

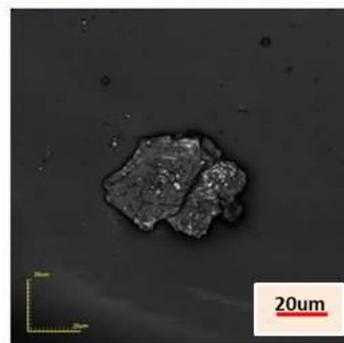
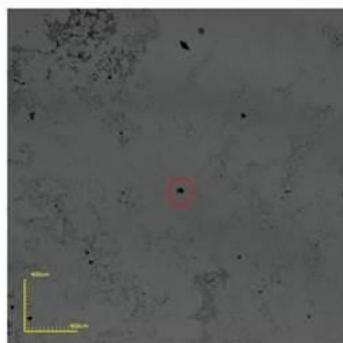
Identificación de partículas incluidas en hielos naturales (*glaciares, permafrost, granizo*) por sublimación adaptada

Lucía Elizabeth Arena

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación. Universidad Nacional de Córdoba

Observatorio Hidrometeorológico Córdoba, Córdoba, Argentina

lucia.arena@unc.edu.ar



Identificación de partículas incluidas en hielos naturales (*glaciares, permafrost, granizo*) por sublimación adaptada por Lucía E. Arena. Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Identificación de partículas incluidas en hielos naturales (*glaciares, permafrost, granizo*) por sublimación adaptada

Lucía E. Arena

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación. Universidad Nacional de Córdoba

Observatorio Hidrometeorológico Córdoba, Córdoba, Argentina

lucia.arena@unc.edu.ar

RESUMEN

Las partículas atrapadas en los hielos naturales (glaciares, permafrost, granizos, etc.) dan información valiosa sobre los ambientes en los que se formaron. En los testigos antárticos, las partículas aportan datos que favorecen las reconstrucciones paleoclimáticas y en los granizos hay partículas atmosféricas que desempeñan un papel crucial en la microfísica de nubes, en la nucleación de gotas y cristales de nieve, y están relacionadas con los vientos que intervienen en la tormenta. La extracción de las partículas habitualmente se realiza a través de la fusión del hielo y el filtrado posterior del agua obtenida, lo que requiere de una sala limpia de trabajo. Aquí se presenta una metodología novedosa de extracción de partículas del hielo desde la fase sólida, que resulta eficiente, de bajo costo en infraestructura y que minimiza las posibles fuentes de contaminación. La metodología, que llamamos de separación de partículas por sublimación adaptada, permite determinar la distribución espacial y la concentración de partículas, así como sus tamaños (sin las limitaciones de las filtraciones), la forma, estructura y composición química elemental de las mismas. El método se aplica a un granizo que cayó en Villa Carlos Paz de Córdoba, Argentina en la tormenta del 8 de febrero de 2018, el cual fue recolectado en el marco del programa COSECHEROS, el cual tiene en su centro una partícula de tamaño mediano de 40 μm .

ABSTRACT

Particles trapped in natural ice (glaciers, permafrost, hail, etc.) provide valuable information about the environments in which they formed. In the Antarctic cores, the particles provide data that favors paleoclimatic reconstructions and in the hailstones there are atmospheric particles that play a crucial role in the microphysics of clouds, in the nucleation of snow, drops and crystals, and are related to the winds that intervene in the storm. The extraction of the particles is usually carried out by melting the ice and subsequent filtering of the water obtained, which requires a clean work room. Here, a novel methodology for extracting ice particles from the solid phase is presented, which is efficient, low-cost in infrastructure, and minimizes possible sources of contamination. The methodology, which we call particle separation by adapted sublimation, allows us to determine the spatial distribution and concentration of particles, as well as their sizes (without the limitations of filtration), their shape, structure and elemental chemical composition. The method is applied to a hail that fell in Villa Carlos Paz de Córdoba, Argentina in the storm of February 8, 2018, which was collected within the framework of the COSECHEROS program, which has in its center a medium-sized particle of 40 μm .

Introducción

Las partículas de hielos naturales (glaciares, permafrost, granizos, etc.) dan información valiosa de los ambientes en los que estos se formaron. Por ejemplo en los testigos antárticos, cada sección tiene partículas que estuvieron en el ambiente y burbujas de aire correspondientes al período de tiempo asociado a la sección del testigo estudiado. Claramente esta información es sumamente importante para reconstrucciones paleoclimáticas. Como ejemplo, podrían citarse trabajos como los de Royer et al 1989, Kawamura 2017, Hartman et al 2019, Cole-Day et al 2000 en los que se reconstruyen períodos climáticos de miles de años a partir de la información de partículas volcánicas. Por otro lado, las partículas atmosféricas desempeñan un papel crucial en la microfísica de nubes, en la nucleación de gotas y cristales de nieve y en la formación de los granizos. Los granizos, pensados a priori como un conglomerado de gotas de agua, cristales de nieve y burbujas, son reservorios del ambiente en que se formaron. En efecto, en el agua solidificada de un granizo quedan atrapados aire y partículas que estaban en la nube. El tamaño de las partículas y la composición química de las mismas intervienen en la eficiencia de la nucleación, la tasa de crecimiento y el tamaño de los cristales de hielo dentro del granizo; por lo que potencialmente, intervienen en el régimen de crecimiento de los granizos y por tanto en sus velocidades de caída. Estos últimos son datos esenciales para los modelos de nubes. También permiten tener una mejor comprensión de la formación del granizo y su compleja interacción con las condiciones atmosféricas. Por ejemplo, los contaminantes detectados en los granizos aportan datos de los vientos y los suelos que éstos barrieron en su camino a la nube, como comprueban Santl-Temkiv et al. (2013) que miden materia orgánica disuelta y bacterias en granizos de Eslovenia, encontrando que una transferencia directa del suelo a la atmósfera. También Li et al (2018), Beal et al. (2021), Kozjek et al. (2023) estudian granizos recolectados respectivamente en China, la triple frontera entre Brasil, Paraguay y Argentina y Eslovenia y analizan los solutos se que asocian a partículas solubles del ambiente. Por último, Michaud et al (2014), procesa embriones de granizos caídos en Estados Unidos y encuentra partículas biológicas como núcleos para la formación de éstos.

La extracción de las partículas, de las muestras glaciarias o de los granizos, habitualmente se realiza a través de la fusión del hielo y el filtrado posterior del agua obtenida. Además, de los mencionados anteriormente, un artículo de referencia es el de Christener et al. (2005) en el que se describen los protocolos de trabajo de “sala limpia” para limpieza externa de hielo glacial y la filtración de partículas desde la fase líquida.

A continuación se presenta una metodología novedosa de extracción de partículas del hielo desde la fase sólida, que resulta eficiente, de bajo costo en infraestructura y que minimiza las posibles fuentes de contaminación.

Metodología de extracción de partículas por sublimación adaptada

Al pensar una muestra de hielo, que tiene un punto de sublimación muy cercano al de fusión, como una mezcla de partículas y agua es natural considerar separar las partículas mediante un proceso de sublimación. Basta con colocar una sección delgada de muestra sobre un sustrato y esperar que el hielo sublime en un ambiente seco para que, después de un tiempo, las partículas queden depositadas en el sustrato y puedan ser estudiadas, por ejemplo por técnicas microscópicas. Como la muestra siempre está en estado sólido, la probabilidad de contaminación por contacto, con los instrumentos de trabajo y los dispositivos que la contienen, se reduce fuertemente en comparación con el caso en que se realiza la separación de las partículas desde la fase líquida. Para cuantificar este fenómeno basta considerar que, para el agua, la difusión en fase líquida es varios órdenes de magnitud mayor que en el sólido; como ejemplo, la autodifusión a 0°C del agua líquida es del $4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ según Pruppacher (1972) y del hielo es del orden de $4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ de acuerdo con Petrenko and Whitworth (1999, pág 132)

La metodología de separación de partículas por sublimación fue adaptada para minimizar las fuentes de contaminación durante y después de la sublimación. La lámina de hielo se recubre con capa muy delgada de un plástico poroso que, si bien ralentiza el proceso de sublimación, protege las partículas atrapadas para que no sean arrastradas ni contaminadas mientras se manipula la muestra. Este procedimiento es esencial cuando una muestra debe ser sometida a microscopías como la electrónica de barrido que requiere la realización de vacío tanto en la etapa de metalizado como para la propia de barrido electrónico.

En el caso de muestras naturales y artificiales estudiadas en el laboratorio Laura Levi, se ha utilizado con éxito un recubrimiento de polivinil formal disuelto en 1-2 dicloroetano (Formvar). Este método de recubrimiento fue implementado por primera vez por V. J. Schaefer en 1950 y desarrollado por K. Higuchi (ver Higuchi, 1958 e Higuchi y Muguruma, 1958) para la obtención de réplicas plásticas de la superficie del hielo. Para la metodología de separación de partículas por sublimación adaptada, se ha utilizado una dilución baja de Formvar (1%-3%) que al distribuirse, en una capa muy delgada sobre la superficie del hielo y secarse, se torna poroso lo que favorece la sublimación

La metodología implementada para separar las partículas por sublimación adaptada es la siguiente:

- El ambiente de trabajo
 - o Se trabaja en una cámara bajo cero, en las mejores condiciones de limpieza posible, con elementos de protección adecuados para el frío y para trabajo limpio. También se toman las medidas adecuadas para minimizar la contaminación que puedan introducir los materiales e instrumentos requeridos para realizar la experiencia.
- Preparación de la muestra para mecanizado
 - o El hielo natural se coloca en el portaobjeto de vidrio adecuado y se pega al mismo mediante una leve fusión y solidificación de la superficie del mismo. En la figura 1(A-B) se presentan algunas imágenes representativas de esta etapa para una muestra de hielo de laboratorio que simula un granizo gigante de unos 9 cm de diámetro.
- Mecanizado de la muestra (figuras 1 A- F y 2)
 - o Se secciona la muestra mediante una sierra y se desbasta la superficie expuesta, con la cuchilla del micrótopo hasta que la misma quede perfectamente pulida.
 - o Se pega un portaobjeto sobre esa superficie pulida mediante una leve fusión y solidificación superficiales
 - o A la distancia mínima permitida por el sistema de mecanizado, se secciona una lámina gruesa de muestra (de menos de 1 cm de altura)
 - o La lámina es desbastada hasta alcanzar la altura deseada, de aproximadamente 2mm o menos (en la figura 2 se presenta una secuencia de las láminas delgadas desbastadas con el micrótopo hasta alcanzar un espesor de 1 mm)
- Recubrimiento de la muestra
 - o Se realizan marcas de referencia por debajo del portaobjeto y se determina el espesor de la muestra
 - o Se recubre la muestra a sublimar con una película de polivinil formal diluido en 1-2 dicloroetano (formvar). Es recomendable una dilución al 1%, para microscopía electrónica. Se colocan unas pocas gotas (para el caso de una sección de unos 9 cm de diámetro como la de la figura 3) de Formvar al 1 % y se esparce rápidamente sobre la superficie del hielo.
 - o La lámina delgada es sublimada en un ambiente seco, por ejemplo un recipiente que contiene sílica-gel, durante varios días.

- o Una vez sublimada el agua, sobre el sustrato donde estaba la muestra, queda el depósito de partículas protegido por una capa de formvar,

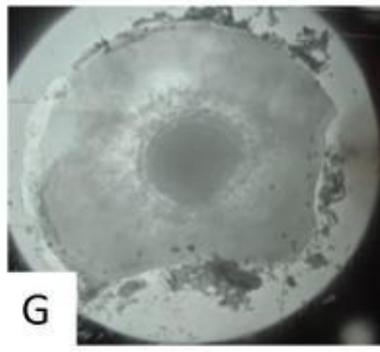
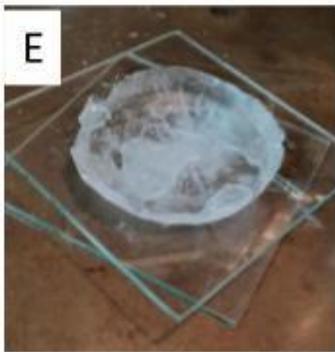
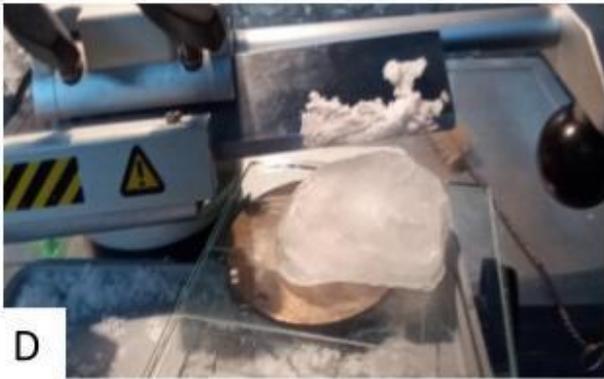
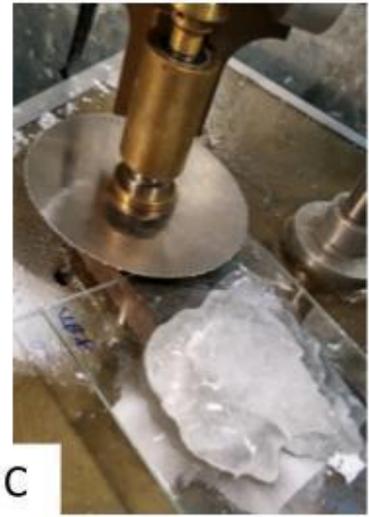


Figura 1. Procedimiento de seccionado de la muestra a -12°C – A-C) muestra pegada por fusión superficial y cortada mediante una sierra circular. D) Lámina gruesa cuya superficie es desbastada a espejo mediante un micrótopo. E) la lámina gruesa es pega a un portaobjeto, por fusión-solidificación suave, de la superficie, F) desbaste mediante micrótopo para obtener la lámina delgada a sublimar G) muestra de 9 cm de diámetro máximo

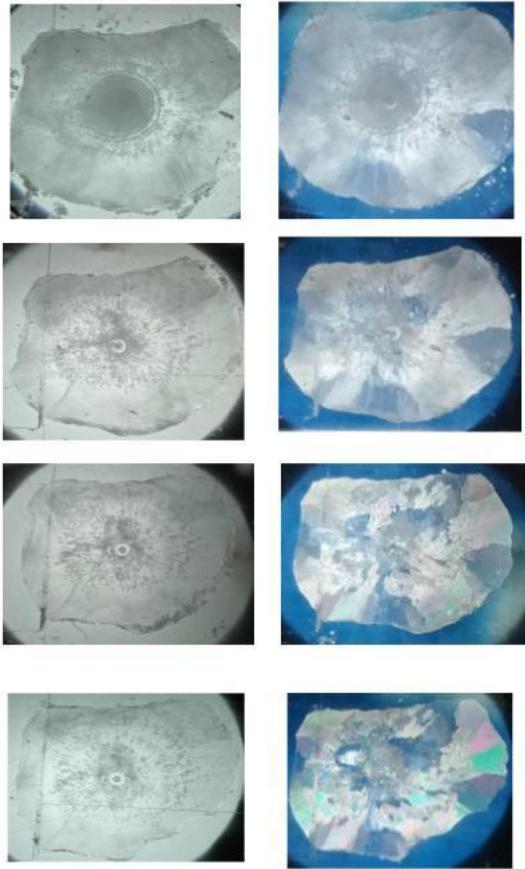


Figura 2. Proceso de obtención de una lámina delgada de un hielo de laboratorio que simula un granizo. Las fotografías de la izquierda fueron tomadas con luz blanca sin polarizar y las de la derecha con la muestra colocada entre polarizadores cruzados. En la secuencia, desde arriba hacia abajo se reduce el espesor de la lámina desde 7 mm a 1,5 mm. A medida que disminuye el espesor de la lámina, se hacen visibles, con colores, los granos y las burbujas que forman la muestra de hielo



Figura 3 Procedimiento de recubrimiento de la fina película de Formvar para sublimar

Aplicación del método en un granizo gigante

El granizo estudiado corresponde a la tormenta del 8 de febrero de 2018, que produjo un granizo récord en tamaño en América del Sur, el coloso Victoria de 17 cm de largo (Arena 2020, Kumjian et al, 2020, Bernal Ayala et al, 2022) Fue recolectado por Jorgelina, en el marco del programa de Ciencia ciudadana COSECHEROS (Arena 2019, <https://www.youtube.com/watch?v=ywI0IZfRUvc> y <https://www.argentina.gob.ar/ciencia/sact/ciencia-ciudadana/cosecheros-de-granizo-cordoba>) en la ciudad de Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina y conservado a -14C en cámara fría del laboratorio de Física de la Atmósfera Laura Levi de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación de la Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. El granizo fue mecanizado en las cámaras bajo cero del mismo laboratorio.



Figura 4. Vistas del granizo JILO. Identificación del plano ecuatorial. Sistema de corte con sierra. Las dos mitades del granizo JILO seccionado. Abajo, una de las mitades observada con luz blanca.

El granizo JILO, es cortado por el plano ecuatorial, unos milímetros por encima de la zona identificada en la que se encuentra el embrión del mismo (ver figura 4) A partir de una de las mitades del granizo se procede, como se explicó en el apartado anterior, para obtener una lámina muy delgada que se deja sublimar en ambiente seco de silicagel. En este caso no se realizó el recubrimiento plástico recomendado para estudios de microscopía que requieran técnicas de vacío. La lámina delgada de hielo fue expuesta a la sublimación durante 4 días. Luego, el sustrato con el depósito de partículas fue observado en el microscopio confocal del laboratorio de microscopía LAMARX. En general se observan partículas que van desde el límite inferior de detección del microscopio hasta algunas de unos 200 μm . A modo de ejemplo en la figura 5, se muestra una partícula que se encontró en el centro del depósito de partículas de la sección del granizo JILO. Tiene un tamaño medio de 40 μm y planos de clivaje que hace pensar en un silicato.

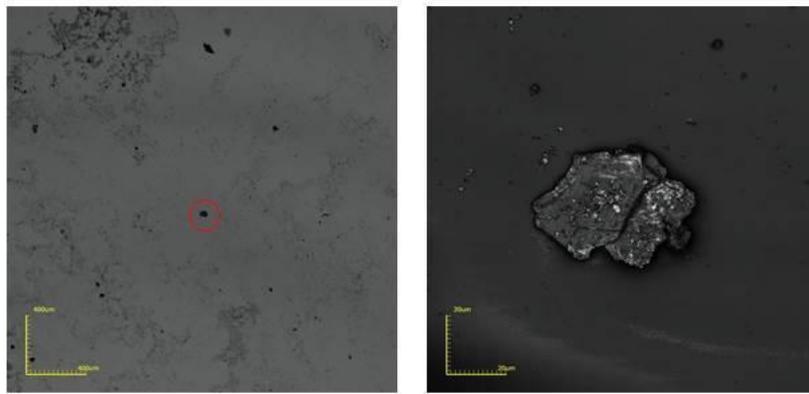


Figura 5. Imágenes, obtenidas con microscopía confocal, de la región central de los depósitos de las partículas del granizo JILO obtenidos por el método de separación de partículas por sublimación. A la derecha se observa en detalle la partícula central marcada en la microfotografía de la izquierda.

Discusión y conclusiones

El método de separación de partículas por sublimación adaptada permite identificar las partículas de pequeños volúmenes de muestras sólidas (en el caso del hielo, basta una lámina de 1mm de espesor) respetando la distribución superficial de las partículas. Además, si el espesor de la lámina a sublimar y el área de la misma se conocen con precisión, claramente, es posible determinar el número de partículas por unidad de volumen. En el caso de los granizos, que tienen una distribución en anillos con diferentes cantidades y tamaños de cristales y burbujas, es de interés saber qué tipo, cantidad y tamaño de partículas están en cada región tanto del embrión como de los anillos externos. La distribución de partículas puede ser correlacionada con las diferentes regiones de la nube que recorre el granizo durante su formación. Para realizar esta correlación entre la distribución de partículas y las zonas de los anillos, hay que comparar el depósito de partículas, por ejemplo, con una lámina delgada vista entre polarizadores cruzados como la de la figura 3.

El método desarrollado, requiere de una cámara de trabajo bajo cero pequeña que, en general, es más fácil de mantener limpia que el laboratorio requerido para el método de filtrado desde la fase líquida. Además, todo

el procedimiento es poco sensible a fuentes de contaminación de agentes externos ya que se trabaja siempre en la fase sólida del agua. Sí requiere de instrumental de corte como una sierra de corte y un microtomo.

Además de la distribución espacial y la concentración de impurezas, el método de separación de partículas por sublimación adaptada, que no requiere la mediación de un filtro, permite identificar todos los tamaños de partículas presentes en la muestra. De hecho se han encontrado partículas de hasta 200 μm en granizos de las campañas COSECHEROS estudiados. El límite de tamaño de las partículas está en la técnica de microscopía utilizada. Por último, al poder identificar partícula por partícula, por ejemplo utilizando microscopios confocal y electrónico es posible determinar la forma, estructura y composición química elemental de las partículas.

Se espera que esta metodología favorezca estudios de muestras naturales, hielos glaciares, permafrost y granizos, en los que las partículas juegan un papel fundamental. Claramente, el método de sublimación adaptada para separar partículas puede ser utilizada para otros sólidos que sublimen en el rango de temperaturas adecuado.

Referencias

Arena L.E. (compiladora): Recopilación de estudios primarios de caracterización cristalográfica de granizos y de las tormentas que los originan Repositorio digital UNC, Universidad Nacional de Córdoba (UNC): Córdoba, Argentina, <http://hdl.handle.net/11086/14055> , 2019

Arena L.E.: Granizos gigantes de Córdoba-Argentina I. El Coloso Victoria, Repositorio digital UNC, Universidad Nacional de Córdoba (UNC): Córdoba, Argentina, <http://hdl.handle.net/11086/15963>, 2020

Beal, A., Martins, L. D., Martins, J. A., Rudke, A. P., de Almeida, D. S., Costa, L. M., and Tarley, C. R. T.: Evaluation of the Chemical Composition of Hailstones from Triple Border Paraná, Santa Catarina (Brazil) and Argentina, Atmospheric Pollution Research, 12, 184– 192, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.01.009> , 2021.

Bernal Ayala, A. C., Rowe, A. K., Arena, L. E., and Desai, A. R.: Evaluation of Satellite-Derived Signatures for Three Verified Hailstorms in Central Argentina, Meteorology, 1, 183–210, , 2022. <https://doi.org/10.3390/meteorology1020013>

Christner, B. C., Mikucki, J. A., Foreman, C. M., Denson, J., and Priscu, J. C.: Glacial Ice Cores: A Model System for Developing Extraterrestrial Decontamination Protocols, Icarus, 174, 572–584, , 2005, <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2004.10.027>

Cole-Dai, J., Mosley-Thompson, E., Wight, S. & Thompson, L.: A 4100-year record of explosive volcanism from an East Antarctica ice core. Journal of Geophysical Research 105, 2431–24441 (2000).

Hartman, L.H., Kurbatov, A.V., Winski, D.A. et al. Volcanic glass properties from 1459 C.E. volcanic event in South Pole ice core dismiss Kuwae caldera as a potential source. Sci Rep 9, 14437 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50939-x>

Higuchi K. : The etching of ice crystals. , Acta Metallurgica 6(10), 636–642, 1958

Higuchi, K. and Muguruma, J.: Etching of Ice Crystals by the Use of Plastic Replica Film, Journal of the Faculty of Science, 1958.

Kawamura, Kenji; Ayako Abe-Ouchi, Hideaki Motoyama, Yutaka Ageta, Shu and 55 Dome Fuji Ice Core Project Members: State dependence of climatic instability over the past 720,000 years from Antarctic ice cores and climate modeling, *Science Advances* Volume 3, issue 2, 2017. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600446>

Kozjek, M., Vengust, D., Radošević, T., Žitko, G., Koren, S., Toplak, N., Jerman, I., Butala, M., Podlogar, M., and Viršek, M. K.: Dissecting Giant Hailstones: A Glimpse into the Troposphere with Its Diverse Bacterial Communities and Fibrous Microplastics, *The Science of the Total Environment*, 856, 158–178, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158786>, 2023.

Kumjian, M.R.; Gutierrez, R.; Soderholm, J.S.; Nesbitt, S.W.; Maldonado, P.; Luna, L.M.; Marquis, J.; Bowley, K.A.; Imaz, M.A.; Salio, P. Gargantuan Hail in Argentina. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **2020**, *101*, E1241–E1258.

Li, X., Zhang, Q., Zhu, T., Li, Z., Lin, J., and Zou, T.: Water-Soluble Ions in Hailstones in Northern and Southwestern China, *Science Bulletin*, 63, 1177–1179, <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.07.021>, 2018.

Michaud, A. B., Dore, J. E., Leslie, D., Lyons, W. B., Sands, D. C., and Priscu, J. C.: Biological Ice Nucleation Initiates Hailstone Formation, 119, 12,186–12,197, <https://doi.org/10.1002/2014JD022004>, 2014.

Petrenko and Whitworth: *Physics of Ice*, Oxford University press, 1999, pag 132

Pruppacher Hans R., Self-Diffusion Coefficient of Supercooled Water, *J. Chem. Phys.* 56, 101–107 (1972)

Royer, A., De Angelis, M. & Petit, J.R. A 30000 year record of physical and optical properties of microparticles from an East Antarctic ice core and implications for paleoclimate reconstruction models. *Climatic Change* 5, 381–412 (1983). <https://doi.org/10.1007/BF02423532>

Šantl-Temkiv, T., Finster, K., Dittmar, T., Hansen, B. M., Thyraug, R., Nielsen, N. W., and Karlson, U. G.: Hailstones: A Window into the Microbial and Chemical Inventory of a Storm Cloud, *PLOS ONE*, 8, 1–7, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0053550>, 2013.

Agradecimientos

Al Lic. Sebastián García y a la Dra. Matilde Velia Solís por sus aportes y discusiones. A la SECYT-UNC por el financiamiento. A Maite Grando por su colaboración en la clasificación de granizos y a María Lila Asar por la fotografía.