.' *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 111(16) pp. 1–15.

Schwarz, J. P., Gao, R. S., Perring, a. E., Spackman, J. R. and Fahey, D. W. (2013) 'Black carbon aerosol size in snow.' *Nature Scientific reports*, 3 p. 1356.

Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Gao, R. S., Perring, A. E., Cross, E., Onasch, T. B., Ahern, A., Wrobel, W., Davidovits, P., Olfert, J., Dubey, M. K., Mazzoleni, C. and Fahey, D. W. (2010) 'The Detection Efficiency of the Single Particle Soot Photometer.' *Aerosol Science and Technology*, 44(8) pp. 612–628.

Shepherd, A., Ivins, E., A, G., Barletta, V. R., Bentley, M., Bettadpur, S., Briggs, K. H., Bromwich, D. H., Forsberg, R., Galin, N., Horwath, M., Jacobs, S., Joughin, I., King, M. A., Lenaerts, J. T. M., Li, J., Ligtenberg, S. R. M., Luckman, A., Luthcke, S. B., McMillan, M., Meister, R., Milne, G., Mougnot, J., Muir, A., Nicolas, J. P., Paden, J., Payne, A. J., Pritchard, H., Rignot, E., Rott, H., Sørensen, L. S., Scambos, T. A., Scheuchl, B., Schrama, E. J. O., Smith, B., Sundal, A. V., Angelen, J. H. van, Berg, W. J. van de, Broeke, M. R. van den, Vaughan, D. G., Velicogna, I., Wahr, J., Whitehouse, P., Wingham, D. J., Yi, D., Young, D. and Zwally, H. J. (2012) 'A Reconciled Estimate of Ice-Sheet Mass Balance.' *Science*, 338(6111) pp. 1183–1189.

Shindell, D. and Faluvegi, G. (2009) 'Climate response to regional radiative forcing during the twentieth century.' *Nature Geoscience*. Nature Publishing Group, 2(4) pp. 294–300.

- Sicart, J. E. and Arnaud, Y. (2007) 'Preliminary spectral characterization of snow in a high altitude tropical glacier and potential effects of impurities in snow on albedo of tropical glaciers.' *Hydrological Processes*, 21(26) pp. 3642–3644.
- Siegert, M. J., Carter, S., Tabacco, I., Popov, S. and Blankenship, D. D. (2005) 'A revised inventory of Antarctic subglacial lakes.' *Antarctic Science*, 17(03) p. 453.
- Sigl, M., Abram, N. J., Gabrieli, J., Jenk, T. M., Osmont, D. and Schwikowski, M. (2018) '19th century glacier retreat in the Alps preceded the emergence of industrial black carbon deposition on high-alpine glaciers.' *The Cryosphere*, 12(10) pp. 3311–3331.
- Sigl, M., Fudge, T. J., Winstrup, M., Cole-Dai, J., Ferris, D., McConnell, J. R., Taylor, K. C., Welten, K. C., Woodruff, T. E., Adolphi, F., Bisiaux, M., Brook, E. J., Buizert, C., Caffee, M. W., Dunbar, N. W., Edwards, R., Geng, L., Iverson, N., Koffman, B., Layman, L., Maselli, O. J., McGwire, K., Muscheler, R., Nishiizumi, K., Pasteris, D. R., Rhodes, R. H. and Sowers, T. A. (2016) 'The WAIS Divide deep ice core WD2014 chronology - Part 2: Annual-layer counting (0-31 ka BP).' *Climate of the Past*, 12(3) pp. 769–786.
- Silva, M. C. G. da (2011) *Características biogeoquímicas da interação atmosfera – criosfera na Antártica ocidental*. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
- Simões, J. C. (2004) 'Glossário da língua portuguesa da neve, do gelo e termos correlatos.' *Pesquisa Antártica Brasileira*, 154 pp. 119–154.
- Simões, J. C. (2011) 'O ambiente antártico: domínio de extremos.' *In Antártica e as Mudanças Globais: um desafio para a humanidade*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, pp. 11–27.
- Sinha, P. R., Kondo, Y., Goto-Azuma, K., Tsukagawa, Y., Fukuda, K., Koike, M., Ohata, S., Moteki, N., Mori, T., Oshima, N., Førland, E. J., Irwin, M., Gallet, J. C. and Pedersen, C. A. (2018) 'Seasonal Progression of the Deposition of Black Carbon by Snowfall at Ny-Ålesund, Spitsbergen.' *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(2) pp. 997–1016.
- Skeie, R. B., Berntsen, T., Myhre, G., Pedersen, C. a., Strām, J., Gerland, S. and Ogren, J. a. (2011) 'Black carbon in the atmosphere and snow, from pre-industrial times until present.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(14) pp. 6809–6836.
- Slowik, J. G., Cross, E. S., Han, J.-H., Davidovits, P., Onasch, T. B., Jayne, J. T., Williams, L. R., Canagaratna, M. R., Worsnop, D. R., Chakrabarty, R. K., Moosmüller, H., Arnott, W. P., Schwarz, J. P., Gao, R.-S., Fahey, D. W., Kok, G. L. and Petzold, A. (2007) 'An Inter-Comparison of Instruments Measuring Black Carbon Content of Soot Particles.' *Aerosol Science and Technology*, 41(3) pp. 295–314.
- Sneed, S. B., Mayewski, P. A. and Dixon, D. A. (2011) 'An emerging technique: Multi-ice-core multi-parameter correlations with Antarctic sea-ice extent.' *Annals of Glaciology*, 52(57 PART 2) pp. 347–354.
- Soto-García, L. L., Andreae, M. O., Andreae, T. W., Artaxo, P., Maenhaut, W., Kirchstetter, T., Novakov, T., Chow, J. C. and Mayol-Bracero, O. L. (2011) 'Evaluation of the carbon content of aerosols from the burning of biomass in the Brazilian Amazon using thermal, optical and thermal-optical analysis methods.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(9) pp. 4425–4444.
- Souza Pinto, R. (2014) *Laser De Nd:Yag De Alta Potência, Estabilidade E Qualidade De Feixe*. Autarquia associada à Universidade de São Paulo LASER.
- Steig, E. J., Ding, Q., White, J. W. C., Küttel, M., Rupper, S. B., Neumann, T. A.,

- Neff, P. D., Gallant, A. J. E., Mayewski, P. A., Taylor, K. C., Hoffmann, G., Dixon, D. A., Schoenemann, S. W., Markle, B. R., Fudge, T. J., Schneider, D. P., Schauer, A. J., Teel, R. P., Vaughn, B. H., Burgener, L., Williams, J. and Korotkikh, E. (2013) 'Recent climate and ice-sheet changes in West Antarctica compared with the past 2,000 years.' *Nature Geoscience*. Nature Publishing Group, 6(5) pp. 372–375.
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D. and Ngan, F. (2015) 'NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System.' *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(12) pp. 2059–2077.
- Stohl, a., Seibert, P., Arduini, J., Eckhardt, S., Fraser, P., Grealley, B. R., Maione, M., O'Doherty, S., Prinn, R. G., Reimann, S., Saito, T., Schmidbauer, N., Simmonds, P. G., Vollmer, M. K., Weiss, R. F. and Yokouchi, Y. (2008) 'A new analytical inversion method for determining regional and global emissions of greenhouse gases: sensitivity studies and application to halocarbons.' *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8(6) pp. 19063–19121.
- Stohl, A. and Sodemann, H. (2010) 'Characteristics of atmospheric transport into the Antarctic troposphere.' *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D2) pp. 1–16.
- Strahan, S. E., Oman, L. D., Douglass, A. R. and Coy, L. (2015) 'Modulation of Antarctic vortex composition by the quasi-biennial oscillation.' *Geophysical Research Letters*, 42(10) pp. 4216–4223.
- Streets, D. G., Bond, T. C., Lee, T. and Jang, C. (2004) 'On the future of carbonaceous aerosol emissions.' *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 109(24) pp. 1–19.
- Symonds, J. P. R., Reavell, K. S. J. and Olfert, J. S. (2013) 'The CPMA-electrometer system - A suspended particle mass concentration standard.' *Aerosol Science and Technology*, 47(8).
- Talay, P. G. (2016) *Mechanical Ice Drilling Technology*. Singapore: Springer Singapore.
- Tao, G., Yamada, R., Fujikawa, Y., Kudo, A., Zheng, J., Fisher, D. A. and Koerner, R. M. (2001) 'Determination of trace amounts of heavy metals in arctic ice core samples using inductively coupled plasma mass spectrometry.' *Talanta*, 55(4) pp. 765–772.
- Technologies, D. M. (2013a) 'PSI Toolkit for the Single Particle Soot Manual - DOC-0359 Revision A.' Boulder, CO: Droplet Measurement Technologies p. 81.
- Technologies, D. M. (2013b) 'Single Particle Soot Photometer (SP2) Operator Manual' p. 52.
- Teledyne CETAC Technologies (2010) 'Marin-5 Enhanced Nebulizer System Operator's Manual.' Omaha, NE, USA p. 74.
- Thevenon, F., Anselmetti, F. S., Bernasconi, S. M. and Schwikowski, M. (2009) 'Mineral dust and elemental black carbon records from an Alpine ice core (Colle Gnifetti glacier) over the last millennium.' *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 114(17) pp. 1–11.
- Tohen, I. U., Simões, J. C., Lindau, F. G. L. and Sneed, S. B. (2018) 'Ionic content in an ice core from the West Antarctic Ice Sheet: 1882-2008 A.D.' *Brazilian Journal of Geology*, 48(4) pp. 853–865.
- Thomas, E. R., Wolff, E. W., Bracegirdle, T. J. and Turner, J. (2013) 'A 308 year record of climate variability in West Antarctica.' *Geophysical Research Letters*, 40 pp.

1–5.

Thompson, L. G., Mosley-Thompson, E., Bolzan, J. F. and Koci, B. R. (1985) 'A 1500-Year Record of Tropical Precipitation in Ice Cores from the Quelccaya Ice Cap, Peru.' *Science*, 229 pp. 971–973.

Torres, A., Bond, T. C., Lehmann, C. M. B., Subramanian, R. and Hadley, O. L. (2014) 'Measuring organic carbon and black carbon in rainwater: Evaluation of methods.' *Aerosol Science and Technology*, 48(3) pp. 239–250.

Turner, J., Bindschadler, R., Convey, P., Prisco, G. Di, Fahrbach, E., Gutt, J., Hodgson, D., Mayewski, P. and Summerhayes, C. (2009) *Antarctic Climate Change and the Environment. International Journal of Climatology*.

Turner, J., Phillips, T., Hosking, J. S., Marshall, G. J. and Orr, A. (2013) 'The Amundsen Sea low,' 1829(August 2012) pp. 1818–1829.

Valdes, P. J., Sellwood, B. W. and Price, G. D. (1996) 'Evaluating concepts of Cretaceous equability.' *Palaeoclimates, Data and Modelling*, 2 pp. 139–158.

Vallelonga, P., Van de Velde, K., Candelone, J. P., Morgan, V. I., Boutron, C. F. and Rosman, K. J. R. (2002) 'The lead pollution history of Law Dome, Antarctica, from isotopic measurements on ice cores: 1500 AD to 1989 AD.' *Earth and Planetary Science Letters*, 204(1–2) pp. 291–306.

VanCuren, R. a., Cahill, T., Burkhart, J., Barnes, D., Zhao, Y., Perry, K., Cliff, S. and McConnell, J. (2012) 'Aerosols and their sources at Summit Greenland - First results of continuous size- and time-resolved sampling.' *Atmospheric Environment*. Elsevier Ltd, 52 pp. 82–97.

Vimeux, F., Ginot, P., Schwikowski, M., Vuille, M., Hoffmann, G., Thompson, L. G. and Schotterer, U. (2009) 'Climate variability during the last 1000 years inferred from Andean ice cores: A review of methodology and recent results.' *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. Elsevier B.V., 281(3–4) pp. 229–241.

Vuille, M., Carey, M., Huggel, C., Buytaert, W., Rabatel, A., Jacobsen, D., Soruco, A., Villacis, M., Yarleque, C., Elison Timm, O., Condom, T., Salzmann, N. and Sicart, J. E. (2018) 'Rapid decline of snow and ice in the tropical Andes – Impacts, uncertainties and challenges ahead.' *Earth-Science Reviews*. Elsevier, 176 pp. 195–213.

Wang, M., Xu, B., Zhao, H., Cao, J., Joswiak, D., Wu, G. and Lin, S. (2012) 'The Influence of Dust on Quantitative Measurements of Black Carbon in Ice and Snow when Using a Thermal Optical Method.' *Aerosol Science and Technology*, 46(1) pp. 60–69.

Wang, Q., Schwarz, J. P., Cao, J., Gao, R., Fahey, D. W., Hu, T., Huang, R. J., Han, Y. and Shen, Z. (2014) 'Black carbon aerosol characterization in a remote area of qinghai-tibetan plateau, western china.' *Science of the Total Environment*. The Authors, 479–480(1) pp. 151–158.

Wang, Q. Y., Huang, R. J., Cao, J. J., Tie, X. X., Ni, H. Y., Zhou, Y. Q., Han, Y. M., Hu, T. F., Zhu, C. S., Feng, T., Li, N. and Li, J. D. (2015) 'Black carbon aerosol in winter northeastern Qinghai-Tibetan Plateau, China: The source, mixing state and optical property.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(22) pp. 13059–13069.

Warren, S. G. (1982) 'Optical properties of snow.' *Reviews of Geophysics*, 20(1) p. 67.

Warren, S. G. and Clarke, A. D. (1990) 'Soot in the atmosphere and snow surface of

- antarctica.' *Journal of Geophysical Research*, 95(D2) pp. 1811–1816.
- Warren, S. G. and Wiscombe, W. J. (1980) 'A Model for Spectral Albedo of Snow II: Snow containing Atmospheric Aerosols.' *Journal of the Atmospheric Sciences*, 37 pp. 2734–2745.
- Weiss, R. E., Waggoner, A. P., Charlson, R. J., Thorsell, D. L., Hall, J. S. and Riley, L. A. (1978) 'Studies of the optical, physical and chemical properties of light absorbing aerosols.' *In Proceedings carbonaceous particles in the atmosphere*, pp. 257–262.
- Weller, R., Minikin, a., Petzold, a., Wagenbach, D. and König-Langlo, G. (2013) 'Characterization of long-term and seasonal variations of black carbon (BC) concentrations at Neumayer, Antarctica.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(3) pp. 1579–1590.
- Wendl, I. a., Menking, J. a., Färber, R., Gysel, M., Kaspari, S. D., Laborde, M. J. G. and Schwikowski, M. (2014) 'Optimized method for black carbon analysis in ice and snow using the Single Particle Soot Photometer.' *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 7(3) pp. 3075–3111.
- Van Der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Van Leeuwen, T. T., Chen, Y., Rogers, B. M., Mu, M., Van Marle, M. J. E., Morton, D. C., Collatz, G. J., Yokelson, R. J. and Kasibhatla, P. S. (2017) 'Global fire emissions estimates during 1997-2016.' *Earth System Science Data*, 9(2) pp. 697–720.
- Whitby, K. T. (1978) 'The physical characteristics of sulfate aerosols.' *Atmospheric Environment*, 12 pp. 135–159.
- Winstrup, M., Vallelonga, P., Kjær, H. A., Fudge, T. J., Lee, J. E., Riis, M. H., Edwards, R., Bertler, N. A. N., Blunier, T., Brook, E. J., Buizert, C., Ciobanu, G., Conway, H., Dahl-Jensen, D., Ellis, A., Emanuelsson, B. D., Keller, E. D., Kurbatov, A., Mayewski, P., Neff, P. D., Pyne, R., Simonsen, M. F., Svensson, A., Tuohy, A., Waddington, E. and Wheatley, S. (2017) 'A 2700-year annual timescale and accumulation history for an ice core from Roosevelt Island, West Antarctica.' *Climate of the Past Discussions*, 1(August) pp. 1–46.
- Wolff, E. W. (2011) 'Greenhouse gases in the Earth system: a palaeoclimate perspective.' *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 369(1943) pp. 2133–2147.
- Wolff, E. W. and Cachier, H. (1998) 'Concentrations and seasonal cycle of black carbon in aerosol at a coastal Antarctic station.' *Journal of Geophysical Research*, 103(D9) p. 11033.
- Wolter, K. and Timlin, M. S. (2011) 'El Niño/Southern Oscillation behaviour since 1871 as diagnosed in an extended multivariate ENSO index (MEI.ext).' *International Journal of Climatology*, 31(7) pp. 1074–1087.
- Wu, Y., Wang, X., Tao, J., Huang, R., Tian, P., Cao, J., Zhang, L., Ho, K. F., Han, Z. and Zhang, R. (2017) 'Size distribution and source of black carbon aerosol in urban Beijing during winter haze episodes.' *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(12) pp. 7965–7975.
- Wüthrich, N. (2016) 'Conceptualizing Uncertainty: An Assessment of the Uncertainty Framework of the Intergovernmental Panel on Climate Change.' *In EPSA15 Selected Papers: The 5th conference of the European Philosophy of Science Association in Düsseldorf*, p. 350.
- Yu, H., Chin, M., Yuan, T., Bian, H., Remer, L. a., Prospero, J. M., Omar, A., Winker,

D., Yang, Y., Zhang, Y., Zhang, Z. and Zhao, C. (2015) 'The Fertilizing Role of African Dust in the Amazon Rainforest: A First Multiyear Assessment Based on CALIPSO Lidar Observations.' *Geophysical Research Letters* p. n/a-n/a.

Zennaro, P., Kehrwald, N., McConnell, J. R., Schüpbach, S. and Maselli, O. (2014) 'Fire in ice : two millennia of Northern Hemisphere fire history from the Greenland NEEM ice core.' *Climate of the Past* pp. 809–857.

Zhou, C., Penner, J. E., Flanner, M. G., Bisiaux, M. M., Edwards, R. and McConnell, J. R. (2012) 'Transport of black carbon to polar regions: Sensitivity and forcing by black carbon.' *Geophysical Research Letters*, 39(22) pp. 1–6.

8 Resultados

8.1 Refractory Black Carbon results and a method comparison between solid-state cutting and continuous melting sampling of a West Antarctic snow and firn core

Artigo aceito para publicação em 24 de outubro de 2019; publicado na revista *Advances in Atmospheric Sciences* em fevereiro de 2020.

Advances in Atmospheric Sciences - Decision on Manuscript ID AAS-2019-0124.R1

6 mensagens

Ling Zhou <onbehalf@manuscriptcentral.com>

24 de outubro de 2019
02:40

Responder a: aas@mail.iap.ac.cn

Para: luciano.marquetto@gmail.com, kaspari@geology.cwu.edu, jefferson.simo@ufrgs.br,
Emil.Babik@cwu.edu

24-Oct-2019

Dear Mr. Marquetto,

It is a pleasure to accept your manuscript entitled "Refractory Black Carbon results and a method comparison between solid-state cutting and continuous melting sampling of a West Antarctic snow and firn core" in its current form for publication in the Advances in Atmospheric Sciences.

Please:

1. revise your paper based on the enclosed comments of the reviewer(s), and send the revised file to aas@mail.iap.ac.cn, if there are any.
2. cite this article as doi: 10.1007/s00376-019-9124-8 .

Advances in Atmospheric Sciences offers you the opportunity to publish your article as open access via Springer's Open Choice program (<http://www.springer.com/cn/open-access/springer-open-choice>). Instead of transferring the copyright to the publishers, your article will be published under the Creative Commons Attribution License in exchange for payment of an article processing charge of 2480 EUR/3140 USD/2080 GBP, in addition to the traditional publication charge (\$50.00 USD per black&white page, \$100.00 USD per color page). By opting for open access, your article will become freely available to anyone worldwide.

Thank you for your contribution. We look forward to working with you on your next article.

Sincerely,

Mrs. Ling Zhou

Editorial Office, Advances in Atmospheric Sciences

aas@mail.iap.ac.cn

<https://mc03.manuscriptcentral.com/aasiap>

<http://www.iapjournals.ac.cn/aas/>

BC RECORD IN A FIRN CORE FROM WEST ANTARCTICA**MARQUETTO ET AL.****VOL. 37, NO. 2, FEBRUARY 2020****Refractory Black Carbon Results and a Method Comparison between Solid-state Cutting and Continuous Melting Sampling of a West Antarctic Snow and Firn Core**Luciano MARQUETTO^{1,2}, Susan KASPARI¹, Jefferson Cardia SIMÕES², and Emil BABIK¹¹Department of Geological Sciences, Central Washington University, Ellensburg, Washington 98926, USA²Polar and Climatic Center, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 91509-900, Brazil

(Received 12 July 2019; revised 4 September 2019; accepted 24 October 2019)

ABSTRACT

This work presents the refractory black carbon (rBC) results of a snow and firn core drilled in West Antarctica (79°55'34.6"S, 94°21'13.3"W) during the 2014--15 austral summer, collected by Brazilian researchers as part of the First Brazilian West Antarctic Ice Sheet Traverse. The core was drilled to a depth of 20 m, and we present the results of the first 8 m by comparing two subsampling methods---solid-state cutting and continuous melting---both with discrete sampling. The core was analyzed at the Department of Geological Sciences, Central Washington University (CWU), WA, USA, using a single particle soot photometer (SP2) coupled to a CETAC Marin-5 nebulizer. The continuous melting system was recently assembled at CWU and these are its first results. We also present experimental results regarding SP2 reproducibility, indicating that sample concentration has a greater influence than the analysis time on the reproducibility for low rBC concentrations, like those found in the Antarctic core. Dating was carried out using mainly the rBC variation and sulfur, sodium and strontium as secondary parameters, giving the core 17 years (1998--2014). The data show a well-defined seasonality of rBC concentrations for these first meters, with geometric mean summer/fall concentrations of 0.016 $\mu\text{g L}^{-1}$ and geometric mean winter/spring concentrations of 0.063 $\mu\text{g L}^{-1}$. The annual rBC

¹⁹ Corresponding author: Luciano MARQUETTO
E-mail: luciano.marquetto@gmail.com

concentration geometric mean was $0.029 \mu\text{g L}^{-1}$ (the lowest of all rBC cores in Antarctica referenced in this work), while the annual rBC flux was $6.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ (the lowest flux in West Antarctica records so far).

Key words: black carbon, West Antarctica, ice core; single particle soot photometer

Citation: Marquette, L., S. Kaspari, J. C. Simões, and E. Babik, 2020: Refractory black carbon results and a method comparison between solid-state cutting and continuous melting sampling of a West Antarctic snow and firn core. *Adv. Atmos. Sci.*, **37**(4), 000--000, <https://doi.org/10.1007/s00376-019-9124-8>.

Article Highlights:

- The continuous melting system with discrete sampling is a faster and reliable way of analyzing low rBC concentration samples.
- The record showed a well-defined seasonal signal for black carbon, with higher concentrations during the Southern Hemisphere dry season.
- The sample concentration influences the analysis reproducibility more than the analysis time.
- The annual black carbon concentration was lower than other West Antarctic records and comparable to high-elevation East Antarctica ice cores.

1. Introduction

Black carbon (BC) is a carbonaceous aerosol formed during the incomplete combustion of biomass and fossil fuels, characterized by strong absorption of visible light and resistance to chemical transformation (Petzold *et al.*, 2013). Increases in BC concentrations since the industrial revolution have been observed in ice sheets and caps around the world, with direct implications for the planetary albedo (Hansen & Nazarenko, 2004; Bice *et al.*, 2009; Bond *et al.*, 2013).

Approximately 80% of Southern Hemisphere BC emissions are from in-situ biomass burning, mainly from forest and savannah deforestation (Bice *et al.*, 2009), with 80%--95% of this burning being human-related (Lauk & Erb, 2009). Ice cores retrieved from the Antarctic continent record these Southern Hemisphere emissions and long-range transport of BC from low- and midlatitudes (Bisiaux *et al.*, 2012a, b). Long-range transport of BC from low- and midlatitudes to the polar ice caps is possible due to BC's insolubility, graphite-like structure and small size (< 10 nm to 50 nm diameter), resulting in low chemical reactivity in the atmosphere and slow

removal by clouds and precipitation unless coated with water-soluble compounds (Petzold *et al.*, 2013). BC concentrations in Antarctica have already been linked to biomass burning from South America, Africa and Australia (Koch *et al.*, 2007; Stohl and Sodemann, 2010; Arienzo *et al.*, 2017). Although there are records of Southern Hemisphere paleo-biomass burning (Marlon *et al.*, 2008, 2016; Wang *et al.*, 2010; Osmont *et al.*, 2018a), there are only a few recent publications on BC variability in ice cores from Antarctica (Bisiaux *et al.*, 2012a, b; Arienzo *et al.*, 2017). More ice core records from different time scales are needed to understand the spatial variability of BC transport to, and deposition in, Antarctica, as well as to improve general circulation models (Bisiaux *et al.*, 2012b).

This work discusses two subsampling methods [solid-state cutting (SSC) and a continuous melting system (CMS)], and the system setup, used to analyze refractory black carbon (rBC) in the first eight sections of a snow and firn core collected in West Antarctica. A preliminary environmental interpretation is also presented.

2. Site description and field campaign

The core was drilled on the Pine Island Glacier at (79°55'34.6"S, 94°21'13.3"W; elevation: 2122 MSL), near the Mount Johns Nunatak (located 70 km northeast of the drilling site) where the ice thickness is 2400 ± 300 m (Fretwell *et al.*, 2013) (Fig. 1). The majority of air masses arrive from the Amundsen Sea and, secondarily, from across the Antarctic Peninsula and Weddell Sea (Schwanck *et al.*, 2017). As stated by Schwanck *et al.* (2016b), the site was chosen due to (1) its relatively high accumulation rate (0.21 water equivalent meters per year); (2) it is a drainage basin divide (between the Pine Island and Institute Glacier); and (3) it is an area where air masses from the Weddell, Amundsen and Bellingshausen seas converge. It is located approximately 350 km from the West Antarctic Ice Sheet (WAIS) Divide drilling site, from where Bisiaux *et al.* (2012b) recovered the first, and until now, only high-temporal-resolution rBC record from West Antarctica covering recent decades.

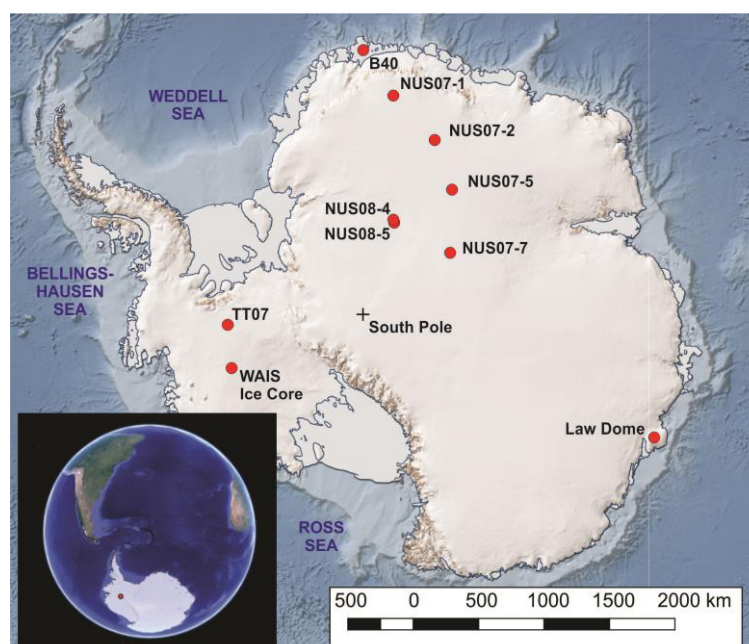


Fig. 1. Drilling location for the snow and firn core analyzed in this work (TT07) and other BC cores mentioned in the text. The bottom-left inset shows the drilling site in perspective to South America. Base map from the Quantarctica Project (Matsuoka *et al.*, 2018).

The drilling was part of the First Brazilian West Antarctic Ice Sheet Traverse, carried out in the austral summer of 2014--15 along a 1440-km route from Union Glacier ($79^{\circ}46'05''\text{S}$ $83^{\circ}15'42''\text{W}$) in the Ellsworth Mountains, to the automated Brazilian atmospheric module Criosfera 1 ($84^{\circ}00'\text{S}$, $79^{\circ}30'\text{W}$), and then to the Mount Johns area ($79^{\circ}55'34.6''\text{S}$, $94^{\circ}21'13.3''\text{W}$). We used a Mark III auger (Kovacs Enterprises, Inc., Roseburg, OR, USA) coupled with an electrical drive powered by a generator (kept downwind at a minimum of 30 m away) to retrieve all cores in the traverse. The core presented in this study (TT07) was drilled from the surface to a total depth of 20.16 m, divided in 21 sections of less than 1 m each. The borehole temperature was -34°C , measured at 12 m deep by a probe previously calibrated that remained in the borehole for at least 8 h.

All sections of the core were weighed in the field, packed in polyethylene bags and then stored in high-density styrofoam boxes. These boxes were sent by air to Punta Arenas (Chile), then to a deposit in Bangor (USA) for storage, and finally to the Central Washington University (CWU) Ice Core Laboratory (Ellensburg, WA), where it was kept at -18°C in a clean, cold room until subsampling and analysis.

3. Materials and methods

3.1 rBC analysis in snow and ice samples

We used an extended range single particle soot photometer (SP2, Droplet Measurement Technologies, Boulder, CO, USA) to analyze the core, and thereby our

results are measurements of rBC (Petzold *et al.*, 2013). The particle size range detected by the SP2 at CWU was 80--2000 nm (mass-equivalent diameter) for the incandescent signal, assuming a void-free BC density of 1.8 g cm^{-3} (Moteki & Kondo, 2010).

The SP2 was initially designed to measure rBC in the atmosphere, and then adapted to analyze snow and ice samples. It was first used by McConnell *et al.* (2007) to analyze an ice core retrieved from Greenland spanning 1788--2000 AD, and since then the method has been applied in numerous studies (Kaspari *et al.*, 2011; Bisiaux *et al.*, 2012a, b; Kaspari *et al.*, 2014, 2015; Casey *et al.*, 2017; Osmont *et al.*, 2018a, b; Sigl *et al.*, 2018). As the system was designed to analyze airborne samples, it is necessary to add an aerosolization step in order to analyze the snow and ice meltwater (Wendl *et al.*, 2014).

For the SP2 external calibration (Wendl *et al.*, 2014), five fresh standards ranging from 0.01 to $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ were prepared every day in glass jars, by diluting a $4585.6 \mu\text{g L}^{-1}$ Aquadag stock in Milli-Q water (MilliQ-Element, Millipore, Milford, USA – $18.2 \text{ M } \Omega \text{ cm}$) previously sonicated for 15 min. Aquadag (Acheson Industries Inc., Port Huron, MI, USA) is an industrial, graphite-based lubricant consisting of a colloidal suspension of aggregates of graphitic carbon in water, with a content of BC between 71% and 76% of solid mass, proven suitable for calibration standards by Wendl *et al.* (2014).

An environmental standard (diluted meltwater of a snow sample from Table Mountain, WY, USA) of known concentration ($0.18 \pm 0.04 \mu\text{g L}^{-1}$) was also analyzed every day, to ensure there were no mistakes when preparing the Aquadag standards. The Aquadag stock and the environmental standard were kept in closed glass jars and refrigerated at $\sim 5^\circ\text{C}$ when not in use, and sonicated for 15 min prior to usage. For the nebulization step we used a CETAC Marin-5, described by Mori *et al.* (2016).

Internal calibration of the SP2 (Wendl *et al.*, 2014) was carried out using a known polydisperse BC standard of aqueous Aquadag diluted in Milli-Q water. The Aquadag solution was nebulized, and then passed through a silica diffusion drier (to remove moisture) and an x-ray source (Advanced Aerosol Neutralizer Model 3088, TSI Inc., MN, USA) to neutralize particle charges before entering a centrifugal particle mass analyzer (CPMA), similar to the set up in Olfert *et al.* (2007) but without the differential mobility analyzer. The CPMA was configured to select 23 particle masses from 0.5 fg to 800 fg . Each selected mass ran for 30 min to 6 h to provide statistically significant particle triggers to calibrate the SP2, and calibration curves were then

generated for all SP2 channels. The data presented here are from the duplicated extended range broadband detector, as this channel gave the best-fit calibration curve of all channels, with a precise fitting in the lower end of the particle mass range. For more details on the calibration, see Table S1 and Fig. S1 in the electronic supplementary material (ESM).

3.2 Sample preparation

The sample preparation process consisted of removing the outer layers of the core, as these are prone to contamination during drilling, handling and transport of the core (Tao *et al.*, 2001). Antarctic samples are especially sensitive to contamination owing to the very low concentrations of analytes commonly observed in them. Previous works have shown rBC concentrations in West Antarctic snow to be as low as $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ (Bisiaux *et al.*, 2012b). Regular, intensive cleaning was carried out inside the cold room for all surfaces/parts/equipment in contact with the core using ethanol and laboratory-grade paper tissues. Tyvek suits (DuPont, Wilmington, DE, USA) and sterile plastic gloves were used at all times in the cold room during the core processing. Vials used to store the samples (50-mL polypropylene vials) were soaked in Milli-Q water for 24 h and rinsed three times. This process was repeated two more times, in a total of three days soaked in Milli-Q water and nine rinses. The vials were left to dry, covered from direct contact, in the laboratory.

We used two different methods to analyze the core in order to compare them: SSC and a CMS. We partitioned the 21 sections of the core longitudinally, using a bandsaw with a meat grade, stainless steel bandsaw blade, and samples from the same depths were prepared using SSC and the CMS (the cut plan is presented in Fig. S2 in ESM). For every cutting session, a Milli-Q ice stick, previously prepared, was cut in the beginning, to guarantee a clean blade for the snow and firn core. For both methods, we hand-scraped the resulting snow and firn sticks with a clean ceramic knife, to remove the outer snow/firn layer (2--4 mm). This process was carried out in a laminar flow hood, still in the cold room.

3.2.1 SSC

The SSC method consisted of cutting the hand-scraped snow and firn sticks in 2--2.5-cm samples with a ceramic knife, resulting in ~40 samples (of 6--8 mL each) per section. This process was also carried out in the laminar flow hood. We stored the samples in pre-cleaned 50-mL polypropylene vials and kept them frozen until

analysis.

Samples were melted at room temperature or in a tepid bath not exceeding 25°C, sonicated for 15 min, and then analyzed (in less than 1 h after melting).

3.2.2 The CMS

We assembled a CMS at the CWU Ice Core Laboratory, based on the system developed at the Climate Change Institute (CCI), University of Maine, USA---described in detail in Osterberg et al. (2006) and used by Schwanck et al. (2016a, b, 2017). The main advantage of the CMS compared to SSC is the reduced handling of samples.

The inner part of the core was collected with a fraction collector in pre-cleaned 50-mL polypropylene vials for rBC analysis, resulting in ~43 samples (of 6--10 mL each) per section. The outer part of the core was discarded. The samples were kept refrigerated at 5°C until the time of analysis, and were then sonicated for 15 min and analyzed (less than 2 h after melting). As the flow remained constant, the sample depth was calculated by dividing the length of each section by the number of resulting samples.

The main differences between the melting system used at CCI and the one assembled at CWU are:

- (1) The system was built to only collect samples for rBC, meaning we only collect the melting water from the inside ring of the melting head. This also means we only use two peristaltic pumps---one for the inside ring and another for the outside ring (wastewater).
- (2) The melting disk at CWU is made of aluminum (not nickel); as we are not analyzing samples for heavy metals, there is no need for a high-purity nickel disk.
- (3) As samples are less prone to BC contamination in comparison to trace-element contamination, the fraction collector linked to the melting system sits on a normal lab bench, not in a flow hood.
- (4) The melting head temperature during use is set to 10°C--15°C (instead of 15°C--20°C as commonly used at CCI). Higher temperatures generate persistent wicking processes, and this lower temperature range causes less of a problem (although wicking never stops completely). Due to time constraints related to the assembling and testing of the continuous melter, we could only prepare and analyze eight sections with this method.

3.3 Whole-system setup

After melting, the sample is dispensed to the Marin-5 nebulizer by a Regro Digital peristaltic pump (ISMATEC, Wertheim, Germany) at $0.14 \pm 0.02 \text{ mL min}^{-1}$ and monitored by a TruFlo Sample Monitor (Glass Expansion, Port Melbourne, Australia). The Marin-5 nebulizer receives standard laboratory air at 1000 sccm (1.000 L min^{-1}), regulated by an Alicat Flow Controller (Alicat Scientific, Tucson, AZ, USA) connected to a Drierite Gas Purifier, which removes any moisture or particulates from the air. The nebulizer heating and cooling temperatures are set to 110°C and 5°C , respectively, following Mori et al. (2016). We used Tygon Long Flex Life (LFL) tubing ID 1.02 mm (Saint-Gobain Performance Plastics, France) for sample to nebulizer connection.

The SP2 flow was maintained at $120 \text{ volumetric cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (vccm). YAG laser power for this project stayed constant above 5.0 V.

Procedural blanks (MQ water) were run at the beginning and end of every working day, and also every 15--20 samples. Background levels were kept at 0--0.5 particles cm^{-3} and a 5% nitric acid solution was used for cleaning the tubing and nebulizer when needed. For the SP2 to return to background levels, only MQ water was used. Peristaltic pump tubing replacement was necessary only once during the process.

The limit of detection (LOD) of the method was estimated to be $1.61 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$, based on procedural blanks measured to characterize the instrument detection limit (mean + 3σ , $n = 30$).

Samples were analyzed for 5 min each, with a whole-system reproducibility test carried out to assess the uncertainty related to the method. This test is presented in section 4.4.

Data processing was performed with the SP2 Toolkit 4.200 developed by the Laboratory of Atmospheric Chemistry at the Paul Scherer Institute, and was used on the IGOR Pro version 6.3 scientific data analysis software.

3.4 Fire-spots database

To help define the dating of the core, we compared our rBC results with fire spots (number of active fires) detected by satellites for the Sentinel Hotspots program (Geoscience Australia, Australia, available at <https://sentinel.ga.gov.au/>) and Programa Queimadas (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Brazil, available at <http://www.inpe.br/queimadas/portal>). Both systems use the MODIS, AVHRR and

VIIRS sensors to pinpoint fire spots. Sentinel Hotspots presents data from 2002 to present and covers Australia and New Zealand, while Programa Queimadas has data from 1998 to present, and covers all South American countries.

Although Africa has the highest total BC emissions of the Southern Hemisphere, the continent contributes little to BC in Antarctica because emissions are located further north than South American and Australian emissions (Stohl and Sodemann, 2010).

Even though the parameter “fire spot” used in both Australian and Brazilian fire monitoring programs does not translate directly to the dimension and intensity of the biomass burning events, it holds a correlation with burned area (Andela *et al.*, 2017), and so we consider it useful to our comparison.

3.5 rBC concentrations and fluxes

The frequency distributions of the TT07 core rBC concentrations were determined to be lognormal, and so we present geometric means and geometric standard deviations because these are more appropriate than arithmetic calculations (Limpert *et al.*, 2001; Bisiaux *et al.*, 2012a). Note that the geometric standard deviation is the multiplicative standard deviation (σ^*), so the 68.3% confidence interval is calculated as $\sigma_{\min_{\text{conc}}} = \text{geometric mean} \times \text{geometric standard deviation}$, and $\sigma_{\max_{\text{conc}}} = \text{geometric mean} / \text{geometric standard deviation}$ (Limpert *et al.*, 2001).

We present our data as summer/fall (dry season) concentrations and winter/spring (wet season) concentrations. Wet/dry season concentrations and annual concentration geometric means and standard deviations were calculated in the raw rBC measurements using the dating carried out to separate years and rBC concentration variations to pinpoint the changes from dry season to wet season, and vice versa. Monthly mean concentrations were calculated by applying a linear interpolation in the raw measurements.

rBC fluxes were calculated by multiplying annual rBC means by annual snow accumulation. Annual snow accumulation was estimated based on our field measurements and the density profile from another 45-m-deep core drilled in the same area studied by Schwanck *et al.* (2016b) (described in section 4.1).

4. Results and discussion

4.1 Core description

During transport between Antarctica and the University of Maine the core was exposed to above-freezing temperatures and some sections were partially melted

and refrozen. As the core was transported lying down in the boxes, this melt and refreeze occurred in the external part of the core and did not reach the center of it. The melted and refrozen portion of the core was removed by saw and hand scraping, and only a small 10-cm piece of section 07 was discarded as it was totally refrozen.

We used an ice core light table to observe the core stratigraphy. Millimeter-thick lenses of ice were observed all along the core, probably due to summer melting. Additionally, a few depth hoar layers up to 1 cm thick were observed. There were no visible dust layers.

The core density ranged from 0.38 to 0.60 g cm^{-3} , not reaching the firn/ice transition of 0.83 g cm^{-3} (Fig. 2). We averaged the TT07 density profile with the density profile of another core drilled in the same area of Antarctica (45 m deep; Schwanck *et al.*, 2016b), fitted a quadratic trend line to the average curve, and used this trend line to calculate the snow accumulation, water equivalent (weq), and rBC fluxes for this work. We found an average snow accumulation of 0.23 ± 0.06 weq m yr^{-1} for the entire core, so the 20.16-m length core represents 10.65 weq m. For the 8 m analyzed in this work, the snow accumulation was 0.21 ± 0.04 weq m.

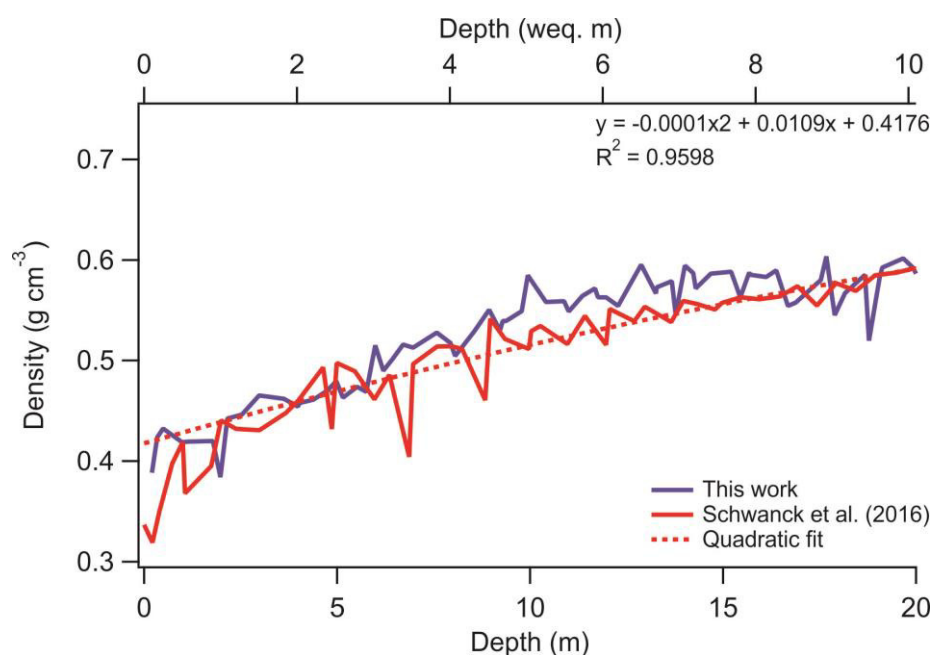


Fig. 2. Density profile of the snow and firn core analyzed. Depth is presented in meters and water equivalent (weq) meters. The quadratic fit was calculated from the average density profile from this work and from Schwanck *et al.* (2016b).

4.2 Dating

The first eight sections of the core, presented in this work, were dated to 17 years by annual-layer counting using mainly the rBC seasonal variability, as this is a reliable parameter for dating (Winstrup *et al.*, 2017). Data from Sentinel Hotspots

indicate fires in Australia tend to peak in October, with the seasonal increase in fire activity occurring in August and the decrease in December/January. The Programa Queimadas data show that fires in South America tend to peak in September, with the seasonal increase in fire activity occurring in June/July and the decrease in November/December. A comparison between the seasonality of burning and the TT07 rBC record is presented in Fig. S3 in ESM.

As a support to this, we used sulfur (S), strontium (Sr) and sodium (Na), as these records show the more pronounced seasonal variability at the site (Schwanck *et al.*, 2017), although we only had these analyzed down to ~7 m of the core. Also, the S, Sr and Na records are from a different core, retrieved a meter apart from the rBC core, and that core was subsampled and analyzed in another laboratory (CCI), meaning there could be some displacement from this record to the rBC one. The dating is presented in Fig. 3.

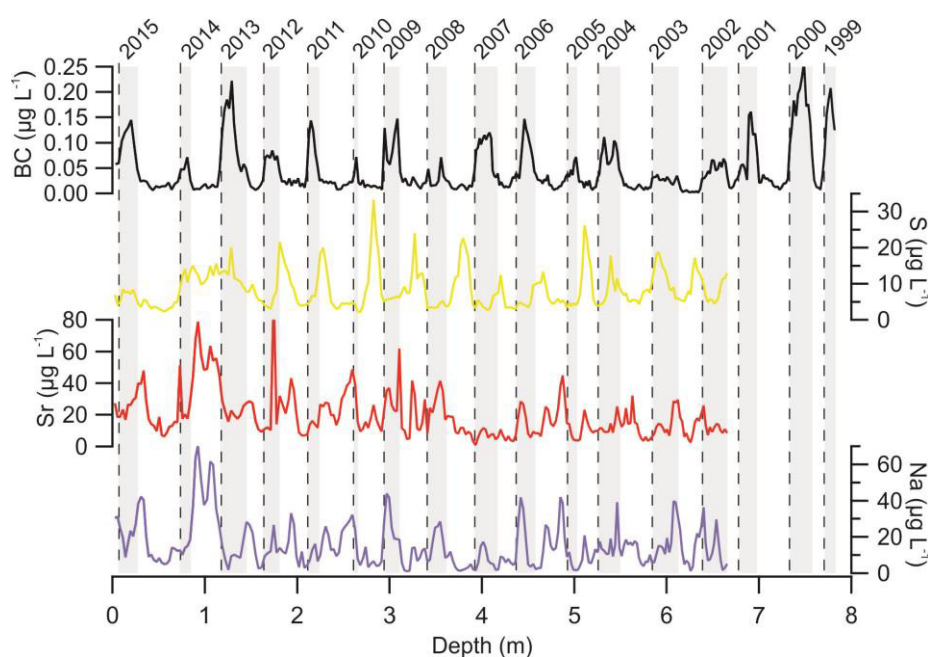


Fig. 3. Dating of the snow and firn core based on BC, S, Sr and Na records. Dashed lines indicate the estimated New Year. In this figure, we present the BC record from the CMS, as this was smoother than that from SSC. Gray shaded areas are the dry-season (winter/spring) concentrations, while white areas are the wet-season (summer/fall) concentrations.

BC in Antarctica tends to peak during winter--spring (dry season) owing to drier conditions in the Southern Hemisphere and a consequent increase in biomass burning (Bisiaux *et al.*, 2012b; Sand *et al.*, 2017; Winstrup *et al.*, 2017). Na and Sr also peak during this time, due to intense atmospheric circulation and transport (Legrand and Mayewski, 1997), while S peaks in late austral summer in relation to marine biogenic activity (Schwanck *et al.*, 2017). We considered our new year to match the end of what we define as the dry season, as this is a reliable tying point in

the record because of the abrupt drop in rBC concentrations based on the fire-spot database from Australia and South America. This is also in agreement with Winstrup et al. (2017), who stated that rBC tends to peak a little earlier than New Year in their records (Roosevelt Island Ice Core).

4.3 Nebulization efficiency

The nebulization efficiency for the Marin-5 at CWU was calculated to be $68.31\% \pm 5.91\%$ (1σ), based on external calibration carried out every working day using the Aquadag standards (see section 3.1). We found a decrease in nebulization efficiency during the laboratory work period (-0.31% per working day or -13.3% over the 43 working days), but we assume the nebulization efficiency to have remained stable between the measurement of the standard and the samples measured for the day, as in Katich et al. (2017). We attribute this decrease to the Marin-5, but do not see any apparent cause. Pump flow rates were kept constant at $0.14 \pm 0.02 \text{ mL min}^{-1}$ at all times during analysis. This result highlights the importance of making daily Aquadag standards.

4.4 Whole-system repeatability

Samples were analyzed for 5 min each. Although a low particle count could increase the uncertainty of the method, we noticed that the measurements did not vary significantly in relation to analysis time, but much more so in relation to the sample average concentration itself.

To address this issue, we analyzed samples of varied rBC concentrations along the entire core more than once and for different periods of time. Each sample was analyzed between two and four times, for 5, 20 and/or 40 min. The samples were analyzed less than 2 h after melting to avoid rBC loss (Wendl *et al.*, 2014).

While we observed no significant concentration variations for different analysis times (Fig. 4), our coefficient of variation (mean of all measurements of the sample \times standard deviation) for concentrations lower than $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$ was 25.7 ± 16.9 (1σ , $n = 38$), 10.4 ± 6.6 (1σ , $n = 24$) for concentrations between 0.03 and $0.07 \mu\text{g L}^{-1}$, and 7.3 ± 4.4 (1σ , $n = 51$) for concentrations higher than $0.07 \mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 5).

We attribute this variation to the number of collected particles in each sample: low-concentration samples mean low particle triggers, which will lead to a higher variance in case rare particles large enough to contain a considerable fraction of total rBC mass are recorded.

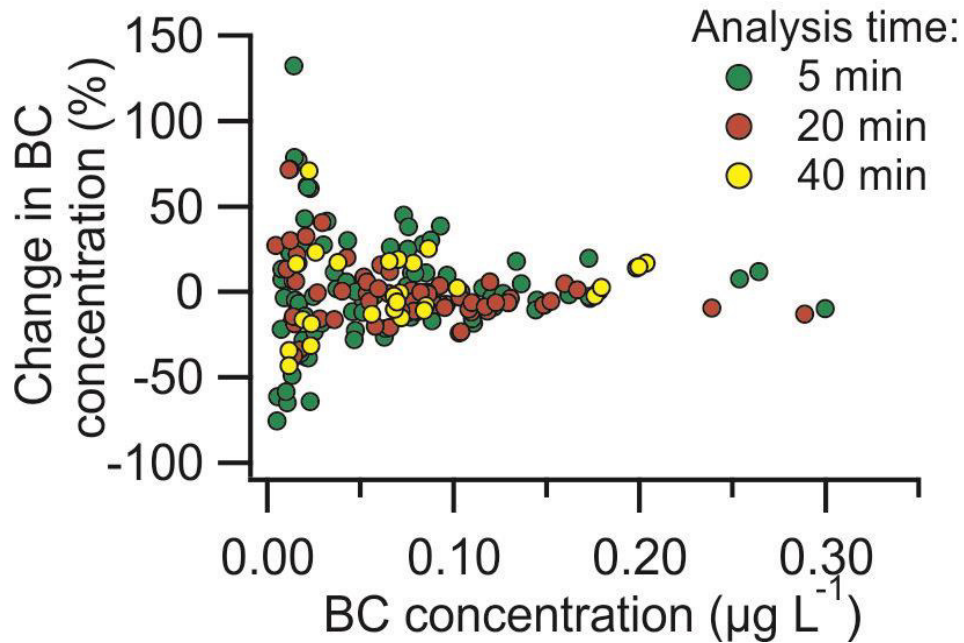


Fig. 4. Changes in BC concentration (y-axis; 1 = 100%) for different BC concentrations (x-axis) for the three different analysis times. Note that when analyzing low-concentration samples ($< 0.03 \mu\text{g L}^{-1}$), even for long times (40 min) the changes in BC concentrations are significant. Values are relative to the first measurement taken of each sample.

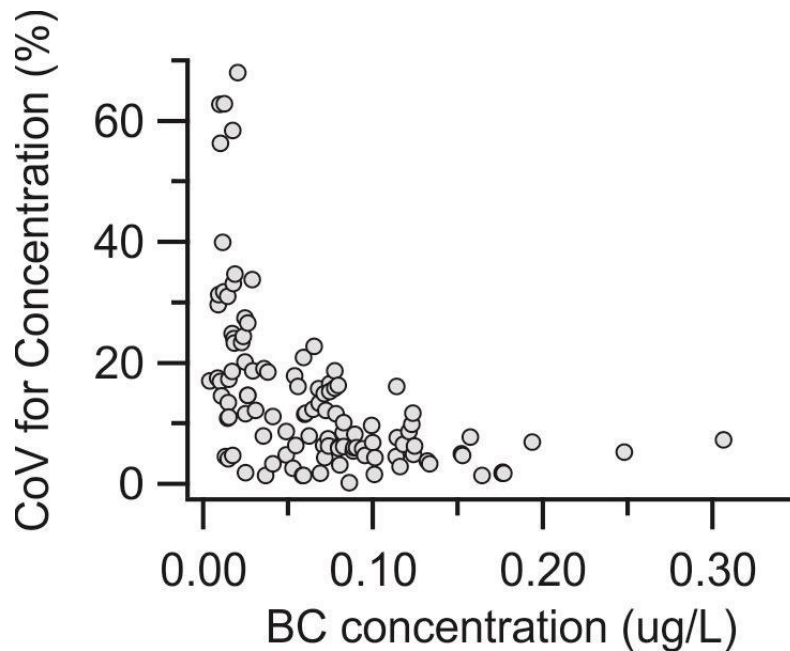


Fig. 5. Coefficient of variation (CoV) for the samples analyzed with the CWU SP2 in the reproducibility test. Vertical axis = CoV for concentrations (gray dots).

4.5 rBC concentrations and fluxes

We found a well-marked seasonal rBC cycle along the core (Fig. 6), with the same pattern of low summer/fall and high winter/spring concentrations as reported by Bisiaux et al. (2012b).

As we collected our samples in January and the drilling was carried out from the snow surface, our core starts approximately in the New Year. As mentioned earlier, BC in Antarctica tends to peak during winter/spring, and so the New Year in

the record is generally viewed as a steep decrease from peak concentrations to low concentrations. This was better observed in the CMS samples than the SSC ones for the 2014--15 transition.

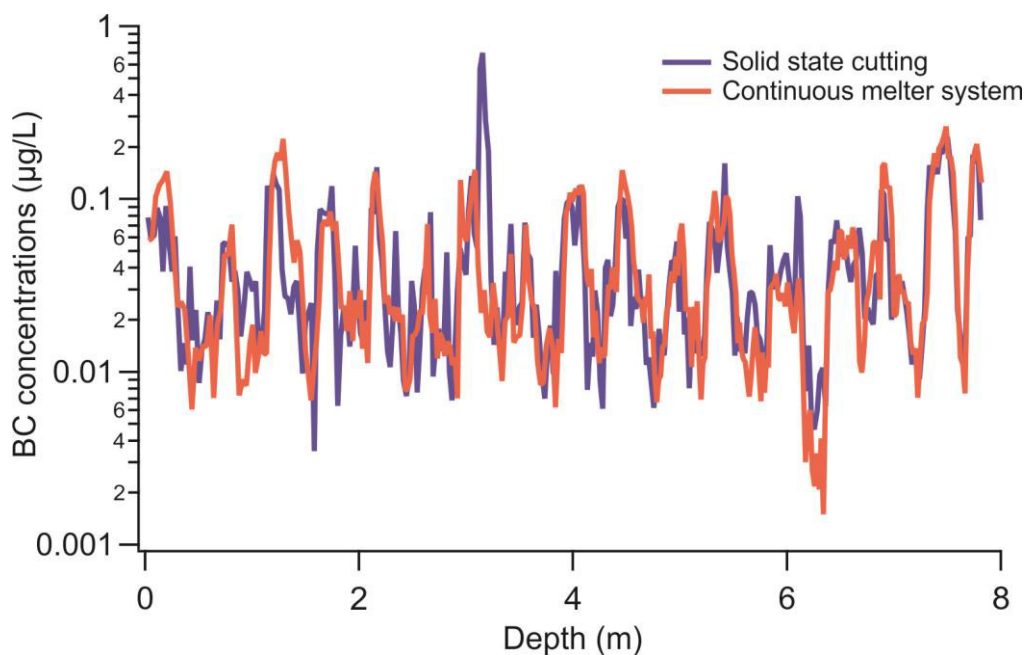


Fig. 6. BC mass concentrations (y axis, logarithmic) along the eight meters analyzed.

Both sampling methods showed similar seasonality, but the CMS provided a smoother record (e.g., less summer/fall spikes) and a generally lower summer/fall concentration. Table 1 presents the details of this comparison. We attribute the smoother record to reduced handling of the core, as with SSC the individual samples were handled after decontamination to put them in the clean vials, which could have caused cross-contamination between samples to some degree. Nonetheless, a Wilcoxon--Mann--Whitney test indicated there to be no statistical difference between the two sample datasets at $p = 0.01$ ($N = 650$; two-tailed P -value = 0.449758; see Methods S1 in ESM).

For SSC, concentrations ranged from $0.003 \mu\text{g L}^{-1}$ to $0.701 \mu\text{g L}^{-1}$, with a geometric mean of $0.031 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 307$). Concentrations using the CMS ranged from $< \text{LOD}$ ($0.0015 \mu\text{g L}^{-1}$) to $0.262 \mu\text{g L}^{-1}$, with a geometric mean of $0.029 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 343$).

Summer/fall averages for both methods were also similar, with differences regarding summer/fall highest values due to concentration peaks in the SSC method that did not alter the mean significantly. Winter geometric means were similar for both methods (CMS = $0.074 \mu\text{g L}^{-1}$; SSC = $0.065 \mu\text{g L}^{-1}$); the winter maximum showed a pronounced difference owing to an anomalous peak around the depth of 3 m, wherein the discrete sampling two consecutive samples achieved $0.701 \mu\text{g L}^{-1}$ and

0.568 $\mu\text{g L}^{-1}$, while the continuous melter gave a maximum of 0.147 $\mu\text{g L}^{-1}$ for the same depth. This almost five-fold difference did not appear anywhere else in the core, probably reflecting contamination in the samples, and thus these two SSC samples are not considered in further interpretations.

Table 1. Main results from the comparison between SSC and the CMS. All values are in units of $\mu\text{g L}^{-1}$. “Geomean” refers to the geometric mean, and $1\sigma^*$ is the multiplicative standard deviation, representing 68.3% of the variability (Limpert *et al.*, 2001; Bisiaux *et al.*, 2012a).

	Solid-state sampling	Continuous melting system
Total samples ^a	307	343
Geomean	0.031	0.029
$1\sigma^*$ interval	0.013 to 0.073	0.011 to 0.076
Lowest/highest conc.	0.003 / 0.701	0.001 / 0.262
Wet season geomean	0.019	0.016
$1\sigma^*$ interval	0.011 to 0.032	0.008 to 0.027
Lowest/highest	0.003 / 0.083	0.001 / 0.071
Dry season geomean	0.065	0.074
$1\sigma^*$ interval	0.029 to 0.121	0.035 to 0.128
Lowest/highest	0.007 / 0.701	0.014 / 0.262

^aAll samples from section 1 of the core (surface) down to section 8 (around 8 m deep).

Figure 7 shows a dry- versus wet-season comparison for both methods. The results are similar for both methods: summer/fall values remain fairly steady for the entire record; winter/spring concentrations show an initial peak in 1998 and 1999 AD, followed by a low in 2002 and an increasing trend from 2002 to 2014---more visible in the CMS record (but with a weak r^2 of 0.2478, not shown).

Annual rBC fluxes were calculated to account for potential biases in annual rBC concentrations due to changes in snow accumulation rates. Fluxes were calculated by multiplying annual rBC concentrations by the annual snow accumulation. rBC annual concentrations were averaged from SSC and the CMS. Concentrations and fluxes followed a similar pattern, implying low variability in snow accumulation during the study period (Fig. 8).

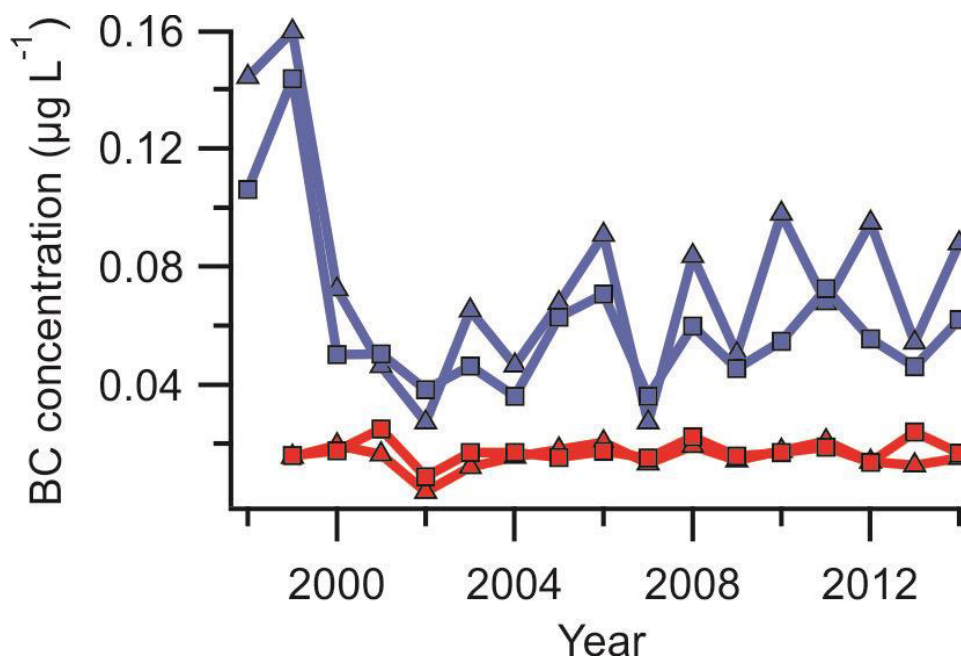


Fig. 7. Comparison between dry- and wet-season average concentrations for both sampling methods: SSC (squares); CMS (triangles). Low-concentration lines are from the wet season; high-concentration lines are from the dry season.

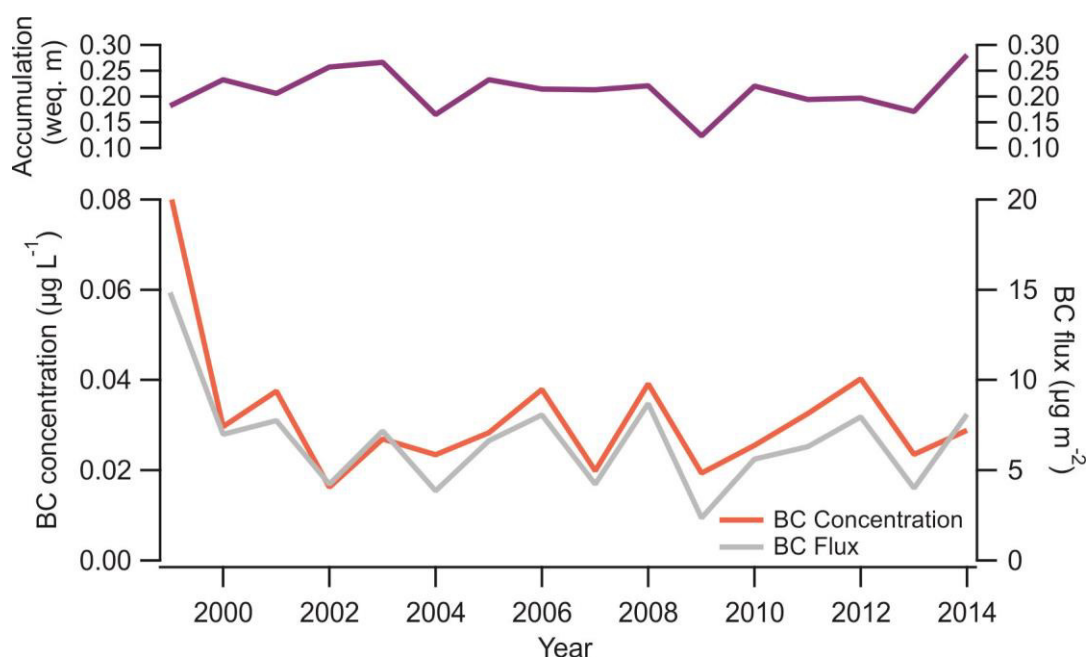


Fig. 8. BC concentrations (SSC and CMS averages) and BC fluxes (SSC and CMS averages) at the site for the first eight sections. Snow accumulation is shown at the top, in units of water equivalent (weq) meters.

4.6 Comparison with other rBC cores in Antarctica

Table 2 compares our results with other rBC records in Antarctica. East Antarctica cores [NUS0X from Bisiaux et al. (2012a)] present the highest elevations and annual rBC concentrations, but the lowest snow accumulation, in recent times (~1800--2000). The authors found a linear positive correlation between site elevation and rBC concentrations for the NUS07 cores, of $0.025 \mu\text{g L}^{-1} (500 \text{ m})^{-1}$, and hypothesized that rBC inputs to the atmosphere over East Antarctica are not

controlled by the intrusion of marine air masses and that transport in the upper troposphere may be more important.

Arienzo *et al.* (2017) found an even higher annual rBC concentration for the coastal site B40 ($0.3 \mu\text{g L}^{-1}$), where the flux was calculated to be $20 \mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$. As BC is primarily deposited through wet deposition (Flanner *et al.*, 2007), the authors attributed the higher accumulation in coastal areas to the scavenging of most of the BC, with fluxes lowering inland as the accumulation rates decreased.

Arienzo *et al.* (2017) also found high rBC fluxes for the WAIS ice core for the end of the last glaciation termination (14--12 k BP, $25 \mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$) and for the mid-Holocene (12--6 k BP, $45 \mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$). The authors attributed the high rBC fluxes in the past to a period of relatively high austral-burning-season and low growing-season insolation.

The WAIS ice core (Bisiaux *et al.*, 2012b; Arienzo *et al.*, 2017) is the closest to TT07 (350 km apart). Although the annual snow accumulation is similar at both sites ($0.21 \pm 0.04 \text{ weq m yr}^{-1}$ for TT07 in this work; $0.20 \pm 0.03 \text{ weq m}^{-1}$ for WAIS), our annual rBC concentration is less than half that of WAIS during 1850--2001 ($0.031 \mu\text{g L}^{-1}$ for TT07; $0.08 \mu\text{g L}^{-1}$ for WAIS). The rBC flux is also lower ($6.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ for TT07; $16 \mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ for WAIS), although we acknowledge there is not a large temporal overlap between the cores (three years, 1998--2001).

Table 2. Coordinates, elevation, period covered and BC information for this study and previous works on Antarctic ice cores. To enable direct comparison, we only list studies that used the SP2.

Source	Core name	Location in Antarctica	Lat./Long.	Elev. (MSL)	Period covered	Annual BC conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BC conc. range (2σ) ^a	Annual accum (weq m yr ⁻¹)	Annual BC fluxes ($\mu\text{g m}^{-2}\text{ yr}^{-1}$)	BC flux range (2σ)
This study	TT07	West	79°55'S, 94°21'W	2122	1998--2015	0.029	0.01--0.07	0.21 ± 0.04	6.1	2.6--14.6
Bisiaux et al. (2012b)	WAIS	West	79°46'S, 112°08'W	1766	1850--2001	0.08	0.05--0.12	0.20 ± 0.03	16	9.8--24.4
	Law Dome	East	66°73'S, 112°83'E	1390	1850--2001	0.09	0.05--0.2	0.15 ± 0.03	13.5	7.3--30.6
Arienzo et al. (2017)	WAIS	West	79°46'S, 112°08'W	1766	14--12 k BP 12--6k BP	0.12 ^b 0.2 ^b	- -	- -	25 ^b 45 ^b	- -
	B40	East	70°0'S, 0°3'E	2911	2.5k--0 BP	0.3 ^c	-	-	20 ^c	-
Bisiaux et al. (2012b)	NUS07-1	East	73°43'S, 07°59'E	3174	1800--2006	0.16	0.09--0.26	0.05 ± 0.02	8.3	4.6--14.2
	NUS07-2		76°04'S, 22°28'E	3582	1800--1993	0.12	0.07--0.19	0.03 ± 0.01	3.9	2.5--6.2
	NUS07-5		78°39'S, 35°38'E	3619	1800--1989	0.14	0.08--0.26	0.02 ± 0.01	3.4	1.8--6.3
	NUS07-7		82°49'S, 54°53'E	3725	1800--2008	0.18	0.12--0.27	0.02 ± 0.01	5.3	3.5--8.0
	NUS08-4		82°49'S, 18°54'E	2552	1800--2004	0.1	0.06--0.18	0.04 ± 0.01	3.7	2.1--6.9
	NUS08-5		82°38'S, 17°52'E	2544	1800--1993	0.11	0.07--0.18	0.03 ± 0.01	3.9	2.2--6.5

^a Multiplicative standard deviation representing 95.5% of the confidence interval

^b 50-year average, not annual

^c 7-years media, not annual

5. Conclusions

This study shows that the CMS with discrete sampling is a faster and more reliable way of analyzing low-dust content samples compared with SSC, despite samples sitting in the liquid state for a longer period of time (maximum of 1 h for SSC versus 2 h for the CMS). A long sample waiting-time in the liquid state is normally not recommended because of the possible changes in rBC concentrations caused by particle adhesion to the vial walls and the agglomeration of particles outside the SP2 detection range (Wendl *et al.*, 2014). However, in this work, the longer time did not reflect any significant changes in rBC concentrations. The CMS record was smoother than the SSC record, probably due to the reduced handling of the snow and firn core during sub-sampling. SSC, though, needs much less volume than the CMS, which could be an advantage when working with limited resources (samples). A Wilcoxon--Mann--Whitney test indicated there to be no statistical difference between the results of the different methods at $p = 0.01$.

The record for these first 8 m of the snow and firn core shows a well-defined seasonal signal, with high rBC concentrations during the dry season (austral winter/spring) and low concentrations during the wet season (austral summer/fall). Both methods were able to identify these variations in rBC.

The TT07 core showed an annual rBC concentration below those of all other rBC cores in Antarctica referenced in this work, and fluxes similar to high-elevation East Antarctica ice cores (Bisiaux *et al.*, 2012a).

Further studies addressing air mass trajectories are necessary to understand this. Arienzo *et al.* (2017) related the BC input to the WAIS core site to the intrusion of marine air masses, in which case coastal areas should have higher BC concentrations. Bisiaux *et al.* (2012a) suggested that transport in the upper troposphere may be more important in East Antarctica, in which case higher-elevation sites would show higher BC concentrations. As the TT07 site is located at higher elevation than the WAIS core (2122 MSL versus 1766 MSL, respectively), but has lower rBC concentrations and fluxes than WAIS, we postulate that the deposition of BC at the site is more related to marine air masses than to upper-tropospheric transport.

Acknowledgements. This research is part of the Brazilian Antarctic Program (PROANTAR) and was financed with funds from the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) Split Fellowship Program (Grant

No. 200386/2018-2) and from the CNPq projects 465680/2014-3 and 442761/2018-0. We thank the Centro Polar e Climático (CPC/UFRGS) and the Department of Geological Sciences (CWU) faculty and staff for their support of this work. We also thank the anonymous reviewers for their comments and suggestions, as well as the *Advances in Atmospheric Sciences* team.

REFERENCES

- Andela, N., and Coauthors, 2017: A human-driven decline in global burned area. *Science*, **356**, 1356--1362, <https://doi.org/10.1126/science.aal4108>.
- Arienzo, M. M., J. R. McConnell, L. N. Murphy, N. Chellman, S. Das, S. Kipfstuhl, and R. Mulvaney, 2017: Holocene black carbon in Antarctica paralleled Southern Hemisphere climate. *J. Geophys. Res.*, **122**, 6713--6728, <https://doi.org/10.1002/2017JD026599>.
- Bice, K., and Coauthors, 2009: Black carbon: A review and policy recommendations. Woodrow Wilson School of Policy & International Affairs. [Available online at <http://www.wws.princeton.edu/research/PWRReports/F08/wws591e.pdf>]
- Bisiaux, M. M., R. Edwards, J. R. McConnell, M. R. Albert, H. Anschütz, T. A. Neumann, E. Isaksson, and J. E. Penner, 2012a: Variability of black carbon deposition to the East Antarctic Plateau, 1800-2000 AD. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**, 3799--3808, <https://doi.org/10.5194/acp-12-3799-2012>.
- Bisiaux, M. M., and Coauthors, 2012b: Changes in black carbon deposition to Antarctica from two high-resolution ice core records, 1850--2000 AD. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**, 4107--4115, <https://doi.org/10.5194/acp-12-4107-2012>.
- Bond, T. C., and Coauthors, 2013: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J. Geophys. Res.*, **118**, 5380--5552, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>.
- Casey, K. A., S. D. Kaspari, S. M. Skiles, K. Kreutz, and M. J. Handley, 2017: The spectral and chemical measurement of pollutants on snow near South Pole, Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **122**, 6592--6610, <https://doi.org/10.1002/2016JD026418>.
- Flanner, M. G., C. S. Zender, J. T. Randerson, and P. J. Rasch, 2007: Present-day climate forcing and response from black carbon in snow. *J. Geophys. Res.*, **112**, D11202, <https://doi.org/10.1029/2006JD008003>.
- Fretwell, P., and Coauthors, 2013: Bedmap2: Improved ice bed, surface and thickness datasets for Antarctica. *The Cryosphere*, **7**, 375--393, <https://doi.org/10.5194/tc-7-375-2013>.
- Hansen, J., and L. Nazarenko, 2004: Soot climate forcing via snow and ice albedos. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **101**, 423--428, <https://doi.org/10.1073/pnas.2237157100>.
- Kaspari, S. D., M. Schwikowski, M. Gysel, M. G. Flanner, S. Kang, S. Hou, and P. A. Mayewski, 2011: Recent increase in black carbon concentrations from a Mt. Everest ice core spanning 1860--2000 AD. *Geophys. Res. Lett.*, **38**, L04703, <https://doi.org/10.1029/2010GL046096>.

- Kaspari, S., S. M. Skiles, I. Delaney, D. Dixon, and T. H. Painter, 2015: Accelerated glacier melt on Snow Dome, Mount Olympus, Washington, USA, due to deposition of black carbon and mineral dust from wildfire. *J. Geophys. Res.*, **120**, 2793--2807, <https://doi.org/10.1002/2014JD022676>.
- Kaspari, S., T. H. Painter, M. Gysel, S. M. Skiles, and M. Schwikowski, 2014: Seasonal and elevational variations of black carbon and dust in snow and ice in the Solu-Khumbu, Nepal and estimated radiative forcings. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**, 8089--8103, <https://doi.org/10.5194/acp-14-8089-2014>.
- Katich, J. M., A. E. Perring, and J. P. Schwarz, 2017: Optimized detection of particulates from liquid samples in the aerosol phase: Focus on black carbon. *Aerosol Science and Technology*, **51**, 543--553, <https://doi.org/10.1080/02786826.2017.1280597>.
- Koch, D., T. C. Bond, D. Streets, N. Unger, and G. R. van der Werf, 2007: Global impacts of aerosols from particular source regions and sectors. *J. Geophys. Res.*, **112**, D02205, <https://doi.org/10.1029/2005JD007024>.
- Lauk, C., and K. H. Erb, 2009: Biomass consumed in anthropogenic vegetation fires: Global patterns and processes. *Ecological Economics*, **69**, 301--309, <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2009.07.003>.
- Legrand, M., and P. Mayewski, 1997: Glaciochemistry of polar ice cores: A review. *Rev. Geophys.*, **35**, 219--243, <https://doi.org/10.1029/96RG03527>.
- Limpert, E., W. A. Stahel, and M. Abbt, 2001: Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues: On the charms of statistics, and how mechanical models resembling gambling machines offer a link to a handy way to characterize log-normal distributions, which can provide deeper insight into variability and probability---normal or log-normal: That is the question. *BioScience*, **51**, 341--352, [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2001\)051\[0341:lnstats\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2001)051[0341:lnstats]2.0.co;2).
- Marlon, J. R., and Coauthors, 2016: Reconstructions of biomass burning from sediment-charcoal records to improve data-model comparisons. *Biogeosciences*, **13**, 3225--3244, <https://doi.org/10.5194/bg-13-3225-2016>.
- Marlon, R. J., and Coauthors, 2008: Climate and human influences on global biomass burning over the past two millennia. *Nature Geoscience*, **1**, 697--702, <https://doi.org/10.1038/ngeo313>.
- Matsuoka, K., A. Skoglund, and G. Roth, 2018: Quantarctica [Data set]. <https://doi.org/10.21334/npolar.2018.8516e961>.
- McConnell, R. J., and Coauthors, 2007: 20th-century industrial black carbon emissions altered arctic climate forcing. *Science*, **317**, 1381--1384.
- Mori, T., N. Moteki, S. Ohata, M. Koike, K. Goto-Azuma, Y. Miyazaki, and Y. Kondo, 2016: Improved technique for measuring the size distribution of black carbon particles in liquid water. *Aerosol Science and Technology*, **50**, 242--254, <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1147644>.
- Moteki, N., and Y. Kondo, 2010: Dependence of laser-induced incandescence on physical properties of black carbon aerosols: Measurements and theoretical interpretation. *Aerosol Science and Technology*, **44**, 663--675, <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.484450>.
- Olfert, J. S., J. P. R. Symonds, and N. Collings, 2007. The effective density and fractal dimension of particles emitted from a light-duty diesel vehicle with a diesel

- oxidation catalyst. *Journal of Aerosol Science*, **38**, 69--82, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2006.10.002>.
- Osmont, D., M. Sigl, A. Eichler, T. M. Jenk, and M. Schwikowski, 2018a: A Holocene black carbon ice-core record of biomass burning in the Amazon Basin from Illimani, Bolivia. *Climate of the Past*, **15**, 579--592, <https://doi.org/10.5194/cp-15-579-2019>.
- Osmont, D., I. A. Wendl, L. Schmidely, M. Sigl, C. P. Vega, E. Isaksson, and M. Schwikowski, 2018b: An 800-year high-resolution black carbon ice core record from Lomonosovfonna, Svalbard. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, <https://doi.org/10.5194/acp-2018-244>. (in press)
- Osterberg, C. E., M. J. Handley, S. B. Sneed, P. A. Mayewski, and K. J. Kreutz, 2006: Continuous ice core melter system with discrete sampling for major ion, trace element, and stable isotope analyses. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 3355--3361, <https://doi.org/10.1021/es052536w>.
- Petzold, A., and Coauthors, 2013: Recommendations for reporting black carbon measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**, 8365--8379, <https://doi.org/10.5194/acp-13-8365-2013>.
- Sand, M., and Coauthors, 2017: Aerosols at the poles: An AeroCom Phase II multi-model evaluation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **17**, 12 197--12 218, <https://doi.org/10.5194/acp-17-12197-2017>.
- Schwanck, F., J. C. Simões, M. Handley, P. A. Mayewski, R. T. Bernardo, and F. E. Aquino, 2016a: Anomalous high Arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile. *Atmos. Environ.*, **125**, 257--264, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.027>.
- Schwanck, F., J. C. Simões, M. Handley, P. A. Mayewski, R. T. Bernardo, and F. E. Aquino, 2016b: Drilling, processing and first results for Mount Johns ice core in West Antarctica Ice Sheet. *Brazilian Journal of Geology*, **46**, 29--40, <https://doi.org/10.1590/2317-4889201620150035>.
- Schwanck, F., J. C. Simões, M. Handley, P. A. Mayewski, J. D. Auger, R. T. Bernardo, and F. E. Aquino, 2017: A 125-year record of climate and chemistry variability at the Pine Island Glacier ice divide, Antarctica. *The Cryosphere*, **11**, 1537--1552, <https://doi.org/10.5194/tc-11-1537-2017>.
- Sigl, M., N. J. Abram, J. Gabrieli, T. M. Jenk, D. Osmont, and M. Schwikowski, 2018: 19th century glacier retreat in the Alps preceded the emergence of industrial black carbon deposition on high-alpine glaciers. *The Cryosphere*, **12**, 3311--3331, <https://doi.org/10.5194/tc-12-3311-2018>.
- Stohl, A., and H. Sodemann, 2010: Characteristics of atmospheric transport into the Antarctic troposphere. *J. Geophys. Res.*, **115**, D02305, <https://doi.org/10.1029/2009JD012536>.
- Tao, G. H., R. Yamada, Y. Fujikawa, A. Kudo, J. Zheng, D. A. Fisher, and R. M. Koerner, 2001: Determination of trace amounts of heavy metals in arctic ice core samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, **55**, 765--772, [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(01\)00509-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(01)00509-4).
- Wang, Z., J. Chappellaz, K. Park, and J. E. Mak, 2010: Large variations in southern hemisphere biomass burning during the last 650 years. *Science*, **330**, 1663--1666, <https://doi.org/10.1126/science.1197257>.
- Wendl, I. A., J. A. Menking, R. Färber, M. Gysel, S. D. Kaspari, M. J. G. Laborde, and M. Schwikowski, 2014: Optimized method for black carbon analysis in ice and snow

using the Single Particle Soot Photometer. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, **7**, 3075--3111, <https://doi.org/10.5194/amtd-7-3075-2014>.

Winstrup, M., and Coauthors, 2017: A 2700-year annual timescale and accumulation history for an ice core from Roosevelt Island, West Antarctica. *Climate of the Past Discussions*, <https://doi.org/10.5194/cp-2017-101>. (in press)

Supporting Information for:
Refractory Black Carbon Results and a Method Comparison between Solid-state Cutting and Continuous Melting Sampling of a West Antarctic Snow and Firn Core

Table S1. Particle masses selected in the CMPA for the SP2 internal calibration and analysis time for each (see section 3 in the manuscript).

Particle Mass (femtograms)	Analysis time (minutes)
10	30
40	30
1	30
3	30
0.7	30
70	60
20	30
0.8	30
8	30
2	30
30	30
0.5	30
14	30
6	30
5	30
50	60
60	60
90	60
100	240
200	240
400	240
600	360
800	360

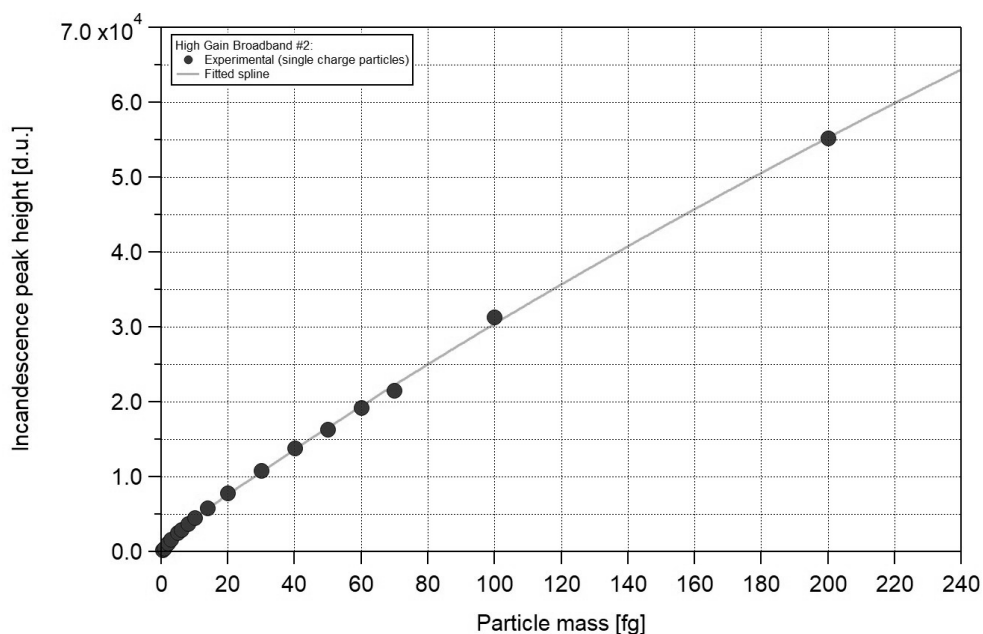


Figure S1. Calibration curve for the B2HG channel, obtained from the internal calibration carried out.

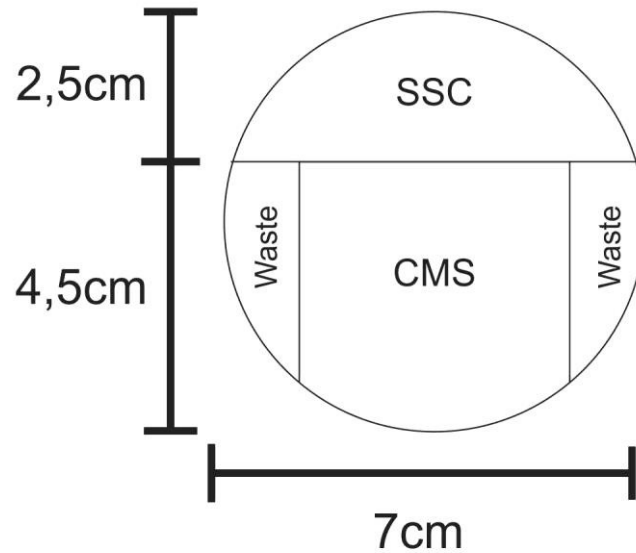


Figure S2. Cut plan for TT07 core. After cutting in the bandsaw, sections for SSC and CMS were hand scraped with a ceramic knife to remove the external layer (2-4 mm).

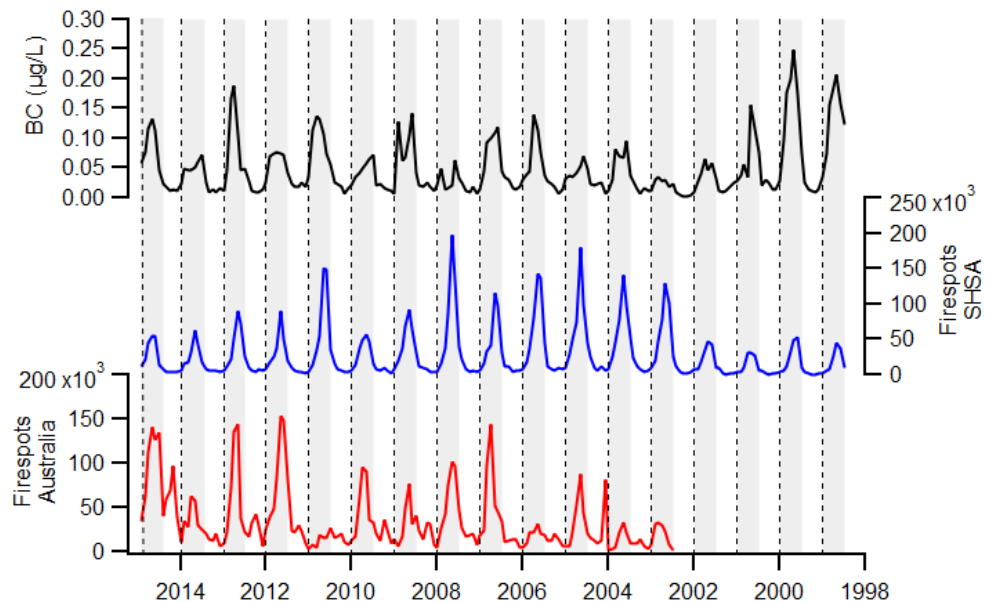


Figure S3. TT07 rBC record (rescaled to monthly resolution) compared to Southern Hemisphere South America (SHSA) and Australian/New Zealand firespot records.

Methods S1

Wilcoxon-Mann-Whitney test

The nonparametric Wilcoxon-Mann-Whitney two-sample rank test was calculated using Igor Pro v. 7. Here H_0 is that the data in the two input datasets are statistically the same. Improved normal approximation was used due to increased sample size and significance level was set to 0.01. Calculation details are provided below:

```
StatsWilcoxonRankTest /ALPH = 0.01 /TAIL = 4 /APRX = 2 'BC_SSS', 'BC_CMS'
Mann-Whitney Wilcoxon Test:
m = 307
n = 343
totalPoints = 650
U_statistic = 54458
Up_statistic = 50843
Two tailed P-value is: 0.449758
```

As P-value (0.449758) is greater than p (0.01), H_0 must be accepted. For details on algorithm and formulas, see Igor Pro Manual chapter V-861 (StatsWilcoxonRankTest), available at <http://www.wavemetrics.net/doc/igorman/IgorMan.pdf>.

For details of interpretation, see https://www.wavemetrics.com/products/igorpro/dataanalysis/statistics/tests/statistics_pxp34.

8.2 Refractory Black carbon (rBC) variability in a 47-year West Antarctic Snow and Firn core

Artigo submetido em 03 de setembro de 2019, atualmente em processo de discussão e revisão por pares na revista *The Cryosphere*. A versão apresentada aqui já contempla parte das correções solicitadas pelos revisores, e difere da pré-publicação disponível online no *The Cryosphere Discussions*.

tc-2019-207 (author) - manuscript accepted for discussion

2 mensagens

editorial@copernicus.org <editorial@copernicus.org>3 de novembro de 2019
07:29

Para: luciano.marquetto@gmail.com

Dear Luciano Marquetto,

We are pleased to inform you that your following manuscript was accepted for public review and discussion in TCD, the scientific discussion forum of TC:

Title: Refractory Black carbon (rBC) variability in a 47-year West Antarctic Snow and Firn core

Author(s): Luciano Marquetto et al.

MS No.: tc-2019-207

MS Type: Research article

Iteration: Initial Submission

We kindly ask you to upload your manuscript as *.pdf file no later than 13 Nov 2019

at: https://editor.copernicus.org/TC/production_file_upload/tc-2019-207

Your discussion paper will not be typeset. Instead, your author's *.pdf file will be used and a citation header will be added by us. This has to be previewed in the above-mentioned production file upload interface.

Please use full first names for all authors. Although references are still based on initials, we will use full first names on the title page of your paper (HTML and XML).

The manuscript preparation guidelines can be found at: https://www.the-cryosphere.net/for_authors/submit_your_manuscript.html

Before file upload, please consider submitting data sets, model code, or video supplements to reliable repositories, receive DOIs, and cite these assets in your manuscript including entries in the reference list.

To log in, please use your Copernicus Office user ID 531309.

You are invited to monitor the processing of your manuscript via your MS

Overview: https://editor.copernicus.org/TC/my_manuscript_overview

In case any questions arise, please do not hesitate to contact me.

Kind regards,

Natascha Töpfer
Copernicus Publications
Editorial Support
editorial@copernicus.org

on behalf of the TC Editorial Board

Refractory Black carbon (rBC) variability in a 47-year West Antarctic Snow and Firn core

Luciano Marquetto^{1,2}, Susan Kaspari¹, Jefferson Cardia Simões^{2,3}

¹ Department of Geological Sciences, Central Washington University, Ellensburg, Washington ZIP Code 98926– USA

² Centro Polar e Climático, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av, Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, Rio Grande do Sul CEP 91509-900 – Brazil

³ Climate Change Institute, University of Maine, Orono, Maine 04469-5790 – USA

Correspondence to: L. Marquetto (luciano.marquetto@gmail.com)

Abstract. Black carbon (BC) is an important climate-forcing agent that affects snow albedo. In this work, we present a record of refractory black carbon (rBC) variability, measured from a 20-meter deep snow and firn core drilled in West Antarctica (79°55'34.6"S, 94°21'13.3"W, 2122 m above sea level) during the 2014-2015 austral summer. This is the highest elevation rBC record from West Antarctica. The core was analyzed using a Single Particle Soot Photometer (SP2) coupled to a CETAC Marin-5 nebulizer. Results show a well-defined seasonality with geometric mean concentrations of 0.015 $\mu\text{g L}^{-1}$ for the wet season (austral summer/fall) and 0.057 $\mu\text{g L}^{-1}$ for the dry season (austral winter/spring). The core was dated to 47 years (1968-2015) using rBC seasonality as the main parameter, along with Sodium (Na), Sulfur (S) and Strontium (Sr) variations. The annual rBC concentration geometric mean was 0.03 $\mu\text{g L}^{-1}$, the lowest of all rBC cores in Antarctica referenced in this work, while the annual rBC flux was 6.25 $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$, the lowest flux in West Antarctica rBC records. No long-term trend was observed. Snow albedo reductions at the site due to BC were simulated using SNICAR-online and found to be insignificant (-0.48%) compared to clean snow. Fire spots inventory and BC emission estimates from the Southern Hemisphere suggest Australia and Southern Hemisphere South America as the most probable emission sources of BC to the drilling site, whereas Hysplit model particle transport simulations from 1968 to 2015 support Australia and New Zealand as rBC sources, with limited contributions from South America. Spectral analysis (REDFIT method) of the BC record showed cycles related to the Antarctic Oscillation (AAO) and to El Niño Southern Oscillation (ENSO), but cycles in common with the Amundsen Sea Low (ASL) were not detected.

1 Introduction

Black carbon (BC) is a carbonaceous aerosol formed during incomplete combustion of biomass and fossil fuels, characterized by strong absorption of visible light and resistance to chemical transformation (Petzold et al., 2013), and plays an important role in the climatic system by being able to alter the planetary albedo (McConnell et al., 2007; Ni et al., 2014).

BC-containing aerosols are the species most commonly identified as being short-lived climate forcers, along with methane and ozone (AMAP, 2015). BC particles stay in the atmosphere for just one week to ten days (Bond et al., 2013; Ni et al., 2014), but during that time they change the direct radiative forcing at the top of the atmosphere by absorbing and scattering sunlight, with high spatial and temporal variability on regional scales (Bond et al., 2013). In some parts of the globe, the impact of BC on the climate can be even higher than greenhouse gases (Bice et al., 2009). Globally BC is estimated to be second only to CO₂ in its contribution to climate forcing, with +1.1 W m⁻² for the industrial era (1750-2005) (Bond et al., 2013; Ramanathan and Carmichael, 2008)

Increases in BC concentrations in the cryosphere since the industrial revolution have been observed, with most studies focusing on the Arctic, the Himalayas, and European glaciers as these ice caps are close to large urban centers and consequently are influenced by these. Antarctica is a pristine environment far from the rest of the world, but BC can still be found in its atmosphere, snow and ice, as shown by early studies (Chýlek et al., 1987, 1992; Warren and Clarke, 1990). Although there are local emissions of BC due to scientific and touristic activities (Casey et al., 2017; Stohl and Sodemann, 2010), Antarctic ice also records Southern Hemisphere (SH) emissions and long-range transport of BC from low and mid-latitudes (Bisiaux et al., 2012a, 2012b; Pasteris et al., 2014), with BC concentrations in Antarctica being linked to biomass burning from South America, Africa and Australia (Arienzo et al., 2017; Koch et al., 2007; Stohl and Sodemann, 2010). Even tropical latitude emissions have a measurable influence on the continent (Fiebig et al., 2009).

Although there are several records of SH paleo-biomass burning, there are only a few publications on BC variability in ice cores from Antarctica. Some of those are focused on centennial-millennial timescales (Arienzo et al., 2017; Chýlek et al., 1992), and others on annual to decadal scales (Bisiaux et al., 2012a, 2012b; Pasteris et al., 2014). More ice core records are needed to understand the spatial variability of

BC transport and deposition to Antarctica, as well as to improve general circulation models (Bisiaux et al., 2012b). In this work we present a new West Antarctic high-temporal-resolution rBC snow/firn core record. This record is the highest West Antarctic rBC record produced to date, and contributes to the understanding of BC temporal and spatial variability in Antarctica.

2 Site Description and Field Campaign

The core (TT07) was drilled in the 2014-2015 austral summer on the Pine Island Glacier (West Antarctica) at 79°55'34.6"S, 94°21'13.3"W (elevation 2122 m above sea level – a.s.l.), near the Mount Johns Nunatak (located 70 km NE of the drilling site) (Fig. 1) and close to the Institute/Pine Island ice divide. The drilling site was chosen due to its relatively high accumulation rate, which ensures seasonally preserved stratigraphic resolution (Schwanck et al., 2016; Thoen et al., 2018), and due to the region's interesting pattern of atmospheric circulation, originating from the confluence of air masses from the Weddell, Amundsen and Bellingshausen seas (Parish and Bromwich, 2007; Thoen et al., 2018).

The West Antarctic Ice Sheet (WAIS) is lower elevation and has lower coastal slopes than the East Antarctic Ice Sheet (EAIS), which facilitates the intrusion of moisture-rich cyclones to the interior of the continent and the transport of aerosols inland (Neff and Bertler, 2015; Nicolas and Bromwich, 2011). Katabatic winds are not as strong in the drilling site region as they are in most of West Antarctica, due to the higher site elevation compared to the surroundings (Parish and Bromwich, 2007). Seasonal differences in atmospheric transport have been reported for the TT07 drilling site, with particle trajectories during the austral summer being slow moving and more locally influenced, while during the winter, air trajectories are influenced by oceanic air masses due to strong westerlies. The majority of air masses arrive from the Amundsen Sea and, secondarily, from across the Antarctic Peninsula and Weddell Sea (Schwanck et al., 2017). These are also the preferred pathway for dust particles (Neff and Bertler, 2015).

We used a Mark III auger (Kovacs Enterprises, Inc.) coupled with an electrical drive powered by a generator (kept downwind at a minimum of 30 meters away) to retrieve the core. The Mark III auger recovers cylinders of 7.25cm diameter and up to one meter long. All sections of the core were weighed in the field, packed in polyethylene bags and then stored in high-density styrofoam boxes. These boxes were sent by air to Punta Arenas (Chile), then to a deposit in Bangor (ME, US) for

storing and finally to the Central Washington University Ice Core Laboratory (Ellensburg, WA), where it was kept at -18°C in a clean cold room until sub-sampling and analysis.

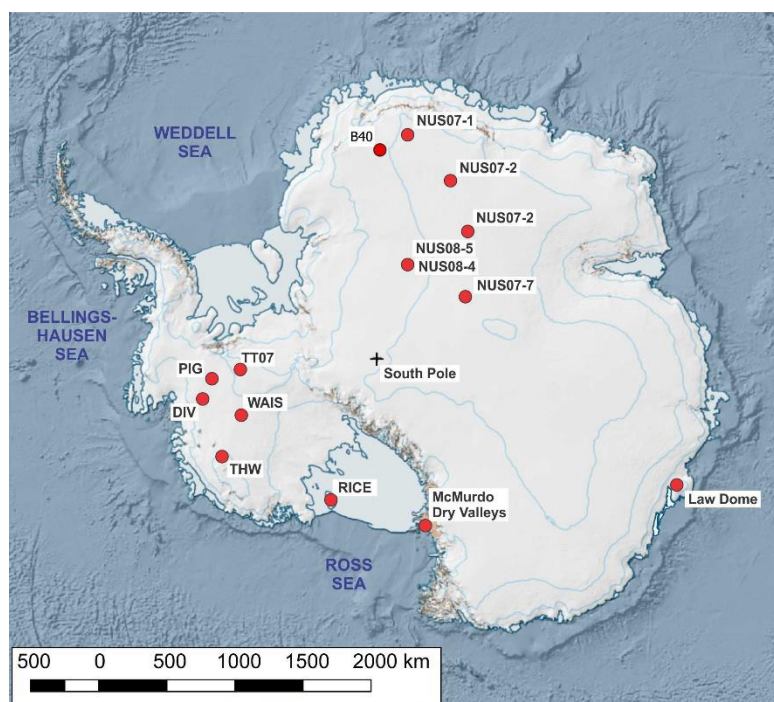


Figure 1. Drilling location for the snow and firn core analyzed in this work (TT07) and other points of interest mentioned in the text. Basemap from the Quantarctica Project (Matsuoka et al., 2018).

3 Methods

3.1 rBC analytical method

We used an extended range Single Particle Soot Photometer (SP2, Droplet Measurement Technologies, Boulder, CO, USA) at the Department of Geological Sciences, Central Washington University (CWU - WA, USA) to analyze our samples. The particle size range detected by the SP2 at CWU is 80-2000 nm mass-equivalent diameter for the incandescent signal, assuming a void-free BC density of 1.8 g cm^{-3} (Moteki and Kondo, 2010).

The SP2 measures the number and size of rBC particles using laser-induced incandescence, and was used in a variety of studies for BC in snow and ice (Bisiaux et al., 2012a, 2012b; Casey et al., 2017; Kaspari et al., 2014, 2015, 2011; McConnell et al., 2007; Osmont et al., 2018a, 2018b). In this work we use the recommended terminology by Petzold et al. (2013) and present results from the SP2 as refractory black carbon (rBC).

As the SP2 was initially designed to analyze rBC from the atmosphere (dry aerosol), a necessary step to run liquid samples is their nebulization before being

coupled to the sample inlet of the SP2. For this, we used a CETAC Marin 5, described in detail by Mori et al. (2016). The authors found a good nebulizing efficiency of $50.0 \pm 4.4\%$ and no size dependency in the diameter range of 200-2000 nm. Katich et al. (2017) managed to get nebulization efficiencies near 100% with their equipment set up. We calculated the CWU Marin-5 nebulization efficiency to be $68.3 \pm 5.9\%$ (1σ) based on the external calibration carried out every working day using Aquadag standards (Marquetto et al., 2020). We found a decrease in nebulization efficiency during the laboratory work period (-0.31% per working day or -13.3% over the 43 working days), but we assume the nebulization efficiency to remain stable between the measurement of the standard and the samples measured for the day, as Katich et al. (2017). We attribute this decrease to the Marin-5 but do not see any apparent cause. Liquid pump flow rates were kept constant at $0.14 \pm 0.02 \text{ mL min}^{-1}$ during analysis.

For details of the CWU SP2 internal and external calibration, refer to Marquetto et al. (2020).

3.2 Laboratory and vial cleaning

Regular, intensive cleaning was carried out inside the cold room for all surfaces/parts/equipment in contact with the core using ethanol and laboratory-grade paper tissues. Tyvek suits (DuPont, Wilmington, DE, USA) and sterile plastic gloves were used at all times in the cold room during the core processing.

Vials used to store the samples (50 mL polypropylene vials) were soaked in Milli-Q water for 24 hours and rinsed three times. This process was repeated two more times, in a total of three days soaked in Milli-Q water and nine rinses. The vials were left to dry, covered from direct contact, in the laboratory.

3.3 Sample preparation

The sample preparation process consists of removing the outer layers of the core, as these are prone to contamination during drilling, handling and transport of the core (Tao et al., 2001). In the cold room, we partitioned the 21 sections of the core longitudinally, using a bandsaw with a meat grade, stainless steel bandsaw blade. For every cutting session, a Milli-Q (MQ) ice stick, previously prepared, was cut at the beginning, to guarantee a clean blade for the snow and firn core. After cutting the core in the bandsaw, we hand scraped the resulting snow and firn sticks with a ceramic knife in a laminar flow hood (still in the cold room) and cut them in 2 –

2.5 cm samples with the same knife (resulting in ~40 samples per section). We stored the samples in the pre-cleaned 50 mL polypropylene vials and kept them frozen until analysis. Samples were melted at room temperature or in a tepid bath not exceeding 25°C, sonicated for 15 min, and then analyzed (in less than 1 h after melting). The resulting rBC concentrations using this subsampling method were compared to subsampling using a continuous melter system for the first 8 meters of the core, and results for both methods were statistically the same (Marquette et al., 2020).

From all steps of the sample preparation, the band saw cutting in the cold room proved to be the most prone to contaminate samples. An intensive decontamination process was carried out during a month, before we could start working with the core itself. In order to reach acceptable background levels for this step (around 0.02 $\mu\text{g L}^{-1}$), we replaced and modified some components of the band saw. We replaced the rubber tires for urethane ones; the carbon blade for a meat grade, stainless steel blade; the original plastic blade guides for ceramic ones; manufactured an acrylic blade guard, as the original plastic guard was chipping. Before using the new blade, we burned it using a blowtorch and map/pro gas (propylene with <0.5% propane) to remove any residues/oils present, then cleaned it with ethanol. For detachable parts, a detergent was used, followed by ethanol and MQ water. For parts inside the cold room, ethanol was used. We also prepared ice sticks of MQ water to cut in the band saw and help clean the blade.

3.4 Whole-system setup

The setup for the system in use at CWU is as it follows: The melted sample is dispensed to the Marin-5 nebulizer by a Reglo Digital peristaltic pump (ISMATEC, Wertheim, Germany) at $0.14 \pm 0.02 \text{ mL min}^{-1}$ and monitored by a TruFlo Sample Monitor (Glass Expansion, Port Melbourne, Australia). The Marin-5 nebulizer receives standard laboratory air at 1,000 sccm (1.000 L min^{-1}), regulated by an Alicat Flow Controller (Alicat Scientific, Tucson, AZ, USA) connected to a Drierite Gas Purifier, which removes any moisture or particulates from the air. The nebulizer heating and cooling temperatures are set to 110°C and 5°C, respectively, following (Mori et al., 2016). We used Tygon LFL tubing ID 1.02mm (Saint-Gobain Performance Plastics, France) for sample to nebulizer connection. The SP2 flow is maintained at 120 volumetric $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (vccm). YAG laser power for this project stayed constant above 5.0 V.

Samples were analyzed for 5 minutes each. Procedural blanks (MQ water) were run at the beginning and end of every working day, and also every 15-20 samples. Background levels were kept at 0-0.5 particles cm^{-3} (translating to less than 0.01 $\mu\text{g L}^{-1}$ rBC concentration), and a 5% HNO_3 solution was used for cleaning the tubing and nebulizer when needed. For the SP2 to go back to background levels, only MQ water was used. Peristaltic pump tubing replacement was necessary only once during the process. The limit of detection (LOD) of the method was estimated to be $1.61 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ based on procedural blanks measured to characterize the instrument detection limit (mean + 3σ , $n=30$).

Data processing was performed with the SP2 Toolkit 4.200 developed by the Laboratory of Atmospheric Chemistry at Paul Scherer Institute (PSI), and was used on the scientific data analysis software IGOR Pro version 6.3.

3.5 Fire spots and BC emission database

To help define the dating of the core and to investigate potential emission source regions, we compared our results with two different datasets: BC emission estimates from the Global Fire Emission Database version 4s (GFED4s - Van Der Werf et al., 2017) for the SH (SH South America, SH Africa, Australia and Equatorial Asia) and the Australian and Brazilian satellite programs, that count the fire spots (number of active fires) in Oceania and South America, respectively.

The GFED4s (<https://www.globalfiredata.org/data.html>) is based on the Carnegie-Ames-Stanford Approach biogeochemical model (Giglio et al., 2013), and has several improvements compared with the earlier version, including burned area and emissions from small fires as these could be substantial at a global scale (Randerson et al., 2012). BC emission estimates are given in 10^9 g and separated by region of the globe with a spatial resolution of 0.25 degree latitude by a 0.25 degree longitude. For the Southern Hemisphere, four regions are identified: Southern Hemisphere Africa (SHAF), Southern Hemisphere South America (SHSA), Australia and New Zealand (AUS) and Equatorial Asia (EQAS).

The Sentinel Hotspots (<https://www.ga.gov.au/scientific-topics/earth-obs/case-studies/mapping-bushfires>) and the Programa Queimadas (<http://www.inpe.br/queimadas/>) are fire monitoring programs run by the government of Australia (Geoscience Australia) and Brazil (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE), respectively. Both programs use Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS), Advanced Very High-Resolution Radiometer (AVHRR)

and Visible Infrared Radiometer Suite (VIIRS) sensors to detect areas of elevated infrared radiation. The Sentinel Hotspots holds data from 2002 to present, while the Programa Queimadas has a record of fire spots since 1998. The parameter “fire spot” used in both Australian and Brazilian fire monitoring programs do not translate directly to the dimension and intensity of the biomass burning events, but it holds a correlation with burned area (Andela et al., 2017) and thus can be used to help date the core and investigate potential emission sources.

3.6 Core dating

Antarctic ice core rBC records from other sites show a well-defined seasonality, with peak concentrations in austral winter-spring (dry season) due to increased biomass burning activity in the SH during this time of the year (Bisiaux et al., 2012b; Pasteris et al., 2014; Sand et al., 2017; Winstrup et al., 2017). Sodium (Na) and strontium (Sr) also peak in the austral dry season (during winter) due to intense atmospheric circulation and transport (Legrand and Mayewski, 1997; Schwanck et al., 2017). Increased marine biogenic activity reflects an increase in sulfur (S) in late austral summer (Schwanck et al., 2017; Sigl et al., 2016). Also, the maxima in the non-sea-salt sulfur to sodium (nssS/Na) ratio is a robust seasonal indicator and peaks around the new year (Arienzo et al. 2017). This parameter helps in the identification of the annual layers more than the Na and S records alone. Non-sea-salt sulfur was calculated using Eq. 3 to 6 from Schwanck et al. (2017) and references therein.

The core was dated by multi-parameter manual layer counting primarily driven by rBC seasonal variability, as this is a reliable parameter for dating in Antarctica (Sigl et al., 2016; Winstrup et al., 2017), and a well defined seasonality has already been observed for Pine Island glacier (Pasteris et al., 2014). We used S, Sr, Na and nssS/Na records from a core drilled 1 meter away as additional parameters to the main counting.. The trace element records goes down only to ~ 6.5 m, so below 6.5 m the ice core is dated using the rBC record. The trace elements were analyzed by the CCI Thermo Scientific ELEMENT 2 ICP- SFMS coupled to an ESI model SC-4 autosampler; working conditions and measurement parameters are described in Schwanck et al. (2016, 2017).

We considered the new year to match the end of what we define as the austral dry season, as this is a reliable tie point in the record due to the abrupt drop in rBC concentrations. Previous studies have demonstrated that rBC deposition occurs in

winter/spring, mostly September to December. For example: Arienzo et al. (2017) observed rBC concentrations to peak in September in the WAIS Divide ice core; Winstrup et al., (2017) used annual variations in rBC as the most reliable annual tracer for the Roosevelt Island Climate Evolution (RICE) ice core, stating that rBC tends to peak earlier in the year than January 1st. Pasteris et al. (2014) also corroborates rBC to peak in October and drop after for the Pine Island and Thwaites Glaciers, with lowest values from February to June. Bisiaux et al. (2012b) state that sub-annual rBC concentrations are highly seasonal in the WAIS Divide ice core for the period spanning 1850-2000 - low austral wet season and high austral dry season concentrations - and presented annual picks in the drop in rBC concentrations, as in this work. This is also consistent with the BC emission estimates from GFED4s and the fire spot databases from Australia and South America.

3.7 Snow accumulation, rBC concentrations and fluxes

To account for imperfections in the core geometry (and consequently imprecise density measurements), we averaged the core's density profile with the density profile from Schwanck et al. (2016) for a 45 m deep core drilled in the same region of West Antarctica, 850 m away from TT07. We then fitted a quadratic trend line in the average curve and used this trend line instead of the field measurements to calculate the annual snow accumulation, water equivalent (weq) and rBC fluxes. rBC fluxes were calculated by multiplying annual rBC means by annual snow accumulation.

We consider that the frequency distributions of the core rBC concentrations are lognormal, and so we present geometric means and geometric standard deviations as these are more appropriate than arithmetic calculations (Bisiaux et al., 2012a; Limpert et al., 2001). The geometric standard deviation is the multiplicative standard deviation (σ^*), so the 68.3% interval of confidence is calculated as $\sigma_{\min_{\text{conc}}} = \text{geometric mean} \cdot \text{geometric standard deviation}$, and $\sigma_{\max_{\text{conc}}} = \text{geometric mean}/\text{geometric standard deviation}$ (Limpert et al., 2001). Also, correlation analysis was carried out using Mann-Kendall's test; we choose it as opposed to Spearman's test as confidence intervals are more reliable in the former (Kendall and Gibbons, 1990; Newson, 2002).

We present our data as austral summer/fall (wet season: January to June) concentrations and austral winter/spring (dry season: July to December) concentrations. Wet/dry season concentrations and annual concentration geometric

means and standard deviations were calculated in the raw rBC measurements using the dating carried out to separate years and rBC concentration variations to pinpoint the changes from dry season to wet season and vice-versa. Monthly mean concentrations were calculated by applying a linear interpolation in the raw measurements, resampling the dataset to 12 values per year.

3.8 rBC impact on snow albedo

To investigate BC impact on snow albedo we used the Snow, Ice, and Aerosol Radiation (SNICAR) online model (Flanner et al., 2007). We ran the model using the parameters presented in Table 1 with varying rBC concentrations: We used the wet and dry season geomeans, to analyze variations for both seasons, and the highest seasonal geomean found in the core, which occurred in the dry season. As our aim in this paper is BC, we simulated albedo changes considering only the particulate and disregarding any dust/volcanic ash influence. Snow grain size used was based on Gay et al. (2002).

Table 1. Parameters used to calculate albedo changes in snow for the TT07 site.

Incident-Flux	Diffuse
Surface spectral distribution	Summit Greenland clear-sky
Snowpack effective grain size	150 μm
Snowpack thickness	20 m
Snowpack density	400 kg/m^3
Visible albedo of underlying surface	0.2
Near-IR albedo of underlying surface	0.4
Uncoated black carbon concentration	Varied, see text
Sulfate-coated black carbon concentration	0 ppb
Dust concentration	0 ppm
Volcanic ash concentration	0 ppm
Experimental particle concentration	1 0 ppb
MAC scaling factor	1.0

3.9 Spectral analysis

In order to investigate periodic oscillations (cycles) in the TT07 core and BC atmospheric transport to the drilling site, we conducted a spectral analysis in the rBC

record using the REDFIT procedure described in detail in Schulz and Mudelsee (2002) in the 'Past – Paleontological Statistics' software version 3.25. The spectral analysis is motivated by the observation that the most predictable (regular) behavior of a time series is to be periodic (Ghil et al., 2002). The REDFIT method is a more advanced version of the simple Lomb periodogram, and can be used for evenly and unevenly sampled data. The model is fit to an AR(1) red noise model, the bandwidth is the spectral resolution given as the width between the -6dB points and confidence levels of 90, 95 and 99% are presented (based on χ^2) (Hammer, 2019).

We chose this approach instead of estimation techniques for evenly spaced data (such as the Multitaper method) because interpolation in the time domain inevitably cause bias and alters the estimated spectrum of a time series (Schulz and Mudelsee, 2002). This way, we used the rBC raw measurements (not resampled, only dated by year and separated by dry/wet season).

We compared the rBC spectrum with the El Niño–Southern Oscillation (ENSO), the Antarctic Oscillation (AAO) and the Amundsen Sea Low (ASL) spectra to observe possible influence of these in the rBC variability. While ENSO and AAO are well-known climate drivers, recent studies have shown the ASL has a profound effect on the West Antarctic climate (Hosking et al., 2013, 2016; Turner et al., 2013). We also compared the core records with the GFED4s BC emission estimates and the Satellite fire spots database to look for similarities between the datasets which could suggest BC emission sources to the drilling site. Table 2 shows the dataset used for the spectral analysis.

Table 2. Datasets used for the REDFIT spectral analysis.

Dataset	Data points	Range	Observation	Source
rBC	860	January 1969 December 2014	raw data ^a	TT07 core
ENSO ^b	576	January 1967 December 2014	Monthly data	Bureau of Meteorology, Australia ^c
AAO	432	January 1979 December 2014	Monthly data	NOAA ^d
ASL	432	January 1979 December 2014	Monthly data	BAS, Hosking <i>et al.</i> (2016) ^e
GFED4s	216	January 1997 December 2014	Monthly data	Global Fire Emission Database
Sentinel Hotspots	150	August 2002 December 2014	Monthly data	Geoscience Australia
Programa Queimadas	200	May 1998 December 2014	Monthly data	INPE

^a Not resampled, only dated by year and separated by dry/wet season.

^b Here we use the Southern Oscillation index – SOI as the ENSO indicator.

^c <http://www.bom.gov.au/climate/current/soihtm1.shtml>

^d <https://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/precip/CWlink/>

^e <https://legacy.bas.ac.uk/data/abs/>

3.10 Particle trajectory simulations

In order to simulate rBC particle trajectories from source areas to the TT07 drilling site, we used the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory v4 model (HYSPLIT - Draxler and Rolph, 2003; Stein *et al.*, 2015), from NOAA. Hysplit is a complete system for computing simple or complex transport and deposition simulations (Stein *et al.*, 2015) that has been used in Antarctica by several authors (Dixon *et al.*, 2011; Markle *et al.*, 2012; Marquette *et al.*, 2015; Schwanck *et al.*, 2016a, 2017; Sinclair *et al.*, 2010).

We used global reanalysis data from the National Centers for Environmental Prediction (NCEP) and the National Center for Atmospheric Research (NCAR) – the NCEP/NCAR data set – and ran 10-day (240 h) back-trajectories, every 5 days, from 1968 to 2015, at an initial height of 1000 m. We consider 10 days to be an appropriate simulation time as this is the estimated maximum lifetime of BC in the troposphere (IPCC *et al.*, 2013). An initial height of 1000 m was used in order to minimize disturbance from the underlying terrain, but still maintaining a link with the surface wind field (Sinclair *et al.*, 2010). To identify main airflow patterns at the TT07 drilling site, the individual trajectories were separated into dry and wet seasons (depending on day and month of each run) and simulations from each season were grouped into five clusters using the HYSPLIT model's cluster analysis algorithm.

4 Results and discussion

4.1 Dating

The core was dated to 47 years (1968-2015), and details are presented in Fig. 2. We consider this dating to have ± 2 years uncertainty. The first uncertain year is located at 6.18 m (between 2003 and 2002, figure 2a), where S and nssS/Na peak but no full cycle is observed in the rBC record. We did not consider this to be a year, as rBC does not present a full cycle. The second uncertain year is located at 18.14 m (year 1973, figure 2b) where there is no clear rBC peak but snow accumulation would be anomalously high if considered to be only a year instead of two. We consider this to be an annual pick and consequently two years, as there is no evidence of higher-than-normal snow accumulation in the region for this period (Kaspari et al., 2004).

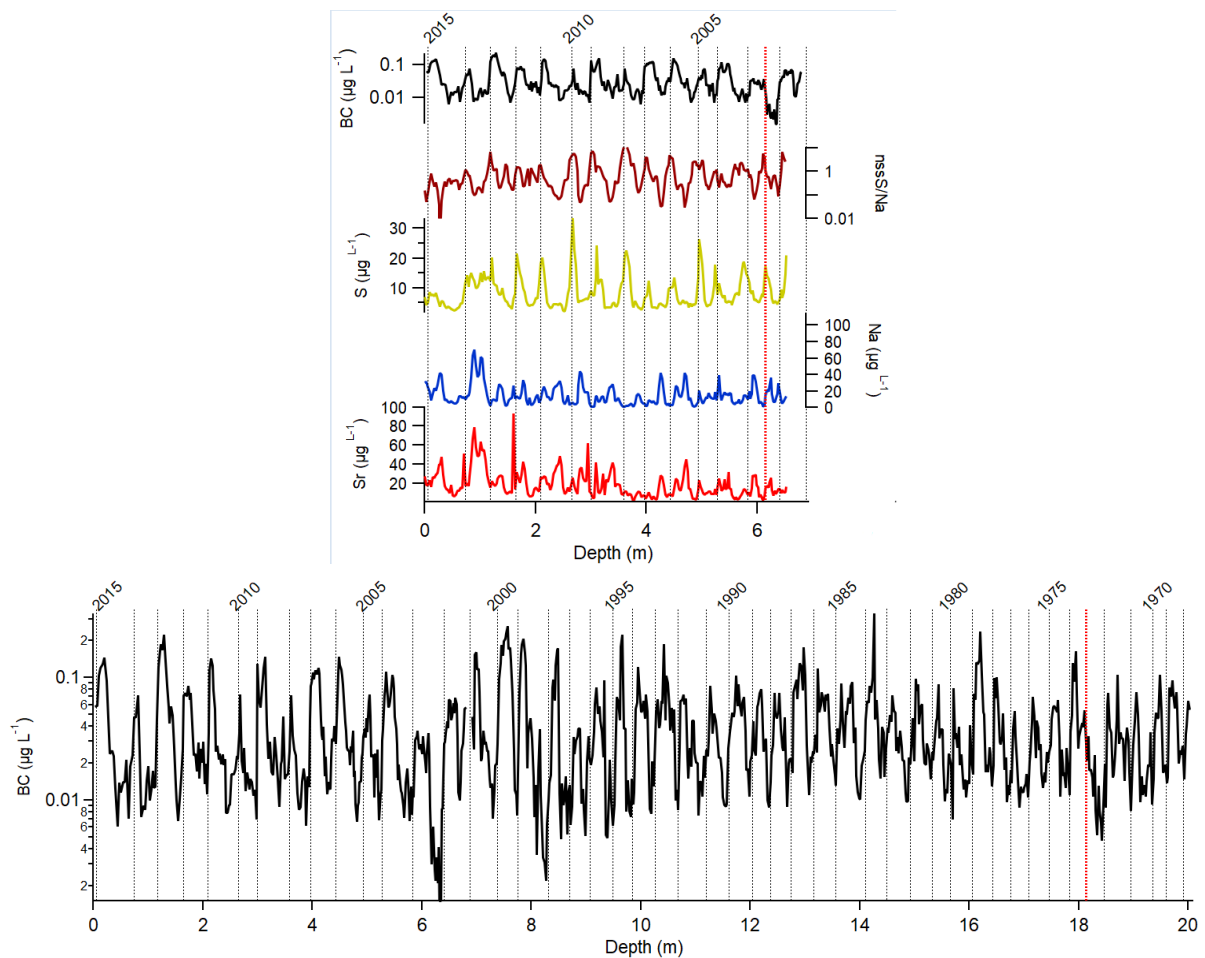


Figure 2. (a) Dating of the snow and firn core based on rBC and using S, Sr, Na and nssS/Na records from nearby core (see section 3.6) as support for the first 6.5 meters. Dashed lines indicate estimated New Year and red dotted line indicate uncertainty in dating, explained in the text. (b) Dating for the full core (y axis logarithmic). Red dotted line indicates uncertainty in dating, as explained in the text.

4.2 Core density and annual snow accumulation

The core density (measured in the field) ranged from 0.38 to 0.60 g cm⁻³. Using the corrected density curve obtained from our field measurements and from Schwanck et al. (2016), we calculated that the 20.16 m length core represents 10.37 m weq m (Fig. 3).

Average annual snow accumulation is 0.21 ± 0.04 weq m per year, and varies little throughout the record, with an exception of a peak in accumulation of 0.31 weq m in 1971. The average accumulation is similar to what Banta et al. (2008) found for the WAIS Divide ice core for the last centuries (0.20 ± 0.03 weq m year⁻¹, elevation 1759 m a.s.l.) and to the higher altitude cores (>1700 m a.s.l.) from Kaspari et al. (2004) (0.18 to 0.23 weq m year⁻¹); although the latter work also presents lower altitude cores (1200 to 1600 m a.s.l.) closer to the drilling site with accumulation rates between 0.32 and 0.42 weq m year⁻¹.

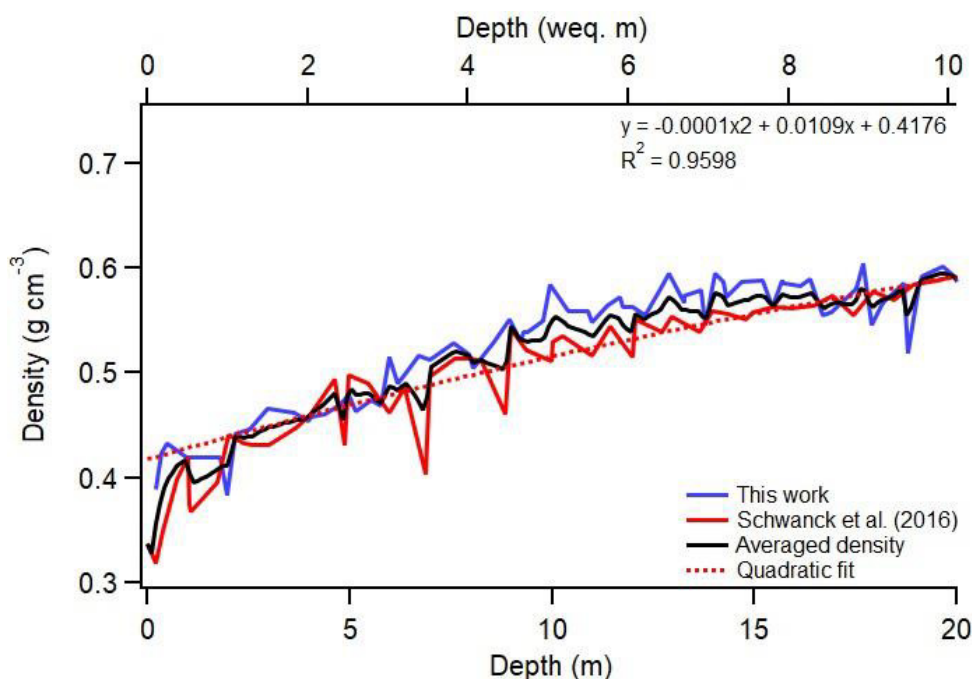


Figure 3. TT07 density profile (blue). Depth is presented in meters and water equivalent (weq) meters. The quadratic fit was calculated from the average density profile (black) from this work and from Schwanck et al. (2016).

4.3 rBC concentrations and fluxes

In agreement with others studies (Bisiaux et al., 2012a; Pasteris et al., 2014; Sand et al., 2017; Winstrup et al., 2017) we found a well-marked seasonal rBC cycle along the core, with the same pattern of low summer/fall and high winter/spring concentrations (Fig. 4). As we collected our samples in January and the drilling was carried out from the snow surface, our core starts approximately in the 2015 New Year. The core's annual rBC geometric mean concentration was 0.030 $\mu\text{g L}^{-1}$ with a

minimum of $0.001 \mu\text{g L}^{-1}$ and a maximum of $0.080 \mu\text{g L}^{-1}$. Winter/spring (dry season) concentration geometric mean was $0.057 \mu\text{g L}^{-1}$, while summer/fall (wet season) concentration geometric mean was $0.001 \mu\text{g L}^{-1}$. Wet season average concentrations remained constant over time, while dry season average concentrations showed more variation with peak values in 1999 but no apparent trend. The main results from TT07 rBC analysis is summarized in Table 3.

We calculated annual rBC fluxes to account for potential biases in annual rBC concentrations due to changes in snow accumulation rates. Concentrations and fluxes follow a similar pattern along the core, as can be observed in Fig. 5. This means that rBC concentration variability likely reflects variations in BC emissions, transport and deposition at the site instead of reflecting changes in snow accumulation.

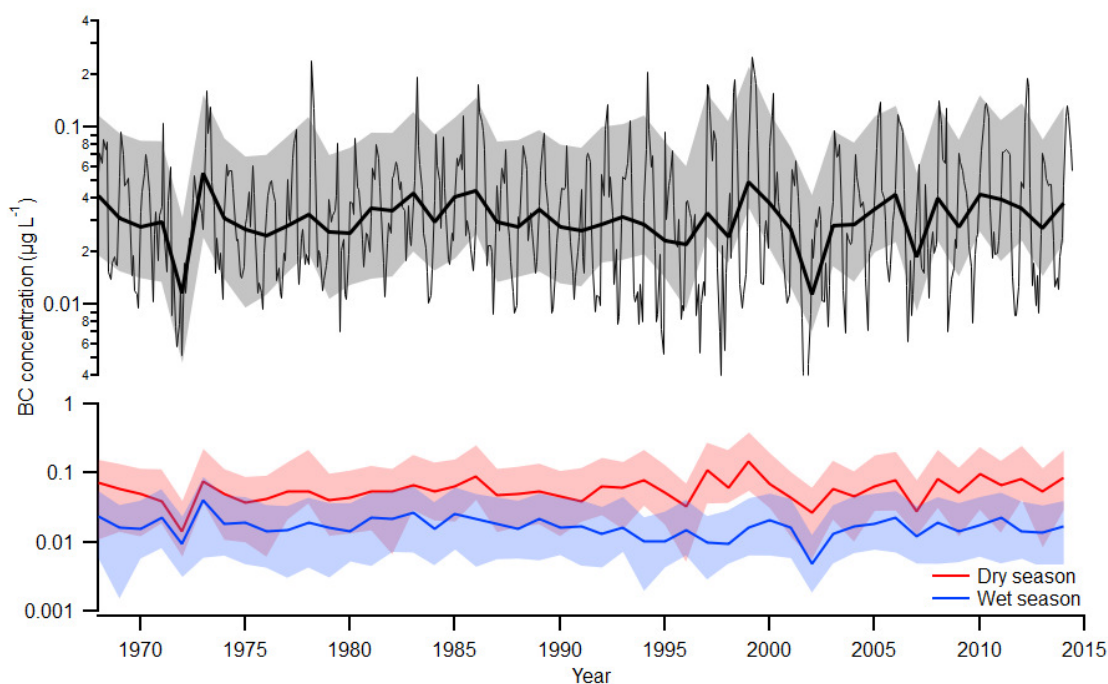


Figure 4. (top) rBC concentrations for the entire core. The black thick line represents annual averages, while the gray line represents monthly values. Note the y axis scale is logarithmic. (bottom) Dry season and wet season average concentrations per year.

Table 3. Main results from the core rBC analysis. All values in $\mu\text{g L}^{-1}$, except fluxes, that are in $\mu\text{g m}^{-2}\text{ yr}^{-1}$. Geomean = geometric mean and $1\sigma^*$ = multiplicative standard deviation, representing 68.3% of the variability (Bisiaux et al., 2012b; Limpert et al., 2001).

Total samples	860
Annual geomean	0.03
$1\sigma^*$ interval	0.020 / 0.041
Lowest/highest	0.012 / 0.080
Dry season geomean	0.057
$1\sigma^*$ interval	0.031 to 0.105
Lowest/highest	0.005 / 0.332
Wet season geomean	0.015
$1\sigma^*$ interval	0.009 to 0.027
Lowest/highest	0.001 / 0.053
rBC flux geomean	6.25
Lowest/highest	2.67 / 14.61

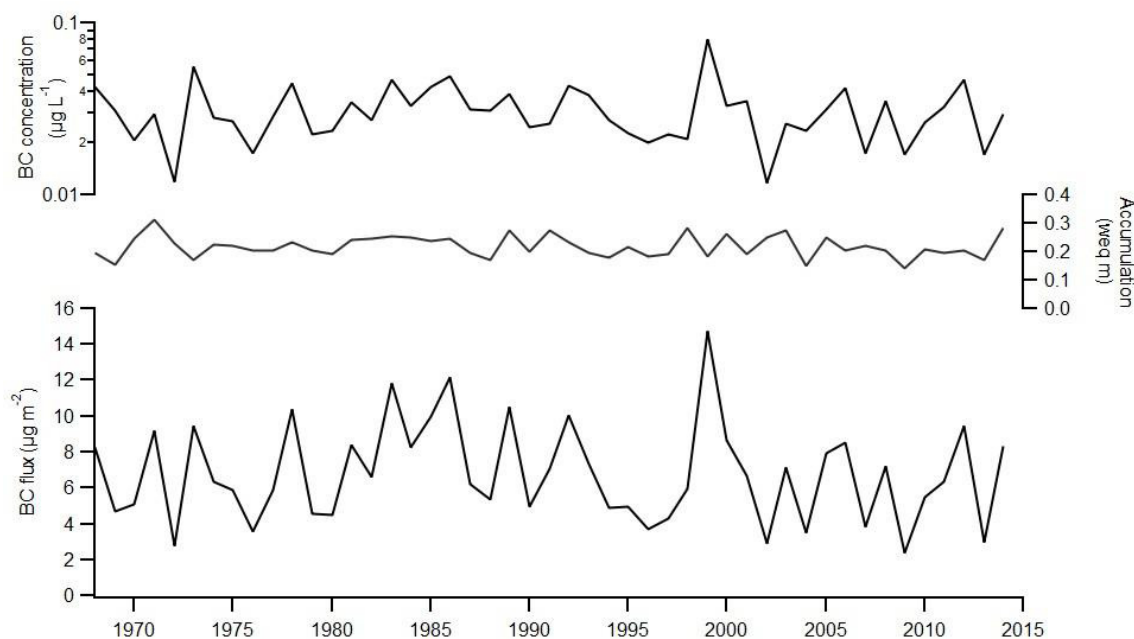


Figure 5. rBC concentrations (y axis logarithmic), accumulation and fluxes for TT07.

4.4 Comparison with other rBC records in Antarctica

BC has been studied in Antarctic snow since the late 1980s and early 1990s (Chýlek et al., 1987, 1992; Warren and Clarke, 1990). These initial studies used filter-based methods, which could under- or overestimate BC concentrations due to some analytical artifacts (Soto-García et al., 2011; Torres et al., 2014; Wang et al., 2012). Studies using the SP2 started appearing more than two decades later, aiming at recent snow rBC concentrations (Casey et al., 2017; Khan et al., 2019), near-surface air (Khan et al., 2018), recent-past ice cores (couple centuries - Bisiaux et al. (2012b, 2012a); Pasteris et al., (2014)) and the past millennia (Arienzo et al., 2017). From

these, a few rBC records overlap temporally with the TT07 core presented in this work, and are presented in Table 4. It is important to note, though, that rBC concentrations in all sites are very low ($< 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$), so any small difference from one core to another could result in a 2-3 fold in rBC concentrations.

Table 4. Coordinates, elevation, period covered and rBC information for this study and previous studies in Antarctica with time overlap with this study. We show only studies that used the SP2 in snow/ice to have a direct comparison between them.

		Location in Antarctica	Lat/Long	Elev. (m)	Period Covered	Annual rBC conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	rBC conc. range ($2\sigma^a$)	Annual accum. (w eq m)	Annual rBC fluxes ($\mu\text{g m}^{-2}$)	rBC flux range ($2\sigma^a$)
This study	TT07	West	82°40'S 89°55'W	2122	1968-2015	0.03	0.01 to 0.06	0.21	6.25	2.7 to 14.6
Pasteris et al. (2014)	DIV2010		76°48'S 101°42'W	1329	1867-2010		-	0.41 ^b	-	-
	PIG2010	West	78°00'S 96°00'W	1593	1917-2010	0.17	-	0.42 ^b	-	-
	THW2010		76°46'S 121°13'W	2020	1867-2010		-	0.28 ^b	-	-
Bisiaux et al., 2012b	WAIS	West	79°46'S 112°08'W	1766	1963-2001 ^c	0.08	0.05 to 0.12	0.2	16	9.8 to 24.4
	Law Dome	East	66°73'S 112°83'E	1390	1963-2001 ^c	0.07	0.04 to 0.15	0.15	13.5	7.3 to 30.6
	NUS07-1		73°43'S 07°59'E	3174	1963-2006 ^c	0.14	0.08 to 0.27	0.05	7.8	4.0 to 15.8
	NUS07-2		76°04'S 22°28'E	3582	1963-1993 ^c	0.14	0.08 to 0.24	0.03	3.9	2.4 to 7.3
Bisiaux et al., 2012b	NUS07-5	East	78°39'S 35°38'E	3619	1963-1989 ^c	0.18	0.14 to 0.24	0.02	3.62	2.6 to 5.2
	NUS07-7		82°49'S 54°53'E	3725	1963-2008 ^c	0.19	0.13 to 0.29	0.02	5	3.1 to 8.0
	NUS08-4		82°49'S 18°54'E	2552	1963-2004 ^c	0.15	0.08 to 0.26	0.04	5.4	2.7 to 10.0
	NUS08-5		82°38'S 17°52'E	2544	1963-1993 ^c	0.12	0.08 to 0.20	0.04	4.5	2.7 to 8.0
Casey et al., 2017	Clean air sector	South Pole	90°S	2835	Surface snow (2014-2015)	0.24 ^d	-	0.08 ^e	-	-
	Upwind of generator					0.48 ^d	-		-	
Khan et al., 2018	Snowpit 1 m deep	McMurdo Dry Valleys	77°31'S 163°E	650	2006-2013	0.35 ^d	-	0.05 ^f	-	-

^a Multiplicative standard deviation representing 95.5% of the interval of confidence.

^b From Criscitiello et al. (2014).

^c Core goes back to ~1800, we present only from 1963 on to have time overlap between these and this study.

^d Not annual.

^e From (Mosley-Thompson et al., 1999)

^f From (Witherow and Lyons, 2008)

Pasteris et al. (2014) present rBC records from three high accumulation West Antarctic ice cores: From Pine Island Glacier, from Thwaites Glacier and from the divide between these two (220, 750 and 370 km apart from TT07 core, respectively). The cores presented rBC concentrations of $0.22 \mu\text{g L}^{-1}$ (Pine Island), $0.21 \mu\text{g L}^{-1}$ (Thwaites) and $0.20 \mu\text{g L}^{-1}$ (Divide). The lower altitude cores (DIV2010 – 1329 m a.s.l. and PIG2010 – 1593 m a.s.l.) presented almost 1.5 times more snow accumulation than the higher altitude core (THW2010 – 2020 m a.s.l.), and almost 2 times more than TT07. The mean annual rBC concentrations from Pasteris et al. (2014) are almost six times higher than the rBC annual values observed in TT07.

Higher rBC concentrations in Pasteris et al. (2014) could be a result of higher accumulation rates, considering that BC is primarily deposited through wet deposition (Flanner et al., 2007).

The WAIS Divide rBC record from Bisiaux et al. (2012a) is located 350 km away from TT07, has similar accumulation rates than TT07, and rBC annual concentration 2.7 times higher than annual values from this study ($0.08 \mu\text{g L}^{-1}$ in WAIS and $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$ in TT07 drilling site). The authors observed a steep increase in rBC concentrations in the WAIS core from 1970 to 2001 ($\sim 0.06 \mu\text{g L}^{-1}$ to $\sim 0.11 \mu\text{g L}^{-1}$) and related this to an increase in fossil fuel consumption and deforestation in the SH. This increasing trend was not observed in the TT07 core, that showed fairly stable annual concentrations and fluxes through time. Although the WAIS Divide core is located almost at the same distance from TT07 as DIV2010, and farther than PIG2010, its snow accumulation rates and rBC annual concentrations are more similar to TT07 than the cores from Pasteris et al. (2014).

The South Pole samples (1120 km from TT07) from Casey et al. (2017) were collected in early austral summer, possibly still reflecting the SH dry season. They present even higher rBC concentrations than Pasteris et al. (2014), although the samples were collected close to the Amundsen-Scott scientific station and even the “clean air sector” can present local influence, particularly in comparison to the TT07 remote site.

Khan et al. (2018) found rBC concentrations in the same order of magnitude as Casey et al. (2017), although the Dry Valleys collection site from Khan et al. (2018) was far from local interference of scientific station activities. The cores from Bisiaux et al. (2012b) (East Antarctica) present the highest elevations from the cited bibliography, and show similar rBC fluxes comparing to TT07, although these fluxes are a result of high rBC concentrations with low accumulation rates in East Antarctica, while the TT07 fluxes are the opposite – high accumulation rates (similar to the WAIS Divide core) with low rBC concentrations.

Figure 6 shows a comparison between all the mentioned rBC records with distance from the sea, snow accumulation and elevation. Distance from the sea has influence in rBC fluxes in West Antarctica (Arienzo et al., 2017), and was calculated considering the median sea ice extent from 1981 to 2010 for September (Matsuoka et al., 2018), when rBC emissions start to rise in South America/Australia/New Zealand and rBC concentrations to rise in West Antarctica (Arienzo et al., 2017; Bisiaux et al., 2012b; Pasteris et al., 2014). No patterns are observed for the whole

set of samples (East + West Antarctica), but when considering each sector separately, it is possible to observe opposite trends.

Bisiaux et al. (2012b) have already observed negative (positive) relationships between rBC concentrations and snow accumulation (elevation) for East Antarctica (but including WAIS Divide to the dataset). We observed the same relationships: rBC x snow accumulation and rBC x elevation presented statistically significant results ($r^2 = 0.78$, $p < 0.01$ for the former and $r^2 = 0.79$, $p < 0.01$ for the latter). On the other hand, distance from the sea does not seem to correlate with rBC ($r^2 = 0.52$, $p = 0.06$).

For West Antarctica, relationships are the opposite: positive correlation between rBC concentrations and snow accumulation ($r^2 = 0.69$, $p = 0.08$) and negative correlations between rBC concentrations and elevation/distance from the sea ($r^2 = 0.30$, $p < 0.33$ for the former and $r^2 = 0.79$, $p < 0.05$ for the latter). McMurdo and South Pole points are not considered in this calculation as they likely reflect local contamination instead of long-range transport (Casey et al., 2017; Khan et al., 2018).

These opposite trends may indicate differences in rBC transport to East and West Antarctica. While for East Antarctica upper tropospheric transport and dry deposition may be the main controllers of rBC concentrations (Bisiaux et al., 2012b), for West Antarctica rBC concentrations may be modulated by intrusion of air masses from the marine boundary layer. Low elevations in West Antarctica facilitates the intrusion of moisture-rich cyclones and the transport of aerosols inland (Neff and Bertler, 2015; Nicolas and Bromwich, 2011), while the positive relationship between West Antarctica rBC concentrations and snow accumulation may indicate rBC to be primarily deposited through wet deposition, being scavenged along the coastal regions where snow accumulation is higher.

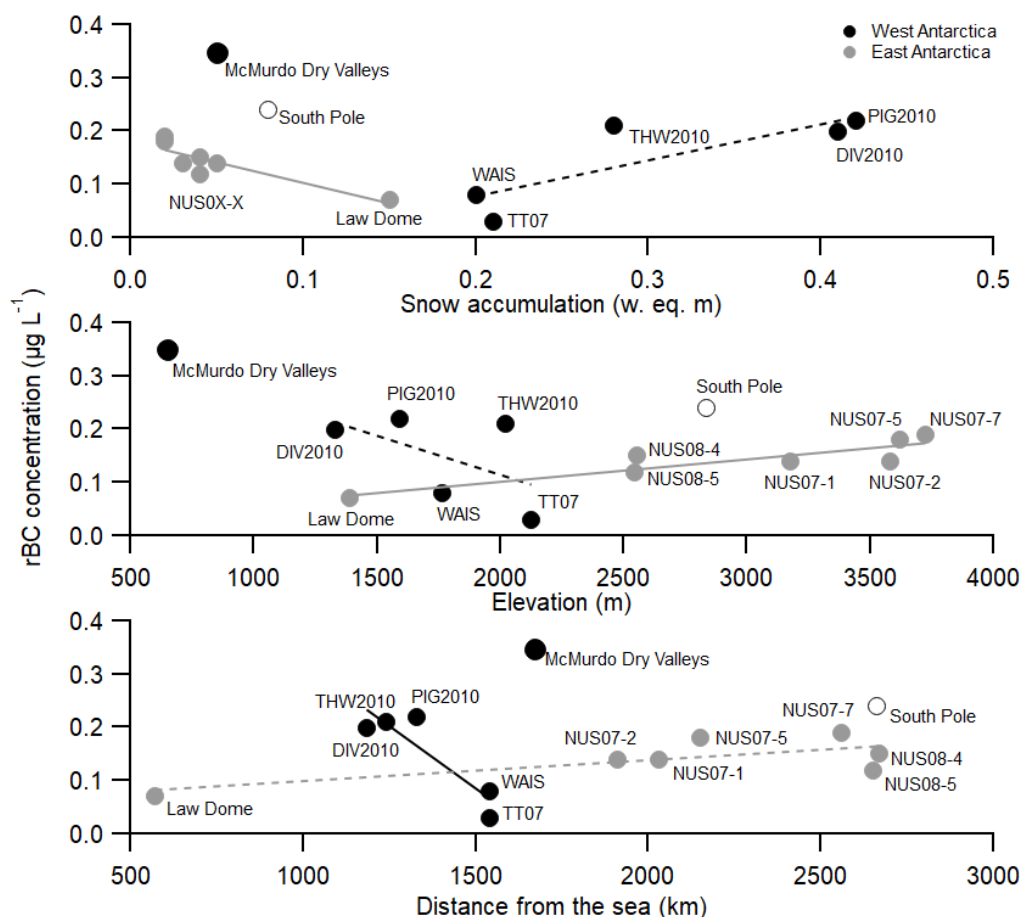


Figure 6. rBC records from Antarctica. rBC concentrations plotted against snow accumulation, elevation and distance from the sea. Solid lines indicate statistically significant correlations ($p < 0.05$), while dashed lines indicate not significant correlations ($p > 0.05$).

4.5 BC impact on snow albedo

To investigate BC impact on snow albedo we used SNICAR-online to simulate three scenarios with the same parameters but varying rBC concentrations: We ran the model using the wet and dry season geomeans and the highest seasonal geomean (0.015 , 0.057 and $0.105 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively). Results show that snow albedo reduction in the TT07 site due to BC is very low to non-existent (Table 5). This was already expected considering (observed) albedo reported by Casey et al. (2017): Although significant albedo reductions have been reported in more contaminated zones near the South Pole Station, the authors found a minor to negligible reduction to albedo for the “clean sector” snow.

We note that this albedo reduction occurs only in the austral summer, as the site is located almost at 80°S .

Table 5. Albedo changes due to rBC concentrations in TT07 site (from SNICAR-online).

Concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Reference	Albedo variation (relative to clean snow)
0.015	Wet season geomean	0
0.057	Dry season geomean	-0.41%
0.105	Highest seasonal geomean	-0.48%

4.6 Emission sources and influence of transport on the record

Variability in ice core records reflects variability in BC emissions, atmospheric transport and deposition (Bisiaux et al., 2012a). We compared BC emissions in the SH (GFED4s and Satellite fire spots) with the TT07 rBC record (Fig. 7a).

Some models indicate that the carbonaceous load in the Antarctic troposphere mainly originates from South American emissions (Koch et al., 2007); others recognize both South America and Australia as the main sources (Stohl and Sodemann, 2010). Although Southern Africa has the largest BC emissions in the SH, it is not considered to be a significant contributor to the aerosol load in Antarctica (Li et al., 2008; Neff and Bertler, 2015; Stohl and Sodemann, 2010). Both Australia (Bisiaux et al., 2012a) and South America (Arienzo et al., 2017) have been suggested as sources of BC to West Antarctica.

Figure 7a shows the rBC monthly average values for TT07 (1968-2014) and monthly-averaged BC emissions from GFED4s (1997 – 2015) for the four SH emission regions (regions defined in GFED4s, see website). rBC in the TT07 starts increasing considerably in July, peaks in October and shows high but decreasing concentrations until December. African emissions are shifted left, increasing and decreasing earlier in the year compared with other SH emission sources and with the TT07 BC record (Kendall's tau = 0.30, $p = 0.17$, $n = 12$). Equatorial Asia BC emissions increases in August and peaks in September, not reflecting the initial rBC increase in TT07 record (Kendall's tau = 0.33, $p = 0.13$, $n = 12$). The increasing trend matches South American emissions, as they start rising in the same period, although peaking in September and dropping significantly after (Kendall's tau = 0.66, $p < 0.01$, $n = 12$). At last, Australia and New Zealand emit much less BC than the other three regions (Fig. 7b) but atmospheric circulation favors aerosol transport from there to West Antarctica (Li et al., 2008; Neff and Bertler, 2015). Australian and New Zealand emissions start increasing in August and peak in October, falling later than the other

regions (December) (Kendall's tau = 0.85, $p < 0.01$, $n = 12$). The correlation coefficients then indicate Australia/New Zealand as the most probable source region for BC at the site for the period studied, followed by SH South America. SH Africa and Equatorial Asia present much weaker correlations, which likely indicates these two regions do not contribute substantially to the rBC flux to the TT07 site. This is consistent with previous research (Arienzo et al., 2017; Bisiaux et al., 2012a).

There is a small increase in Australian emissions earlier in the year (May) that is not observed in the TT07 rBC monthly averages. This difference could be associated with the seasonal difference in particulate transport to Antarctica in winter/summer (Hara et al., 2008; Schwanck et al., 2017; Stohl and Sodemann, 2010).

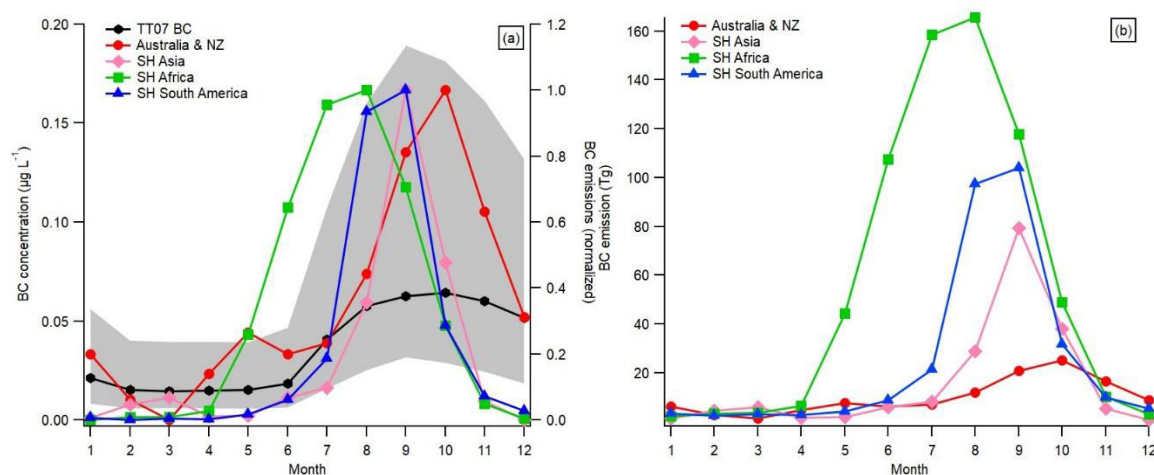


Figure 7(a). TT07 rBC (monthly averages, 1968-2014) and BC emissions estimated from GFED4s for the four SH regions (normalized, 1997-2014). Shaded area represent 1 geometric standard deviation of monthly rBC values. (b) Absolute BC emissions estimated from GFED4s for the SH.

4.7 Spectral analysis

We investigated further the possible emission sources and transport influences to the site using the REDFIT spectral analysis. We compared the rBC record with ENSO, AAO and ASL indexes (Fig. 8). This investigation would give information about the effect of local to regional changes in atmospheric circulation on the BC records (Bisiaux et al., 2012a).

The TT07 rBC spectrum showed significant cycles in the 6-year band (AR1 Confidence Interval > 90%) and in the 2-year band (AR1 CI ~90%). Intra annual cycles in the 0.6 and 0.5 frequencies were also observed at a 95% confidence interval. Comparing the TT07 rBC record spectrum with the GFED4s and fire spots spectra, we identified similar periodicities only in the Sentinel Hotspots (Australia) record (Fig. 8), more specifically in the 2 year band (AR1 CI ~90%), and in the 0.6

year band (AR1 CI >90%). All other spectra (including Programa Queimadas satellite data) showed only well-marked annual periodicities and intra annual periodicities of 2 and 3 cycles per year (0.5 and 0.3-year bands, not shown). We consider some of these intra annual cycles questionable, as the high-frequency end of the spectrum is often overestimated and can present aliases, 'folded signals' of another frequency process (Mudelsee, 2010; Schulz and Mudelsee, 2002), in this case aliases of the annual cycle at the 0.5 and 0.3 year bands. Due to this, we do not consider 0.5 and 0.3-year cycles to be representative. rBC and AAO present similar cycles (2.1 and 0.6-year bands), as well as rBC and ENSO (2-year band).

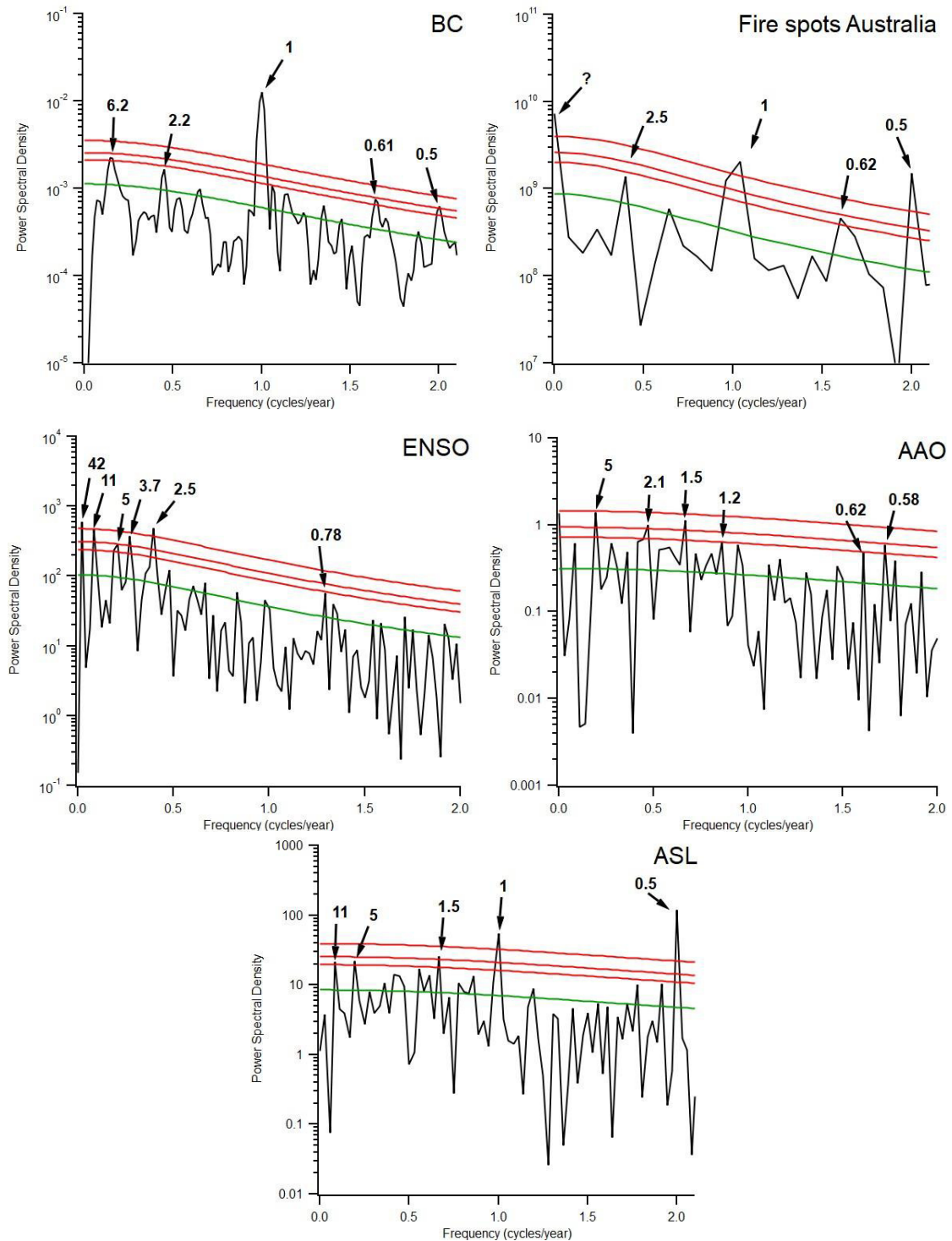


Figure 8. Spectral analysis of the rBC concentrations and comparison with existing datasets (Sentinel Hotspots Australia, ASL, AAO and ENSO indexes). Numbers in bold indicate cycle frequency, in years. Red lines are confidence intervals 99% (top), 95% (middle) and 90% (bottom). Green line indicates AR1 red-noise background. The question mark in the Australian fire spots spectrum indicates a longer, unidentified cycle.

Using the multitaper method, Bisiaux et al. (2012a) observed the rBC periodicities for the WAIS Divide ice core and Law Dome (both dated to 1850-2001). Although WAIS is closer to the TT07 drilling site (~350 km), the TT07 core presented similarities with the Law Dome spectrum (in the 6 and 2-year bands, not shown). It is

not clear to us what the relation between the two sites could be, as the TT07 site location, annual accumulation and site elevation are more related to the WAIS ice core than to Law Dome (Table 4). Arienzo et al. (2017) used the multitaper method to analyze the WAIS Divide rBC flux for the period spanning 14k-6k years BP, and found a 6.6 year cycle (AR1 CI = 95%) and a 2.3 year cycle (AR1 CI > 95%), similar to the rBC cycles found in this work; although time scales and methodology used were different. Both Arienzo et al. (2017) and Bisiaux et al. (2012a) attribute the 2.3-year cycle to an indirect effect of the Quasi-Biennial Oscillation (QBO). Although the QBO circulation spans the equator to $\sim 30^\circ$, QBO-generated variability can affect Antarctica (Strahan et al., 2015), in which case an upper troposphere/stratospheric component may be important to BC transport to the continent.

In summary, the spectral analysis suggests Australia and New Zealand as the most probable sources of rBC to the drilling site. Also, rBC seems to be related to the AAO (0.6 and 2-year cycle), to ENSO (2-year cycle) but not to ASL, and similarities between rBC cycles in the TT07 site and the WAIS Divide site have been observed.

4.8 Particle trajectory simulations using HYSPLIT

We simulated particle transport during the austral wet and dry seasons as another mean of addressing rBC source areas. We ran the HYSPLIT back-trajectory model every five days from 1968 to 2015, for 10 days each (estimated maximum BC lifetime in the troposphere) and clustered the results in five groups for the wet and dry seasons (Fig. 9).

The majority of simulated air parcels arriving at the drilling site presented a slow-moving trajectory (speed is proportional to trajectory length), reflecting a local/regional influence more than long-range transport from other continents (clusters 3 and 4 in Figure 9). This local/regional influence is observed both in the wet and dry seasons, although during the former the contribution of air masses from the Antarctic Peninsula and across (Weddell Sea) are higher than during the latter. A fast-moving, year-round, continental group is also present (cluster 5), and may partly represent katabatic winds flowing from the continent's higher altitudes (East Antarctica) towards lower-altitude West Antarctica. The strongest contribution of long-range air parcels is from the South Pacific (clusters 1 and 2). These air masses are also fast-moving and present slight seasonal variations, shifting pole wards during the wet season, when they represent 34% of all air parcels, and away from

Antarctica during the dry season, when they respond for 22% of all air parcels modelled.

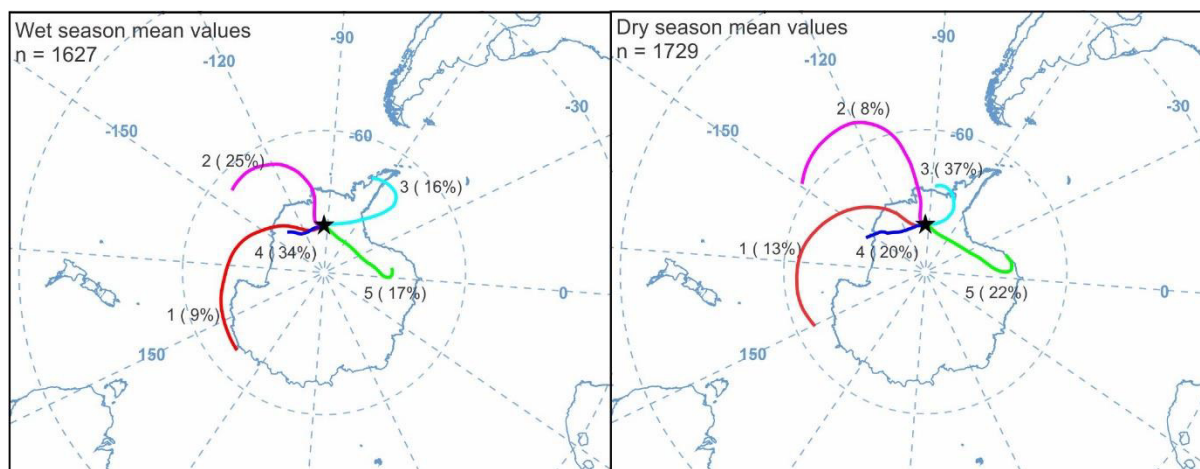


Figure 9. HYSPLIT clusters of 10-day back-trajectories ran every 5 days from 1968 to 2015 arriving at the TT07 drilling site. Results are separated by wet and dry season, and grouped in five clusters (percentage of trajectories for each cluster is shown in parenthesis). Number of trajectories (n) used for the cluster algorithm is shown at the top, on the left side.

Results from clusters 1 and 2, along with individual trajectories of each cluster (Fig. 10) support our conclusion that Australia and New Zealand are the most probable sources of rBC to the drilling site, considering tropospheric transport. The most visible influence of air parcels from these two countries to the drilling site can be seen in the individual trajectories of cluster 1 (Fig. 10) for both dry and wet season, while for cluster 2 and 4 there are trajectory variations from one season to another. The poleward shift of cluster 1 trajectories in the wet season (Fig. 9) may be a reason why the Australian emissions earlier in the year (May) are not visible in the TT07 rBC record. South American influence to the TT07 drilling site, on the other hand, is restricted to the higher latitude countries (Chile, Argentina), as shown in the individual trajectories of clusters 2, 3 and 5 (Fig. 10). This suggests that South American fires are not significant contributors to the rBC concentrations observed at the TT07 site when considering only tropospheric transport.

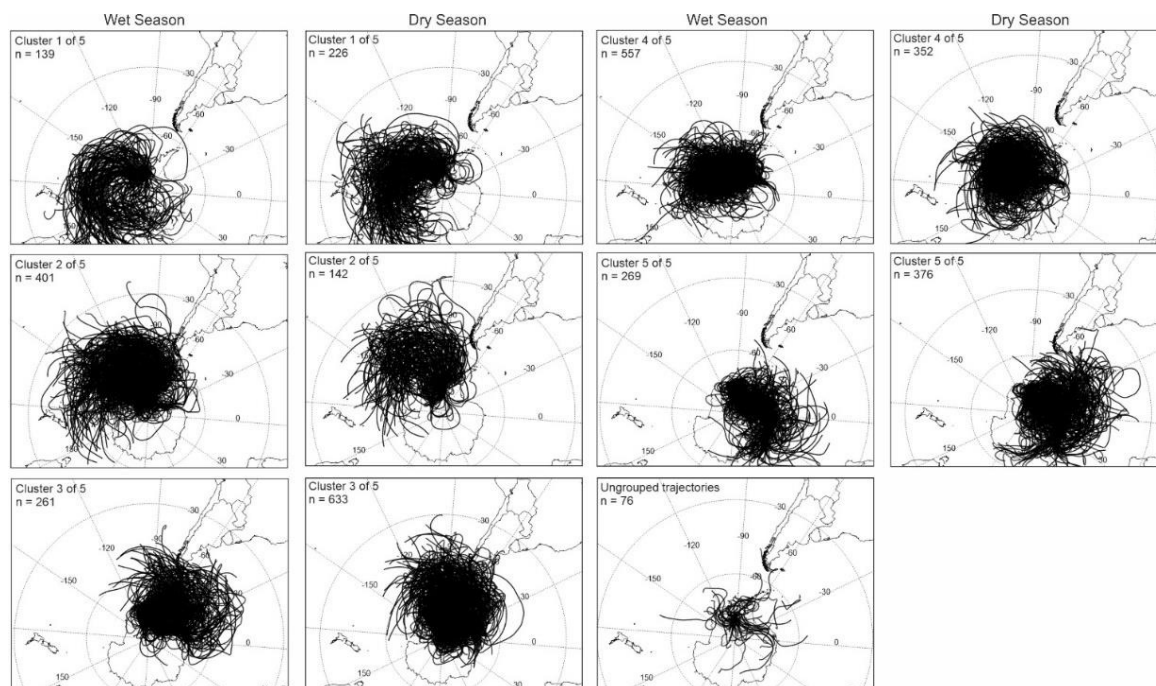


Figure 10. Individual trajectories used for the cluster analysis in figure 8. Number of trajectories (n) used for each cluster is shown at the top, on the left side. Clusters 1, 2 and 4 show air masses arriving from Australia and New Zealand to the TT07 drilling site, while clusters 2, 3 and 4 show the (limited) contribution of South American air parcels to the site. Similar clusters from wet and dry season are side by side for comparison. Wet season presented 76 ungrouped trajectories, while dry season presented none.

5 Conclusions

BC in Antarctica has been studied only in the recent decades, but long-range anthropogenic influences have already been observed (Bisiaux et al., 2012a; Stohl and Sodemann, 2010). Models predict a continued increase in BC emissions from source areas (Bond et al., 2013) and a continued increase in BC flux to the Antarctic region, mostly to the Antarctic Peninsula and West Antarctica (Arienzo et al., 2017). Understanding the spatial variability of BC is then essential to predict BC's future impact on the continent.

We analyzed a 20-meter long snow/firn core from West Antarctica spanning 1968-2015 for rBC. Results show a well-defined seasonal variability in the record, with low (high) concentrations during the Southern Hemisphere wet (dry) season but no long-term trend along the 47 years of the core. Snow accumulation remained stable during this period. rBC annual concentrations were found to be the lowest in samples from the recent decades compared to other studies, while rBC annual fluxes compare with the low values found by Bisiaux et al. (2012b) for high elevation East Antarctica ice cores. SNICAR modeling indicated BC does not affect snow albedo significantly at the site, with a reduction of 0.48% and 0.41% for the highest rBC concentrations found in the core and for dry season geomean concentrations relative

to clean snow, respectively. Negligible impact in albedo was observed for wet season geomean concentrations. BC emission estimates, satellite data of fire spots and HYSPLIT particle transport simulations suggest Australia and New Zealand as the main contributors to the rBC present in the TT07. Based on GFED4s emission estimates, SH South America may be a secondary contributor, although this is not supported by spectral analysis results or air mass trajectories. Spectral analysis of the rBC shows influence of AAO and ENSO periodicities; ASL influences were not detected. This core is the highest elevation rBC core collected in West Antarctica and its low BC concentrations compared to previous studies indicates spatial variability in the transport and deposition of BC in West Antarctica.

Data availability: TT07 data is available upon request; auxiliary data can be downloaded from respective sources cited along this work.

Author Contributions: Luciano Marquette: conceptualization, investigation (fieldwork, laboratory), formal analysis, writing – original draft; Susan Kaspari: conceptualization, formal analysis, investigation (laboratory), methodology (laboratory), resources (laboratory), supervision, validation, writing – review & editing; Jefferson Cardia Simões: Conceptualization, funding acquisition, investigation (fieldwork), project administration, resources (fieldwork), supervision, writing – review & editing.

Competing interests: The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements: This research is part of the Brazilian Antarctic Program (PROANTAR) and was financed with funds from the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) Split Fellowship Program (no. 200386/2018-2, from the CNPq projects 465680/2014-3 and 442761/2018-0, CAPES project 'INCT da Criosfera' 88887.136384/2017-00 and PROANTAR project 88887.314450/2019-00. We also thank the Centro Polar e Climático (CPC/UFRGS) and the Department of Geological Sciences (CWU) faculty and staff for the support to this work.

References

- AMAP: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) assessment 2015: Black carbon and ozone as Arctic climate forcers, VII., Oslo, Norway., 2015.
- Andela, N., Morton, D. C., Giglio, L., Chen, Y., van der Werf, G. R., Kasibhatla, P. S., DeFries, R. S., Collatz, G. J., Hantson, S., Kloster, S., Bachelet, D., Forrest, M., Lasslop, G., Li, F., Mangeon, S., Melton, J. R., Yue, C. and Randerson, J. T.: A human-driven decline in global burned area, *Science* (80-.), 356(6345), 1356–1362, doi:10.1126/science.aal4108, 2017.
- Arienzo, M. M., McConnell, J. R., Murphy, L. N., Chellman, N., Das, S., Kipfstuhl, S. and Mulvaney, R.: Holocene black carbon in Antarctica paralleled Southern Hemisphere climate, *J. Geophys. Res.*, 122(13), 6713–6728, doi:10.1002/2017JD026599, 2017.
- Banta, J. R., McConnell, J. R., Frey, M. M., Bales, R. C. and Taylor, K.: Spatial and temporal variability in snow accumulation at the West Antarctic Ice Sheet Divide over recent centuries, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113(23), doi:10.1029/2008JD010235, 2008.
- Bice, K., Eil, A., Habib, B., Heijmans, P., Kopp, R., Nogues, J., Norcross, F., Sweizer-Hamilton, M. and Whitworth, A.: Black carbon: A review and policy recommendations, Princeton, NJ, EUA. [online] Available from: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Black+Carbon:+A+Review+and+Policy+recommendations#0>, 2009.
- Bisiaux, M. M., Edwards, R., McConnell, J. R., Curran, M. a J., Van Ommen, T. D., Smith, a. M., Neumann, T. a., Pasteris, D. R., Penner, J. E. and Taylor, K.: Changes in black carbon deposition to Antarctica from two high-resolution ice core records, 1850-2000 AD, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(9), 4107–4115, doi:10.5194/acp-12-4107-2012, 2012a.
- Bisiaux, M. M., Edwards, R., McConnell, J. R., Albert, M. R., Anschütz, H., Neumann, T. a., Isaksson, E. and Penner, J. E.: Variability of black carbon deposition to the East Antarctic Plateau, 1800-2000 AD, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(8), 3799–3808, doi:10.5194/acp-12-3799-2012, 2012b.
- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., Deangelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G. and Zender, C. S.: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118(11), 5380–5552, doi:10.1002/jgrd.50171, 2013.
- Casey, K. A., Kaspari, S. D., Skiles, S. M., Kreutz, K. and Handley, M. J.: The spectral and chemical measurement of pollutants on snow near South Pole, Antarctica, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 122(12), 6592–6610, doi:10.1002/2016JD026418, 2017.
- Chýlek, P., Srivastava, V., Cahenzli, L., Pinnick, R. G., Dod, R. L., Novakov, T., Cook, T. L. and Hinds, B. D.: Aerosol and graphitic carbon content of snow, *J. Geophys. Res.*, 92(D8), 9801, doi:10.1029/JD092iD08p09801, 1987.
- Chýlek, P., Johnson, B. and WU, H.: Black carbon concentration in Byrd Station ice core : from 13,000 to 700 years before present, *Ann. Geophys.*, 10(8), 625–629

- [online] Available from: <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=5456751> (Accessed 5 May 2016), 1992.
- Dixon, D. a., Mayewski, P. a., Goodwin, I. D., Marshall, G. J., Freeman, R., Maasch, K. a. and Sneed, S. B.: An ice-core proxy for northerly air mass incursions into West Antarctica, *Int. J. Climatol.*, 32(10), 1455–1465, doi:10.1002/joc.2371, 2011.
- Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT (HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Web site (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>), NOAA Air Resour. Lab. Silver Spring, Md., 2003.
- Fiebig, M., Lunder, C. R. and Stohl, a.: Tracing biomass burning aerosol from South America to Troll Research Station, Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, 36(14), 1–5, doi:10.1029/2009GL038531, 2009.
- Flanner, M. G., Zender, C. S., Randerson, J. T. and Rasch, P. J.: Present-day climate forcing and response from black carbon in snow, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(11), 1–17, doi:10.1029/2006JD008003, 2007.
- Gay, M., Fily, M., Genthon, C., Frezzotti, M., Oerter, H. and Winther, J.-G.: Snow grain-size measurements in Antarctica, *J. Glaciol.*, 48(163), 527–535, doi:10.3189/172756502781831016, 2002.
- Ghil, M., Allen, M. R., Dettinger, M. D., Ide, K., Kondrashov, D., Mann, M. E., Robertson, A. W., Saunders, A., Tian, Y., Varadi, F. and Yiou, P.: Advanced spectral methods for climatic time series, *Rev. Geophys.*, 40(1), doi:10.1029/2000RG000092, 2002.
- Giglio, L., Randerson, J. T. and Van Der Werf, G. R.: Analysis of daily, monthly, and annual burned area using the fourth-generation global fire emissions database (GFED4), *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 118(1), 317–328, doi:10.1002/jgrg.20042, 2013.
- Hammer, Ø.: *Past - Paleontological Statistics Version 3.25 reference manual*, , 1, 275, 2019.
- Hara, K., Osada, K., Yabuki, M., Hayashi, M., Yamanouchi, T., Shiobara, M. and Wada, M.: Black carbon at Syowa station, Antarctica Measurement of black carbon at Syowa station, Antarctica: seasonal variation, transport processes and pathways, *ACPD Atmos. Chem. Phys. Discuss. Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8(8), 9883–9929, doi:10.5194/acpd-8-9883-2008, 2008.
- Hosking, J. S., Orr, A., Marshall, G. J., Turner, J. and Phillips, T.: The influence of the amundsen-bellingshausen seas low on the climate of West Antarctica and its representation in coupled climate model simulations, *J. Clim.*, 26(17), 6633–6648, doi:10.1175/JCLI-D-12-00813.1, 2013.
- Hosking, J. S., Orr, A., Bracegirdle, T. J. and Turner, J.: Future circulation changes off West Antarctica: Sensitivity of the Amundsen Sea Low to projected anthropogenic forcing, *Geophys. Res. Lett.*, 43(1), 367–376, doi:10.1002/2015GL067143, 2016.
- IPCC, Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V. and Midgley, P. M.: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge e Nova Iorque., 2013.
- Kaspari, S., Mayewski, P. A., Dixon, D. A., Spikes, V. B., Sneed, S. B., Handley, M. J. and Hamilton, G. S.: Climate variability in West Antarctica derived from annual

- accumulation-rate records from ITASE firn/ice cores, *Ann. Glaciol.*, 39(3), 585–594, 2004.
- Kaspari, S., Painter, T. H., Gysel, M., Skiles, S. M. and Schwikowski, M.: Seasonal and elevational variations of black carbon and dust in snow and ice in the Solu-Khumbu, Nepal and estimated radiative forcings, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(15), 8089–8103, doi:10.5194/acp-14-8089-2014, 2014.
- Kaspari, S., Skiles, S. M. K., Delaney, I., Dixon, D. and Painter, T. H.: Accelerated glacier melt on Snow Dome, Mount Olympus, Washington, USA, due to deposition of black carbon and mineral dust from wildfire, *J. Geophys. Res.*, 120(7), 2793–2807, doi:10.1002/2014JD022676, 2015.
- Kaspari, S. D., Schwikowski, M., Gysel, M., Flanner, M. G., Kang, S., Hou, S. and Mayewski, P. a.: Recent increase in black carbon concentrations from a Mt. Everest ice core spanning 1860-2000 AD, *Geophys. Res. Lett.*, 38(4), 11–16, doi:10.1029/2010GL046096, 2011.
- Katich, J. M., Perring, A. E. and Schwarz, J. P.: Optimized detection of particulates from liquid samples in the aerosol phase: Focus on black carbon, *Aerosol Sci. Technol.*, 51(5), 543–553, doi:10.1080/02786826.2017.1280597, 2017.
- Kendall, M. and Gibbons, J. D.: *Rank Correlation Methods*, 5th editio., edited by E. Arnold, Oxford University Press, London., 1990.
- Khan, A. L., McMeeking, G. R., Schwarz, J. P., Xian, P., Welch, K. A., Berry Lyons, W. and McKnight, D. M.: Near-Surface Refractory Black Carbon Observations in the Atmosphere and Snow in the McMurdo Dry Valleys, Antarctica, and Potential Impacts of Foehn Winds, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 123(5), 2877–2887, doi:10.1002/2017JD027696, 2018.
- Khan, A. L., Klein, A. G., Katich, J. M. and Xian, P.: Local Emissions and Regional Wildfires Influence Refractory Black Carbon Observations Near Palmer Station, Antarctica, *Front. Earth Sci.*, 7(April), 1–8, doi:10.3389/feart.2019.00049, 2019.
- Koch, D., Bond, T. C., Streets, D., Unger, N. and van der Werf, G. R.: Global impacts of aerosols from particular source regions and sectors, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 112(2), 1–24, doi:10.1029/2005JD007024, 2007.
- Legrand, M. and Mayewski, P.: Glaciochemistry of polar ice cores: A review, *Rev. Geophys.*, 35(3), 219–243, doi:10.1029/96RG03527, 1997.
- Li, F., Ginoux, P. and Ramaswamy, V.: Distribution, transport, and deposition of mineral dust in the Southern Ocean and Antarctica: Contribution of major sources, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 113(10), 1–15, doi:10.1029/2007JD009190, 2008.
- Limpert, E., Stahel, W. A. and Abbt, M.: Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues, *Bioscience*, 51(5), 341–352, doi:10.1641/0006-3568(2001)051[0341:Indats]2.0.co;2, 2001.
- Markle, B. R., Bertler, N. A. N., Sinclair, K. E. and Sneed, S. B.: Synoptic variability in the Ross Sea region, Antarctica, as seen from back-trajectory modeling and ice core analysis, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 117(2), 1–17, doi:10.1029/2011JD016437, 2012.
- Marquette, L., Simões, J. C., Casassa, G., Introne, D. S. and Santos, E. A. Dos: Variações na composição isotópica de oxigênio na neve superficial ao longo de uma travessia antártica, *Pesqui. em Geociencias*, 42(3), 227–238, doi:10.22456/1807-9806.78122, 2015.

- Marquetto, L., Kaspari, S., Simões, J. C. and Babik, E.: *Refractory Black Carbon results and a method comparison between solid-state cutting and continuous melting sampling of a West Antarctic snow and firn core*, *Adv. Atmos. Sci.*, 37(February), 1–10, 2020.
- Matsuoka, K., Skoglund, A. and Roth, G.: *Quantarctica [Data set]*, , doi:<https://doi.org/10.21334/npolar.2018.8516e961>, 2018.
- McConnell, J. R., Edwards, R., Kok, G. L., Flanner, M. G., Zender, C. S., Saltzman, E. S., Banta, J. R., Pasteris, D. R., Carter, M. M. and Kahl, J. D. W.: *20th-Century Industrial Black Carbon Emissions Altered Arctic Climate Forcing*, *Science (80-.)*, 317(September), 1381–1384, 2007.
- Mori, T., Moteki, N., Ohata, S., Koike, M., Goto-Azuma, K., Miyazaki, Y. and Kondo, Y.: *Improved technique for measuring the size distribution of black carbon particles in liquid water*, *Aerosol Sci. Technol.*, 50(3), 242–254, doi:10.1080/02786826.2016.1147644, 2016.
- Mosley-Thompson, E., Paskievitch, J. F., Gow, A. J. and Thompson, L. G.: *Late 20th Century increase in South Pole snow accumulation*, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 104(D4), 3877–3886, doi:10.1029/1998JD200092, 1999.
- Moteki, N. and Kondo, Y.: *Dependence of laser-induced incandescence on physical properties of black carbon aerosols: Measurements and theoretical interpretation*, *Aerosol Sci. Technol.*, 44(8), 663–675, doi:10.1080/02786826.2010.484450, 2010.
- Mudelsee, M.: *Climate Time Series Analysis*, Springer Netherlands, Dordrecht., 2010.
- Neff, P. D. and Bertler, N. A. N.: *Trajectory modeling of modern dust transport to the Southern Ocean and Antarctica*, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 120, 9303–9322, doi:10.1002/2015JD023304, 2015.
- Newson, R.: *Parameters behind “Nonparametric” Statistics: Kendall’s tau, Somers’ D and Median Differences*, *Stata J. Promot. Commun. Stat. Stata*, 2(1), 45–64, doi:10.1177/1536867x0200200103, 2002.
- Ni, M., Huang, J., Lu, S., Li, X., Yan, J. and Cen, K.: *A review on black carbon emissions, worldwide and in China*, *Chemosphere*, 107, 83–93, doi:10.1016/j.chemosphere.2014.02.052, 2014.
- Nicolas, J. P. and Bromwich, D. H.: *Climate of West Antarctica and influence of marine air intrusions*, *J. Clim.*, 24(1), 49–67, doi:10.1175/2010JCLI3522.1, 2011.
- Osmont, D., Sigl, M., Eichler, A., Jenk, T. M. and Schwikowski, M.: *A Holocene black carbon ice-core record of biomass burning in the Amazon Basin from Illimani, Bolivia*, *Clim. Past Discuss.*, 15, 579–592, doi:10.5194/cp-2018-136, 2018a.
- Osmont, D., Wendl, I. A., Schmidely, L., Sigl, M., Vega, C. P., Isaksson, E. and Schwikowski, M.: *An 800 year high-resolution black carbon ice-core record from Lomonosovfonna, Svalbard*, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 1–30, doi:10.5194/acp-2018-244, 2018b.
- Parish, T. R. and Bromwich, D. H.: *Reexamination of the Near-Surface Airflow over the Antarctic Continent and Implications on Atmospheric Circulations at High Southern Latitudes*, *Mon. Weather Rev.*, 135(5), 1961–1973, doi:10.1175/MWR3374.1, 2007.
- Pasteris, D. R., McConnell, J. R., Das, S. B., Criscitiello, A. S., Evans, M. J., Maselli, O. J., Sigl, M., Layman, L. and Joaquin, S.: *Seasonally resolved ice core records from West Antarctica indicate a sea ice source of sea-salt aerosol and a biomass*

- burning source of ammonium, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119(3), 3600–3614, doi:10.1002/2013JD021290. Received, 2014.
- Petzold, a., Ogren, J. a., Fiebig, M., Laj, P., Li, S. M., Baltensperger, U., Holzner-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrl, C., Wiedensohler, a. and Zhang, X. Y.: Recommendations for reporting black carbon measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 13(16), 8365–8379, doi:10.5194/acp-13-8365-2013, 2013.
- Ramanathan, V. and Carmichael, G.: Global and regional climate changes due to black carbon, *Nat. Geosci.*, 1(4), 221–227, doi:10.1038/ngeo156, 2008.
- Randerson, J. T., Chen, Y., Van Der Werf, G. R., Rogers, B. M. and Morton, D. C.: Global burned area and biomass burning emissions from small fires, *J. Geophys. Res. Biogeosciences*, 117(4), doi:10.1029/2012JG002128, 2012.
- Sand, M., Samset, B. H., Balkanski, Y., Bauer, S., Bellouin, N., Bernsten, T. K., Bian, H., Chin, M., Diehl, T., Easter, R., Ghan, S. J., Iversen, T., Kirkevåg, A., Lamarque, J. F., Lin, G., Liu, X., Luo, G., Myhre, G., Van Noije, T., Penner, J. E., Schulz, M., Seland, O., Skeie, R. B., Stier, P., Takemura, T., Tsigaridis, K., Yu, F., Zhang, K. and Zhang, H.: Aerosols at the poles: An AeroCom Phase II multi-model evaluation, *Atmos. Chem. Phys.*, 17(19), 12197–12218, doi:10.5194/acp-17-12197-2017, 2017.
- Schulz, M. and Mudelsee, M.: REDFIT: Estimating red-noise spectra directly from unevenly spaced paleoclimatic time series, *Comput. Geosci.*, 28(3), 421–426, doi:10.1016/S0098-3004(01)00044-9, 2002.
- Schwanck, F., Simões, J. C., Handley, M., Mayewski, P. a., Bernardo, R. T. and Aquino, F. E.: Anomalously high Arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile, *Atmos. Environ.*, 125, 257–264, doi:dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.027, 2016a.
- Schwanck, F., Simões, J. C., Handley, M., Mayewski, P. A., Bernardo, R. T. and Aquino, F. E.: Drilling, processing and first results for Mount Johns ice core in West Antarctica Ice Sheet, *Brazilian J. Geol.*, 46(1), 29–40, doi:10.1590/2317-4889201620150035, 2016b.
- Schwanck, F., Simões, J. C., Handley, M., Mayewski, P. A., Auger, J. D., Bernardo, R. T. and Aquino, F. E.: A 125-year record of climate and chemistry variability at the Pine Island Glacier ice divide, Antarctica, *Cryosphere*, 11(4), 1537–1552, doi:10.5194/tc-11-1537-2017, 2017.
- Sigl, M., Fudge, T. J., Winstrup, M., Cole-Dai, J., Ferris, D., McConnell, J. R., Taylor, K. C., Welten, K. C., Woodruff, T. E., Adolphi, F., Bisiaux, M., Brook, E. J., Buizert, C., Caffee, M. W., Dunbar, N. W., Edwards, R., Geng, L., Iverson, N., Koffman, B., Layman, L., Maselli, O. J., McGwire, K., Muscheler, R., Nishiizumi, K., Pasteris, D. R., Rhodes, R. H. and Sowers, T. A.: The WAIS Divide deep ice core WD2014 chronology - Part 2: Annual-layer counting (0–31 ka BP), *Clim. Past*, 12(3), 769–786, doi:10.5194/cp-12-769-2016, 2016.
- Sinclair, K. E., Bertler, N. A. N. and Trompeter, W. J.: Synoptic controls on precipitation pathways and snow delivery to high-accumulation ice core sites in the Ross Sea region, Antarctica, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 115(22), 1–11, doi:10.1029/2010JD014383, 2010.
- Soto-García, L. L., Andreae, M. O., Andreae, T. W., Artaxo, P., Maenhaut, W., Kirchstetter, T., Novakov, T., Chow, J. C. and Mayol-Bracero, O. L.: Evaluation of the carbon content of aerosols from the burning of biomass in the Brazilian Amazon using thermal, optical and thermal-optical analysis methods, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(9), 4425–4444, doi:10.5194/acp-11-4425-2011, 2011.

- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D. and Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 96(12), 2059–2077, doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1, 2015.
- Stohl, A. and Sodemann, H.: Characteristics of atmospheric transport into the Antarctic troposphere, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 115(D2), 1–16, doi:10.1029/2009JD012536, 2010.
- Strahan, S. E., Oman, L. D., Douglass, A. R. and Coy, L.: Modulation of Antarctic vortex composition by the quasi-biennial oscillation, *Geophys. Res. Lett.*, 42(10), 4216–4223, doi:10.1002/2015GL063759, 2015.
- Tao, G., Yamada, R., Fujikawa, Y., Kudo, A., Zheng, J., Fisher, D. A. and Koerner, R. M.: Determination of trace amounts of heavy metals in arctic ice core samples using inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta*, 55(4), 765–772, doi:10.1016/S0039-9140(01)00509-4, 2001.
- Thoen, I. U., Simões, J. C., Lindau, F. G. L. and Sneed, S. B.: Ionic content in an ice core from the West Antarctic Ice Sheet: 1882-2008 A.D., *Brazilian J. Geol.*, 48(4), 853–865, doi:10.1590/2317-4889201820180037, 2018.
- Torres, A., Bond, T. C., Lehmann, C. M. B., Subramanian, R. and Hadley, O. L.: Measuring organic carbon and black carbon in rainwater: Evaluation of methods, *Aerosol Sci. Technol.*, 48(3), 239–250, doi:10.1080/02786826.2013.868596, 2014.
- Turner, J., Phillips, T., Hosking, J. S., Marshall, G. J. and Orr, A.: The Amundsen Sea low, , 1829(August 2012), 1818–1829, doi:10.1002/joc.3558, 2013.
- Wang, M., Xu, B., Zhao, H., Cao, J., Joswiak, D., Wu, G. and Lin, S.: The Influence of Dust on Quantitative Measurements of Black Carbon in Ice and Snow when Using a Thermal Optical Method, *Aerosol Sci. Technol.*, 46(1), 60–69, doi:10.1080/02786826.2011.605815, 2012.
- Warren, S. G. and Clarke, A. D.: Soot in the atmosphere and snow surface of antarctica, *J. Geophys. Res.*, 95(D2), 1811–1816, 1990.
- Van Der Werf, G. R., Randerson, J. T., Giglio, L., Van Leeuwen, T. T., Chen, Y., Rogers, B. M., Mu, M., Van Marle, M. J. E., Morton, D. C., Collatz, G. J., Yokelson, R. J. and Kasibhatla, P. S.: Global fire emissions estimates during 1997-2016, *Earth Syst. Sci. Data*, 9(2), 697–720, doi:10.5194/essd-9-697-2017, 2017.
- Winstrup, M., Vallelonga, P., Kjær, H. A., Fudge, T. J., Lee, J. E., Riis, M. H., Edwards, R., Bertler, N. A. N., Blunier, T., Brook, E. J., Buizert, C., Ciobanu, G., Conway, H., Dahl-Jensen, D., Ellis, A., Emanuelsson, B. D., Keller, E. D., Kurbatov, A., Mayewski, P., Neff, P. D., Pyne, R., Simonsen, M. F., Svensson, A., Tuohy, A., Waddington, E. and Wheatley, S.: A 2700-year annual timescale and accumulation history for an ice core from Roosevelt Island, West Antarctica, *Clim. Past Discuss.*, 1(August), 1–46, doi:10.5194/cp-2017-101, 2017.
- Witherow, R. A. and Lyons, W. B.: Mercury deposition in a polar desert ecosystem, *Environ. Sci. Technol.*, 42(13), 4710–4716, doi:10.1021/es800022g, 2008.

8.3 Mass and Number Size Distributions of Refractory Black Carbon (rBC) in Snow and Firn Samples from Pine Island Glacier, West Antarctica

Artigo submetido para a revista *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* em 01 de fevereiro de 2020.

AGU journal submission 2020JD032536

1 mensagem

jgr-atmospheres@agu.org <jgr-atmospheres@agu.org>

1 de fevereiro de 2020 12:05

Responder a: jgr-atmospheres@agu.org

Para: luciano.marquetto@gmail.com

Dear Dr. Marquetto:

We would like to inform you that you have been listed as an author on manuscript 2020JD032536, Mass and Number Size Distributions of Refractory Black Carbon (rBC) in Snow and Firn Samples from Pine Island Glacier, West Antarctica, which has been submitted for possible publication in Journal of Geophysical Research - Atmospheres.

The corresponding author, Mr. Marquetto, has indicated that the submission has been made with the consent of all authors. Please note, manuscript communications are sent to the corresponding author. All authors may check the status of the manuscript at any time using this link: <https://jgr-atmospheres-submit.agu.org/cgi-bin/main.plex?el=A1Fd3GKqq4A2HXvw1F7A9ftdUsl0ysex6Aq5m00R9LUjJgZ>

ORCIDS will now be required for all corresponding authors and strongly encouraged for coauthors.

AGU has officially joined with many other publishers in a [commitment](#) to include the [ORCID](#) (Open Researcher and Contributor ID) for authors of all papers published starting in 2016. Funding agencies are also asking for ORCIDs.

Including the ORCID as part of published author information in papers will better enable linking of content and accurate discovery across individuals, similar to the way DOIs have enabled reference linking across journals. Given a specific scientist's permission, AGU can also add published papers to his or her ORCID record. See our statement <https://eos.org/agu-news/agu-opens-its-journals-to-author-identifiers>. We can also provide credit to you through ORCID when you serve as a reviewer.

If you have not already created an ORCID or linked it to your GEMS profile, please do so as soon as possible. You can both create and link an ORCID from your [profile: from your homepage, under General Tasks, click Modify Profile/Password. Under the ORCID field, select "Click here" to register or link your ORCID.](#)

We appreciate your contribution to Journal of Geophysical Research - Atmospheres, and we will make every effort to efficiently and fairly handle your submission.

Sincerely,

Journal of Geophysical Research - Atmospheres Editorial Office

Mass and Number Size Distributions of Refractory Black Carbon (rBC) in Snow and Firn Samples from Pine Island Glacier, West Antarctica

Luciano Marquetto^{1,2}, Susan Kaspari¹, Jefferson Cardia Simões^{2,3}

¹ Department of Geological Sciences, Central Washington University, Ellensburg, Washington – USA. 98926.

² Centro Polar e Climático, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av, Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, Rio Grande do Sul – Brazil. 91509-900.

³ Climate Change Institute, University of Maine, Orono, Maine 04469-5790 – USA

Corresponding author: Luciano Marquetto (luciano.marquetto@gmail.com)

Key Points:

- First detailed rBC mass and number size distributions from snow and firn from West Antarctica
- rBC mass size distributions are bimodal with a primary mode at 160 nm and a secondary mode at 1880 nm
- Large particles ($D_{BC} > 500$ nm) are more common during the wet season than during the dry season

Abstract

An extended-range Single-Particle Soot Photometer (SP2) coupled to a Marin-5 nebulizer was used to measure the refractory black carbon (rBC) mass and number size distributions in 1004 samples from a West Antarctica snow/firn core. The SP2 was calibrated using Aquadag and a Centrifugal Particle Mass Analyzer for BC particles ranging from 0.5 to 800 fg. Our results from 1.03×10^6 particles indicate a significant contribution of rare, large particles of mass-equivalent diameter (D_{BC}) > 500 nm to the total rBC mass (36%), while small particles ($D_{BC} < 100$ nm) are abundant but contribute < 8% to total rBC mass. We observed a mass median diameter (MMD) of 160 nm, smaller than reported for snow comparing to other regions of the globe, but similar to East Antarctica rBC size distributions. In addition, we observed a secondary mode at 1880 nm, possibly originated from a combination of rBC aging processes in the atmosphere and particle agglomeration during snow formation/deposition. We compared two sets of samples from different seasons (wet vs. dry), and observed different contributions of large particles to the total rBC mass of each. Particles with $D_{BC} > 500$ nm contributed 45% and 33% of the total rBC mass for the wet and dry season, respectively, indicating that larger particles are more common during the wet season. Post-depositional processes (millimeter thick melt layers) have been observed in some samples, although they did not change the observed median diameter. This study provides the first detailed rBC size distribution from West Antarctica.

Plain Language Summary

Black carbon (BC) is a particle produced by the incomplete combustion of biomass burning and fossil fuels, and plays an important role in the climate system due to its strong light absorption properties. The size of BC particles in snow is important for determining the effects that BC has on the cryosphere, and provides insight into the processes controlling BC emission history, transport and deposition. Past studies indicate spatial differences of BC size distributions in snow, but these studies are limited in number, and more are needed to address this spatial variability. Here the size distribution is presented of BC particles from ~950 samples from a Pine Island Glacier ice core, West Antarctica, in a region where there is no information of BC particle size in snow. BC in West Antarctica is smaller than other regions of the globe, but large, rare particles are also present. These large BC particles are larger

than what other studies have reported, and could be a result of long-range transport from other continents, and/or agglomeration from small particles during transport or deposition.

1 Introduction

Black carbon (BC) is a carbonaceous aerosol emitted by incomplete combustion of fossil fuels and biomass that affects the climate due to its strong light-absorption properties (Goldberg, 1985; IPCC, 2013). BC absorbs the most solar light per unit mass of any atmospheric aerosol (Schwarz *et al.*, 2013), and when deposited on snow and ice, reduces albedo and accelerates melt (Hadley and Kirchstetter, 2012; Bond *et al.*, 2013). Increases in BC concentrations since the industrial revolution have been observed in ice sheets and glaciers around the world (McConnell *et al.*, 2007; Thevenon *et al.*, 2009; Osmont, Wendl, *et al.*, 2018), with direct implications to the planetary albedo (Hansen & Nazarenko, 2004; Bice *et al.*, 2009; Bond *et al.*, 2013).

The impact of BC on snow albedo depends on a number of factors, including BC content in snow (He *et al.*, 2018), mixtures with other particles (Warren and Wiscombe, 1980) and BC particle properties. BC size is the dominant source of uncertainty when estimating BC absorption properties in snow (Schwarz *et al.*, 2013). Schwarz *et al.* (2013) states there is a possible overestimation of BC global mean snow forcing up to 30% as atmospheric BC size distributions, rather than snow BC size distributions, are used to model BC impacts in the cryosphere.

Previous studies have shown rBC size distribution in the atmosphere tend to follow a pure lognormal function, with a mass median diameter (MMD) of ~220 nm or smaller and less than 1% of total mass associated with particles of mass equivalent diameter (D_{BC}) > 600 nm (Schwarz *et al.*, 2013). Urban atmosphere rBC MMD tends towards lower medians (~100 nm), while remote atmosphere rBC MMD present higher values (~220 nm - Schwarz *et al.*, 2012, 2013), although the opposite has also been reported (Wu *et al.*, 2017 and references therein).

The size distribution of rBC in snow presents a MMD similar to remote atmospheric sites (~220 nm - Lim *et al.*, 2014; Schwarz *et al.*, 2013), but deviates from a lognormal distribution due to the contribution of particles with D_{BC} > 500 nm. Schwarz *et al.* (2013) found that particles with D_{BC} > 600 nm represented 28% of the rBC mass in snow samples from rural and semi-rural Colorado, USA. This is an important observation, as BC absorption properties differs with particle size. When

BC diameter is small relative to the light's wavelength, the particle absorbs light proportionally to its mass. However at larger sizes, light absorption is proportional to particle surface area (Schwarz *et al.*, 2013).

In Antarctica, the literature about BC size distributions is still scarce, thus more observations of BC size distributions are needed. The most extensive work was carried out by Kinase *et al.* (2019) for East Antarctica around Syowa Station. The authors found a bimodal distribution in BC in snow, with MMDs of ~140 nm and 690 nm and number median diameters (NMD) around 70 nm; post-depositional processes affected BC concentrations but not size distributions. Khan *et al.* (2018) presented rBC volume distributions (rather than MMD) showing large rBC particles of 300-400 nm in a shallow snow pit in McMurdo Dry Valleys. Ellis *et al.* (2016) observed a substantial fraction of small particles ($D_{BC} < 90$ nm) in East Antarctica snow and ice, although only qualitatively. Thus, further studies of Antarctic BC mass size distributions are necessary. Furthermore, as BC is mainly deposited in snow through wet deposition (Flanner *et al.*, 2007), measuring the size distribution of BC particles in snow should improve our quantitative understanding of the BC wet removal mechanism from the atmosphere (Mori *et al.*, 2016).

In this work we present the rBC number and mass size distributions of ~950 snow samples from a 20 meter snow/firn core (TT07) drilled in West Antarctica during the 2014-2015 austral summer, that spans 1968-2015 (Marquette *et al.*, 2019, 2020). The rBC present in the core likely reflects long-range transport from sources in South America and Australia/New Zealand, and is associated mostly with biomass burning emissions (Koch *et al.*, 2007; Stohl and Sodemann, 2010; Bisiaux *et al.*, 2012; Arienzo *et al.*, 2017).

2 Site description and Field Campaign

The core presented in this study (TT07) was drilled on the Pine Island Glacier at 79°55'34.6"S, 94°21'13.3"W (elevation 2122 m a.s.l.), near the Mount Johns Nunatak (located 70 km NE of the drilling site) (Figure 1). The site was chosen due to (1) its relatively high accumulation rate (0.21 water equivalent meters per year); (2) being a drainage basin divide (between Pine Island and Institute Glacier); and (3) being an area where air masses from the Weddell, Amundsen and Bellingshausen seas converge (Schwanck *et al.* 2016).

The core was retrieved in twenty-one sections of less than 1 meter each, weighed in the field, packed in polyethylene bags and then stored in high-density

styrofoam boxes. It was sent by air to Punta Arenas (Chile), then to a deposit in Bangor (US) for storage and finally to the Central Washington University Ice Core Laboratory (Ellensburg, WA), where it was kept at -18°C in a clean cold room until sub-sampling and analysis. Borehole temperature measured in the field was -34°C at 12 meters deep. We used a probe previously calibrated that remained in the borehole for at least 8 hours.

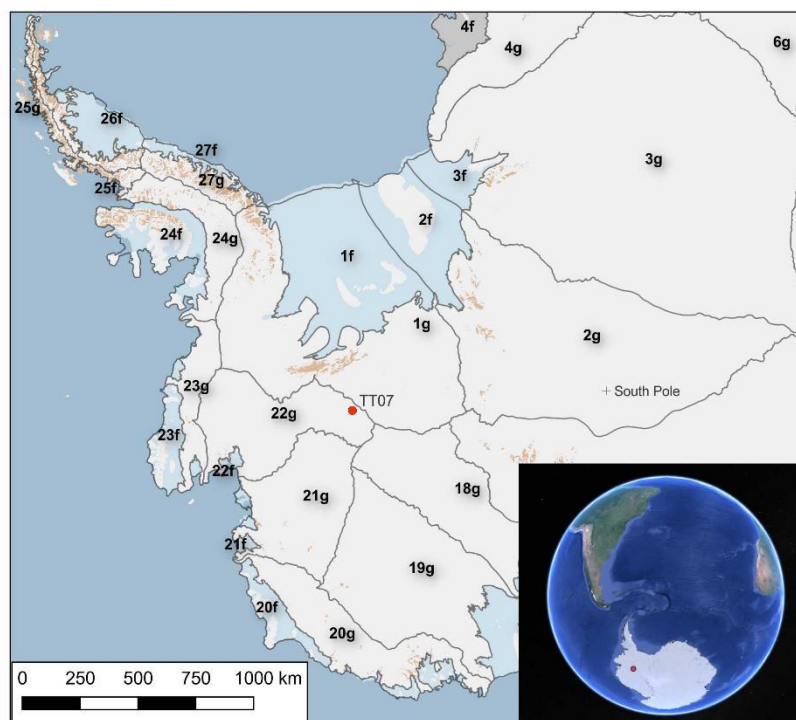


Figure 1. Drilling location for the snow/firn core analyzed in this work (TT07). Black lines show West Antarctic ice divides (1g = Institute Glacier; 22g = Pine Island Glacier). Data from BEDMAP 2 project (Fretwell *et al.*, 2013). The bottom right shows the drilling site in perspective to South America.

3 Materials and Methods

3.1 General information on the SP2

We used an extended range Single Particle Soot Photometer (SP2) coupled to a Marin-5 nebulizer in the Department of Geological Sciences, Central Washington University (CWU), WA, USA to analyze the snow and firn samples. Data processing was performed with the SP2 Toolkit 4.200 developed by the Laboratory of Atmospheric Chemistry at Paul Scherer Institute (PSI), and was used on the scientific data analysis software IGOR Pro versions 6.3 and 7. Data is reported as refractory black carbon (rBC), following recommendations from Petzold *et al.* (2013).

The SP2 (Droplet Measurement Technologies - DMT, Boulder, CO, USA) is widely applied in aerosol science and is one of the most reliable instruments to analyze BC on a particle-by-particle basis (Wendl *et al.*, 2014). It was adapted to

analyze meltwater of snow and ice samples by McConnell *et al.* (2007), and since then it has been extensively used to analyze seasonal snow (e.g. Delaney *et al.*, 2015; Schwarz *et al.*, 2012), high-altitude glacier surface snow and ice cores (e.g. Kaspari *et al.*, 2014, 2011; Lim *et al.*, 2017; Osmont *et al.*, 2018; Sigl *et al.*, 2018) and polar snow and ice (e.g. Arienzo *et al.*, 2017; Bisiaux *et al.*, 2012a, 2012b; Casey *et al.*, 2017). The SP2 uses laser-induced incandescence to measure the rBC mass of individual particles as the peak intensity of light that a particle emits is proportional to its size and mass (Schwarz *et al.*, 2006; Slowik *et al.*, 2007). The SP2 rBC measurement is negligibly affected by other materials (Schwarz *et al.*, 2006, 2012; Moteki & Kondo, 2010).

These characteristics make the SP2 able to reconstruct accumulation-mode size distributions of rBC from samples (Schwarz *et al.*, 2010), as the indirect mass measurement can be then converted to size using the equation:

Eq. 1
$$D_{BC} = \left(\frac{6 M}{\pi \rho_{true}} \right)^{1/3}$$

where D_{BC} is the rBC particle mass equivalent diameter, M is the particle mass and ρ_{true} is the true density of the particle considered (commonly assumed to be 1800 kg m^{-3} or 1.8 g cm^{-3} (Moteki & Kondo, 2010)). Mass equivalent diameter is also presented in the literature as D_{MEV} (Cheng *et al.*, 2018).

The standard SP2 detects particles in the 70-500 nm mass-equivalent diameter (D_{BC}) range (DMT, 2013b), but CWU has an extended-range SP2, capable of detecting particles between 80-2000 nm D_{BC} (assuming a black carbon density of 1.8 g cm^{-3}). For details of the extended range SP2, see Mori *et al.* (2016) and Moteki & Kondo (2010).

3.2 Sample preparation

Details on laboratory and cold room cleaning, as well as the cut plan for the samples is presented in Marquette *et al.* (2020). Briefly, the samples were hand scraped with a clean ceramic knife in a laminar flow hood inside a cold room, to remove the outer snow/firn layer (2-4 mm). They were stored in pre-cleaned 50-mL polypropylene vials and kept frozen until analysis. Just prior to analysis, the samples were melted at room temperature or in a warm bath and sonicated for 15 minutes

prior to analysis. Most samples were analyzed in less than 30 minutes after melting, and all samples were analyzed in less than two hours after melting.

3.3 Sample nebulization

As the SP2 was initially designed to analyze BC from the atmosphere (dry aerosol), it is necessary to nebulize the sample before it enters the SP2 inlet. For this step, we used a CETAC Marin-5 nebulizer.

The nebulization step induces losses of rBC particles during the sample analysis (imperfect nebulization, removal of rBC with the drain water, adsorption of rBC at the surface of the capillaries), meaning that only a fraction of BC particles initially pumped from the sample will reach the SP2 inlet (Katich *et al.*, 2017). This fraction corresponds to the nebulization efficiency. Previous works have shown that the Marin-5 nebulization efficiency is not size dependent in the 200-3000 nm diameter range (Mori *et al.*, 2016; Katich *et al.*, 2017).

In this work we assume that the melting and nebulization processes do not cause BC agglomeration that would shift the size distribution to larger sizes, based on the same assumptions as Schwarz *et al.* (2013). Thus, we consider the mass size distribution curve obtained by the SP2 to represent the original rBC size distribution of the snow samples.

3.4 SP2 calibration

The SP2 needs empirical calibration to assign a BC mass to a given SP2 response, referred to as internal calibration by Wendl *et al.* (2014). The internal calibration is obtained by recording the average incandescent signal peak height for pure BC particles of a known mass over the whole dynamic range of the SP2 (Gysel *et al.*, 2011). An additional calibration, called external calibration, is necessary when analyzing liquid samples to correct for BC losses during the nebulization process.

The internal calibration was carried out on CWU's SP2 using a Centrifugal Particle Mass Analyzer (CPMA) to mass-select BC particles of a known polydisperse BC standard consisting of Aquadag (Acheson Industries Inc., Port Huron, MI, USA) diluted in Milli-Q water (MilliQ-Element, Millipore, Milford, USA - 18,2 M Ω). Aquadag was also used for the daily SP2 external calibration (details of the external calibration are in Marquette *et al.* (2020).

The use of a CPMA to mass-select BC particles in the SP2 internal calibration is recommended in Schwarz *et al.* (2012) to reduce uncertainties associated with

detection of large rBC particles. Particle mass analyzers select particles by their mass-to-charge ratio by balancing electrostatic and centrifugal forces, and are a better choice for particle calibration than Differential Mobility Analyzers (DMA) as the latter classifies particles by size and thus needs further corrections along with BC density assumptions in order to calculate the particle mass (Gysel *et al.*, 2011; Olfert & Collings, 2005). Also, the CPMA has an uncertainty of only 1.4% in mass measurements for single-charge particle (Symonds *et al.*, 2013).

We configured the CPMA to select 23 particle masses from 0.5 fg to 800 fg (translating to $D_{BC} \sim 80 - 1000$ nm); each mass was measured for 30 min to 6 hours to provide statistically significant particle triggers to calibrate the SP2. Most literature about BC in snow and ice used a DMA for calibration, and ran up to particle sizes equivalent to 100 fg (Schwarz *et al.*, 2012; Lim *et al.*, 2014; Katich *et al.*, 2017; Osmont, Sigl, *et al.*, 2018); some extended further (Lim *et al.*, 2017 - 220 fg; Mori *et al.*, 2016 - 300 fg). Moteki & Kondo (2010) extended their calibration up to 400 fg with Aquadag and to 800 fg with Glassy Carbon (although the later consists of >400 nm spherical, compact particles, different from ambient soot). To our knowledge, no calibration as broad as this work (0.5 – 800 fg) using a CPMA is documented in the literature.

The use of Aquadag for the SP2 internal and external calibrations is described in the literature (Moteki & Kondo, 2010; Gysel *et al.*, 2011) and recommended because the SP2 sensitivity to its BC-type is known, and its mass-size distribution most closely represents the mass size distributions observed in snow: ~100-1000 nm (Wendl *et al.*, 2014). Also, regarding particle morphology, Aquadag is characterized by fluffy aggregates of thin flakes and small spherules of crystalline graphite (Moteki *et al.*, 2009), similar to non-compact ambient soot (Moteki & Kondo, 2010).

Extrapolations of the calibration limits (80-1000 nm) to the full detection limits of the CWU SP2 (80-2000 nm) were made based on the relationship between particle mass and incandescent signal. Moteki & Kondo (2010) observed that for small particles ($M < 10$ fg) the incandescent signal is linearly proportional to particle mass, while the relationship for larger particles ($10 \text{ fg} < M < 800 \text{ fg}$) is dependent on particle shape and calculated using an empirical power-law:

Eq. 2

$$P_h = AM^b$$

Where P_h is the incandescent peak height measured by the SP2, A is a fitted variable, M is the rBC particle mass and b is a variable anti-correlated to the material's density (Moteki & Kondo, 2010; Schwarz *et al.*, 2012). The parameter b increases (up to the Rayleigh-Gans approximation of 1) for particles of non-compact shapes and approaches $2/3$ ($=0.667$) for particles of extremely compact shapes (Moteki & Kondo, 2010). These observations, though, were made using a DMA for the SP2 internal calibration. In the internal calibration carried out in this work we observed that the polynomial splines (least squares fit) from the PSI SP2 toolkit presented the best fit both in the lower and higher end of the SP2 detection range, so we used these for extrapolation. When necessary to adjust the curvature of the calibration curve at the low end, the fits were adjusted by segments as described in DMT (2013a). The power law and the linear fit from Moteki & Kondo (2010) do not agree with our calibration data as well as the polynomial splines in the lower and higher end of the calibrated ranges (Figures 2a-c).

The data presented in this work was obtained from the duplicated extended range broadband detector of the SP2 (the combination of the high gain and low gain amplifications: B2HG+B2LG). These channels presented the best fit calibration curve of all channels, with a precise fitting in the lower (B2HG) and higher (B2LG) end of the particle mass range (calibration curves in Figure 2). The B2HG channel was able to detect particles in the 80-600 nm size range, while the B2LG detection range was 80-2000 nm. As expected from previous works (Moteki & Kondo, 2010; Mori *et al.*, 2016), the incandescence peak height observed in the internal calibration for larger particles is not linearly correlated to their mass as particle effective density (ρ_{eff}) is $\neq 0$. ρ_{eff} is a measure of the compactness of the particle shape, and can vary from zero for extremely non-compact particles (highly branched aggregates), up to the true density ($\sim 1.8 \text{ g cm}^{-3}$) for extremely compact particles (spherical) (Moteki & Kondo, 2010).

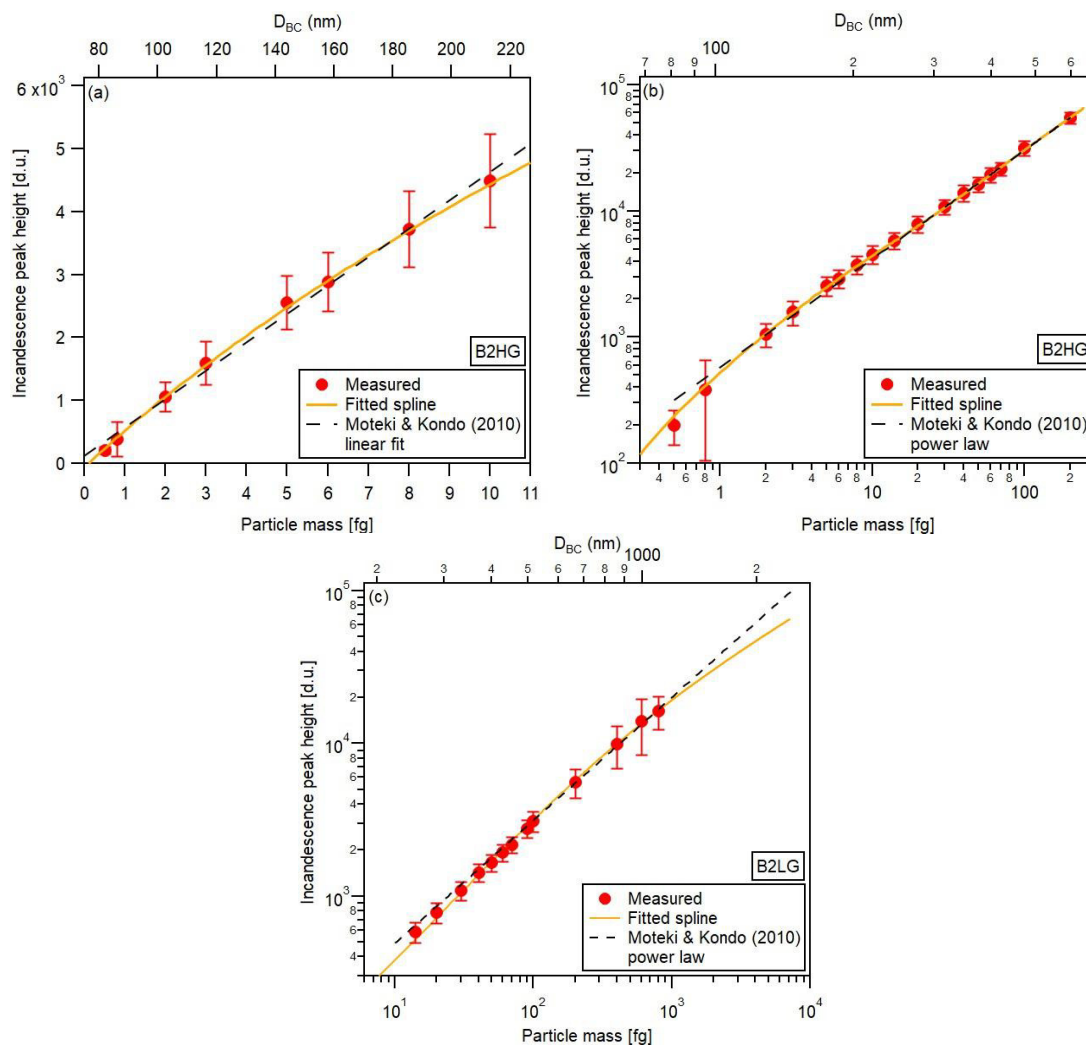


Figure 2. Calibration curves for the (a) B2HG channel ($0.5 < M < 10$ fg – linear scale), (b) B2HG channel ($0.5 < M < 200$ fg – logarithmic scale) and (c) B2LG channel ($14 < M < 800$ fg – logarithmic scale), obtained from the internal calibration carried out using the SP2+CPMA. The B2HG channel showed a good fit for low mass particles (0.5 – 200 fg), while the B2LG channel presented a good fit for larger particles (200 – 800 fg). Also shown for comparison are the measured relationships from Moteki & Kondo (2010) – linear fit for $M < 10$ fg and power law for $20 < M < 800$ fg. Incandescence peak height is presented in (arbitrary) defined units (d.u.). Particle size was calculated using the formula presented in section 3.1, assuming ρ_{true} as 1.8 g cm^{-3} . Error bars represent one standard deviation of mean peak height (Table 1 in the supplement present more results of calibration time, particle triggers and mean peak height \pm standard deviation for each calibration mass).

3.5 Sample concatenation and seasonal classification

To achieve a statistically significant rBC size distribution it is necessary to collect a large number of rBC particles in the SP2. Katich et al. (2017) empirically determined this number to be $\sim 40,000$ particles for typical ambient snow, although this number could be much higher if rare, large rBC particles are present in the sample, as these could change the size distribution towards larger values.

Considering the low BC concentration in the samples, especially in the wet season (as low as 200 particles / sample), we present our results as a concatenation of individual samples in seasonally resolved samples (dry season = summer/fall; wet season = winter/spring). Although the concatenated dry season presented

considerably more particles ($n = 8.28 \times 10^5$) than the wet season ($n = 2.03 \times 10^5$), both sets have a robust number of collected particles.

Seasonal sample discrimination was based on the core dating presented in Marquette et al. (2020). Antarctic ice core BC records show a well-defined seasonality, with peak concentrations in the dry season due to increased biomass burning activity in the Southern Hemisphere (SH) during this time of the year (Bisiaux *et al.*, 2012b; Sand *et al.*, 2017; Winstrup *et al.*, 2017); the wet season is identified by much lower BC concentrations. The core presented in this study was dated to 47 years and showed geometrical mean concentration of $0.06 \mu\text{g L}^{-1}$ for the dry season and $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ in the wet season (Marquette et al. (2020). As for BC size distribution, we considered only results in the CWU SP2 calibration range ($80 \text{ nm} > D_{\text{BC}} > 2000 \text{ nm}$).

4 Results and discussion

4.1 Size distribution of rBC in the Antarctic snow samples

Figure 5 shows the mass and number size distributions for the full set of samples. We observed the mass size distribution presented a primary mode, corresponding to particles of 160 nm, as well as a secondary mode at 1880 nm, near the upper detection limit.

The number counting of BC particles (N_{BC}) indicates most particles analyzed are of very small size. Particles with $D_{\text{BC}} < 100 \text{ nm}$ were abundant (45% of the total N_{BC} between 80 - 2000 nm), but represent only 7.4% of the total mass. Particles with $D_{\text{BC}} > 500 \text{ nm}$, on the other hand, proved to be very rare (0.46% of the total N_{BC} between 80 - 2000 nm), but represent 36.4% of the total rBC mass. These results indicate that large particles exist in Antarctic snow and ice, and that despite their low occurrence, these particles can represent an important fraction of total rBC mass in the snow.

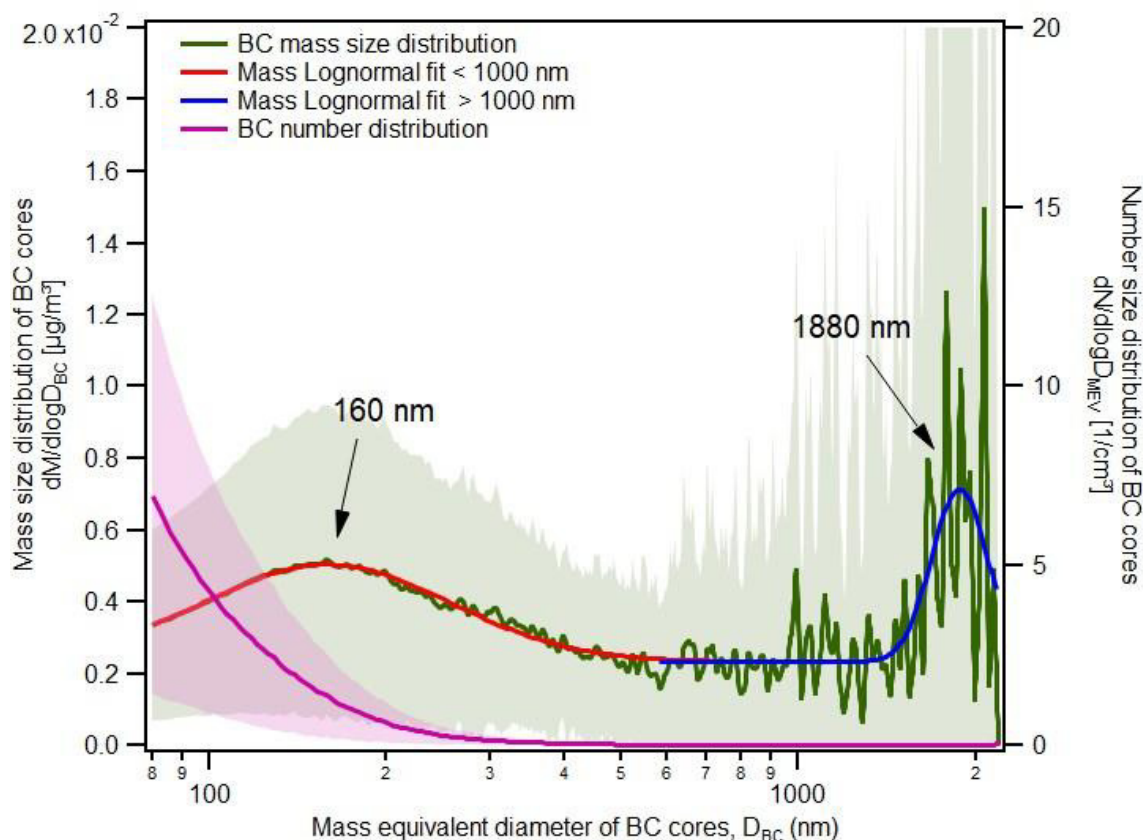


Figure 3. Mass and number size distributions for the full set of samples. Shaded areas represent one standard deviation (68.3%) of the number distribution (shaded purple) and mass distribution (shaded gray). Arrows indicate the two modes observed in the Antarctic samples mass distribution. Standard deviation for $D_{BC} > 1500$ nm (up to 2.5 times the scale) not shown.

As for seasonal variations (Figure 6, Table 1), particles with $D_{BC} < 100$ nm represent $\sim 48\%$ of all rBC N_{BC} both in the dry and wet season, and 8.5% (dry season) and 6.7% (wet season) of total rBC mass. The mass size distribution for both seasons is also similar to the full core, with the MMD at 160 nm. We observed, though, that the contribution of particles with $D_{BC} > 500$ nm to total rBC mass is higher in the wet season than in the dry season: 45.4% against 33.3%, and represent 0.38% and 0.21% of all rBC particles in each season, respectively. The seasonal differences may indicate different rBC origins, transport, aging or deposition processes for both seasons.

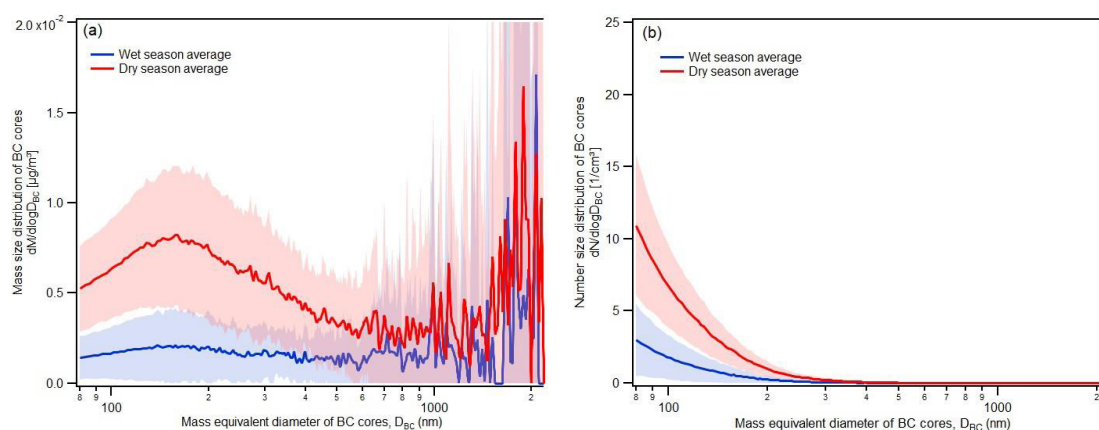


Figure 4. Mass and number size distributions for the dry ($n = 8.28 \times 10^5$ particles) and wet season ($n = 2.03 \times 10^5$ particles). Shaded areas represent one standard deviation (68.3%) of the wet (shaded blue) and dry (shaded red) seasons. Standard deviation for $D_{BC} > 1500$ nm (up to 2.5 times the scale) not shown in 6a.

Table 1. Comparison between the full core, dry season and wet season number and mass size distributions.

	Full core	Dry season	Wet season
MMD	160 nm	160 nm	160 nm
NMD	< 80 nm	< 80 nm	< 80 nm
$D_{BC} < 100$ nm mass	7.4%	8.5%	6.7%
$D_{BC} < 100$ nm number	45.4%	47.9%	48.0%
$D_{BC} > 500$ nm mass	36.4%	33.3%	45.4%
$D_{BC} > 500$ nm number	0.25%	0.21%	0.38%

We observed millimeter thick ice layers in the core's stratigraphy, likely associated with summer melting due to solar radiation in austral summer. However, these samples are not necessarily associated with high BC concentrations, as they ranged from as low as 0.02 to 0.08 $\mu\text{g L}^{-1}$. Also, they did not present MMD differences compared to samples of similar concentrations but with no ice layers (not shown). This suggests the melting was not an important post-depositional process for rBC. This result is supported by Doherty et al. (2013) that found only very limited redistribution of BC in a snow and firn vertical profile with melt layers much thicker (>10cm) than the ones found in TT07 (~1mm).

4.2 Comparison with other studies

Figure 7a compares the rBC mass distribution observed in the Antarctic samples with previous studies in snow from different parts of the globe, and Table 2

summarizes them. Ohata et al. (2013) analyzed 20 snow samples from Sapporo, a semi urban area in northern Japan; Schwarz et al. (2013) analyzed five fallen snow samples from three snowfalls in semi-rural and rural areas of Denver, CO, USA; Sinha et al. (2018) analyzed 167 samples of different types (fresh snow, falling snow and from the snowpack) from Ny-Ålesund, Spitsbergen; Mori et al. (2019) did an extensive work analyzing the size distribution of BC in 296 samples from the snowpack over Finland, Alaska, Siberia, Greenland and Spitsbergen during early spring in 2012-2016. At last, for Antarctica, Kinase et al. (2019) analyzed the mass and size distribution of 58 snow samples collected from April to December 2011 at Syowa station (East Antarctica) and along a traverse route to an inland (Mizuho) station, and Khan et al. (2018) presented an averaged rBC volume distribution of 11 samples from a snow pit in the McMurdo Dry Valleys, West Antarctica. We do not include results from Khan et al. (2018) as rBC volume distribution differs from size distributions presented here.

The MMD of the samples analyzed in this work is similar to Kinase et al. (2019) for East Antarctica, and smaller than the MMDs observed for snow in other regions of the globe.. As for the number distribution, the Antarctic samples from this study presented a slightly lower but still similar NMD than other very remote regions (East Antarctic samples from Kinase et al. (2019) and Greenland samples from Mori et al. (2019)), while differing greatly from more populated areas (Sapporo samples from Ohata et al. (2013) and Ny-Ålesund samples from Sinha et al. (2018)).

While other studies have shown the contribution of particles with $D_{BC} > 500$ nm to total mass in snow (e.g. for the USA (Schwarz *et al.*, 2013); Spitzbergen (Sinha *et al.*, 2018); the Arctic (Mori *et al.*, 2019); East Antarctica (Kinase *et al.*, (2019)), and in the (Chinese) atmosphere (Huang et al. (2011), Wang et al. (2014) and Wu et al. (2017)), our results showed the highest contribution of all (Figure 7; Table 2). The snow samples from Japan (Ohata *et al.*, 2013), USA (Schwarz *et al.*, 2013), and Spitzbergen (Sinha *et al.*, 2018), do not present a secondary mode, although particles with $D_{BC} > 500$ nm represent ~25% of the total mass in Spitzbergen (Sinha *et al.*, 2018) and ~30% in the USA (Schwarz et al.,2013). The samples from East Antarctica (Kinase et al.,2019) show a secondary mode at ~690 nm and some of the Arctic samples (Mori et al.,2019) presented secondary modes around 1200-1400 nm, closer to the 1880 nm found in this work.

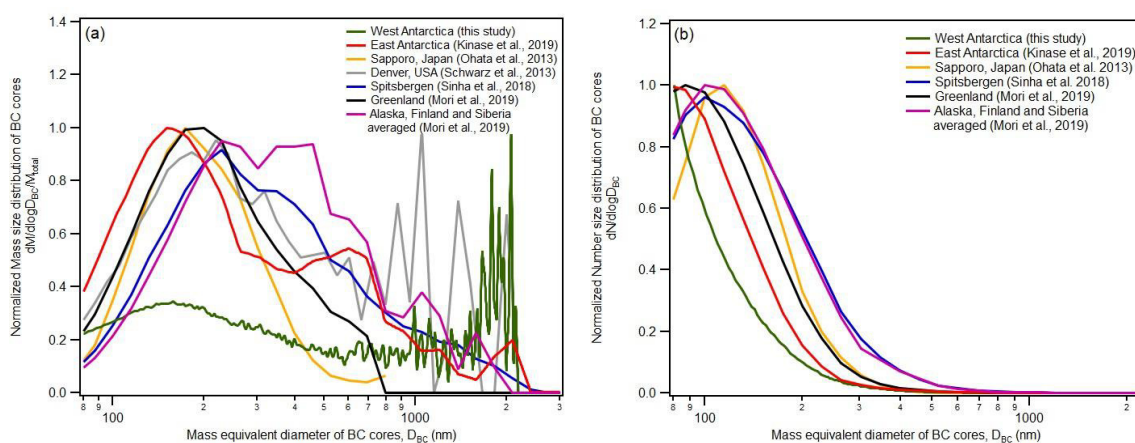


Figure 5. (a) Mass size distribution and (b) number distribution of snow from this work in comparison to previous studies in snow. Data was normalized so maximum values equals 1. Data from Alaska, Finland and Siberia (Mori *et al.*, 2019) were averaged together to maintain figure readability (results were similar to each other).

Table 2. Size distribution in snow (MMD and NMD) from different parts of the globe and related references.

Location	Reference	Number of samples	Type of sample	MMD (nm)	Secondary MMD (nm)	NMD (nm)
West Antarctica	This work	950	Snow/firn core	160	1880	<80
West Antarctica	Khan et al. (2018)	11	Snowpit	300-400	-	-
East Antarctica	Kinase et al. (2019)	58	Surface snow	140	690	<80
Sapporo, Japan	Ohata et al. (2013)	20	Surface snow	175	-	115
Denver, USA	Schwarz et al. (2013)	5	Surface snow	220	-	-
Ny-Ålesund, Spitsbergen	Sinha et al. (2018)	167	Fresh snow, falling snow and snowpack	240	-	102
Finland	Mori et al. (2019)	11	Snowpack and surface snow	358	-	110
Greenland	Mori et al. (2019)	68	Snowpack and surface snow	200	-	90
Alaska	Mori et al. (2019)	182	Snowpack and surface snow	320	1200-1400	100
Siberia	Mori et al. (2019)	29	Snowpack and surface snow	300	-	105

4.3 Size distribution interpretation

The rBC size distribution in snow can be affected by several factors: emission type (biomass or fossil fuel burning), aging, transport, removal from the atmosphere and post-depositional processes (Bond *et al.*, 2013).

The formation of rBC particles is a complex process that depends on oxygen/fuel mixing states and involves a series of reactions of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. Different burning origins (e.g. open biomass burning, fossil fuel combustion) generate different particle morphologies, size distributions and MMDs (Bond *et al.*, 2013). Even the same burning origin generates BC with different characteristics as the process evolves, as happens when biomass burning changes from flaming to smoldering (Reid *et al.*, 2005).

Aging in the atmosphere, agglomeration of water-bound rBC particles and size selection during snow formation and deposition would also influence BC size distribution in snow (Schwarz *et al.*, 2013). Post-depositional processes also influence BC distributions (Doherty *et al.*, 2013), although this happens due to snow melt, which was very limited in the sampling site (~1 mm each melt layer). Other post-depositional processes such as agglomeration of BC via impaction of snowflakes or wind remobilization are unlikely without the presence of melt, due to the extreme volume dilution of BC in the snow (Schwarz *et al.*, 2013).

The NMD observed in the Antarctic samples in this work (< 80 nm) is similar to the NMD observed in Greenland snow (~90 nm - Mori *et al.*, 2019) and in East Antarctica (~70 nm - Kinase *et al.*, 2019). This is also in agreement to previous qualitative observations that found abundant small rBC spherules with $D_{BC} \sim 30$ nm in Antarctic snow and ice (Ellis *et al.*, 2016). A NMD in the Aitken mode (less than 100 nm diameter) is commonly related to fresh, high temperature BC emissions, originated from efficient fuel burning (Bond *et al.*, 2013), although we consider unlikely that this NMD is related to fossil-fuel combustion. The sampling site is a remote place, with no nearby anthropogenic activity. Also, previous works (Koch *et al.*, 2007; Stohl and Sodemann, 2010; Bisiaux *et al.*, 2012; Arienzo *et al.*, 2017) stated that BC in Antarctica mostly reflects long-range transport of biomass burning emissions from South America and Australia. At last, Ellis *et al.* (2016) observed these small BC spherules with $D_{BC} \sim 30$ nm in Antarctic ice dated to year 1759 C.E. (before industrialization), which cannot reflect fossil fuel emissions. They did not observe discernable differences in BC morphology and sizes between the different

time periods studied (pre and post industrialization), which also corroborates the biomass burning likely origin.

Pan *et al.* (2017) state that flaming combustion tends to produce larger rBC particles (MMD ~215 nm) than smoldering combustion (MMD ~152 nm) due to less efficient transport of oxygen into the interior flame zone and consequent increase in coagulation rates. The smaller MMD found in this work could thus reflect a significant contribution of smoldering to BC emissions reaching Antarctica, even though most rBC particles are emitted during the flaming stage (Reid *et al.*, 2005).

As for the larger particles, aging processes tend to increase BC particle size (Bond *et al.*, 2013), which could explain some of the contribution of particles with $D_{BC} > 500$ nm to the total rBC in the samples. Size dependent removal (Moteki *et al.*, 2012) and coagulation processes dominated by Brownian motion (Wang *et al.*, 2015) have been suggested to increase BC size. Although these processes have been observed in the ambient, the former do not increase significantly the mass of rBC with $D_{BC} > 500$ nm (Schwarz *et al.*, 2013) and the latter is too slow to increase rBC particles to $D_{BC} > 500$ nm in the aerosol average lifetime (7-10 days) (Huang and Yu, 2008). Instead, in-cloud processes involving addition of sulfate seems to be a cause of significant growth for rBC particles with $D_{BC} > 500$ nm (Huang and Yu, 2008). Long-range transport of these large particles generated in the atmosphere far away from Antarctica have been suggested by Ellis *et al.* (2016), which is not unreasonable considering mineral dust up to 5000 nm can be transported over long distances (Gaiero *et al.*, 2007; Mahowald *et al.*, 2014) and be deposited in Antarctic snow (Li *et al.*, 2008; Delmonte *et al.*, 2013). Dust up to 2400 nm has been found at the sampling site, associated with remote continental sources (e.g. South America -Cataldo *et al.*, 2013; Schwanck *et al.*, 2017), suggesting that large BC particles could also be transported this far.

Nonetheless, larger BC particles have more condensation nuclei activity than smaller ones (Dusek *et al.*, 2006), which means the former would be removed more easily from the atmosphere than the latter and thus the final BC size distribution would decrease with distance. In addition to that, Schwarz *et al.* (2013) reported a significant contribution of large rBC particles to the size distribution of semi-rural and rural snow near Denver, CO (USA) that underwent only limited aging. This suggests that aging processes in the atmosphere cannot fully explain the contribution of large rBC particles to total rBC mass. Based on Dusek *et al.* (2006) and Schwarz *et al.* (2013), we hypothesize that processes acting during snow formation in the

atmosphere and during snow deposition have a significant role in rBC size in snow. Unfortunately, we do not have BC measurements of the atmosphere at the drilling site to compare both size distributions to test this hypothesis. Further studies on this topic would be of extreme value to improve our understanding in BC deposition in snow.

5 Conclusions

Measurements of rBC size distributions in snow are important to adequately model BC impacts on the cryosphere, but are still scarce. In this work we presented a rBC size distribution obtained from a 20 meters-deep snow/firn core from West Antarctica (~950 melted samples). Results show an MMD of 160 nm, that we attributed to biomass burning (smoldering), although this MMD is smaller than commonly observed from biomass burning origin. A secondary mode was observed at 1880 nm, which we attributed, based on the literature, to a combination of factors: emission type (uncontrolled biomass burning), aging processes (in-cloud processes involving addition of sulfate to the rBC particle) and agglomeration of water-bound rBC particles during snow formation/deposition in the site. Our results are similar to recently published literature about East Antarctica rBC size distributions (Kinase *et al.*, 2019), that found a primary MMD of ~140 nm, although the secondary mode observed in this study is bigger than the one observed in Kinase *et al.* (2019) (~1880 nm against ~690 nm, respectively). We consider post-depositional processes to have negligible influence to rBC size distribution due to very limited melt and to the extreme volume dilution of BC in the snow. Small particles ($D_{BC} < 100$ nm) are abundant, accounting for 45.4% of all rBC cores detected by the SP2, but do not add significantly to rBC total mass (7.4%). Large particles ($D_{BC} > 500$ nm) are very rare (0.25%) but represent a large portion of rBC total mass (36.4%). Contribution of particles with $D_{BC} > 500$ nm were higher in the wet season (mass: 45.4%, number: 0.38%) than in the dry season (mass: 33.3%, number: 0.21%), but no other seasonal difference was observed in the distributions. These results corroborate the findings by Schwarz *et al.* (2013) that snow size distribution present a significant contribution of larger particles to total rBC mass, much larger than atmospheric rBC size distributions. Also, our results indicate that large particles exist in Antarctic snow and ice, and that despite their low occurrence, they can represent an important fraction of total rBC mass in the snow. More research comparing rBC size distributions in snow and in the air above it would be of great value to improve the understanding of rBC

deposition in snow and the role of aging and snow formation processes to size distributions.

Acknowledgments, Samples, and Data

This research is part of the Brazilian Antarctic Program (PROANTAR) and was financed with funds from the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) Split Fellowship Program (no. 200386/2018-2, from the CNPq projects 465680/2014-3 and 442761/2018-0, CAPES project 'INCT da Criosfera' 88887.136384/2017-00 and PROANTAR project 88887.314450/2019-00. We thank the Centro Polar e Climático (CPC/UFRGS) and the Department of Geological Sciences (CWU) faculty and staff for the support to this work. We also thank authors of Khan et al. (2018), Kinase et al. (2019), Ohata et al. (2013), Schwarz et al. (2013), Sinha et al. (2018) and Mori et al. (2019) for data availability. The authors declare no conflict of interests of any kind.

References

- Arienzo, M. M., McConnell, J. R., Murphy, L. N., Chellman, N., Das, S., Kipfstuhl, S., Mulvaney, R. (2017). Holocene black carbon in Antarctica paralleled Southern Hemisphere climate. *Journal of Geophysical Research*, 122(13), 6713–6728. <https://doi.org/10.1002/2017JD026599>
- Bice, K. L., Eil, A. G., Habib, B., Heijmans, P. L., Kopp, R., Nogues, J., Norcross, F., Sweitzer-Hamilton, M., Whitworth, A.. (2009). Black carbon: A review and policy recommendations. Woodrow Wilson School of public and international affairs. Princeton, NJ, EUA. Retrieved from <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Black+Carbon:+A+Review+and+Policy+recommendations#0>
- Bisiaux, M. M., Edwards, R., McConnell, J. R., Curran, M. A. J., Van Ommen, T. D., Smith, A. M., Meumann, T. A., Pasteris, D. R., Penner, J. E., Taylor, K. (2012). Changes in black carbon deposition to Antarctica from two high-resolution ice core records, 1850-2000 AD. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(9), 4107–4115. <https://doi.org/10.5194/acp-12-4107-2012>
- Bisiaux, M. M., Edwards, R., McConnell, J. R., Albert, M. R., Anschütz, H., Neumann, T., Isaksson, E., Penner, J. E. (2012). Variability of black carbon deposition to the East Antarctic Plateau, 1800-2000 AD. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(8), 3799–3808. <https://doi.org/10.5194/acp-12-3799-2012>
- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., Deangelo, B. J. et al. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(11), 5380–5552. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>
- Casey, K. A., Kaspari, S. D., Skiles, S. M., Kreutz, K., Handley, M. J. (2017). The spectral and chemical measurement of pollutants on snow near South Pole, Antarctica. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(12), 6592–6610. <https://doi.org/10.1002/2016JD026418>

- Cataldo, M., Evangelista, H., Simões, J. C., Godoi, R. H. M., Simmonds, I., Hollanda, M. H., Wainer, I. Aquino, F. (2013). Mineral dust variability in central West Antarctica associated with ozone depletion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(4), 2165–2175. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2165-2013>
- Cheng, Y., Li, S. M., Gordon, M., Liu, P. (2018). Size distribution and coating thickness of black carbon from the Canadian oil sands operations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(4), 2653–2667. <https://doi.org/10.5194/acp-18-2653-2018>
- Delaney, I., Kaspari, S., Jenkins, M. (2015). Black carbon concentrations in snow at Tronsen Meadow in Central Washington from 2012 to 2013: Temporal and spatial variations and the role of local forest fire activity. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 9160–9172. <https://doi.org/10.1002/2017JD027560>
- Delmonte, B., Baroni, C., Andersson, P. S., Narcisi, B., Salvatore, M. C., Petit, J. R., Scarchilli, C., Frezzotti, M., Albani, S, Maggi, V. (2013). Modern and Holocene aeolian dust variability from Talos Dome (Northern Victoria Land) to the interior of the Antarctic ice sheet. *Quaternary Science Reviews*, 64, 76–89. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.11.033>
- Doherty, S. J., Grenfell, T. C., Forsström, S., Hegg, D. L., Brandt, R. E., Warren, S. G. (2013). Observed vertical redistribution of black carbon and other insoluble light-absorbing particles in melting snow. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(11), 5553–5569. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50235>
- Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S. et al. (2006). Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. *Science*, 312(5778), 1375–1378. <https://doi.org/10.1126/science.1125261>
- Ellis, A., Edwards, R., Saunders, M., Chakrabarty, R. K., Subramanian, R., Timms, N. E. et al. (2016). Individual particle morphology, coatings, and impurities of black carbon aerosols in Antarctic ice and tropical rainfall. *Geophysical Research Letters*, 43(22), 11,875–11,883. <https://doi.org/10.1002/2016GL071042>
- Flanner, M. G., Zender, C. S., Randerson, J. T., Rasch, P. J. (2007). Present-day climate forcing and response from black carbon in snow. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 112(11), 1–17. <https://doi.org/10.1029/2006JD008003>
- Fretwell, P., Pritchard, H. D., Vaughan, D. G., Bamber, J. L., Barrand, N. E., Bell, R. et al. (2013). Bedmap2: Improved ice bed, surface and thickness datasets for Antarctica. *Cryosphere*, 7(1), 375–393. <https://doi.org/10.5194/tc-7-375-2013>
- Gaiero, D. M., Brunet, F., Probst, J. L., Depetris, P. J. (2007). A uniform isotopic and chemical signature of dust exported from Patagonia: Rock sources and occurrence in southern environments. *Chemical Geology*, 238(1–2), 107–120. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.11.003>
- Goldberg, E. D. (1985). *Black Carbon in the Environment* (1st ed.). New York: Wiley.
- Gysel, M., Laborde, M., Olfert, J. S., Subramanian, R., Gréhn, A. J. (2011). Effective density of Aquadag and fullerene soot black carbon reference materials used for SP2 calibration. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(12), 2851–2858. <https://doi.org/10.5194/amt-4-2851-2011>
- Hadley, O. L. & Kirchstetter, T. W. (2012). Black-carbon reduction of snow albedo. *Nature Climate Change*, 2(6), 437–440. <https://doi.org/10.1038/nclimate1433>
- Hansen, J. & Nazarenko, L. (2004). Soot climate forcing via snow and ice albedos. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(2), 423–428. <https://doi.org/10.1073/pnas.2237157100>

- He, C., Liou, K. N., Takano, Y. (2018). Resolving Size Distribution of Black Carbon Internally Mixed With Snow: Impact on Snow Optical Properties and Albedo. *Geophysical Research Letters*, 45(6), 2697–2705. <https://doi.org/10.1002/2018GL077062>
- Huang, X.-F. & Yu, J. Z. (2008). Size distributions of elemental carbon in the atmosphere of a coastal urban area in South China: characteristics, evolution processes, and implications for the mixing state. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(19), 5843–5853. <https://doi.org/10.5194/acp-8-5843-2008>
- Huang, X. F., Gao, R. S., Schwarz, J. P., He, L. Y., Fahey, D. W., Watts, L. A. et al. (2011). Black carbon measurements in the Pearl River Delta region of China. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 116(12). <https://doi.org/10.1029/2010JD014933>
- IPCC. (2013). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* (V. B. and P. M. M. Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, Ed.), the Fifth Assessment Report (Vol. 5). Cambridge and New York: Cambridge University Press.
- Kaspari, S., Painter, T. H., Gysel, M., Skiles, S. M., Schwikowski, M. (2014). Seasonal and elevational variations of black carbon and dust in snow and ice in the Solu-Khumbu, Nepal and estimated radiative forcings. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(15), 8089–8103. <https://doi.org/10.5194/acp-14-8089-2014>
- Kaspari, S. D., Schwikowski, M., Gysel, M., Flanner, M. G., Kang, S., Hou, S., Mayewski, P. A. (2011). Recent increase in black carbon concentrations from a Mt. Everest ice core spanning 1860-2000 AD. *Geophysical Research Letters*, 38(4), 11–16. <https://doi.org/10.1029/2010GL046096>
- Katich, J. M., Perring, A. E., Schwarz, J. P. (2017). Optimized detection of particulates from liquid samples in the aerosol phase: Focus on black carbon. *Aerosol Science and Technology*, 51(5), 543–553. <https://doi.org/10.1080/02786826.2017.1280597>
- Khan, A. L., McMeeking, G. R., Schwarz, J. P., Xian, P., Welch, K. A., Berry Lyons, W., McKnight, D. M. (2018). Near-Surface Refractory Black Carbon Observations in the Atmosphere and Snow in the McMurdo Dry Valleys, Antarctica, and Potential Impacts of Foehn Winds. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(5), 2877–2887. <https://doi.org/10.1002/2017JD027696>
- Kinase, T., Adachi, K., Oshima, N., Goto-Azuma, K., Ogawa-Tsukagawa, Y., Kondo, Y. et al. (2019). Concentrations and Size Distributions of Black Carbon in the Surface Snow of Eastern Antarctica in 2011. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2019JD030737. <https://doi.org/10.1029/2019JD030737>
- Koch, D., Bond, T. C., Streets, D., Unger, N., van der Werf, G. R. (2007). Global impacts of aerosols from particular source regions and sectors. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 112(2), 1–24. <https://doi.org/10.1029/2005JD007024>
- Li, F., Ginoux, P. & Ramaswamy, V. (2008). Distribution, transport, and deposition of mineral dust in the Southern Ocean and Antarctica: Contribution of major sources. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(10), 1–15. <https://doi.org/10.1029/2007JD009190>

- Lim, S., Faïn, X., Zanatta, M., Cozic, J., Jaffrezo, J.-L., Ginot, P., Laj, P. (2014). Refractory black carbon mass concentrations in snow and ice: method evaluation and inter-comparison with elemental carbon measurement. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 7(4), 3549–3589. <https://doi.org/10.5194/amtd-7-3549-2014>
- Lim, Saehee, Faïn, X., Ginot, P., Mikhalevko, V., Kutuzov, S., Paris, J., Kozacheck, Laj, P. (2017). Black carbon variability since preindustrial times in the eastern part of Europe reconstructed from Mt. Elbrus, Caucasus, ice cores. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(5), 3489–3505. <https://doi.org/10.5194/acp-17-3489-2017>
- Mahowald, N., Albani, S., Kok, J. F., Engelstaeder, S., Scanza, R., Ward, D. S., Flanner, M. G. (2014). The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system. *Aeolian Research*, 15, 53–71. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2013.09.002>
- Marquetto, L., Kaspari, S., Simões, J. C. (2019). Refractory Black carbon (rBC) variability in a 47-year West Antarctic Snow and Firn core. Manuscript Submitted for Publication, available at <https://www.the-cryosphere-discuss.net/tc-2019-207/#discussion>.
- Marquetto, L., Kaspari, S., Simões, J. C., Babik, E. (2020). Refractory Black Carbon results and a method comparison between solid-state cutting and continuous melting sampling of a West Antarctic snow and firn core. *Advances in Atmospheric Sciences*, 37(February), 1–10.
- McConnell, J. R., Edwards, R., Kok, G. L., Flanner, M. G., Zender, C. S., Saltzman, E. S. et al. (2007). 20th-Century Industrial Black Carbon Emissions Altered Arctic Climate Forcing. *Science*, 317(September), 1381–1384.
- Mori, T., Moteki, N., Ohata, S., Koike, M., Goto-Azuma, K., Miyazaki, Y., Kondo, Y. (2016). Improved technique for measuring the size distribution of black carbon particles in liquid water. *Aerosol Science and Technology*, 50(3), 242–254. <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1147644>
- Mori, T., Goto-Azuma, K., Kondo, Y., Ogawa-Tsukagawa, Y., Miura, K., Hirabayashi, M. et al. (2019). Black Carbon and Inorganic Aerosols in Arctic Snowpack. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2019JD030623. <https://doi.org/10.1029/2019JD030623>
- Moteki, N., Kondo, Y., Oshima, N., Takegawa, N., Koike, M., Kita, K., Matsui, H., Kajino, M. (2012). Size dependence of wet removal of black carbon aerosols during transport from the boundary layer to the free troposphere. *Geophysical Research Letters*, 39(13), 2–5. <https://doi.org/10.1029/2012GL052034>
- Moteki, N. & Kondo, Y. (2010). Dependence of laser-induced incandescence on physical properties of black carbon aerosols: Measurements and theoretical interpretation. *Aerosol Science and Technology*, 44(8), 663–675. <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.484450>
- Moteki, N., Kondo, Y., Takegawa, N., Nakamura, S.-ichi. (2009). Directional dependence of thermal emission from nonspherical carbon particles. *Journal of Aerosol Science*, 40(9), 790–801. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.05.003>
- Ohata, S., Moteki, N., Schwarz, J. P., Fahey, D. W., Kondo, Y. (2013). Evaluation of a Method to Measure Black Carbon Particles Suspended in Rainwater and Snow Samples. *Aerosol Science and Technology*, 47(10), 1073–1082. <https://doi.org/10.1080/02786826.2013.824067>

- Osmont, D., Sigl, M., Eichler, A., Jenk, T. M., Schwikowski, M. (2018). A Holocene black carbon ice-core record of biomass burning in the Amazon Basin from Illimani, Bolivia. *Climate of the Past Discussions*, 15, 579–592. <https://doi.org/10.5194/cp-2018-136>
- Osmont, D., Wendl, I. A., Schmidely, L., Sigl, M., Vega, C. P., Isaksson, E., Schwikowski, M. (2018). An 800 year high-resolution black carbon ice-core record from Lomonosovfonna, Svalbard. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 1–30. <https://doi.org/10.5194/acp-2018-244>
- Pan, X., Kanaya, Y., Taketani, F., Miyakawa, T., Inomata, S., Komazaki, Y. et al. (2017). Emission characteristics of refractory black carbon aerosols from fresh biomass burning: A perspective from laboratory experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(21), 13001–13016. <https://doi.org/10.5194/acp-17-13001-2017>
- Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S. M., Baltensperger, U. et al. (2013). Recommendations for reporting black carbon measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(16), 8365–8379. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8365-2013>
- Reid, J. S., Koppmann, R., Eck, T. F., Eleuterio, D. P. (2005). A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(3), 799–825. <https://doi.org/10.5194/acp-5-799-2005>
- Schwanck, F., Simões, J. C., Handley, M., Mayewski, P. A., Bernardo, R. T., Aquino, F. E. (2016). Anomalously high Arsenic concentration in a West Antarctic ice core and its relationship to copper mining in Chile. *Atmospheric Environment*, 125, 257–264. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.027>
- Schwanck, F., Simões, J. C., Handley, M., Mayewski, P. A., Auger, J. D., Bernardo, R. T., Aquino, F. E. (2017). A 125-year record of climate and chemistry variability at the Pine Island Glacier ice divide, Antarctica. *Cryosphere*, 11(4), 1537–1552. <https://doi.org/10.5194/tc-11-1537-2017>
- Schwarz, J. P., Doherty, S. J., Li, F., Ruggiero, S. T., Tanner, C. E., Perring, A. E., Gao, R. S., Fahey, D. W. (2012). Assessing Single Particle Soot Photometer and Integrating Sphere/Integrating Sandwich Spectrophotometer measurement techniques for quantifying black carbon concentration in snow. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5(11), 2581–2592. <https://doi.org/10.5194/amt-5-2581-2012>
- Schwarz, J P, Spackman, J. R., Gao, R. S., Perring, A. E., Cross, E., Onasch, T. B. et al. (2010). The Detection Efficiency of the Single Particle Soot Photometer. *Aerosol Science and Technology*, 44(8), 612–628. <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.481298>
- Schwarz, J P, Gao, R. S., Perring, a E., Spackman, J. R., Fahey, D. W. (2013). Black carbon aerosol size in snow. *Nature Scientific Reports*, 3, 1356. <https://doi.org/10.1038/srep01356>
- Schwarz, Joshua P., Gao, R. S., Fahey, D. W., Thomson, D. S., Watts, L. A., Wilson, J. C. et al. (2006). Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 111(16), 1–15. <https://doi.org/10.1029/2006JD007076>
- Sigl, M., Abram, N. J., Gabrieli, J., Jenk, T. M., Osmont, D., Schwikowski, M. (2018). 19th century glacier retreat in the Alps preceded the emergence of industrial black

- carbon deposition on high-alpine glaciers. *The Cryosphere*, 12(10), 3311–3331. <https://doi.org/10.5194/tc-12-3311-2018>
- Sinha, P. R., Kondo, Y., Goto-Azuma, K., Tsukagawa, Y., Fukuda, K., Koike, M. et al. (2018). Seasonal Progression of the Deposition of Black Carbon by Snowfall at Ny-Ålesund, Spitsbergen. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(2), 997–1016. <https://doi.org/10.1002/2017JD028027>
- Slowik, J. G., Cross, E. S., Han, J.-H., Davidovits, P., Onasch, T. B., Jayne, J. T. et al. (2007). An Inter-Comparison of Instruments Measuring Black Carbon Content of Soot Particles. *Aerosol Science and Technology*, 41(3), 295–314. <https://doi.org/10.1080/02786820701197078>
- Stohl, A. & Sodemann, H. (2010). Characteristics of atmospheric transport into the Antarctic troposphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D2), 1–16. <https://doi.org/10.1029/2009JD012536>
- Symonds, J. P. R., Reavell, K. S. J., Olfert, J. S. (2013). The CPMA-electrometer system - A suspended particle mass concentration standard. *Aerosol Science and Technology*, 47(8). <https://doi.org/10.1080/02786826.2013.801547>
- Technologies, D. M. (2013a). PSI Toolkit for the Single Particle Soot Manual - DOC-0359 Revision A. Boulder, CO: Droplet Measurement Technologies.
- Technologies, D. M. (2013b). Single Particle Soot Photometer (SP2) Operator Manual.
- Thevenon, F., Anselmetti, F. S., Bernasconi, S. M., Schwikowski, M. (2009). Mineral dust and elemental black carbon records from an Alpine ice core (Colle Gnifetti glacier) over the last millennium. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 114(17), 1–11. <https://doi.org/10.1029/2008JD011490>
- Wang, Q., Schwarz, J. P., Cao, J., Gao, R., Fahey, D. W., Hu, T., Huang, R.-J., Han, Y., Shen, Z. (2014). Black carbon aerosol characterization in a remote area of Qinghai-Tibetan plateau, western China. *Science of the Total Environment*, 479–480(1), 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.098>
- Wang, Q. Y., Huang, R. J., Cao, J. J., Tie, X. X., Ni, H. Y., Zhou, Y. Q. et al. (2015). Black carbon aerosol in winter northeastern Qinghai-Tibetan Plateau, China: The source, mixing state and optical property. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(22), 13059–13069. <https://doi.org/10.5194/acp-15-13059-2015>
- Warren, S. G. & Wiscombe, W. J. (1980). A Model for Spectral Albedo of Snow II: Snow containing Atmospheric Aerosols. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 37, 2734–2745.
- Wendl, I. a., Menking, J. A., Färber, R., Gysel, M., Kaspari, S. D., Laborde, M. J. G., Schwikowski, M. (2014). Optimized method for black carbon analysis in ice and snow using the Single Particle Soot Photometer. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 7(3), 3075–3111. <https://doi.org/10.5194/amtd-7-3075-2014>
- Wu, Y., Wang, X., Tao, J., Huang, R., Tian, P., Cao, J. et al. (2017). Size distribution and source of black carbon aerosol in urban Beijing during winter haze episodes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(12), 7965–7975. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7965-2017>

Anexo I da Tese - Dados da calibração interna do SP2 da CWU utilizando o CPMA

Tabela A1: Massas de partícula selecionadas no CPM para calibração interna do SP2.

Massa de partícula selecionada pelo CPMA (fg)	Tempo de análise no SP2 (minutos)	Pico de Incandescência por canal do SP2					
		BBHG	BBLG	B2HG	B2LG	NBHG	NBLG
0.5	30	2331.7	239.5	200.53	21.773	-	-
0.7	30	-	-	-	-	2723.8	-
0.8	30	4692.7	426.6	381.77	35.093	3401	-
1	30	-	-	-	-	4062	-
2	30	12465	1252.2	1060.2	107.69	8934.2	907.54
3	30	18797	1909.4	1598.7	160.6	13929	1368.5
5	30	29305	3010	2548.3	267.62	23211	2384.1
6	30	33111	3401	2879.3	299.05	27416	2785
8	30	42271	4341.8	3716.8	353.23	35391	3635.2
10	30	49378	5071.9	4488.9	455.98	43220	4293.9
14	30	59635	6547.3	5794.6	582.13	53369	5667.4
20	30	-	9034	7819.9	785.58	65901	7648.2
30	30	-	12604	10790	1096.1	-	10553
40	30	-	16271	13775	1430.7	-	13324
50	60	-	18797	16271	1652.8	-	15913
60	60	-	22203	19219	1930.7	-	18797
70	60	-	25086	21475	2181.5	-	20772
90	60	-	30977	-	2754.2	-	25936
100	240	-	35391	31323	3112	-	30635
200	240	-	-	55176	5604.8	-	49930
400	240	-	-	-	9873	-	-
600	360	-	-	-	13929	-	-
800	360	-	-	-	16271	-	-

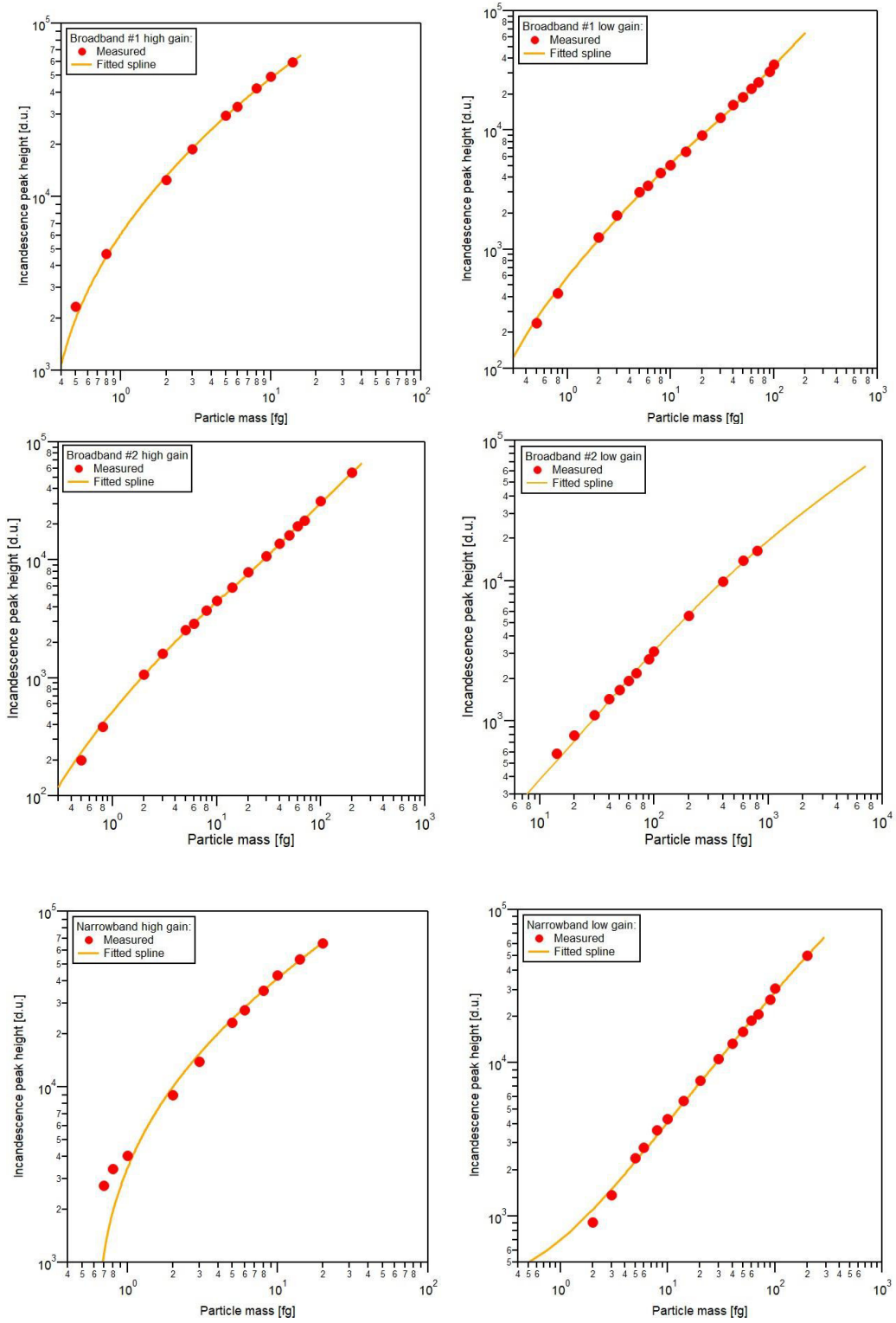


Figura A1. Curvas de calibração interna dos seis canais do SP2 da CWU.

Glossário

ALE – *Antarctic Logistics and Expeditions*, empresa responsável pela logística na travessia antártica na qual foram coletados os testemunhos estudados nesta tese.

B2HG – *Broadband High Gain #2* (canal de detecção do SP2).

B2LG – *Broadband Low Gain #2* (canal de detecção do SP2).

BC – *Black carbon*, ou carbono negro, tema de estudo desta tese.

CC – Combustão controlada, referente a um dos processos formadores do carbono negro, normalmente relacionado à queima de combustíveis fósseis.

CCI – *Climate Change Institute*, local de análise dos elementos traço (S, Sr, Na) utilizados na datação do testemunho apresentado nesta tese.

CPMA – *Centrifugal Particle Mass Analyzer*, analisador de partículas utilizado na calibração interna do SP2.

CPN – *Concentric pneumatic nebulizer*, tipo de nebulizador utilizado para vaporizar as amostras líquidas a fim de transferi-las ao SP2 em estado gasoso. O nebulizador utilizado nesta tese (Marin-5) consiste em um CPN.

CTN – *Collision type nebulizer*, tipo de nebulizador utilizado para vaporizar as amostras líquidas a fim de transferi-las ao SP2 em estado gasoso.

CWU – *Central Washington University*, local de análise do carbono negro refratário estudado nesta tese.

EC – *Elemental carbon*, ou carbono elemental, fração do carbono existente na atmosfera gerado exclusivamente como aerossol primário. Equivalente ao carbono negro.

ENSO – *El Niño/Southern Oscillation*. Fenômeno natural de interface oceano/atmosfera responsável por causar variabilidades climáticas globais em escalas de tempo sazonais a interanuais.

FPA – Frente Polar Antártica. Um limite oceanográfico, que marca onde a água antártica fria e densa encontra e afunda por debaixo da água tépida e menos densa dos Oceanos Atlântico, Pacífico e Índico.

ICL – *Ice Core Laboratory*, laboratório da *Central Washington University* no qual foram analisadas as amostras de carbono negro do testemunho desta tese.

OB – *Open burning*, referente a um dos processos formadores do carbono negro, normalmente relacionado à queimadas.

OC – *Organic carbon*, ou carbono orgânico, é um aerossol de origem primária ou secundária que tende a dispersar a luz do sol e ter um efeito de resfriamento sobre o clima, e é normalmente emitido em conjunto com o BC.

rBC – *Refractory black carbon*, ou carbono negro refratário, é o tema central de estudo desta tese. Consiste no aerossol de maior efeito de aquecimento sobre o clima global, e seu estudo é de muita relevância para a mitigação dos efeitos das mudanças climáticas globais.

RF – *Radiative Forcing*, ou forçante radiativa. Substâncias e processos naturais ou antropogênicos alteram o balanço energético da Terra e são as causas de mudanças climáticas. A RF representa a quantificação da força dessas variáveis e é expressa em watts por metro quadrado ($W m^{-2}$).

SAM – *Southern Hemispheric Annular Mode*, ou Modo Anular do Hemisfério Sul, também conhecido como Oscilação Antártica. É um modo hemisférico de variabilidade climática de baixa frequência que descreve o movimento norte-sul do cinturão de ventos do oeste (westerlies) que circunda a Antártica. É descrito como o gradiente meridional de pressão entre as latitudes extratropical e a região polar

SMAS – Sistema de Monções da América do Sul

SP2 – *Single Particle Soot Photometer*, o fotômetro utilizado para análise do carbono negro refratário apresentado nesta tese.

USN – *Ultrasonic nebulizer*, tipo de nebulizador utilizado para vaporizar as amostras líquidas a fim de transferi-las ao SP2 em estado gasoso.

WAIS – *West Antarctic Ice Sheet*, manto de gelo da Antártica Ocidental.

ZCIT – Zona de Convergência Intertropical. Zona de baixa pressão que circunda a terra, próxima ao Equador, na qual os ventos alísios do hemisfério norte e sul se encontram. Essa faixa de alta nebulosidade se desloca latitudinalmente com a mudança de estações, estando mais ao sul durante os meses de verão do hemisfério sul e mais ao norte durante os meses de verão do hemisfério norte.