



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

## Corso di Laurea magistrale (*ordinamento ex D.M. 270/2004*) in Scienze Ambientali

Tesi di Laurea

—  
Ca' Foscari  
Dorsoduro 3246  
30123 Venezia

# ***Combustione di biomassa in matrici ambientali antartiche***

**Relatore**

Prof. Andrea Gambaro

**Correlatrice**

Dott.ssa Natalie Kehrwald

**Laureando**

Giuseppe Pellegrino  
Matricola 823456

**Anno Accademico**

2013 / 2014



A Gaetano e Caterina!

***"...fatti non foste a viver come bruti,  
ma per seguir virtute e canoscenza."***

Dante Alighieri,  
*La Divina Commedia*, Inf., XXVI, vv. 119-120



# INDICE

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUZIONE .....</b>	<b>4</b>
1.1. GLI INCENDI ED IL CLIMA .....	5
1.2. L'AEROSOL .....	7
1.3. I GAS SERRA.....	9
1.4. IL CLIMA E GLI INCENDI: UNA PALEOPROSPETTIVA .....	11
1.5. L'UOMO ED IL FUOCO .....	13
1.6. " <i>THE EARLY ANTROPOGENIC HYPOTHESIS</i> " .....	16
1.7. SCOPO DELLA TESI .....	20
1.8. COME RICOSTRUIRE L'ATTIVITA' INCENDIARIA DEL PASSATO? .....	20
1.9. LE CAROTE DI GHIACCIO .....	21
1.10. LA DATAZIONE DI UNA CAROTA DI GHIACCIO .....	24
1.11. I MARKER DELLA COMBUSTIONE DI BIOMASSA .....	26
1.12. LA CELLULOSA .....	27
1.13. IL LEVOGLUCOSANO .....	28
<b>2. IL PROGETTO TALDICE (TALos Dome Ice CorE) .....</b>	<b>31</b>
2.1. IL SITO DI TALOS DOME .....	32
2.2. IL CAMPO E LE STAGIONI DELLA TRIVELLAZIONE .....	39
2.3. IL FLUIDO DI PERFORAZIONE.....	42
2.4. IL PROCESSAMENTO DELLA CAROTA.....	43
<b>3. IL CHARCOAL ED IL GCD.....</b>	<b>44</b>
3.1. COS'È IL CHARCOAL?.....	44
3.2. IL GLOBAL CHARCOAL DATABASE .....	45
3.3. SINTESI DELLA COMBUSTIONE DI BIOMASSA REGISTRATA NEL GCD DAL LGM.....	47
<b>4. METODI.....</b>	<b>49</b>
4.1. MATERIALI E REAGENTI .....	49
4.2. DATASET .....	49
4.3. LA DECONTAMINAZIONE DEI CAMPIONI .....	50
4.4. LA PREPARAZIONE DEI CAMPIONI .....	50

4.5. HPLC/MS-MS .....	51
4.6. LE ANALISI DI LEVOGLUCOSANO .....	53
4.7. LA CRONOLOGIA UFFICIALE DELLA CAROTA DI TALDICE .....	54
<b>5. RISULTATI ED ANALISI STATISTICA .....</b>	<b>61</b>
5.2. LE RICOSTRUZIONI INCENDIARIE A BREVE E A LUNGO TERMINE .....	63
<b>6. DISCUSSIONE .....</b>	<b>72</b>
6.1. FLUSSO DI AEROSOL IN ANTARTIDE ORIENTALE .....	72
6.2. CONCENTRAZIONE ATMOSFERICA DI LEVOGLUCOSANO DURANTE IL TRASPORTO .....	73
6.3. FATTORI DI ARRICCHIMENTO .....	75
6.4. PRINCIPALI AREE SORGENTI DI AEROSOL PER L'ANTARTIDE ORIENTALE ..	85
6.5. AEROSOL A TALOS DOME .....	87
6.6. TRASPORTO DI TRACCIANTI ATMOSFERICI .....	88
6.7. LA VEGETAZIONE NELL'EMISFERO AUSTRALE DURANTE L'OLOCENE .....	92
6.8. LA COMBUSTIONE DI BIOMASSA IN AUSTRALASIA .....	95
6.9. COMBUSTIONE DI BIOMASSA IN SUD AMERICA .....	98
6.10 RICOSTRUZIONE SU SCALA GLOBALE DELLA COMBUSTIONE DI BIOMASSA .....	100
6.11. I DRIVER DELLA COMBUSTIONE DI BIOMASSA DURANTE L'OLOCENE .....	103
6.12. L'INSOLAZIONE, LE TEMPERATURE E LE PRECIPITAZIONI .....	104
6.13. L'IMPATTO ANTROPICO.....	108
<b>7. CONCLUSIONI .....</b>	<b>114</b>
<b>ALLEGATO 1 .....</b>	<b>118</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>129</b>
<b>RINGRAZIAMENTI .....</b>	<b>143</b>

## ABSTRACT

Gli incendi hanno da sempre avuto un ruolo fondamentale nella storia climatica del nostro pianeta. Su scala globale, la combustione di biomassa ha rappresentato e rappresenta un importante fonte di gas effetto serra ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ) ed aerosol atmosferici, i quali impattano significativamente sull'intero sistema climatico. Il levoglucosano (1,6-anidro- $\beta$ -D-glucopiranosio) é un monosaccaride anidro che si origina esclusivamente durante la pirolisi della cellulosa, a temperature superiori ai  $300^\circ\text{C}$ . E' uno dei più abbondanti prodotti di combustione di vegetazione e può essere usato come specifico marker molecolare per l'individuazione dei fenomeni di combustione di biomassa. Scopo del lavoro di tesi consiste nel ricostruire l'attività incendiaria durante l'Olocene nell'Emisfero Australe, mediante analisi chimiche di levoglucosano con metodi analitici HPLC-MS/MS nella carota di ghiaccio di Talos Dome, estratta in Antartide ( $72^\circ49'40''\text{S}$ ;  $159^\circ11'00''\text{E}$ ) nell'ambito del progetto TALDICE (TALos Dome Ice CorE).

# 1. INTRODUZIONE

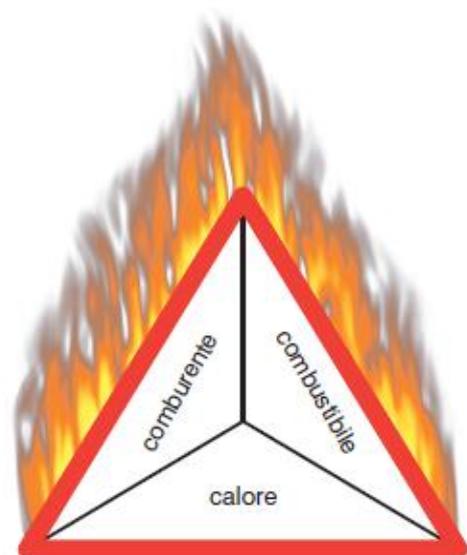
Gli incendi sono importanti processi del sistema Terra, che legano molteplici aspetti ambientali influenzando i componenti principali dell'atmosfera, della biosfera e del sistema climatico nel suo insieme (Bond et Keely, 2005; Marlon et al., 2008; Bowman et al., 2009; Whitlock et al., 2010; Ward et al., 2012).

Gli incendi sono diffusi pressoché globalmente (ad eccezione delle zone coperte dai ghiacci come le regioni artiche ed antartiche) e hanno diretti e rilevanti effetti sui meccanismi dei cicli biogeochimici del carbonio e di altri elementi, sull'uso del suolo, sulla regolazione degli ecosistemi terrestri, sulla distribuzione della biodiversità, sulla chimica dell'atmosfera, sui bilanci energetici, sul clima e sulle attività dell'uomo (Andreae et Merlet, 2001; Marlon et al., 2008; Power et al., 2008; Bowman et Balch, 2008; Bowman et al., 2009; Whitlock et al., 2010; Ward et al., 2012; Keywood et al., 2013).

Gli incendi hanno avuto un ruolo molto importante nella storia passata del nostro pianeta (Scott et al., 2000; Scott, 2008) e da sempre sono direttamente correlati con i cambiamenti climatici globali (Bond et Keely, 2005; Whitlock et al., 2010). Essi possono aver avuto, inoltre, importanti effetti evolutivi sul biota e sulla biosfera nel corso del tempo (Lenton, 2001; Berner et al., 2003; Scott et Glasspool, 2006; Bowman et al., 2009; Krebs et al., 2010; van der Werf et al., 2010).

La Terra è di per sé un pianeta "infiammabile", in quanto contiene tutti gli elementi necessari per il fenomeno della combustione, ovvero un processo di ossidazione del carbonio che viene generalmente schematizzato attraverso il cosiddetto "*triangolo del fuoco*" (**fig. 1.1**):

- la fonte d'innesco (fulmini, vulcani ed attività antropiche);
- il combustibile (materiale vegetale ricco di carbonio in forma ridotta);
- il comburente (l'ossigeno atmosferico).



**fig. 1.1** Il triangolo del fuoco

Affinché sia possibile il processo di combustione, è necessario che tutti e tre gli elementi siano contemporaneamente presenti e combinati nella giusta dose. Ne deriva che, viceversa, il principio base della soppressione di questo processo possa essere quello di ridurre e/o eliminare uno o più lati del triangolo stesso.

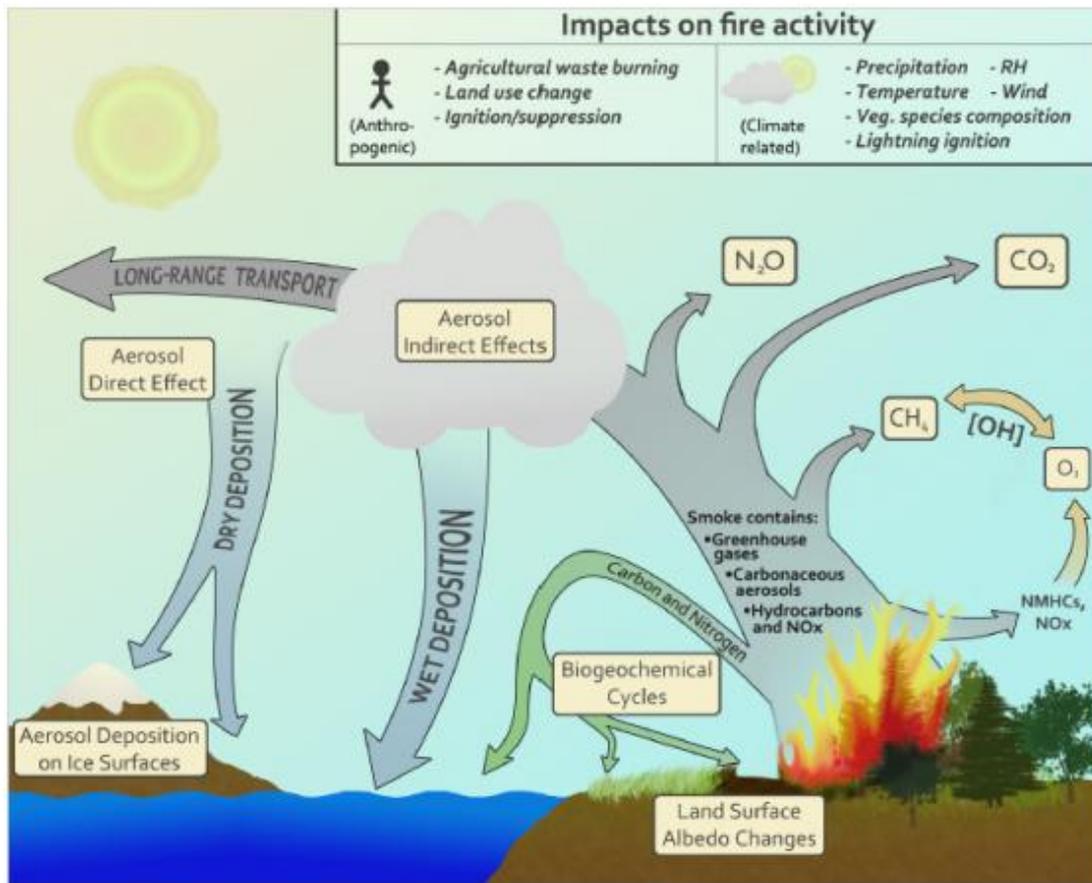
L'estinzione di un incendio potrebbe portare all'accumulo di nuovo combustibile con il possibile rischio che un altro e più intenso incendio possa originarsi in futuro (Scott et al., 2000).

## **1.1. GLI INCENDI ED IL CLIMA**

La combustione di biomassa può influenzare diversi aspetti del sistema climatico e terrestre su scala sia globale che locale. Gli effetti degli incendi sulla vegetazione, sul suolo e sull'atmosfera sono associati alle sue principali caratteristiche (densità, frequenza, severità, intensità, stagionalità, dimensioni) (Morgan et al., 2001; Stocks et al., 2003; Chuvieco et al., 2008), le quali mostrano eterogeneità ed una grande variabilità spaziale e temporale (Krebs et al., 2010).

Gli incendi rilasciano calore, gas ad effetto serra ed aerosol (**fig. 1.2**), le cui composizioni sono influenzate dal tipo di combustibile, dal contenuto d'acqua in esso e dal tipo di combustione, la quale a sua volta dipende dalla temperatura e dalla disponibilità di ossigeno (Bowman et al., 2009).

Le emissioni derivanti alla combustione di biomassa rappresentano un grande disturbo alla chimica atmosferica globale (Andreae et Merlet, 2001). I prodotti principali che si originano dagli incendi influenzano il sistema climatico tramite il rilascio di carbonio, accelerando il naturale ciclo di produzione primaria (Bowman et al., 2009). Contribuiscono inoltre in maniera significativa al bilancio di diversi gas atmosferici e dell'aerosol, rilasciati durante la combustione di biomassa, e rappresentano la causa principale della variabilità interannuale nei tassi d'aumento degli stessi gas, inclusi i gas ad effetto serra come il biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) ed il metano (CH<sub>4</sub>) (Levine, 1994; Andreae et Merlet, 2001; Bowman et Balch, 2008; Bowman et al., 2009; Marlon et al., 2013; van der Werf et al., 2010, 2013).



**fig. 1.2** Una schematica illustrazione dei vari impatti degli incendi sull'atmosfera, sulle superficie terrestre, oceanica e nevosa. Estratta da Ward et al., 2012.

Seiler et Crutzen (1980) sono stati i primi a presentare una stima globale delle emissioni pirogeniche. Ricerche scientifiche effettuate negli anni seguenti hanno migliorato la stima sui prodotti di combustione e dei loro effetti, in modo particolare sull'aerosol per la sua importante influenza sul clima.

Recentemente l'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) ha chiaramente riconosciuto il ruolo e l'effetto delle emissioni provenienti dalla combustione di biomassa su molti componenti del radiative forcing (valore che quantifica le variazioni dei flussi energetici causati dai driver naturali ed antropici dei cambiamenti climatici) a livello globale (**fig. 1.3**) (IPCC, 2013). Il contributo degli incendi sul radiative forcing causa un sostanziale effetto feedback positivo sull'intero sistema climatico (Bowman et al., 2009).

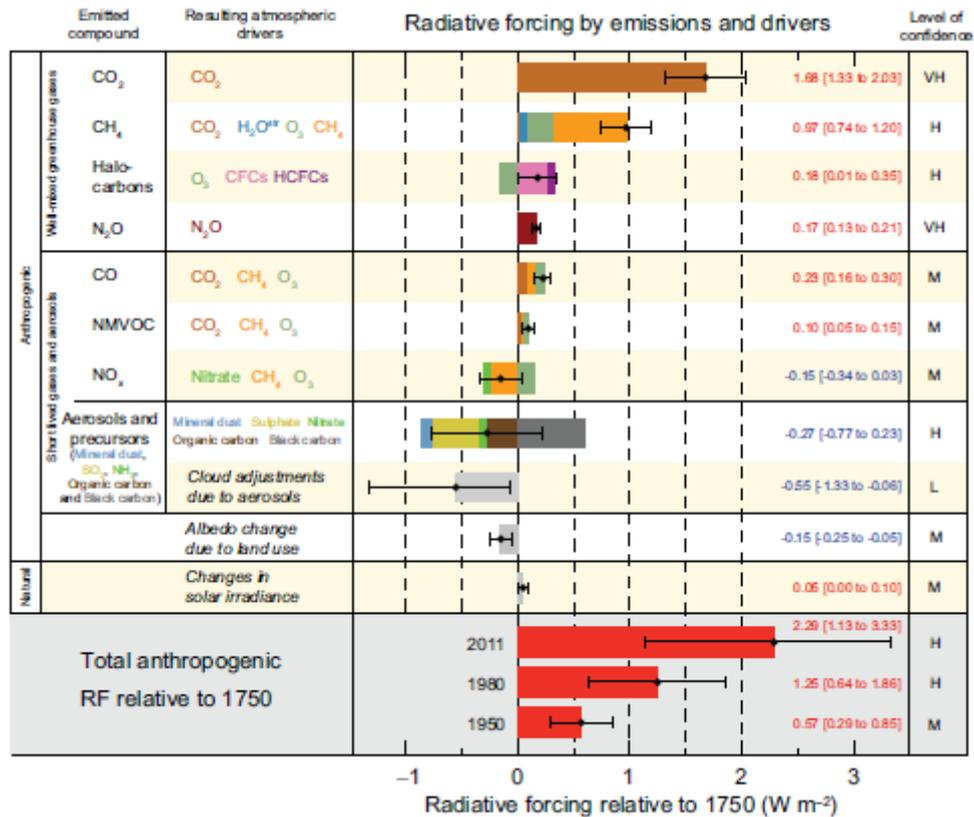


fig. 1.3 Stima del radiative forcing nel 2011 relativa al 1750 e aggregata incertezza per il principali driver dei cambiamenti climatici (IPCC, 2013).

## 1.2. L'AEROSOL

Con il termine aerosol si identifica una complessa miscela di sostanze, organiche ed inorganiche, allo stato solido o liquido che rimangono sospese in atmosfera per tempi più o meno lunghi, a seconda delle dimensioni (il diametro varia da qualche nanometro a decine/centinaia di micrometri) e dell'efficienza dei processi di rimozione (Raes et al., 2000).

L'aerosol prodotto ed emesso nell'atmosfera durante gli incendi è in grado di assorbire e riflettere la radiazione solare incidente alterando l'albedo terrestre ed atmosferico (Ramanathan et Carmichael, 2008; Randerson et al., 2006; Bowman et al., 2009; IPCC, 2013), e influenzando quindi la quantità di energia che il pianeta riesce a riflettere o ad assorbire (Andreae, 2001).

Le particelle di aerosol possono anche agire come nuclei di condensazione, sui quali condensa il vapore acqueo per formare le goccioline delle nuvole (Engelhart et al., 2012; Hennigan et al., 2012). Le emissioni di incendi possono ridurre le dimensioni delle

goccioline delle nuvole (un raggio medio di 9  $\mu\text{m}$  rispetto a quello di 14  $\mu\text{m}$  in nuvole "pulite") e ritardare l'inizio delle precipitazioni, influenzando la formazione di nuvole convettive ed il sistema di circolazione regionale e globale, nonché l'intero ciclo idrologico terrestre (Ramanathan et al., 2001; Andreae et al., 2004).

Un importante frazione delle emissioni prodotte durante la combustione di biomassa è rappresentata dalle particelle più scure come il black carbon, che presenta notevoli proprietà di assorbimento della radiazione solare (Andreae, 2001; Ramanathan et Carmichael, 2008). Il black carbon, che si forma da combustione incompleta di composti organici e di combustibili fossili, comprende al suo interno altre specie chimiche quali solfati, nitrati, composti organici, polveri e sali marini (Guazzotti et al., 2001; Ramanathan et Carmichael, 2008). E' rimosso dall'atmosfera per precipitazione umida (pioggia e neve) e secca (per gravità) e questi efficienti processi di rimozione limitano il tempo di vita atmosferico del black carbon a circa una settimana (Penner et Novakov, 1996; Ramanathan et Carmichael, 2008). Il black carbon può essere trasportato a lunga distanza e può mescolarsi con altri aerosol; questo mix può formare nuvole atmosferiche marroni con un'estensione verticale di 3-5 km (Ramanathan et Carmichael, 2008).

Il black carbon ha un grande effetto sul riscaldamento globale, secondo solo alla  $\text{CO}_2$ , che deriva dalla sua notevole capacità di assorbire radiazione luminosa. Gli si attribuisce un radiative forcing pari al 55% di quella della  $\text{CO}_2$  ed ha un'influenza sul riscaldamento climatico maggiore rispetto a quella di tutti i gas ad effetto serra, quali metano, clorofluorocarburi, ossido nitroso ed ozono troposferico (Andreae, 2001; Jacobson, 2004; van der Werf, 2004; Randerson et al., 2006; Running, 2006; McConnell et al., 2007; Ramanathan et Carmichael, 2008; Bowman et al., 2009).

Jacobson (2004) propone che l'effetto del riscaldamento climatico dovuto alla presenza del black carbon nell'aerosol può bilanciare l'effetto di raffreddamento dovuto alla riflessione della radiazione solare incidente ad opera dei componenti (generalmente molto "chiari") di solfato. La deposizione del black carbon aumenta in modo significativo l'assorbimento solare, contribuendo ad accelerare lo scioglimento della neve e del ghiaccio marino (Ramanathan et Carmichael, 2008; Ward et al., 2012).

### 1.3. I GAS SERRA

Le emissioni di CO<sub>2</sub> da combustione di biomassa ammontano fino al 50% rispetto a quelle derivanti dalla combustione di combustibili fossili (rispettivamente da 2.0 a 4.0 Pg C yr<sup>-1</sup> contro 7.2 Pg C yr<sup>-1</sup>) (Andreae et Merlet, 2001; van der Werf et al., 2006; Bowman et al., 2009).

Stime di modelli delle emissioni di carbonio da incendi indicano un rilascio medio pari a 2.1 Pg C yr<sup>-1</sup> nel periodo 1997-2009, con un'alta variabilità interannuale (rispettivamente 2.8 Pg C yr<sup>-1</sup> e 1.6 Pg C yr<sup>-1</sup> nel 1998 e 2001) (van der Werf et al., 2010).

Le emissioni causate da incendi da deforestazione, invece, sono stimate in 0.65 Pg C yr<sup>-1</sup> ed hanno contribuito per circa il 19% sull'aumento totale della radiative forcing dall'era preindustriale fino ai giorni nostri (Bowman et al., 2009).

Durante il periodo 2001-2009 la maggior parte delle emissioni di carbonio proviene principalmente dagli incendi originatisi nelle savane e nelle praterie (circa il 44%) con altri contributi da incendi in zone tropicali (circa il 16%), incendi di foreste in zone extratropicali (circa il 15%), combustione di rifiuti agricoli (circa il 3%) ed incendi di torbiere tropicali (circa il 3%) (van der Werf et al., 2010).

Oltre la metà delle emissioni a livello globale provengono dall'Africa (circa il 52%), seguita dal Sud America (circa il 15%), dall'Asia equatoriale (circa il 10%), dalle regioni boreali (circa il 9%) e dall'Australia (circa il 7%). Nelle regioni boreali, le emissioni asiatiche sono circa 2.5 volte più alte rispetto a quelle del Nord America e comparabili a quelle australiane. Gli incendi boschivi, inoltre, rappresentano la principale fonte di emissioni (96% in Nord America e 81% nell'Asia boreale), mentre gli incendi di rifiuti agricoli sono più importanti in Europa e nell'Asia centrale (van der Werf et al., 2010).

I continenti africano e australiano contribuiscono maggiormente nel bilancio globale di carbonio; le foreste, invece, pur contenendo grandi quantitativi di combustibile, svolgono un ruolo modesto nelle emissioni di carbonio da incendi (escludendo la deforestazione). Questa ridotta influenza è dovuta ad una più completa ossidazione del combustibile durante gli incendi nelle savane, che contribuisce ad una ridotta produzione di CH<sub>4</sub> e di CO. L'America e l'Asia tropicali emettono grandi quantità di gas in traccia (CH<sub>4</sub> e CO) associate agli incendi da deforestazione e delle torbiere, costituendo approssimativamente circa la metà delle emissioni pirogeniche globali di CH<sub>4</sub> (van der Werf et al., 2010).

La deforestazione, ovvero la conversione della foresta ad altri tipi d'uso delle terre, è la seconda più grande fonte globale all'emissione di CO<sub>2</sub> in atmosfera, dopo la combustione di combustibili fossili. Il contributo della deforestazione e della "degradazione" delle foreste (definita come parziale deforestazione con oltre il 10-30% della copertura vegetale rimanente) ammonta a circa 1.2 Pg C yr<sup>-1</sup> durante il periodo 1997-2006, che corrisponde dal 12% al 20% delle emissioni antropogeniche totali (van der Werf et al., 2009).

Le emissioni di CO<sub>2</sub> da incendi possono essere bilanciate tramite assorbimento di carbonio dal materiale vegetale sopravvissuto all'evento incendiario o durante la successiva ricrescita di biomassa su scale decennali (Bowman et al., 2009; van der Werf et al., 2010).

Il 23% delle emissioni di carbonio da incendio (0.5 Pg C yr<sup>-1</sup>) derivanti da deforestazione, da degradazione di foreste e da incendi in torbiere nelle sole zone tropicali non sono però compensate dalla ricrescita per la continua deforestazione (principalmente nel Sud America). Tutti gli incendi contribuiscono al rilascio di CH<sub>4</sub>, ma la quantità rilasciata per unità di biomassa combusta varia enormemente tra i differenti tipi di incendi (gli incendi delle torbiere emettono metano anche dieci volte in più rispetto agli incendi delle savane) (van der Werf et al., 2010).

Un elevato consumo di combustibili è caratteristico dell'Asia equatoriale, poiché la maggior parte degli incendi avvengono nelle torbiere e nelle aree forestali. Gli incendi nelle savane del Sud America consumano molto più combustibile rispetto a quelle dell'Africa, che a loro volta consumano molto più carbonio rispetto alle savane in Australia. (van der Werf et al., 2010).

Il contributo netto derivante dai prodotti di combustione di biomassa non è ancora del tutto chiaro e la sua valutazione risulta ancora una sfida importante per tutta la comunità scientifica (Ward et al., 2012). La combustione di biomassa potrebbe avere un forcing negativo (raffreddamento) a breve termine (circa 10 anni) sul clima globale, mentre i gas ad effetto serra persistenti vita sono in grado di eliminare o ridurre il raffreddamento risultante dopo diversi decenni (circa 100 anni) (Jacobson, 2004).

Il quinto rapporto dell'IPCC stima che i prodotti della combustione di biomassa contribuiscono ad una radiative forcing pari a  $+0.00 \pm 0.20 \text{ W m}^{-2}$  (IPCC, 2013).

Su brevi scale temporali, le emissioni pirogeniche sono legate alla disponibilità di biomassa (dove elevati tassi di precipitazioni portano alla formazione di maggiori carichi di combustibile), alla completezza del processo di combustione (che incrementa in presenza di condizioni meteorologiche favorevoli quali alte temperature, siccità e venti che ne aumentano l'infiammabilità del combustibili e nelle aree di deforestazione con elevate densità e persistenze degli incendi), alla mortalità della vegetazione (che causa un aumento della disponibilità e nel consumo di combustibile) (Flannigan et al., 2005; Jain et al., 2006; van der Werf et al., 2010).

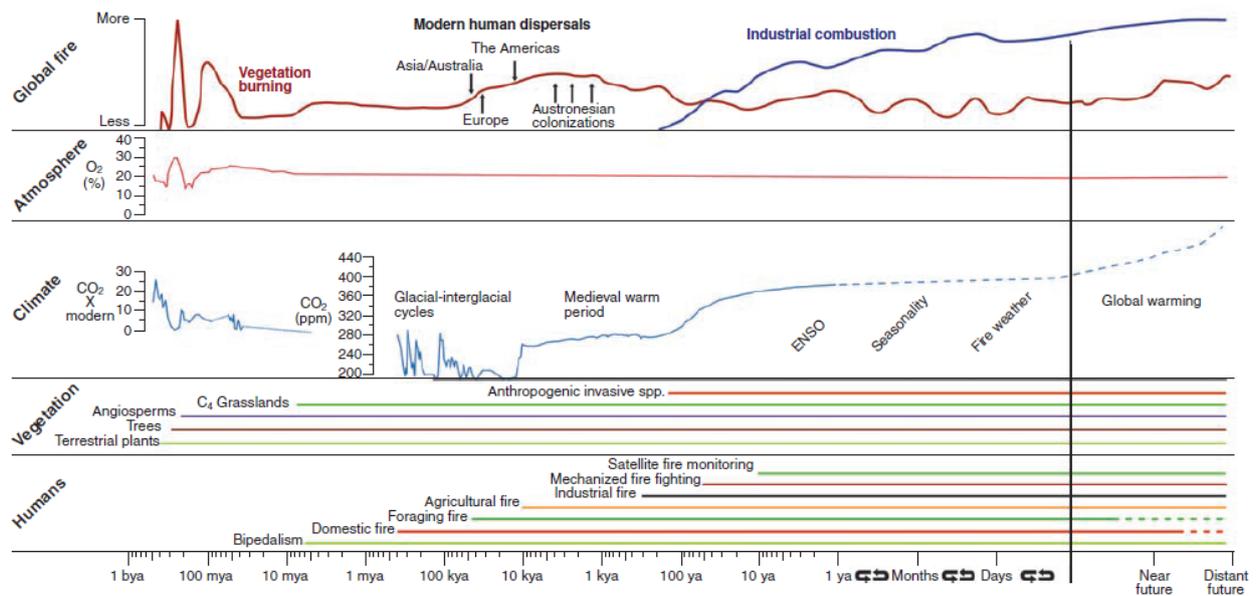
#### **1.4. IL CLIMA E GLI INCENDI: UNA PALEOPROSPETTIVA**

Le informazioni sui cambiamenti passati nei regimi degli incendi possono essere fornite dai record sedimentari di charcoal tramite la loro abbondanza totale per unità di sedimento, la quale è assunta proporzionale alla biomassa totale bruciata in un dato ambiente di deposizione (Power et al., 2008; Marlon et al., 2013).

Resti fossili di charcoal indicano che gli incendi sono iniziati nel tardo Siluriano (circa 420 milioni BP) (**figura 1.4**), subito dopo la comparsa delle piante terrestri (Bowman et al., 2009, 2011; Scott et Glasspool, 2006; Daniau et al., 2012).

Gli incendi in natura risultano essere episodici ma la loro frequenza ed entità è influenzata dai processi climatologici e biologici che operano nel corso del tempo (Marlon et al., 2013). Precipitazioni, umidità, temperatura dell'aria, fulmini e vento sono i principali responsabili dell'innesco e del propagarsi degli incendi. Le emissioni degli incendi influenzano, a loro volta, l'intero sistema climatico (Marlon et al., 2013).

Le variazioni dei livelli d'ossigeno (la combustione può avvenire quando la concentrazione di O<sub>2</sub> atmosferico è tra il 13 ed il 35%), del clima e della vegetazione hanno controllato gli incendi per centinaia di milioni di anni (Scott et al., 2000; Bowman et al., 2009; Marlon et al., 2013).



**fig. 1.4** Ricostruzione dell'attività incendiaria basata su record di charcoal nel pre-Quaternario, nel Quaternario e nell'Olocene in relazione all'ossigeno atmosferico  $O_2$  e alla concentrazione di  $CO_2$ , alla comparsa della vegetazione e degli esseri umani. Estratta da Bowman et al. (2009).

Durante il passato ciclo climatico glaciale-interglaciale l'attività incendiaria sul nostro pianeta è largamente variata in risposta ai cambiamenti globali a lungo termine del clima e della vegetazione, generalmente con una più bassa attività durante periodi più freddi ed una più alta attività nei periodi più caldi e secchi (Power et al., 2008; Bowman et al., 2009; Daniau et al., 2010b; Whitlock et al., 2010; Marlon et al., 2013).

Su piccole scale spaziali e temporali, la circolazione atmosferica e l'umidità determinano la locazione, l'incidenza e l'intensità delle tempeste di fulmini che fungono da ignizione per gli incendi (Bartlein et al., 2008; Marlon et al., 2013). Le condizioni meteorologiche e la vegetazione sono inoltre in grado di determinare la velocità dei venti superficiali, il gradiente di pressione del vapore e, di conseguenza, i tassi di essiccazione del combustibile e l'umidità del suolo, influenzando la probabilità dell'innesco della combustione così come le dinamiche di propagazione dell'incendio (Marlon et al., 2013).

Su scale spaziali e temporali più grandi i più importanti effetti sugli incendi sono i cambiamenti nella temperatura e nelle precipitazioni, cioè i principali responsabili della produttività primaria (disponibilità di combustibile), della composizione e della struttura della biomassa (infiammabilità del combustibile) (Carmona-Moreno et al., 2005; Moritz et al., 2012; Marlon et al., 2013).

Su scale temporali millenarie, la relazione clima-incendio è stata invece governata dai cambiamenti nella composizione atmosferica, dalla temperatura e dalla distribuzione

latitudinale e stagionale della radiazione solare, che fungono come una sorta di fertilizzante per la crescita della biomassa (Millspaugh et al., 2000; Hély et al., 2010; Marlon et al., 2013; Zennaro et al., 2014).

Il clima influenza l'attività incendiaria agendo principalmente sulla disponibilità di biomassa. L'aumento delle temperature e della CO<sub>2</sub> atmosferica favorisce una maggiore produzione primaria, che potrebbe risultare in una maggiore quantità di combustibile disponibile ad essere bruciato e quindi in un aumento dell'attività incendiaria stessa (Daniau et al., 2010b; van der Werf et al., 2010; Marlon et al., 2008, 2013).

Esiste una relazione temperatura-incendio che è mediata da quella precipitazioni-incendio (Marlon et al., 2013). Gli incendi rispondono in modo differente alle precipitazioni: in ambienti aridi e semi-aridi l'aumento delle precipitazioni favorisce la formazione e la disponibilità di biomassa, tendendo a favorire gli incendi; in ambienti umidi le aumentate precipitazioni possono limitare la propagazione degli incendi (Marlon et al., 2013).

Le precipitazioni influiscono quindi sull'infiammabilità e sulla disponibilità del combustibile, in quanto le condizioni devono essere umide abbastanza per permettere la crescita di biomassa e secche abbastanza per permetterne la combustione (Pyne, 2001).

Ciò che emerge è una relazione tra il clima e l'incendio nella quale la combustione di biomassa è maggiore a livelli intermedi di umidità ad una data temperatura (Marlon et al., 2013).

## **1.5. L'UOMO ED IL FUOCO**

Il momento in cui gli uomini hanno iniziato ad usare il fuoco, con un uso routinario e massiccio, punto cruciale nella loro evoluzione, è molto dibattuto (Wrangham et al., 1999; Roebroeks et Villa, 2011).

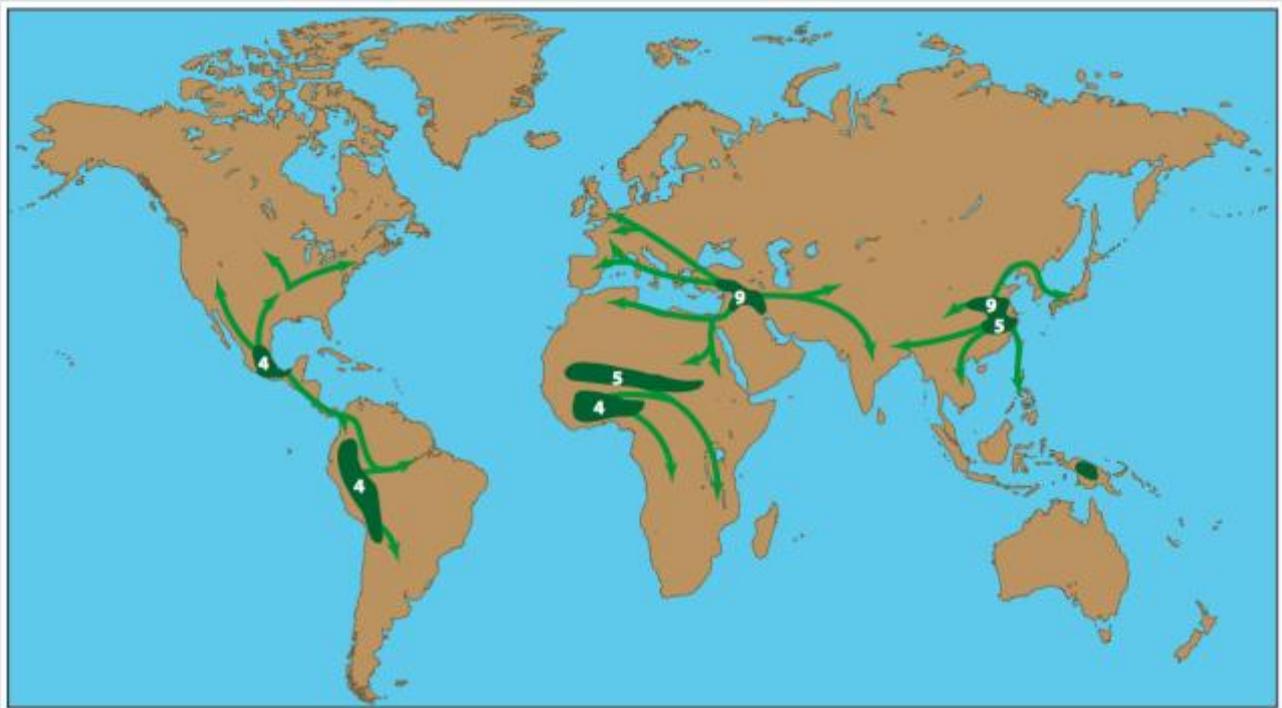
L'aumento dell'estensione della savana, un ecosistema altamente infiammabile dove si sono evoluti i primi ominidi, potrebbe aver contribuito alla diffusione degli incendi (Segalen et al., 2007). Resti fossili suggeriscono che gli ominidi cucinassero utilizzando il fuoco già prima di 1.6 milioni di anni fa (Wrangham et al., 1999; Roebroeks et Villa, 2011), anche se un regolare uso del fuoco sembra essere iniziato molto più tardi, circa 300-400 mila anni fa BP (Karkanas et al., 2007; Roebroeks et Villa, 2011).

Il routinario utilizzo del fuoco per scopi domestici, venatori e di gestione della vegetazione è invece avvenuto "recentemente", nelle ultime decine di migliaia di anni (Bowman et al., 2009).

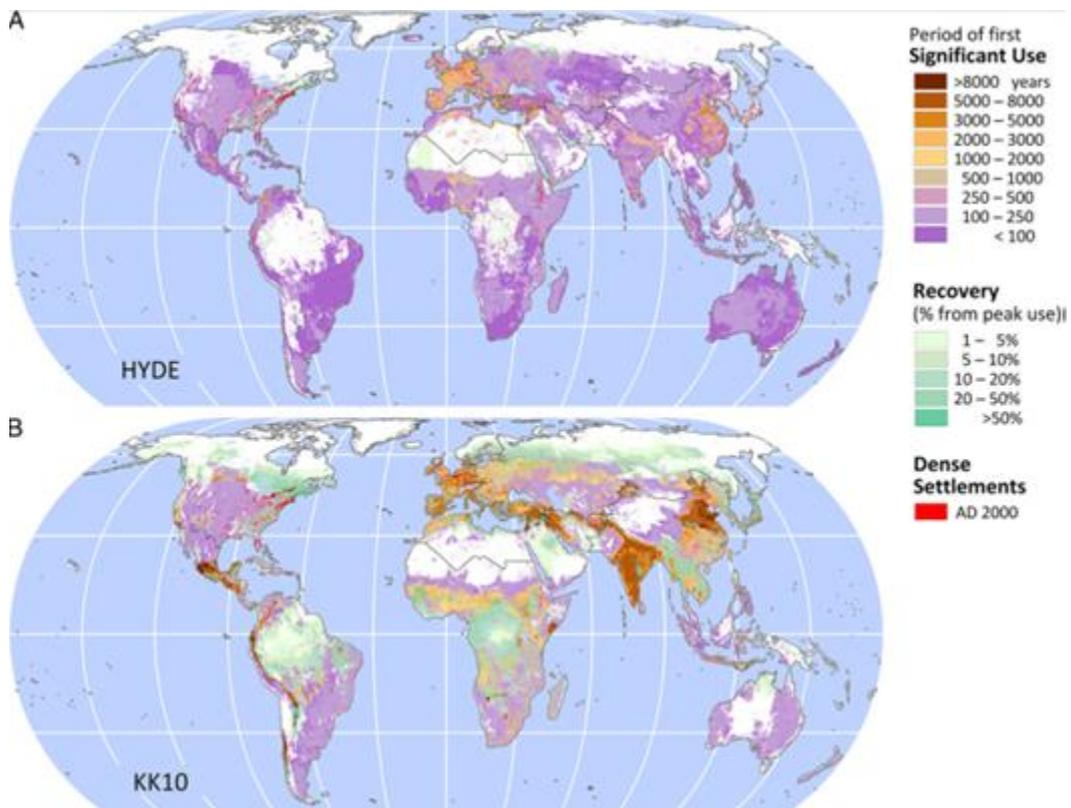
L'iniziale influenza degli uomini sugli incendi è stata per lo più a scala regionale, dettata dalla densità della popolazione, dai loro insediamenti e dall'uso della terra. Gli uomini hanno alterato continuamente l'attività del fuoco tramite l'innescò di incendi quando e dove questi erano naturalmente rari, estendendo così le stagioni degli incendi ed impattando sulla distribuzione e sul tipo della vegetazione (Chuvieco et al., 2008; Whitlock et al., 2010).

Nelle ultime migliaia di anni, gli uomini hanno sempre più utilizzato il fuoco per il disboscamento, cioè per convertire foreste e terre ricoperte da alberi a terreni adatti alla coltivazione e al pascolo di animali (**fig. 1.5** e **fig. 1.6**) (Scott et al., 2000; Ruddiman, 2003; Bowman et al., 2009; Krebs et al., 2010; van der Werf et al., 2010; Ward et al., 2012; Marlon et al., 2013; Ruddiman, 2013). Queste pratiche hanno determinato impatti sempre più importanti nelle diverse regioni geografiche, e potenzialmente influenzando anche il clima attraverso il rilascio di grandi quantità di gas ad effetto serra (Marlon et al., 2008; Power et al., 2008).

Da sempre, quindi, gli esseri umani convivono con il fuoco (Whitlock et al., 2010). A questo proposito, la domanda fondamentale riguarda se e quando gli uomini abbiano cominciato ad alterare in maniera "significativa" ed "osservabile" il verificarsi degli incendi e, di conseguenza, gli aspetti del sistema climatico influenzati dai loro prodotti di emissione.



**fig. 1.5** La diffusione dell'agricoltura da vari centri di origine durante i passati 10 mila anni. I numeri indicano il tempo in migliaia di anni della diffusione dai centri di origine. Estratta da Ruddiman (2013).



**fig. 1.6** Variazioni temporali dei primi significanti usi e recuperi delle terre dal 6 mila a.C al 2 mila d.C., basati su ricostruzioni storiche dai modelli HYDE (A) e KK10 (B). Estratta da Ellis et al. (2013).

## 1.6. "THE EARLY ANTROPOGENIC HYPOTHESIS"

Crutzen et Stoermer (2000) definiscono con "Antropocene" il periodo durante il quale *"global effects of human activities have become clearly noticeable"*. Secondo gli autori, le attività umane, a partire dall'invenzione della macchina a vapore (1784) e durante la rivoluzione industriale, avrebbero quindi prodotto CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> in quantità tali da alterare la loro composizione naturale in atmosfera.

Tuttavia, il periodo in cui gli uomini hanno cominciato ad alterare il sistema climatico è ancora enormemente dibattuto. Sono molti, infatti, gli studiosi che propongono che l'impatto antropogenico sul sistema climatico terrestre potrebbe essere iniziato molto prima della rivoluzione industriale.

Tra questi, Ruddiman (2003) propone un'ipotesi provocante secondo la quale le emissioni di questi gas causate principalmente da incendi, deforestazione e pratiche agricole, di natura sostanzialmente antropica, sarebbero consistenti già migliaia di anni fa, durante il medio Olocene. Questa ipotesi è basata sulle seguenti argomentazioni:

- 1) le variazioni cicliche negli ultimi 350 mila anni delle concentrazioni di biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) e di metano (CH<sub>4</sub>), controllate dai cambiamenti orbitali della Terra, mostrano delle anomalie durante l'Olocene. Le concentrazioni di CO<sub>2</sub> e del CH<sub>4</sub>, rispettivamente 8000 e 5000 mila anni fa, sarebbero aumentate in modo "anomalo", non seguendo quindi le forzanti naturali quali insolazione e temperatura;
- 2) un ampio numero di evidenze palinologiche, archeologiche, culturali, storiche e geografiche forniscono prove importanti sui cambiamenti antropogenici causati dalla scoperta delle pratiche agricole e dalla successiva espansione dell'agricoltura in Eurasia, fra i quali l'inizio di un consistente disboscamento e la coltivazione del riso, rispettivamente 8000 e 5000 anni fa. L'inizio e l'intensificazione di questi impatti coincide con l'aumento delle concentrazioni di CO<sub>2</sub> e di CH<sub>4</sub>, come dedotti dall'analisi di carote di ghiaccio, aumento non prevedibile considerando i cambiamenti "naturali" dei principali parametri climatici globali.

Piccoli cambiamenti orbitali terrestri influiscono sulla quantità di radiazione solare che raggiunge la Terra e, come conseguenza, le concentrazioni dei gas ad effetto serra atmosferici variano ciclicamente.

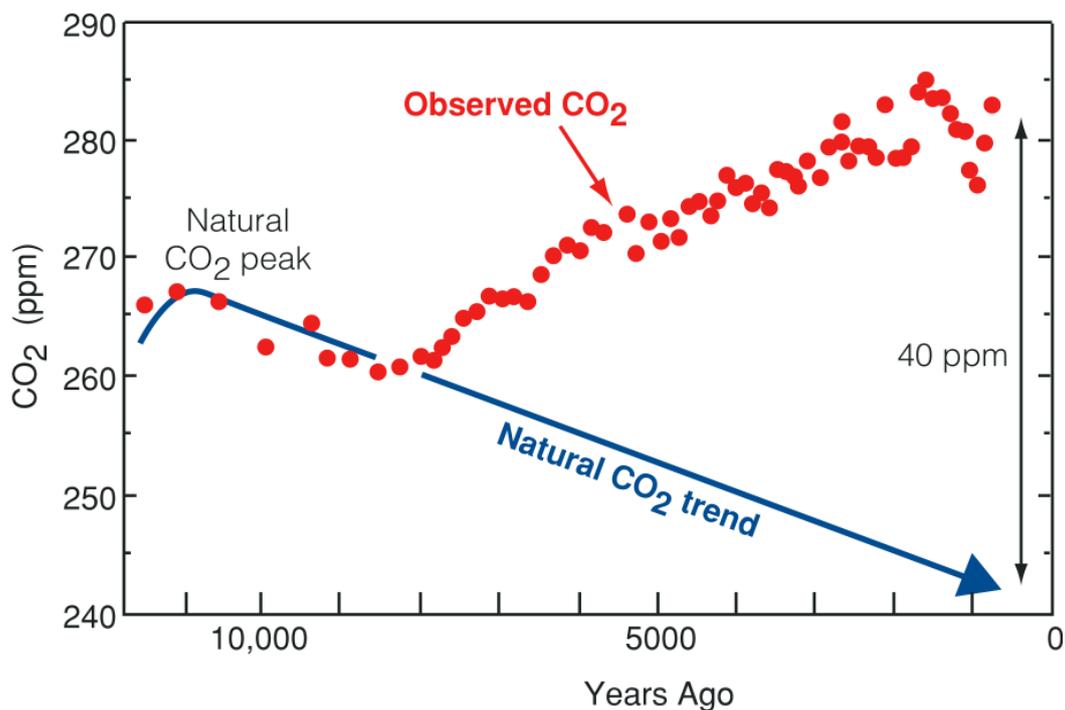
Negli ultimi 400 mila anni si sono verificati quattro importanti cambiamenti nelle concentrazioni dei gas ad effetto serra. Con cicli di 110 mila anni la CO<sub>2</sub> è aumentata

rapidamente per poi diminuire costantemente per almeno 15 mila anni. Diversi record di questi cambiamenti ciclici, determinati in carote di ghiaccio, evidenziano che le concentrazioni di CO<sub>2</sub> e di CH<sub>4</sub> dovrebbero essere diminuite negli ultimi 10 mila anni, seguendo i cambiamenti orbitali terrestri (Epica Community Members, 2004; Ruddiman, 2007).

Le concentrazioni di biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) (**fig. 1.7**) e di metano (CH<sub>4</sub>) (**fig. 1.8**), invece, sono aumentate negli ultimi 8 mila e 5 mila anni rispettivamente.

La concentrazione di CO<sub>2</sub> hanno raggiunto un picco di 268 ppm tra 11 mila e 10 mila anni fa, diminuisce fino a 261 ppm 8 mila anni fa per poi aumentare fino a 280-285 ppm in era pre-industriale. Il trend risulta anomalo considerando i cambiamenti a livello orbitale e paragonando gli andamenti della concentrazione di CO<sub>2</sub> durante l'Olocene con le dinamiche climatiche osservate nei precedenti periodi interglaciali.

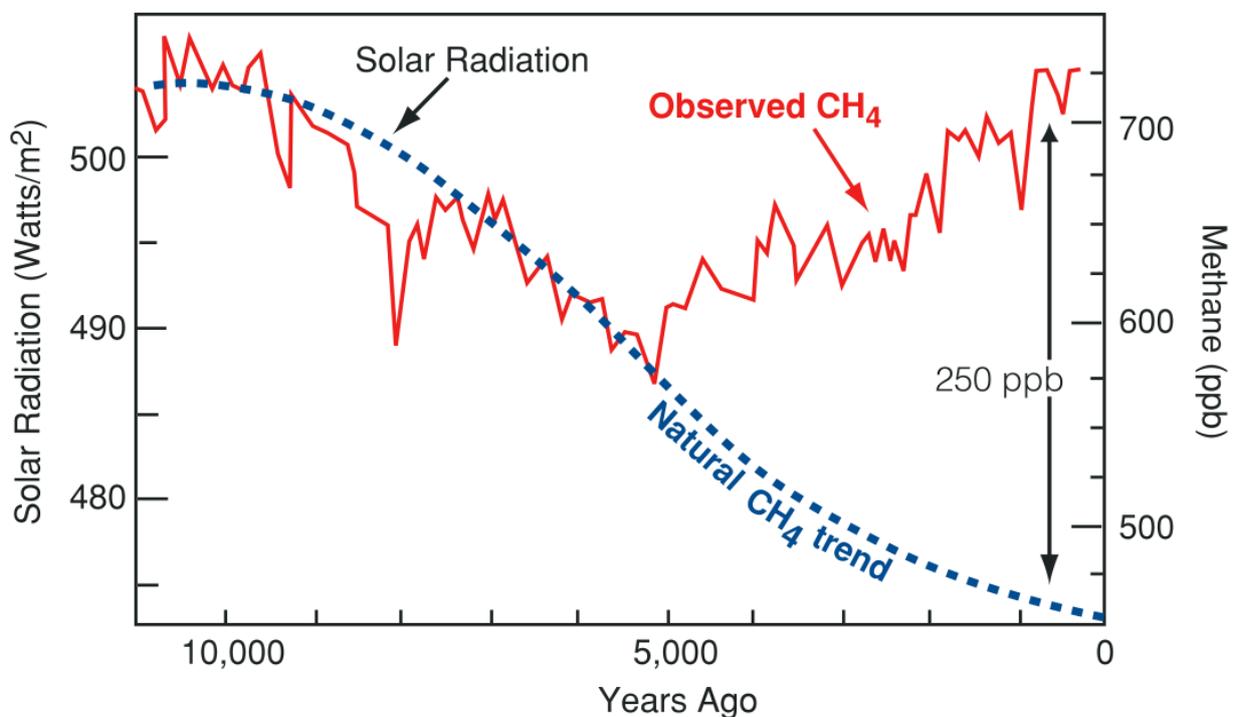
Questa anomalia è sincrona alla formazione dei primi insediamenti stanziati in Asia e ad un forte sviluppo delle pratiche agricole e di deforestazione, ad opera dei primi agricoltori allo scopo di creare spazio per nuovi insediamenti, terreni agricoli e per l'allevamento di bestiame.



**fig. 1.7** Trend di CO<sub>2</sub> durante l'Olocene. Estratta da Ruddiman, 2007.

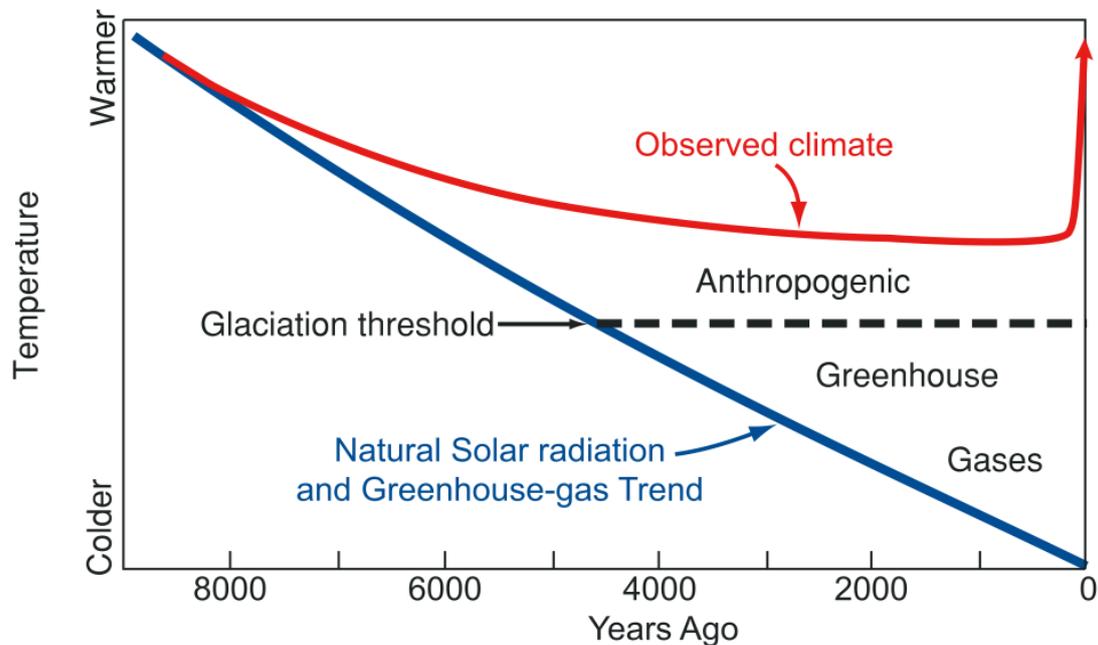
La concentrazione di metano atmosferico ha raggiunto il picco più recente 10 mila anni fa e ci si aspetterebbe una continua diminuzione da allora se il metano avesse "seguito" un andamento "naturale", come nel caso dei precedenti 4 cicli glaciali-interglaciali. In seguito all'ultimo picco di circa 10 mila anni fa, la concentrazione di metano è diminuita per 2000 anni circa e, successivamente, è ricominciata ad aumentare.

Questo aumento non sarebbe spiegabile considerando esclusivamente le forzanti naturali, come l'andamento della temperatura e dell'insolazione. Ruddiman suggerisce che altre cause siano da considerare per la spiegazione di questo trend, quali le attività antropiche come le pratiche agricole legate alla risicoltura ed ai primi insediamenti umani in Asia meridionale.



**fig. 1.8** Trend di CH<sub>4</sub> durante l'Olocene. Estratta da Ruddiman, 2007.

L'aumento antropico di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> potrebbe aver impedito, come suggerisce Ruddiman, l'inizio di una nuova deglaciazione (**fig. 1.9**), che risulterebbe prevedibile considerando i cambiamenti orbitali. Le emissioni di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> dall'Olocene potrebbero aver contribuito, infatti, ad un riscaldamento medio a livello globale di circa 0.75°C, con oltre 2°C alle alti latitudini di entrambi gli emisferi.



**fig. 1.9** Le attività umane durante l'Olocene hanno causato aumenti nelle concentrazioni di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, potrebbero aver impedito l'inizio di una nuova deglaciazione. Estratta da Ruddiman, 2007.

Ruddiman, inoltre, propone che disastri globali come le pandemie potrebbero essere state responsabili delle oscillazioni a breve termine delle concentrazioni di CO<sub>2</sub>, pari a circa 10 ppm, nell'ultimo millennio. Le pandemie, in particolare la peste nera che imperversò in Europa tra il 1347 ed il 1353, hanno causato una diminuzione di circa un terzo della popolazione del continente, riforestazione (dovuta all'abbandono delle campagne e delle fattorie) e, di conseguenza, maggior sequestro di carbonio nella biosfera. Anche lo sterminio degli indigeni nelle Americhe sarebbe correlato, secondo Ruddiman, ad una diminuzione della concentrazione di CO<sub>2</sub> nel XVI secolo (Ruddiman, 2007). Queste ipotesi sono ultimamente molto dibattute in ambito paleoclimatico.

Molti studiosi rigettano l'ipotesi proposta da Ruddiman. La critica principale si basa sulla bassa densità della popolazione che difficilmente avrebbe potuto avere un impatto così importante sull'atmosfera e sul sistema climatico intero. Secondo Ruddiman, invece, sarebbe necessario considerare la diversa quantità di terre pro-capite necessaria ai "primi" agricoltori durante il primo e medio Olocene, dovuta alla minore efficienza nelle pratiche agricole (Ruddiman et Ellis, 2009).

L'ipotesi che gli uomini abbiano usato la stessa quantità pro-capite di terra per gli ultimi 7 mila anni pare non sia infatti realistica e non supportata da dati storici ed archeologici (Ruddiman, 2013).

Non è ancora chiaro se l'attività incendiaria sia aumentata 8 mila o 5 mila anni fa, parallelamente ai primi insediamenti stanziali, e se possa aver causato l'anomalia osservata nei record di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Le carote di ghiaccio e di sedimenti lacustri permettono la quantificazione della biomassa bruciata durante l'Olocene, per determinare se e come gli uomini possono essere stati in grado di influenzare il sistema climatico terrestre per migliaia di anni.

### **1.7. SCOPO DELLA TESI**

Proprio per la mancanza di queste informazioni, il mio lavoro di tesi mira a fornire dati relativi alle variazioni dell'attività incendiaria durante l'Olocene. Una tale ricostruzione è utile per stabilire, ad esempio, se le forzanti climatiche naturali possano "spiegare" i trend osservati ed eventualmente considerare la possibilità che l'uomo possa aver avuto un ruolo osservabile e quantificabile nel definire l'attività incendiaria nelle ultime migliaia di anni.

I dati saranno raccolti, mediante analisi chimiche, da un prezioso archivio ambientale, quale la carota di ghiaccio antartica di Talos Dome. La posizione geografica di questo archivio permette una visione "semi emisferica" di questo importante fenomeno, il fuoco, e fornisce dati da regioni geografiche finora non investigate per questo tipo di paleoricostruzioni climatiche. L'approccio che viene adottato in questo lavoro di tesi differisce dai precedenti tentativi atti a ricostruire la storia degli incendi, che classicamente si basano sulla compilazione e sintesi di numerose ricostruzioni locali (qualche decina di km) che impiegano l'analisi di charcoal in carote marine e lacustri come proxy per l'individuazione e ricostruzione di incendi.

### **1.8. COME RICOSTRUIRE L'ATTIVITA' INCENDIARIA DEL PASSATO?**

Lo studio dell'attività incendiaria del passato attraverso l'uso di carote di ghiaccio permette di fornire dati provenienti da regioni del pianeta privi di record di paleoincendi. Le carote di ghiaccio provenienti dalle regioni polari ed extrapolari e da ghiacciai ad alte quote forniscono dati complementari a quelli presenti nel *Global Charcoal Database* (GCD) (Kehrwald et al., 2010; Marlon et al., 2013), ossia una collezione di centinaia di record che

vede l'impiego di charcoal come indicatore di combustione di biomassa (incendi di vegetazione) (Power et al., 2008; Marlon et al., 2013).

La combustione di biomassa rilascia una grande quantità di composti, i quali sono trasportati attraverso l'atmosfera, depositati sulle superfici dei ghiacciai o delle calotte polari ed eventualmente incorporati negli strati di ghiaccio che si accumulano, fornendo così informazioni sul clima e sull'ambiente del passato (Gambaro et al., 2008; Kehrwald et al., 2010; Kawamura et al., 2012).

Il campo di ricerca della ricostruzione dell'attività incendiaria del passato attraverso l'uso di carote di ghiaccio è ancora nella sua fase embrionale. La grande disponibilità di archivi ambientali e l'elevato numero di carote di ghiaccio prelevate, tuttavia, consentirà in futuro di ottenere maggiori informazioni su uno degli aspetti meno conosciuti del sistema climatico (Kehrwald et al., 2010).

## **1.9. LE CAROTE DI GHIACCIO**

I ghiacci polari, oltre a svolgere un ruolo fondamentale nel sistema climatico del nostro pianeta, costituiscono l'archivio naturale più dettagliato e completo del clima e dell'ambiente del passato. Le carote di ghiaccio provenienti dalle regioni polari sono largamente utilizzate nella ricerca paleoclimatica per ricostruire dettagliati record climatici ed ambientali risalenti a centinaia di migliaia di anni (Legrand et Mayewsky, 1997).

Perforazioni profonde, eseguite in Groenlandia ed in Antartide, hanno permesso di ottenere molte informazioni dettagliate sui parametri paleoclimatici registrati contemporaneamente in entrambi gli emisferi. L'analisi di questi record è stata di notevole importanza per avanzare e valutare ipotesi circa i principali fenomeni e variazioni climatiche avvenuti nel passato e sulle loro cause.

Le carote di ghiaccio delle regioni polari hanno documentato i principali cambiamenti climatici ed ambientali del passato, fornendo record unici di temperature, della composizione atmosferica (ad esempio gas ad effetto serra), dei tassi di accumulo della neve, delle attività vulcaniche e solari, del carico di polveri atmosferiche e anche della combustione di biomassa (Frezzotti et al., 2004a; Jouzel et al., 2007; Kehrwald et al., 2012).

La risoluzione temporale dei record forniti dalle carote di ghiaccio polari dipende dalla locazione delle carote stesse. Le carote di ghiaccio polari forniscono informazioni globali su grandi scale temporali, a differenza di quelle provenienti dalle medie latitudini che invece riflettono parametri climatici regionali su scale temporali minori (Kerhwal et al., 2010; Kawamura et al., 2012).

Molte proprietà chimiche e fisiche delle specie ioniche, delle polveri, degli elementi in tracce e dei composti organici rimangono invariate una volta che i composti sono immagazzinati all'interno del ghiaccio polare. Queste matrici presentano meno interferenze analitiche rispetto ad altri archivi ambientali, quali sedimenti, e per questo motivo le loro analisi chimiche possono risultare più agevoli (EPICA Community Members, 2004; Hopmans et al., 2013).

Le carote di ghiaccio, affinché possano essere databili e fungere da buoni archivi utili per gli studi paleoclimatici e paleoambientali, devono presentare alcuni importanti requisiti. Devono provenire da una copertura ghiacciata permanente, che non vada in contro ad uno scioglimento significativo, l'accumulo nevoso deve essere positivo, la stratificazione del ghiaccio deve essere quanto più regolare ed orizzontale ed il substrato roccioso sul quale poggia il ghiaccio deve essere relativamente piatto.

Queste caratteristiche limitano le perforazioni delle carote di ghiaccio solo ad alcune regioni, come i ghiacci polari ed i ghiacciai montani ad elevate altitudini (**fig. 1.10**). L'uso delle carote di ghiaccio come archivio ambientale offre importanti vantaggi in quanto sono caratterizzate da una buona risoluzione temporale, permettono una precisa datazione, sono un archivio multi-proxy e rappresentano l'unico sistema di immagazzinamento di campioni paleoatmosferici.

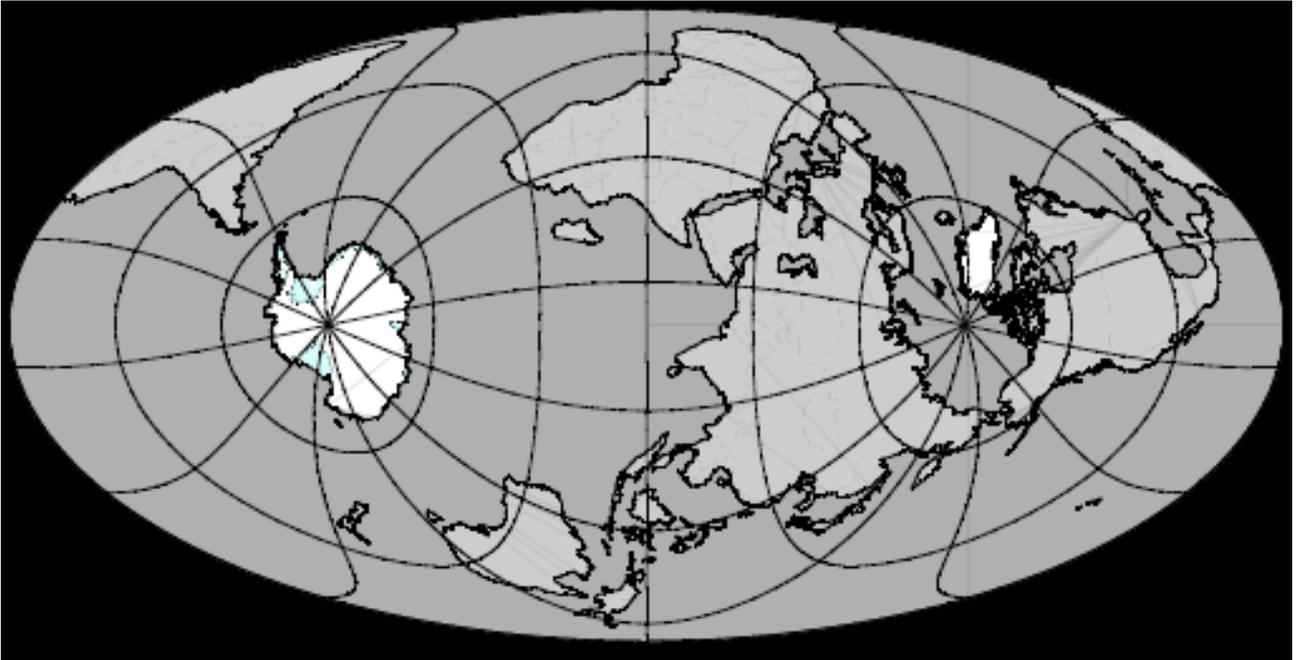


fig. 1.10 Distribuzione delle calotte polari sulla Terra.

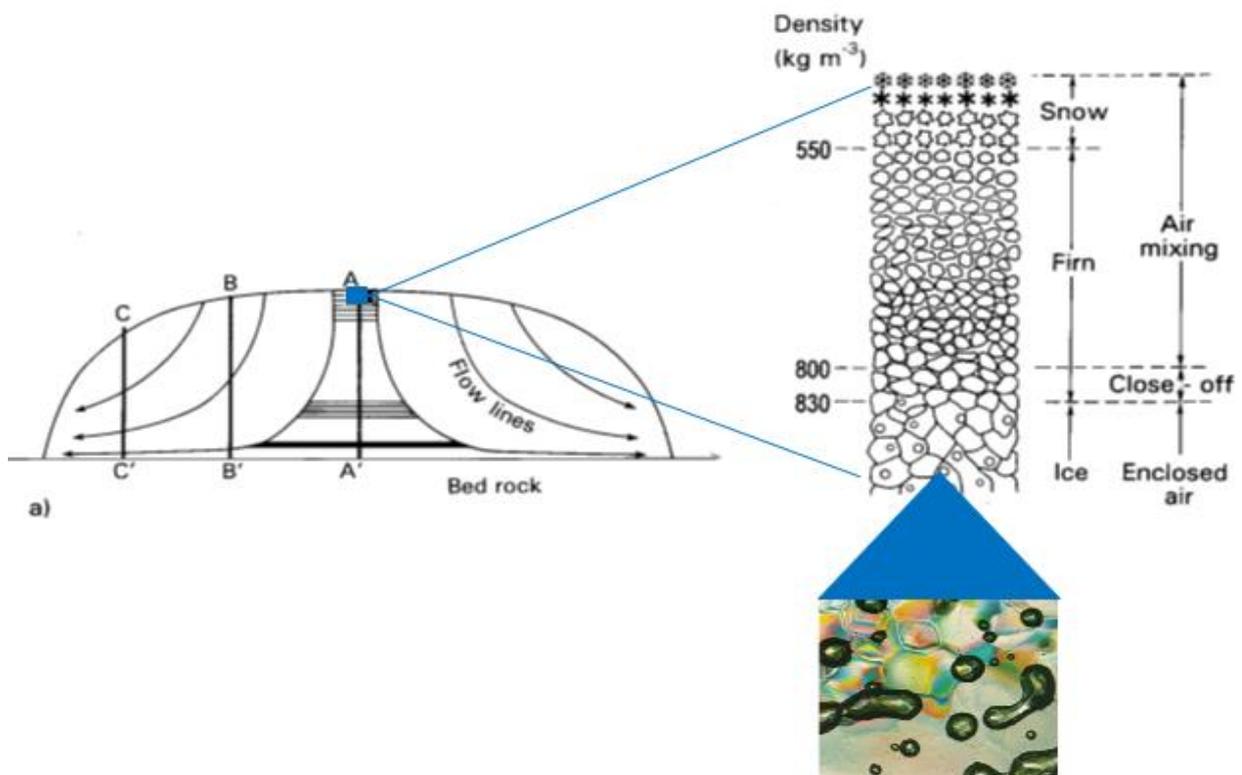


fig. 1.11 Le bolle d'aria racchiuse negli strati del ghiaccio.

Le bolle d'aria racchiuse negli strati di ghiaccio (**fig. 1.11**), infatti, sono un'importante e diretta testimonianza della concentrazione e della composizione isotopica dei gas ad effetto serra e permettono di ottenere dettagliate informazioni sull'andamento del clima e della composizione dell'atmosfera del passato e di valutare il brusco aumento dei gas ad effetto serra eventualmente associato alle attività umane.

Le carote di ghiaccio sono in grado di coprire un arco temporale relativamente ampio, fino a circa 800 mila anni come nel caso della perforazione antartica di EPICA Dome C (*European Project of Ice Coring Antarctica*).

Le calotte polari dell'Antartide, a differenza delle regioni polari artiche, forniscono informazioni paleoclimatiche e paleoambientali su scala temporali più grandi a causa dell'estremamente basso accumulo nevoso, sebbene offrono una più limitata risoluzione temporale rispetto alle carote provenienti dalla Groenlandia.

### **1.10. LA DATAZIONE DI UNA CAROTA DI GHIACCIO**

La relazione tra l'età e la profondità di una carota di ghiaccio (anche definita come scala temporale o age model) è di assoluta importanza per l'interpretazione dei dati paleoclimatici e paleoambientali. Con il recupero di molte carote di ghiaccio e l'utilizzo di altri archivi climatici ed ambientali, è aumentata sempre più la necessità di possedere una comune ed accurata cronologia poiché la relativa sincronizzazione delle informazioni riguardanti i cambiamenti climatici è fondamentale per capire le forzanti ed i meccanismi coinvolti (Schwander, 2006; Severi et al., 2012).

Le principali modalità di datazione per le carote di ghiaccio sono riportati di seguito.

Conta dei layer: le concentrazioni di molte sostanze in tracce o isotopi nelle carote di ghiaccio sono caratterizzati da variazioni annuali cicliche. Se queste variazioni avvengono in maniera regolare, gli strati o i layer annuali possono essere contati per molte migliaia di anni in funzione di queste variazioni annuali. Esiste un limite inferiore al di sotto del quale le variazioni annuali vengono perse a causa del mescolamento della neve da parte del vento o dall'appiattimento dei layer sotto il peso del ghiaccio sovrastante. Una buona accuratezza per la conta dei layer deriva dall'utilizzo contemporaneo di differenti traccianti, in particolare specie ioniche di provenienza marina e terrestre (ad esempio  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Na}^+$ ) (Fuhrer et al., 1993; Rasmussen et al., 2006; Schwander, 2006).

Orizzonti di riferimento: esistono degli orizzonti di riferimento che sono caratterizzati dalla presenza di eventi globali databili con certezza. Tra questi, gli orizzonti di riferimento che maggiormente vengono usati sono quelli contenenti le emissioni di importanti eruzioni vulcaniche, di cui spesso esistono testimonianze storiche precise e ben datate.

Le eruzioni vulcaniche rilasciano in atmosfera notevoli quantità di  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , che raggiungono la stratosfera. Questi gas vengono foto-ossidati e possono solubilizzarsi nelle gocce d'acqua formando acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), che raggiunge il suolo tramite deposizione secca e/o umida. Sulle calotte di ghiaccio, polari e non, questa deposizione è molto evidente quanto a presenza di solfati e può comportare acidità del ghiaccio facilmente e comunemente rilevabile attraverso misure di conduttività elettrica (Schwander, 2006; Severi et al., 2012).

Le polveri vulcaniche (tefra) possono dar luogo ad orizzonti identificabili anche visivamente (Schwander, 2006; Delmonte et al., 2013).

Modelli di datazione teorici: si basano sulla descrizione fisico-matematica dei processi e dei parametri locali che riguardano i cambiamenti caratteristici degli ice sheet, come lo spessore del ghiaccio, lo scioglimento basale e altri parametri che descrivono il flusso orizzontale (Schwander, 2006).

Le precipitazioni nevose, accumulandosi, esercitano una pressione crescente sulla sezione di ghiaccio sottostante, la quale si comprime in modo proporzionale al peso della neve e/o ghiaccio sovrastante. La compressione in profondità è tale che il 10-15% della parte basale della carota può rappresentare anche più della metà dell'arco temporale coperto dall'intera dell'intera carota (Schwander, 2006).

L'incertezza dell'età ottenuta da modelli di flusso dipende solitamente dall'accuratezza della stima del tasso di accumulo e sulla presenza di eventuali disturbi del flusso locale e piccole incertezze nella creazione di modelli età-profondità possono causare importanti errori nella datazione (Schwander, 2006).

Datazione radiometrica: per stimare l'età dei campioni di ghiaccio o dell'aria occlusa in essi, è stato usato un grande numero di isotopi radioattivi, tra i quali  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{32}\text{Si}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{81}\text{Kr}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{10}\text{Be}$ . Tuttavia, solo  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{14}\text{C}$  sono talvolta analizzati a questi scopi (Stauffer, 1989; Schwander, 2006).

Composizione isotopica del ghiaccio: la composizione isotopica per l'ossigeno-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) nella neve invernale è più negativa rispetto a quella presente nelle precipitazioni nevose estive a causa delle temperature più basse caratteristiche dell'inverno. Questa identificazione stagionale è possibile se l'accumulo nevoso è alto, se i venti sono abbastanza contenuti e se non avviene la fusione ed il congelamento di neve e nevato (Bradley, 1999).

Sincronizzazione con altri paleo-record: lo studio delle sequenze degli eventi climatici del passato tra diverse aree fa affidamento principalmente alla qualità delle cronologie delle singole carote di ghiaccio (Buiron et al., 2010), che possono essere sincronizzate tra loro o con altri paleo-archivi. Tale sincronizzazione permette di ottenere una datazione più robusta in quanto basata su più siti, riducendo l'intera incertezza temporale delle ricostruzioni paleoclimatiche e paleoambientali (Schwander, 2006; Severi et al., 2012).

La sincronizzazione di eventi climatici comuni in differenti carote di ghiaccio è di estrema importanza dato che la difficoltà nella datazione di una carota di ghiaccio dipende da molte caratteristiche del sito di perforazione (locazione del duomo, tassi d'accumulo, ecc.) (Severi et al., 2012).

Età dei gas nel ghiaccio: l'aria si muove liberamente nello strato di neve non consolidata (firn) nella parte superficiale di un ice sheet. All'aumentare della profondità questo flusso d'aria si riduce ed in prossimità dei close-off l'aria rimane intrappolata nelle bolle d'aria presenti nel ghiaccio. A causa di processi diffusivi, tali campioni atmosferici hanno un'età inferiore rispetto al ghiaccio circostante. Queste bolle d'aria offrono un record permanente dell'atmosfera del passato. A causa delle incertezze relative alla stima dei tassi d'accumulo e della profondità dei close-off (punti in prossimità dei quali i gas vengono intrappolati in bolle nel ghiaccio), l'errore medio nella differenza di età ( $\Delta_{\text{age}}$ ) è di circa il 10% (Schwander, 2006).

### **1.11. I MARKER DELLA COMBUSTIONE DI BIOMASSA**

Molti marker pirogenici (monosaccaridi anidri, acidi carbossilici a basso peso molecolare, i prodotti di degradazione termica della lignina), gli ioni maggiori ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$ ), il black carbon, gli isotopi dei gas atmosferici nelle carote di ghiaccio e i record di charcoal nelle carote di sedimenti forniscono informazioni sul flusso dei prodotti di combustione di biomassa su scale locale e globale e sull'influenza del clima (e sul clima) delle variazioni

dell'attività incendiaria su scala millenaria (McConnell et al., 2007; Gambaro et al., 2008; Conedera et al., 2009; Power et al., 2010; Kehrwald et al., 2012).

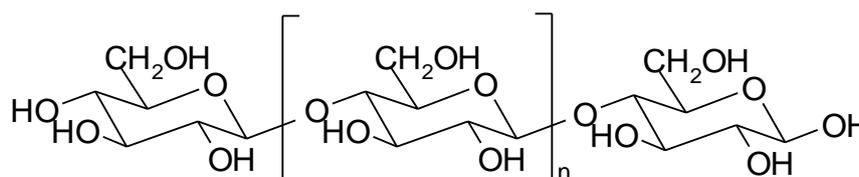
Un prodotto di combustione di biomassa, affinché possa essere definito marker e utilizzato per scopi paleoclimatici e paleoambientali, deve presentare alcune essenziali caratteristiche. Questi composti devono essere stabili sotto le condizioni (ossidanti) atmosferiche; abbondanti, cioè rilasciati in grandi quantità al fine di essere rintracciati a grandi distanze dalla loro sorgente e con maggiore accuratezza e precisione strumentale; ed infine specifici, per poter ottenere informazioni dirette sulla combustione di biomassa senza che altre fonti possano influire sulla sua presenza.

Esistono molti potenziali indicatori, o proxy, dell'attività incendiaria del passato. Alcuni proxy sono prodotti solamente dalla combustione di biomassa, come il charcoal, mentre molti altri, come acidi carbossilici a basso peso molecolare o gli ioni maggiori ( $K^+$ ,  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$ ), possono derivare da molteplici fonti. Il black carbon, che si forma da combustione incompleta di composti organici, è un altro tipico proxy che si origina sia da processi naturali (incendi di vegetazione) sia da processi antropogenici (combustione di combustibili fossili).

I monosaccaridi anidri, invece, sono promettenti traccianti individuali nei ghiacci polari che sono specifici dei fenomeni di combustione di biomassa (Simoneit, 2002; Gambaro et al., 2008).

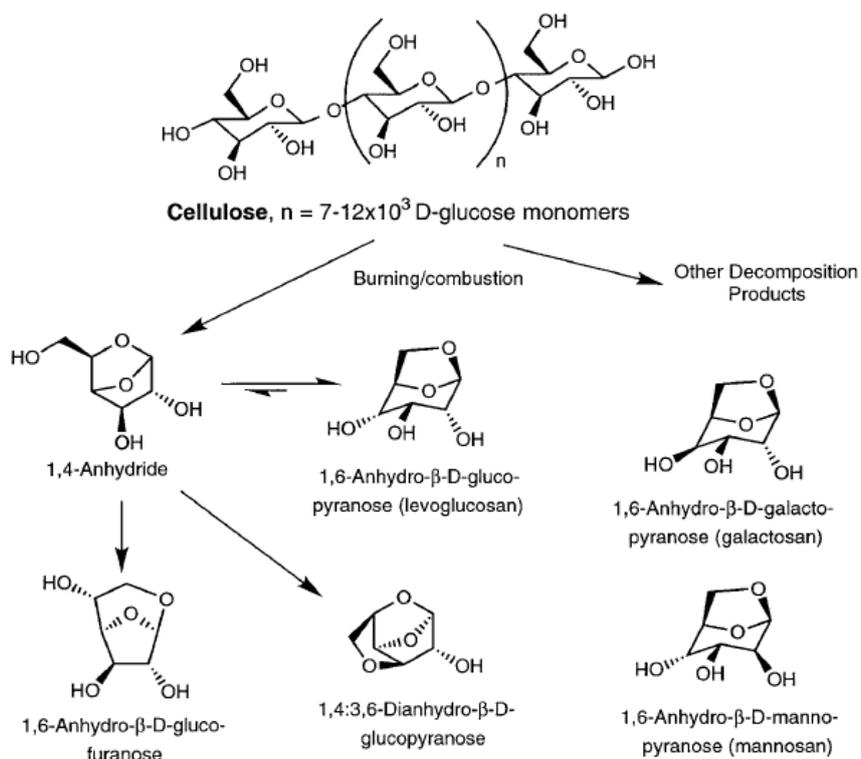
## 1.12. LA CELLULOSA

La cellulosa ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> è un polisaccaride naturale, che rappresenta il costituente principale delle pareti cellulari delle piante, e ne conferisce la rigidità. La sua struttura è quella di un polimero lineare formato da monomeri di D-glucosio (**fig. 1.12**), le cui unità, ruotate di 180° rispetto alla precedente e alla successiva, sono legate fra loro con legami β-1,4 glicosidici (Simoneit, 1999, 2002; Elias et al., 2001).



**fig. 1.12** Struttura della cellulosa

Le catene di cellulosa si comportano come stecche rigide, disponendosi in catene parallele a formare fibre ben organizzate, insolubili in acqua, nelle quali i gruppi OH formano legami idrogeno intramolecolari.



**fig. 1.13** I principali prodotti di degradazione termica della cellulosa. Il levoglucosano è il composto dominante. Estratta da Simoneit (2002).

Il processo di pirolisi della cellulosa è accompagnato dall'emissione di numerosi prodotti di degradazione termica (**fig. 1.13**), alcuni dei quali, come il levoglucosano possono essere impiegati come traccianti molecolari specifici per l'individuazione di eventi di combustione di biomassa (Simoneit 2002).

### 1.13. IL LEVOGLUCOSANO

Il levoglucosano (1,6-anidro- $\beta$ -D-glucopiranosio) (**fig. 1.14**) è un monosaccaride anidro, che si origina esclusivamente dalla pirolisi della cellulosa a temperature maggiori di 300°C (Simoneit et al., 1999; Simoneit, 2002; Gambaro et al., 2008; Hoffmann et al., 2010). Nessun altro processo naturale, e nemmeno la combustione di combustibili fossili, la biodegradazione e l'idrolisi della cellulosa, produce levoglucosano (Elias et al., 2001). E' quindi un marker estremamente specifico per l'individuazione di incendi in archivi ambientali.

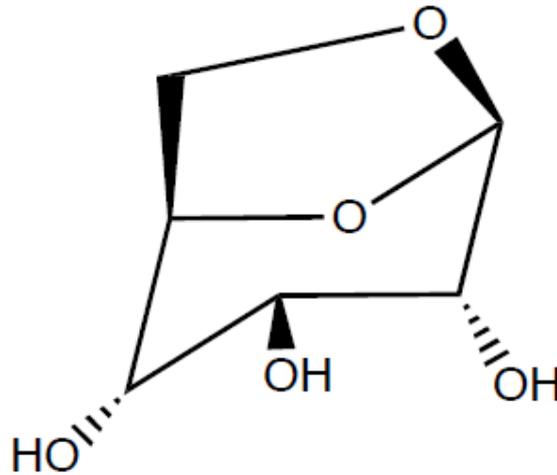


fig. 1.14 Levoglucosano (1,6-anidro-β-D-glucopiranosio)

E' solitamente il più abbondante composto presente nella frazione fine del particolato prodotto da incendi di vegetazione, seguito da mannosio (1,6-anidro-β-D-mannopiranosio) e galattosio (1,6-anidro-β-D-galattopiranosio), isomeri del levoglucosano, presenti in concentrazioni minori (Hoffmann et al., 2010; Gambaro et al., 2008).

Data la sua abbondanza, il levoglucosano può essere rilevato anche a grande distanza dalla fonte di emissione, come le zone Artiche (Zennaro et al., 2014) ed Antartiche (Gambaro et al., 2008; Kehrwald et al., 2012).

Il levoglucosano è rilasciato in atmosfera in quantità comprese tra 40 e 1200 mg per ogni kg di biomassa combusta (Simoneit, 1999); si deposita in superficie tramite deposizione secca ed umida e può essere intrappolato e preservato nei ghiacciai e nelle calotte di ghiaccio (ice sheet) (McConnell et al., 2007; Stohl et al., 2007; Gambaro et al., 2008; Kehrwald et al., 2012; Zennaro et al., 2014).

I processi di rimozione e la sua relativa stabilità all'ossidazione da parte dei radicali OH in atmosfera aumentano il tempo di vita del levoglucosano (da qualche giorno ad un paio di settimane), non è omogeneamente distribuito in atmosfera e non presenta valori di background per l'assenza di processi continui di formazione (Fraser et Lakshmanan, 2000; Holmes et Petrucci, 2007; Ramanathan et Carmichael, 2008; Henningan et al., 2010; Hoffmanan et al., 2010).

Hoffmann et al. (2010) suggeriscono che il levoglucosano può degradare in atmosfera, con alte velocità di degradazione in condizioni di umidità (flussi di degradazione media di circa  $7.2 \text{ ng m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  durante il giorno in estate), e velocità minori in condizioni secche (flussi di degradazione media di circa  $4.7 \text{ ng m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  durante la notte in inverno).

Uno studio condotto da Fraser e Lakshmanan (2000) ha invece evidenziato una maggiore stabilità atmosferica per questo composto che, soggetto ad idrolisi acido catalizzata in condizioni atmosferiche simulate, non presenta alcuna degradazione in un arco temporale di 10 giorni. L'emissione in grandi quantità, la sua relativa stabilità in atmosfera e la sua specificità fanno del levoglucosano un tracciante molecolare ideale per l'identificazione di combustione di biomassa (Simoneit et al., 1999; Fraser et Lakshmanan, 2000; Holmes et Petrucci, 2006; Hoffmann et al., 2010; Gambaro et al., 2008; Kehrwald et al., 2010; Zennaro et al., 2014).

Le alte concentrazioni di levoglucosano nelle emissioni della combustione di biomassa e la relativa stabilità atmosferica rendono comunque questo composto un ottimo tracciante utilizzabile per l'individuazione e la ricostruzione dell'attività incendiaria (Fraser e Lakshmanan, 2000; Hennigan et al., 2010; Hoffmann et al., 2010; Holmes et Petrucci, 2007; Kehrwald et al., 2012).

## 2. IL PROGETTO TALDICE (TALos Dome Ice CorE)

TALDICE (fig. 2.1) è un progetto europeo a leadership italiana che coinvolge altri paesi quali Francia, Germania, Svizzera e Regno Unito. Scopo del progetto è la trivellazione ed il recupero di una carota di ghiaccio nel settore dell'Oceano Pacifico Meridionale nell'Antartide orientale. Tale carota è lunga 1620.20 metri e copre gli ultimi 250 mila anni.



**fig. 2.1** Logo del progetto TALDICE (TALos Dome Ice CorE) ([www.taldice.org](http://www.taldice.org)).

Il progetto mira a fornire un record storico climatico "costiero" ad alta risoluzione. Gli ultimi 40 mila anni sono descritti ad alta risoluzione, offrendo quindi un'eccellente descrizione climatica dell'Olocene e dell'ultimo periodo interglaciale e glaciale (a partire da 26.5 mila anni BP). I precedenti periodi climatici interglaciali e glaciali sono invece descritti da record di dati a più bassa risoluzione ([www.taldice.org](http://www.taldice.org)).

La carota di ghiaccio di Talos Dome si affianca ad altre precedenti perforazioni profonde effettuate in Antartide, sia in siti "vicini" alla costa (EPICA-Dronning Maud Land, Taylor Dome, Siple Dome, Law Dome DSS) sia in siti interni locati sul plateau antartico (EPICA-Dome C, Vostok, Dome Fuji) (Frezzotti et al., 2004; Mayewski et al., 2005).

In un quadro più generale, il progetto TALDICE punta ad ottenere informazioni dettagliate riguardo a:

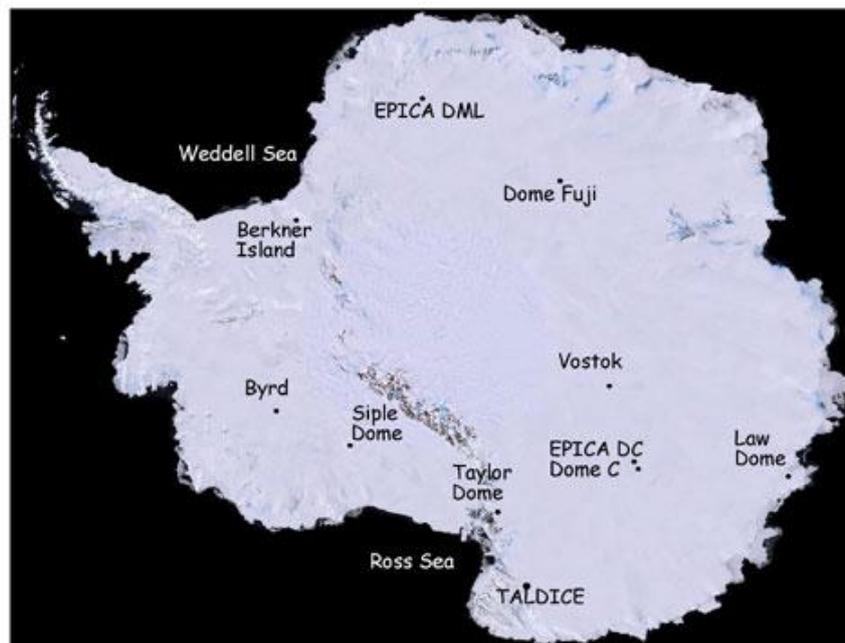
- le dinamiche dell'ultima deglaciazione in Antartide;
- le cause ed i meccanismi dei rapidi cambiamenti climatici avvenuti in Antartide e in Groenlandia, verificando l'eventuale sincronicità di questi fra i due emisferi (*Bipolar See-saw*);
- le cause ed i meccanismi dei rapidi cambiamenti climatici tra siti interni e costieri e tra i settori occidentale ed orientale del continente antartico;

- costruzione di record climatici ed ambientali ad alta risoluzione dal *Last Glacial Maximum* (LGM) fino al tardo Olocene per determinarne la variabilità interglaciale allo scopo di investigare e prevedere i moderni cambiamenti e futuri cambiamenti climatici.

## 2.1. IL SITO DI TALOS DOME

Talos Dome (72°48'S; 159°06'E) è un duomo di ghiaccio (*ice dome*) sul margine del Plateau Est Antartico ad un'altitudine di 2318 m, in prossimità delle Montagne Transantartiche nella regione della Terra Vittoria Settentrionale.

E' localizzato a circa 290 km dal settore Indo-Pacifico dell'Oceano Meridionale, a 250 km dal Mar di Ross, a 275 km dalla Stazione Italiana "Mario Zucchelli" (nella Baia di Terra Nova), a 550 km a nord da Taylor Dome, a 1500 km nord-ovest da Siple Dome e a 1100 km ad est di Dome C (**fig. 2.2**) (Frezzotti et al., 2004a).



**fig. 2.2** Localizzazione del sito di TALDICE e di altre carote di ghiaccio ([www.taldice.org](http://www.taldice.org)).

La copertura di ghiaccio scorre verso Sud-Est nel bacino di drenaggio dei ghiacciai Priestly e Reeves, che fluiscono nel Mar di Ross, e verso Nord-Ovest nei ghiacciai Rennick e Matusevich, che fluiscono invece verso l'Oceano Meridionale. La base dell'area di drenaggio nord-occidentale di Talos Dome è in gran parte sotto il livello del mare,

risultando quindi più sensibile alle fluttuazioni climatiche ed eustatiche rispetto ad altri settori della calotta est antartica (Frezzotti et al., 2004a; Warner and Budd, 1998).

L'importanza del sito di Talos Dome deriva dalla sua vicinanza al Mar di Ross e al settore Indo-Pacifico dell'Oceano Meridionale. Si ritiene che il sito possa risentire dell'influenza climatica di queste due aree e che possa quindi preservare importanti informazioni sul rapporto passato tra l'atmosfera, i ghiacci antartici e gli oceani circostanti, offrendo record dettagliati di temperatura, delle variazioni di aerosol e di gas rispetto ad altri siti antartici più interni (Frezzotti et al., 2003; Urbini et al., 2006).

Il sito è di particolare interesse poiché preserva nel ghiaccio ottimi record geochimici e paleoclimatici, grazie all'alto accumulo nevoso (circa  $80 \text{ kg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  per gli ultimi 8 secoli) più alto rispetto ad altri duomi presenti nell'est antartico (Urbini et al., 2006; Stenni et al., 2002).

Dal momento che il plateau antartico è "isolato" da possibili fonti locali di aerosol, i segnali chimico-isotopici nelle carote di ghiaccio di quest'area riflettono le condizioni ambientali "medie" dell'emisfero australe. Le carote di ghiaccio provenienti dalle zone marginali del continente forniscono, invece, record migliori per quanto riguarda i processi e le condizioni ambientali delle aree di costa e degli Oceani Meridionali circostanti (Frezzotti et al., 2004a).

Il lavoro di ricerca rientra nel programma ITASE (*International TransAntarctic Scientific Expedition*) (Frezzotti et al., 2004a; Mayewski et al., 2005).

Le perforazioni nella zona di Talos Dome sono iniziate nel 1996 con il recupero di due carote di ghiaccio profonde 89 e 19 metri (Stenni et al., 2002). Le analisi chimico-isotopiche ad alta risoluzione hanno permesso di ottenere una panoramica delle caratteristiche dell'area, confermando la presenza di buoni ed interpretabili record geochimici e paleoclimatici (Stenni et al., 2002; Becagli et al., 2004; Traversi et al., 2004).

Per individuare l'esatto punto in cui effettuare la perforazione, sono state effettuate varie misure tramite tecniche di telerilevamento RES (*Radio Echo Sounding*) e GPS (*Global Position System*) nella zona di Talos Dome durante 4 diverse spedizioni antartiche (1997, 1999, 2001, 2003). Tali misure hanno permesso di determinare la posizione esatta del duomo, lo spessore, la direzione dei movimenti e la velocità del ghiaccio e la morfologia

del substrato roccioso (Bianchi et al., 2003; Frezzotti et al., 2000; Tabacco et al., 1999; Urbini et al., 2006).

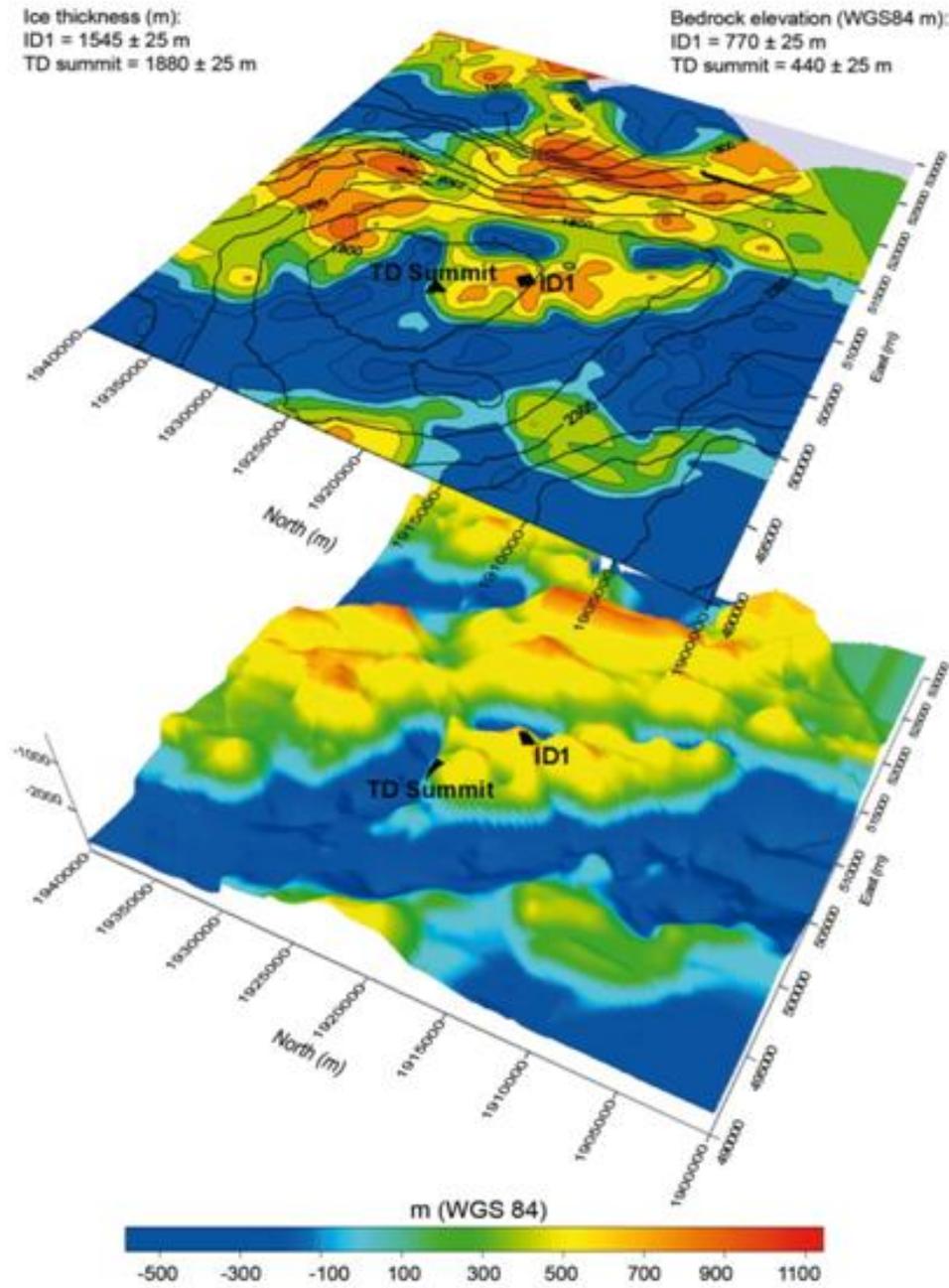
Le misure effettuate tramite tecniche di telerilevamento sono molto preziose data la bassa pendenza (a volte meno anche di 10 cm per km) dei duomi dell'Antartide orientale, la quale rende difficile determinare la sommità dei duomi stessi e la loro eventuale migrazione nel corso del tempo (Urbini et al., 2008).

I risultati ottenuti hanno dimostrato come la sommità del duomo di Talos non fosse il sito ideale per la perforazione, poiché il ghiaccio poggia per circa 1900 metri su un substrato roccioso con forte pendenza, che si eleva per 400 metri (Frezzotti et al., 2004).

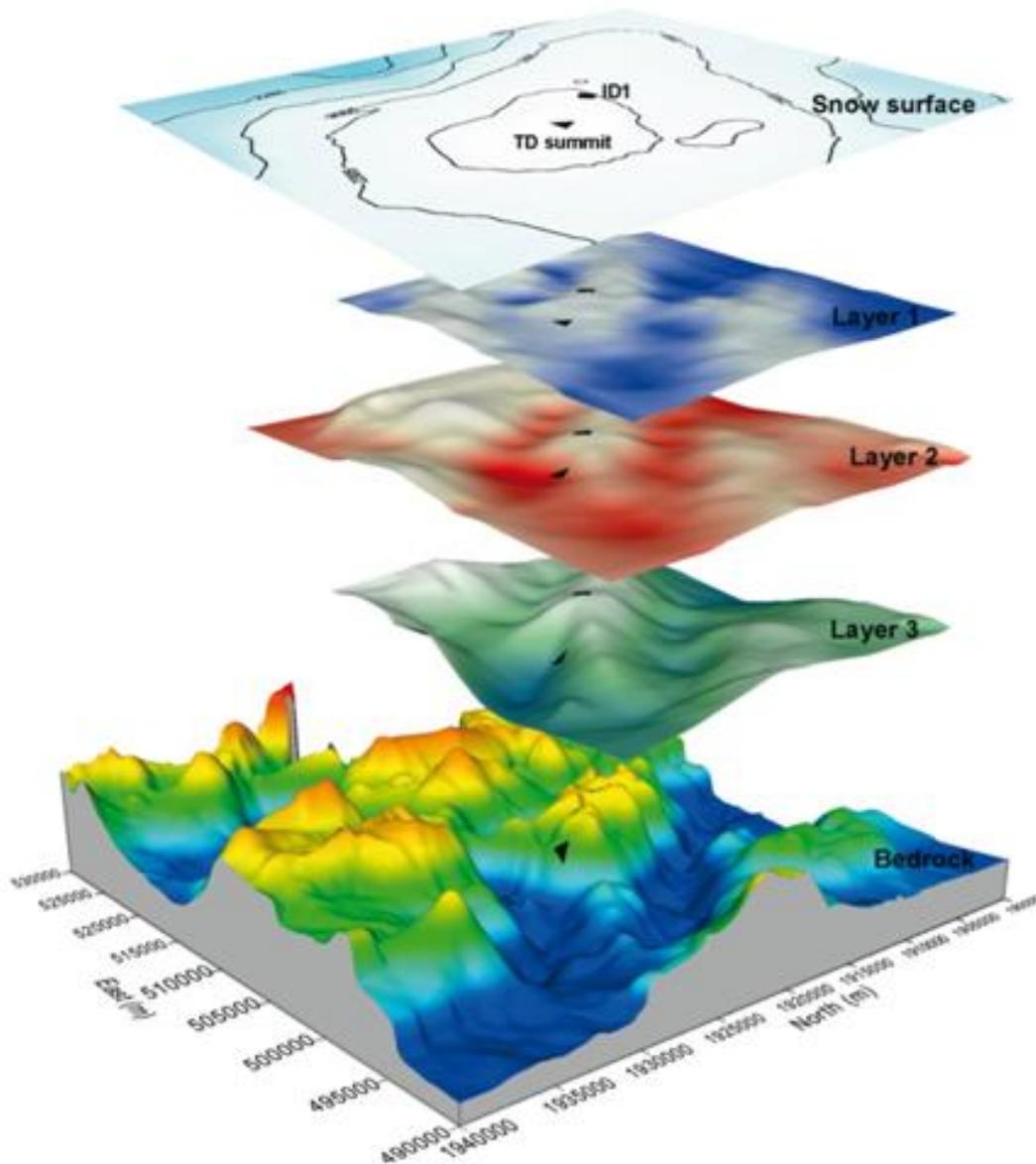
Un buon sito di perforazione deve possedere alcune caratteristiche importanti come un substrato roccioso ed una stratificazione interna del ghiaccio relativamente piatti. Un'accurata correlazione età-profondità in una carota di ghiaccio infatti è possibile solo in presenza di una stratificazione regolare ed orizzontale del ghiaccio (Frezzotti et al., 2004; Urbini et al., 2006).

Essendo la stratificazione interna continua e orizzontale fino a 15 km dalla sommità del duomo di Talos, è stato individuato, ad una distanza di 5-6 km in direzione Sud-Est dalla stessa sommità, un punto adatto alla perforazione. Questo punto, denominato ID1 (Ice Divide 1) (159°11'00"E; 72°49'40"S), è relativamente piatto in corrispondenza del substrato roccioso, che si eleva per circa 750 metri e risulta essere coperto da 1550 metri di ghiaccio (Frezzotti et al., 2003; Urbini et al., 2006).

Le **figure 2.3** e **2.4** mostrano in 2D e 3D la topografia della superficie ghiacciata e del substrato roccioso della regione di Talos Dome.



**Fig. 2.3** Topografia del substrato roccioso dell'area di Talos Dome in mappe 2D e 3D. Nella mappa 2D è riportato anche il profilo della superficie di ghiaccio. Estratta da Urbini et al. (2006).



**fig. 2.4** Superficie di ghiaccio, topografia del substrato roccioso e 3 layer interni dell'area di Talos Dome. La stratigrafia dei layer interni è deformata in accordo alla morfologia del substrato roccioso. Sono riportati anche il sito ID1 e la sommità del duomo di Talos. Estratta da Urbini et al. (2006).

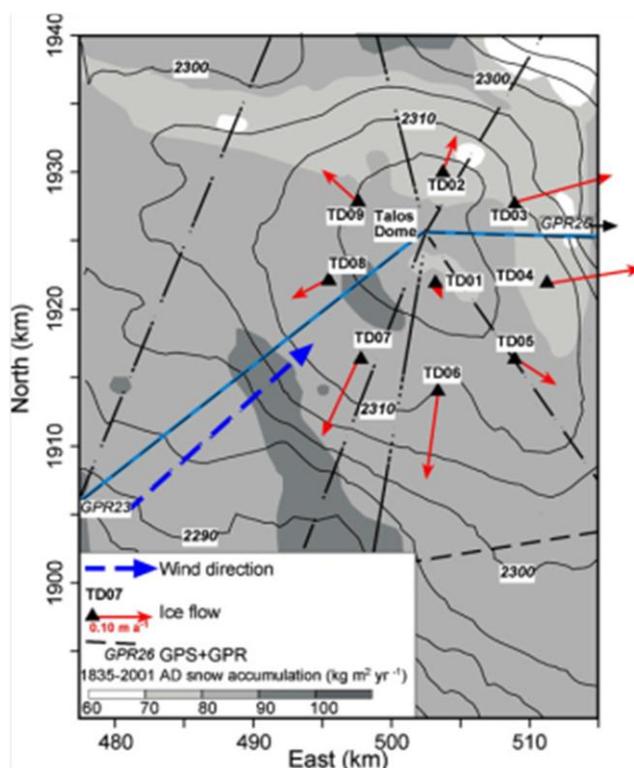
La perforazione in corrispondenza del punto ID1 è stata più profonda (1620.20 metri) di quanto inizialmente previsto, a causa di errori di calcolo e del malfunzionamento degli strumenti radar usati. In seguito sono state effettuate nuove misurazioni dello spessore del ghiaccio, che è risultato di circa 1795 metri.

Il punto ID1 è localizzato sulla cresta di un rilievo e gli strati di ghiaccio costituiscono una struttura continua ed orizzontale, condizione necessaria per la scelta di un sito di perforazione di una carota di ghiaccio (Frezzotti et al., 2003; Urbini et al., 2006).

La temperatura media misurata a 15 metri di profondità è di  $-41^{\circ}\text{C}$ , valore che rappresenta con buona probabilità anche la temperatura superficiale media annua. Tale assunzione è valida in aree dove le temperature massime sono inferiori ai  $0^{\circ}\text{C}$  durante il periodo estivo. La temperatura, inoltre, risulta essere fortemente correlata con l'altitudine, la cui diminuzione mostra un gradiente superadiabatico, circa  $2.5^{\circ}\text{C} (100 \text{ m})^{-1}$  (Frezzotti et al., 2004a).

In generale, il duomo di Talos è caratterizzato da una temperatura media inferiore rispetto alle zone limitrofe, come conseguenza di una più alta frequenza di condizioni di stabilità atmosferica, con una forte inversione termica nel periodo invernale, a differenza delle aree vicine in cui le turbolenze mescolano lo strato di inversione portando aria meno fredda sulla superficie (Frezzotti et al., 2004a).

L'intera area di Talos Dome è sferzata da costanti venti catabatici, con velocità inferiori ai  $6 \text{ m s}^{-1}$ , che soffiano principalmente da sud-sudovest nel lato sopravvento, per poi cambiare direzione (sud, sud-sudest ed est-sudest) nel lato sottovento (**fig. 2.5**).

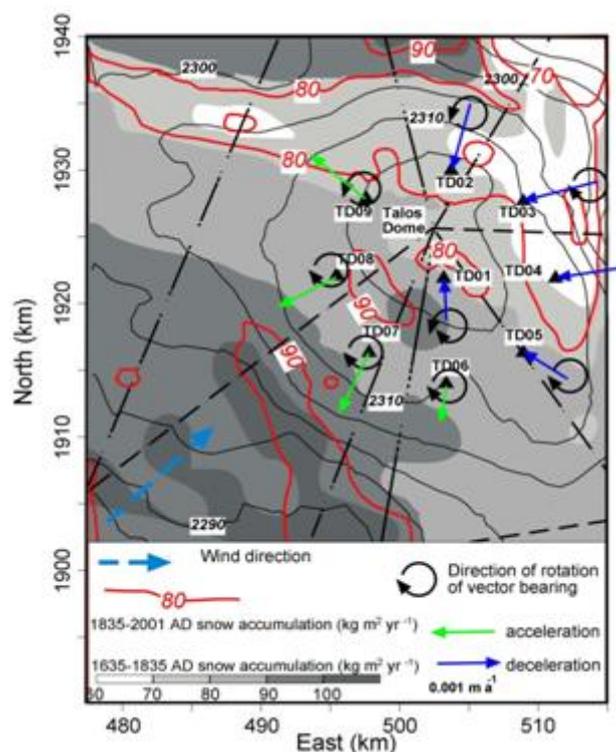


**fig. 2.5** Mappa dell'accumulo nevoso ( $\text{kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) nell'area di Talos Dome basata su dati radar. Sono mostrati i profili radar della neve (linea tratteggiata), il vettore velocità del ghiaccio (frecce rosse) e la direzione prevalente del vento (frecce blu). Estratta da Urbini et al. (2008).

Questo fattore caratterizza l'accumulo nevoso. Le precipitazioni possono essere considerate omogenee su larga scala (nell'ordine di qualche km in una determinata area), ed i processi di sublimazione dovuti ai venti e controllati dalla pendenza della superficie lungo la direzione in cui soffiano hanno un impatto importante (fino all'85% delle precipitazioni nevose) sulla distribuzione della neve a piccola e a media scala, cioè da qualche decina di metri fino a qualche chilometro (Frezzotti et al., 2004a, 2004b).

E' quindi importante considerare anche i processi eolici nella scelta del sito più adatto all'estrazione di una carota di ghiaccio, poiché le variazioni di pendenza influenzano la direzione dei venti e l'accumulo di neve sulla superficie (Frezzotti et al., 2004a).

Uno studio condotto da Urbini et al. (2008) nell'area di Talos Dome ha però mostrato una distribuzione di accumulo nevoso non simmetrica in relazione al duomo ed un decremento del gradiente dello stesso accumulo lungo la direzione dei venti negli ultimi secoli (**fig. 2.6**).



**fig. 2.6** Mappa dell'accumulo nevoso passato e presente basata su dati radar. Le frecce verdi, blu e nere indicano i vettori accelerazione-decelerazione della velocità del ghiaccio e la direzione di rotazione, rispettivamente. Sono mostrati i profili radar della neve (linea tratteggiata) e la direzione prevalente del vento. Estratta da Urbini et al. (2008).

Misure GPS ripetute negli anni hanno messo alla luce, inoltre, cambiamenti nella velocità di movimento del ghiaccio, con una decelerazione nel settore nord-est, un'accelerazione in quello sud-ovest e la migrazione della sommità del duomo, che potrebbero derivare dai cambiamenti della distribuzione dell'accumulo. Le stesse misure GPS indicano che il sito di TALDICE (ID1) si muove di circa  $0.14 \text{ m yr}^{-1}$  verso sud-est.

Ricostruzioni geomorfologiche indicano che la zona di Talos Dome incominciò ad innalzarsi tra 19 mila e 13 mila anni BP durante l'Ultimo Massimo Glaciale (LGM) di circa  $170 \pm 20$  metri. I cambi nell'elevazione del duomo derivano sia dagli effetti della dinamica glaciale durante il LGM (avanzamento del ghiaccio fino al margine continentale) e sia dai cambiamenti climatici durante la seguente deglaciazione (raddoppio del tasso di accumulo dovuto ad un riscaldamento atmosferico e alla riduzione del ghiaccio marino). All'inizio dell'Olocene si suppone che il duomo fosse più alto di  $100 \pm 50$  metri rispetto ad oggi (Stenni et al., 2010). La **tabella 2.1** mostra i cambiamenti dell'elevazione del duomo in prossimità del sito di TALDICE degli ultimi 30 mila anni BP.

Si ritiene, inoltre, che il duomo sia migrato verso sud durante l'Ultimo Massimo Glaciale (Frezzotti et al., 2004a).

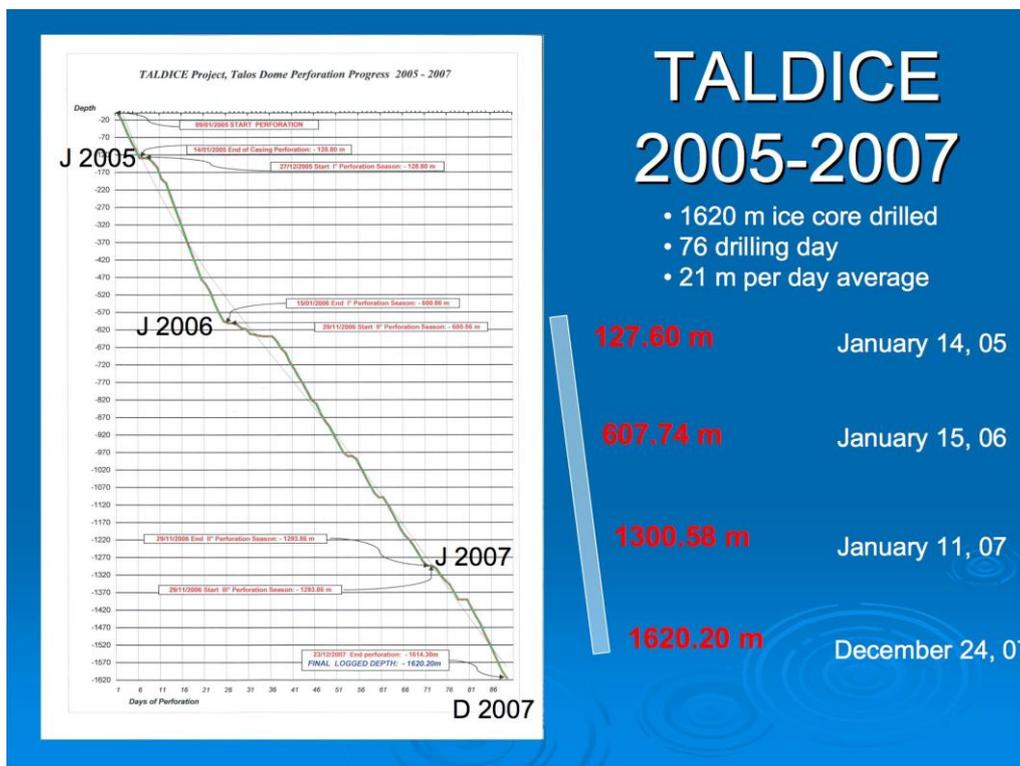
Età (kyr BP)	Cambio altitudine (m)	Profondità ice core (m)
0	0	0
7	$0 \pm 20$	469
10	$100 \pm 50$	600
12.7	$170 \pm 50$	708
16	$170 \pm 20$	790
19	$100 \pm 50$	836
25	$20 \pm 50$	897
30	$0 \pm 50$	945

**Tab. 2.1** Cambi di elevazione del duomo in prossimità del sito del progetto TALDICE degli ultimi 30 mila anni BP. Estratta da Stenni et al. (2010).

## 2.2. IL CAMPO E LE STAGIONI DELLA TRIVELLAZIONE

Il progetto TALDICE è iniziato sul campo alla fine del 2004 durante la XX Spedizione Italiana in Antartide e la maggior parte della carota di ghiaccio è stata estratta durante le estati australi del 2006 e del 2007. Il progetto relativo all'estrazione della carota di ghiaccio si è concluso il 23 Dicembre 2007.

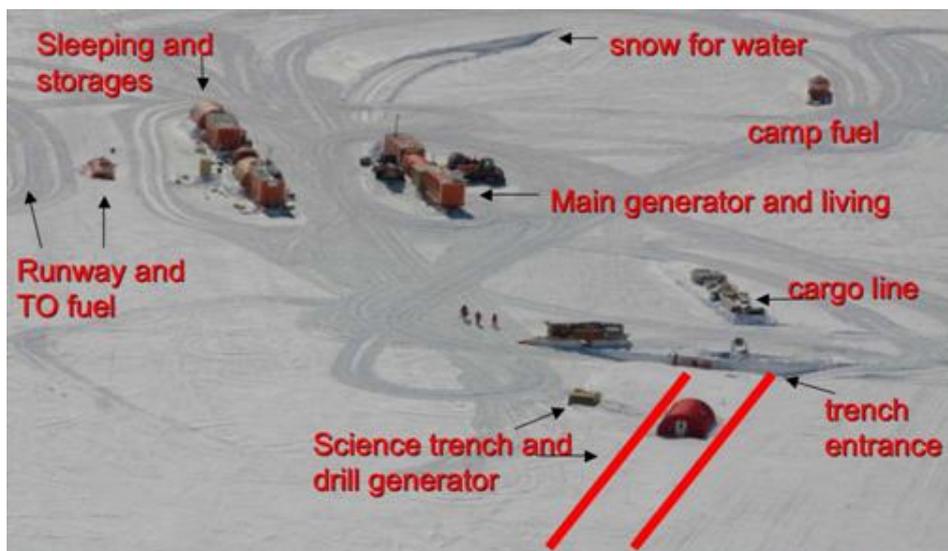
I 1620.20 metri totali della carota di ghiaccio sono stati trivellati in un totale di 76 giorni, con una media di 21 metri al giorno (**fig. 2.7**).



**fig. 2.7** Andamento della perforazione della carota di ghiaccio di Talos Dome tra il 2005 e il 2007 ([www.taldice.org](http://www.taldice.org)).

### 2004-2005

Il campo del progetto TALDICE (**fig. 2.8**), in prossimità del punto ID1, è stato aperto il 14 Dicembre 2004.



**fig. 2.8** Il campo del progetto TALDICE ([www.taldice.org](http://www.taldice.org)).

## **2004-2005**

Dopo l'allestimento quasi definitivo del campo e lo scavo di una trincea (lunga 50 metri e profonda 4 metri) in cui effettuare la perforazione ed il recupero della carota di ghiaccio, il 9 Gennaio 2005 è iniziata ufficialmente la perforazione di Talos Dome, durata 5 giorni, raggiungendo la profondità di 127.60 metri.

Lo scopo principale del primo anno di campagna è stato quello di effettuare il *casing* dei primi 96 metri, ovvero un'operazione che consiste nell'inserire dei tubi nel ghiaccio per mantenere l'impermeabilità della parte porosa del nevato. La perforazione è iniziata a 4.5 metri di profondità dal piano di campagna e quindi la parte impermeabilizzata ha raggiunto i 100 metri di profondità.

Successivamente è stato eseguito l'alesaggio del foro, in modo tale da portare il diametro di quest'ultimo da 140 a 239 mm, necessari per il passaggio rispettivamente del carotiere e di tubi in vetroresina (Rapporto sulla Campagna Antartica Estate Australe 2004-2005).

## **2005-2006**

Dopo aver provveduto alla messa in sicurezza della trincea scientifica a seguito dei danni riportati durante l'inverno australe, la perforazione durante il secondo anno di campagna è ripresa il 27 Dicembre 2005 ed è continuata fino al 15 Gennaio 2006. La profondità raggiunta è stata di 607.74 metri, con un parziale perforato di circa 480 metri.

Sono state svolte tutte le attività necessarie di gestione della carota, tra le quali la misura delle proprietà dielettriche (DEP) del ghiaccio e la misura della densità dei primi 127 metri. Le carote fino alla profondità di circa 480 m sono state tagliate ad 1 metro di lunghezza, siglate, messe in sacchetti e poste in apposite casse per il rientro in Europa (Rapporto sulla Campagna Antartica Estate Australe 2005-2006).

## **2006-2007**

Nel terzo anno di campagna, la perforazione è iniziata 29 novembre 2006 raggiungendo la profondità di 1300.58 metri il giorno 11 gennaio 2007, con un parziale perforato di circa 693 metri.

Le carote comprese tra 479 e 667 e 1002 e 1300 metri di profondità sono state tagliate ad un metro ciascuna e poi impacchettate. I 335 metri compresi tra 667 e 1001 metri di profondità sono stati stoccati e lasciati riposare a Talos Dome poiché rappresentano la *brittle zone*, cioè la zona fragile (Rapporto sulla Campagna Antartica Estate Australe 2006-2007).

## **2007-2008**

Il 5 Dicembre 2007 è iniziata la perforazione dai 1301 metri di profondità, raggiunti nella precedente campagna, fino a raggiungere il 20 Dicembre 2007, prima, i 1550 metri stimati e, dopo, i 1560 metri della nuova stima di profondità fornita dai geofisici, senza però raggiungere il substrato roccioso. La perforazione è continuata fino alla profondità di 1620.20 metri (raggiunta il 23 Dicembre 2007), la massima raggiungibile con il liquido di perforazione a disposizione, con un parziale perforato di circa 320 metri. A quest'ultima profondità non si è avuto alcun riscontro della presenza del substrato roccioso né delle caratteristiche tipiche della zona basale rocciosa eventualmente intrappolate nel ghiaccio (piccoli sassi, sabbia o limo).

Terminate le operazioni di perforazione, sono state tagliate (ad un 1 metro di lunghezza) ed impacchettate le carote di ghiaccio comprese tra 667 e 1001 metri (estratte nella campagna precedente) e tra 1300 e 1600 metri di profondità. Gli ultimi 20 metri di carote sono invece stati tagliati in sezioni di 50 cm e stoccate a gruppi di 4 metri anziché di 6 metri, come per tutte le precedenti.

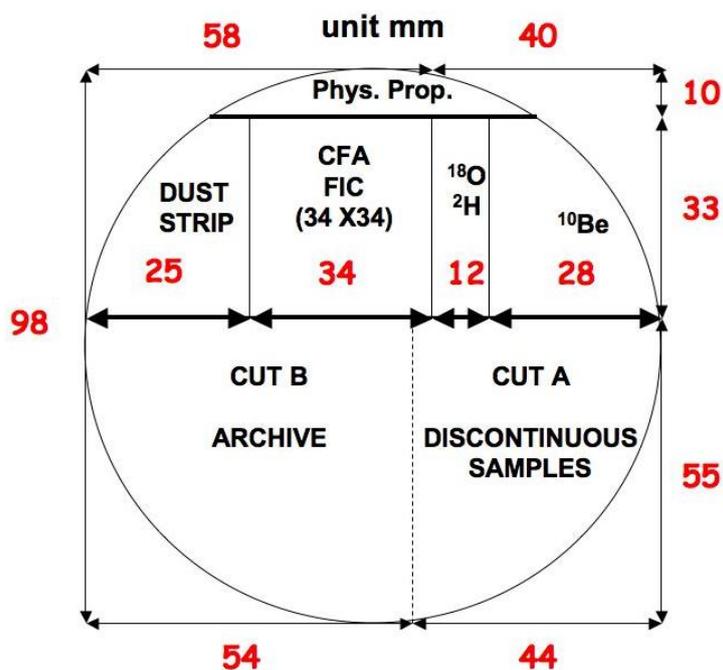
Si è provveduto in seguito allo smantellamento delle attrezzature necessarie alla trivellazione, alla pulizia della trincea e alla messa in sicurezza del foro fino alla profondità di 120 metri, che ne garantisce l'accessibilità negli anni a venire, utilizzabile sia per eventuali e future perforazioni e sia per misure di temperatura.

Il campo è stato chiuso il 22 Gennaio 2008 (Rapporto sulla Campagna Antartica Estate Australe 2007-2008).

## **2.3. IL FLUIDO DI PERFORAZIONE**

L'uso di un opportuno fluido è di vitale importanza per le operazioni di perforazione. A seconda delle proprietà del ghiaccio, la perforazione a secco è possibile in modo approssimativo fino ad una profondità di circa 200 metri, massimo 350 metri. Perforazioni di carote di ghiaccio più profonde richiedono, invece, l'uso di un fluido stabilizzante per compensare la crescente pressione idrostatica esercitata dal ghiaccio circostante, così da prevenire la deformazione del foro e la diminuzione del suo diametro.

Le caratteristiche fisiche del fluido, quali il punto di congelamento e la viscosità, sono parametri critici. Il fluido usato per la perforazione a Talos Dome consiste in una miscela di Exxsol D40 (68%) e di un'agente densificante come il Solkane 141b (32%). Per l'intera carota sono stati usati 25,920 litri (<http://www.taldice.org/project/drilling/index.php>).



**fig. 2.9** Piano di taglio della carota di Talos Dome come utilizzato durante le sessioni di processamento tra il 2006 e il 2008 presso Alfred-Wegener-Institut for Polar and Marine Research (AWI) ([www.taldice.org/awi](http://www.taldice.org/awi)).

## 2.4. IL PROCESSAMENTO DELLA CAROTA

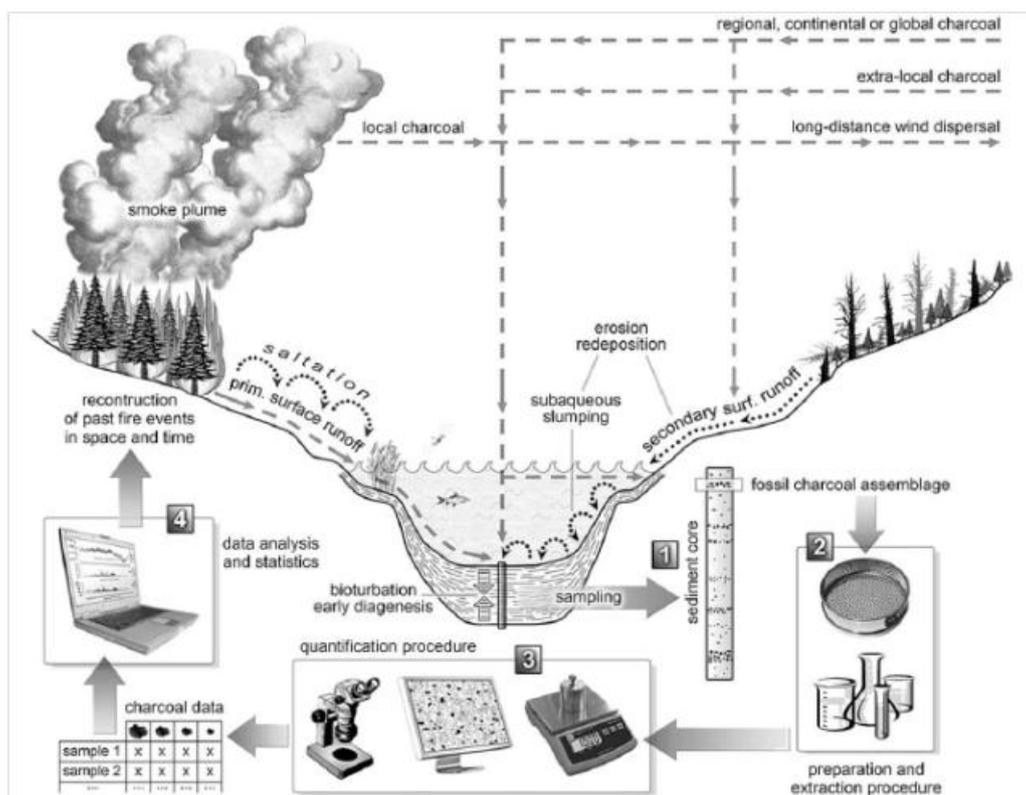
L'intera carota di ghiaccio di Talos Dome è stata processata tra il 2006 e il 2008 a Bremerhaven, in Germania, all'AWI (*Alfred-Wegener-Institut for Polar and Marine Research*) all'interno di una cold room ad una temperatura costante di  $-22^{\circ}\text{C}$ .

E' stato eseguito un sezionamento longitudinale in modo tale da distribuire le singole parti ai laboratori preposti per le diverse tipologie di analisi (**fig. 2.9**).

### 3. IL CHARCOAL ED IL GCD

#### 3.1. COS'È IL CHARCOAL?

Il charcoal è prodotto dalla combustione incompleta di materiale organico ed è in grado di fornire dirette evidenze della combustione di biomassa (Scott et al., 2000; Scott, 2008; Conedera et al., 2009; Kehrwald et al., 2010; Marlon et al., 2013). L'analisi e l'interpretazione dei record di charcoal preservati nei sedimenti lacustri e marini permettono di acquisire importanti informazioni sull'attività incendiaria del passato (Scott et al., 2000; Whitlock et al., 2007; Power et al., 2008, 2010; Marlon et al., 2008, 2013). La dispersione e la deposizione nei sedimenti dopo l'incendio permette di conservare informazioni di eventi incendiari locali (qualche decina di km) in "forma fossile", che può essere campionata ed analizzata (**fig. 3.1**) (Scott et al., 2000; Scott, 2008; Power et al., 2010; Conedera et al., 2009; Marlon et al., 2013).



**fig. 3.1** Ricostruzione dell'attività incendiaria da sedimenti lacustri. Nella parte superiore della figura: produzione di charcoal, trasporto e deposizione nei sedimenti lacustri. Nella parte bassa della figura: ricostruzione dei paleoincendi tramite (1) campionamento charcoal, (2) preparazione ed estrazione della frazione di sedimento d'interesse usando processi fisici o chimici, (3) quantificazione e caratterizzazione della frazione pirogenica, (4) analisi e processamento dei dati. Estratta da Conedera et al. (2009).

La risoluzione temporale degli incendi ricostruiti dipende sia dal tasso di sedimentazione sia dalle modalità di campionamento (Kehrwald et al., 2010; Power et al., 2010).

La distribuzione dimensionali di charcoal è utile alla determinazione della distanza della fonte da cui si sono originate (Conedera et al., 2009). E' generalmente assunto che charcoal microscopico o microcharcoal (lunghezza di circa 10-200  $\mu\text{m}$ ) possa essere trasportato a lunga distanza dalla fonte d'origine e che, quindi, possa riflettere l'attività incendiaria su scala regionale. Al contrario, charcoal macroscopico o macrocharcoal (lunghezza maggiore di 100-200  $\mu\text{m}$ ) non è trasportato a grandi distanze dall'incendio e permette la ricostruzione di eventi incendiari locali (Lynch et al., 2007; Whitlock et al., 2007; Power et al., 2008; Conedera et al., 2009).

Peters e Higuera (2007) hanno dimostrato che la variabilità dei record sedimentari di charcoal è spiegabile attraverso le principali caratteristiche di rilascio, di trasporto e di deposizione.

La deposizione può avvenire durante o immediatamente dopo l'evento incendiario (charcoal primario) oppure successivamente l'evento incendiario (charcoal secondario), come conseguenza del dilavamento superficiale e del drenaggio dei terreni o di tutti i processi geomorfologici in generale (Power et al., 2010; Conedera et al., 2009).

L'attività incendiaria può essere ricostruita tramite abbondanza totale di charcoal per unità di sedimento, la quale è assunta proporzionale alla biomassa totale bruciata in un dato ambiente di deposizione (Power et al., 2008; Marlon et al., 2013).

L'uso simultaneo del levoglucosano e del charcoal come marker per la combustione di biomassa è stato adottato con successo comparando le concentrazioni di questi composti in una carota sedimentaria del lago Carajas in Amazzonia, con i quali è stato possibile ricostruire la combustione di biomassa locale degli ultimi 7 mila anni (Elias et al., 2001).

### **3.2. IL GLOBAL CHARCOAL DATABASE**

Il Global Charcoal Database (GCD) è una collezione di circa un migliaio di ricostruzioni locali basate sull'analisi ottica di macrocharcoal effettuate su carote sedimentarie terrestri e marine. La loro elaborazione statistica fornisce informazioni sugli eventi incendiari del passato su scala regionale, continentale o globale (Power et al., 2008, 2010).

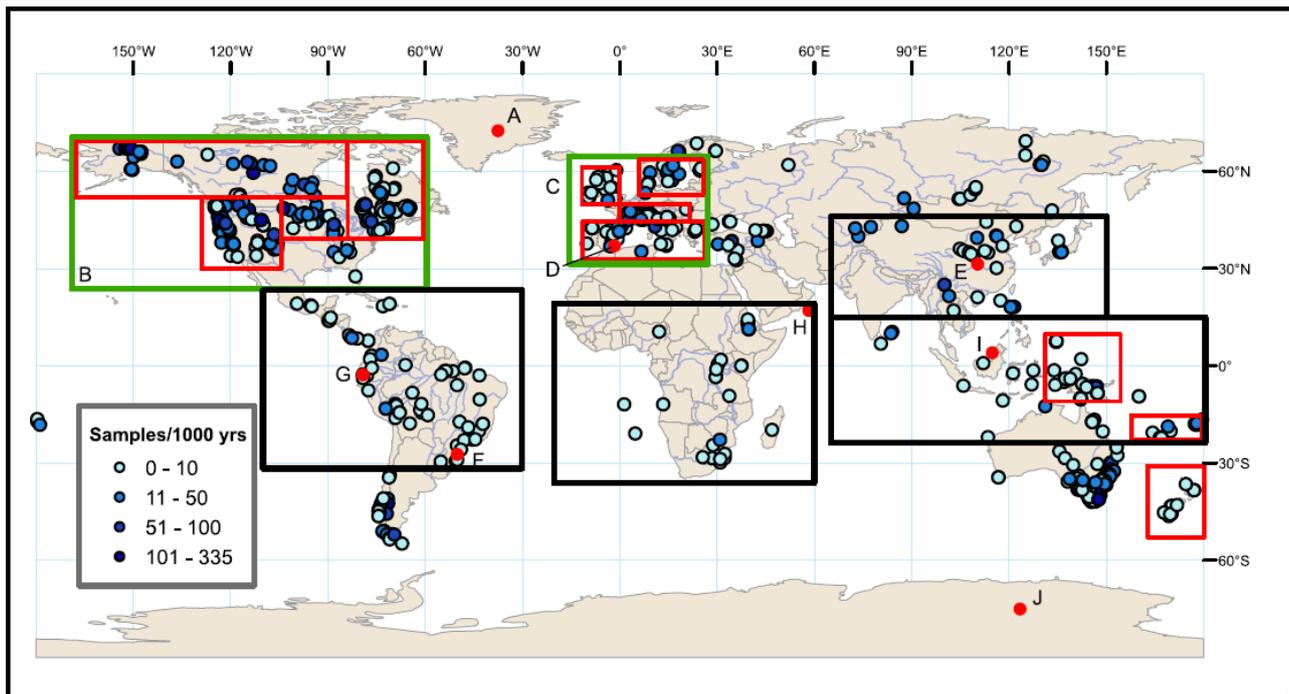
Il GCD mostra cambiamenti nell'attività incendiaria non solo a livello temporale ma anche a livello spaziale (Power et al., 2008, 2010; Marlon et al., 2008, 2013), integrando di fatto le informazioni che si rendono accessibili con le analisi di levoglucosano in archivi remoti quali le carote di ghiaccio antartiche.

Il GCD copre con buona approssimazione tutte le zone climatiche e tutti i maggiori biomi presenti sul nostro pianeta, ad eccezione delle zone polari, delle praterie o delle terre ricoperte da arbusti secchi, dove la bassa densità di biomassa limita la produzione di charcoal (Marlon et al., 2008). Questa vegetazione quando brucia emette, a differenza del charcoal, grandi quantità di levoglucosano (Gao et al., 2003; Iinuma et al., 2007).

Poiché il levoglucosano può essere trasportato a grandi distanze, questo composto è in grado di integrare le ricostruzioni delle attività incendiarie del passato nel GCD e di fornire dati sugli incendi per le regioni in cui record di charcoal sono carenti o non sono presenti (Mochida et al., 2010), come nel caso del continente antartico.

La localizzazione dei record di charcoal (**fig. 3.2**) punta a fornire una visione rappresentativa della vegetazione, sebbene il campionamento sia influenzato dalla disponibilità di archivi nelle differenti regioni (Power et al., 2008; Marlon et al., 2013). Come risultato, il Nord America, l'Australia e l'Europa presentano il maggior numero dei siti di campionamento (Power et al., 2008; Marlon et al., 2013), provvedendo a volte a fornire sintesi pirogeografiche non statisticamente "pesate".

La posizione geografica del sito TALDICE permette di raccogliere informazioni a livello "semi-emisferico" della passata attività incendiaria. Questi dati verranno confrontati con sintesi regionali di record di charcoal relativi all'emisfero australe, alla Patagonia, all'Australia sud orientale e alla Nuova Zelanda, regioni dalle quali è previsto il trasporto dei prodotti di combustione che si depositano nell'Antartide orientale.



**fig. 3.2** Locazione dei record di charcoal del Global Charcoal Database (GCD). Estratta da Marlon et al. (2013).

### 3.3. SINTESI DELLA COMBUSTIONE DI BIOMASSA REGISTRATA NEL GCD DAL LGM

Le sintesi su scala globale dei record di charcoal nel GCD dal LGM possono essere riassunte in quattro diversi intervalli temporali (Power et al., 2008):

- 1) Periodo glaciale (21-16 mila anni BP): temperature basse e condizioni climatiche secche a livello globale hanno comportato una riduzione della biomassa terrestre, con conseguente minore attività incendiaria rispetto al presente, sia a medie che ad alte latitudini di entrambi gli emisferi;
- 2) Tardo periodo glaciale (15-12 mila anni BP): l'aumento globale delle temperature (in particolare nell'emisfero boreale) ha favorito cambiamenti nella vegetazione sebbene l'attività incendiaria sia rimasta a livelli più bassi rispetto a quelli odierni;
- 3) Inizio Olocene (11-7 mila anni BP): l'aumento dell'insolazione alle alte latitudini ha portato un clima più caldo e la diminuzione dell'estensione dei ghiacci, con conseguente rifeostazione delle regioni precedentemente ricoperte dai ghiacci;
- 4) Medio e tardo Olocene (6-0 mila anni BP): il clima globale è diventato molto simile a quello attuale e le influenze dell'ENSO (*El Niño-Southern Oscillation*) e dell'attività

umana sugli incendi sono diventate importanti. I record di charcoal mostrano una grande eterogeneità spaziale.

Sintesi regionali di record di charcoal del GCD mostrano una bassa attività incendiaria nel Nord America, in Europa e alle medie e alte latitudini del Sud America nel periodo di deglaciazione tra 21 mila e 11 mila anni BP, a differenza dell'Australia meridionale e delle latitudini tropicali del sud-est asiatico. Alle latitudini tropicali del Sud America e dell'Africa l'attività incendiaria aumenta tra 19 mila e 17 mila anni BP, mentre in Indocina ed in Australia una maggiore combustione di biomassa avviene tra 16 e 13 mila anni BP (Power et al., 2008).

Molti siti indicano un'attività incendiaria maggiore o prossima a quella attuale durante l'Olocene ad eccezione del Nord America orientale e dell'Asia orientale tra 8 e 3 mila anni BP, dell'Indonesia e dell'Australia tra 11 e 4 mila anni BP e nella parte meridionale del Sud America tra 6 e 3 mila anni BP, dove l'attività incendiaria è risultata più bassa rispetto a quella attuale (Power et al., 2008).

## 4. METODI

### 4.1. MATERIALI E REAGENTI

Tutte le procedure preanalitiche, comprese le operazioni di lavaggio, di decontaminazione e la preparazione dei campioni, sono state eseguite all'interno di una cappa a flusso laminare classe 100 locata all'interno della clean room classe 10000 dell'Università Ca' Foscari di Venezia.

Le bottiglie LDPE da 125 e 15 mL (Nalgene Corporation, Rochester, NY), usate per lo stoccaggio delle soluzioni standard di levoglucosano e dei campioni di ghiaccio disciolti, e le vial in polietilene da 700  $\mu$ L (Agilent Technologies, Wilmington, DE), usate per le analisi cromatografiche, sono state lavate in un bagno ad ultrasuoni per 3 volte per 14 minuti con acqua ultrapura. Per questa operazione di lavaggio e per tutte le successive procedure preanalitiche è stata utilizzata acqua ultrapura (18.2 M $\Omega$  cm, 0.01 TOC), prodotta da una sistema Ultra Purelab (Elga, High Wycombe, U.K.) (Barbante et al., 1999; Gambaro et al., 2008).

Tutte le bottigliette LDPE e le vial sono state poste su un banco sotto cappa a flusso laminare classe 100, fatte asciugare e conservate all'interno di 3 sacchetti di polietilene, per prevenirne potenziale contaminazione da parte dell'aerosol atmosferico.

### 4.2. DATASET

I campioni di ghiaccio analizzati durante il presente lavoro di tesi sono stati campionati sull'intera lunghezza della carota di Talos Dome (1620.20 metri). Le analisi di levoglucosano, effettuate su un totale di 313 campioni, sono state eseguite a partire dalla profondità di 26 metri fino a 1576 metri e coprono un intervallo temporale compreso tra 96 e 301120 anni BP. Per la consultazione dell'intero dataset si rimanda all'**Allegato 1**. Ogni campione è costituito da un pezzo di ghiaccio di circa 15 cm di sezioni di carote di ghiaccio dalla lunghezza di un metro (**fig. 4.1**), che sono state processate nel campo di Talos Dome.

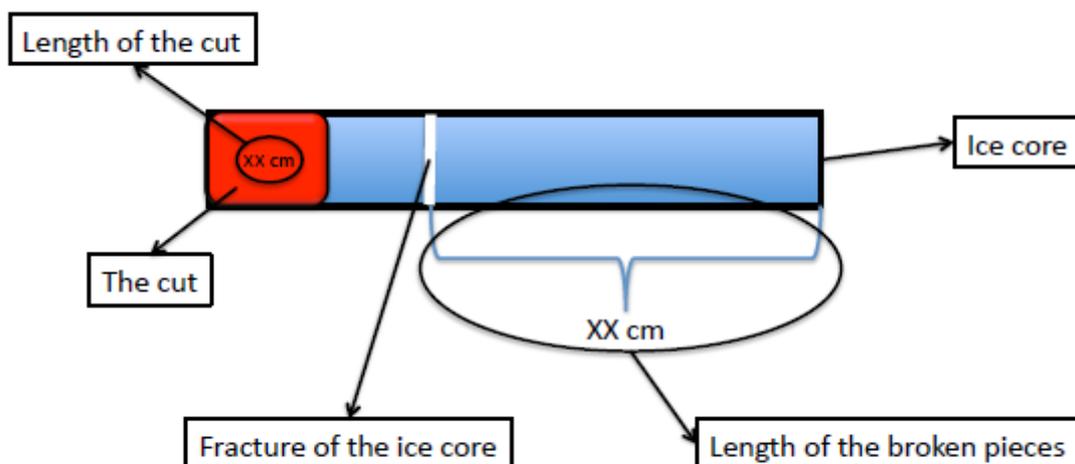


fig. 4.1 Una carota in cui il pezzo di ghiaccio in rosso indica la parte del bag analizzato.

### 4.3. LA DECONTAMINAZIONE DEI CAMPIONI

I campioni della carota di ghiaccio di Talos Dome, raccolti durante lo scioglimento delle carote mediante sistema CFA e della sezione A del piano di taglio della carota (vedi **fig. 2.9**), sono custoditi a  $-20^{\circ}\text{C}$  nella cella frigo dell'Università Ca' Foscari di Venezia e dell'IDPA-CNR.

I campioni di ghiaccio, non appena portati all'esterno dei congelatori, sono stati singolarmente decontaminati mediante tecnica washing con acqua ultrapura per 3 volte sotto cappa a flusso laminare classe 100. La procedura ha visto l'impiego di forbici in TFE (Nalgene Corporation, Rochester, NY), che sono state decontaminate per immersione per giorni in 2 soluzioni (5% e 1%) di  $\text{HNO}_3$  (65%, Merck) in acqua ultrapura e successivamente lavate utilizzando la stessa procedura adottata per le bottiglie LDPE e per le vial. La tecnica washing consente l'eliminazione di eventuali residui del fluido di perforazione o altre impurità presenti sulla superficie esterna delle carote di ghiaccio.

I campioni sono stati sciolti a temperatura ambiente in bottiglie LDPE da 125 mL e successivamente trasferiti in bottigliette LDPE da 15 mL (Nalgene Corporation, Rochester, NY). I campioni sono stati conservati in freezer a  $-20^{\circ}\text{C}$  all'interno di 3 sacchetti di polietilene.

### 4.4. LA PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Per la preparazione dei campioni e dei fattori di risposta è stata preparata ed impiegata una soluzione standard di levoglucosano marcato (isotopomero  $^{13}\text{C}_6$  arricchito al 98%,

purezza al 98%) di concentrazione  $1.4 \text{ ng mL}^{-1}$ , acquistato dalla Cambridge Isotope Laboratories Inc. (Andover, MA), ed una soluzione di levoglucosano "nativo" di concentrazione  $0.4 \text{ ng mL}^{-1}$  (purezza al 99.7%), acquistato da Sigma-Aldrich (Steinheim, Germania). Le soluzioni standard sono state preparate tramite diluizioni successive con acqua ultrapura e conservate in frigorifero a  $+4^\circ\text{C}$  all'interno di sacchetti in polietilene.

I campioni per le analisi chimiche sono stati preparati sotto cappa a flusso laminare classe 100 trasferendo con una pipetta Eppendorf e puntali in polietilene (Eppendorf AG, Amburgo, Germania)  $675 \mu\text{L}$  di ghiaccio sciolto in una vial LDPE da  $700 \mu\text{L}$  e aggiungendo  $25 \mu\text{L}$  (contenenti  $35 \text{ ng}$  di levoglucosano marcato) di standard interno, ad ottenere una soluzione finale di levoglucosano marcato di  $50 \text{ ppt}$ .

Durante la preparazione dei campioni per le analisi, sono stati preparati dei fattori di risposta, contenenti levoglucosano e levoglucosano marcato  $^{13}\text{C}_6$  in acqua ultrapura entrambi ad una concentrazione finale di  $50 \text{ pg mL}^{-1}$ .

I fattori di risposta sono stati analizzati prima, durante e alla fine di ciascun set d'analisi dei campioni al fine di valutare eventuali deviazioni nella risposta strumentale.

#### **4.5. HPLC/MS-MS**

La combinazione della cromatografia liquida con la spettrometria di massa ha trovato un crescente utilizzo nelle analisi chimiche e rappresenta un metodo importante per l'identificazione e la quantificazione di composti presenti in miscele più o meno complesse. La separazione dei costituenti delle miscele avviene all'interno di colonne cromatografiche (nel caso del levoglucosano una colonna C18 polare), come risultato della diversa affinità tra gli analiti in esame, fase stazionaria della colonna, e l'eluente che fluisce attraverso di essa (fase liquida).

La quantificazione degli analiti avviene impiegando un analizzatore di massa, quale ad esempio un triplo quadrupolo, strumento impiegato per le analisi oggetto di ricerca.



**fig. 4.2** Il sistema HPLC-MS/MS usato per le analisi

Il triplo quadrupolo (**fig. 4.2**) consiste in una sorgente di ionizzazione e in tre quadrupoli in serie: Q1, Q2 e Q3. Nella sorgente di ionizzazione vengono prodotte molecole organiche cariche (ioni genitori), che vengono successivamente selezionate in base al rapporto  $m/z$  nel Q1. Nel quadrupolo posto all'interno dello spettrometro di massa si impone infatti un campo elettrico grazie quale vengono selezionati e fatti passare gli ioni che presentano un dato rapporto massa/carica ( $m/z$ ). I quadrupoli effettuano un'accurata selezione di massa, a seconda delle condizioni impostate dall'operatore, e solo gli ioni con un preciso intervallo del rapporto massa/carica ( $m/z$ ) vengono monitorati e poi quantificati. Tali molecole sono poi "spezzate" per collisione con gas inerti (quali ad esempio  $N_2$  o Ar) in frammenti carichi più piccoli (ioni figli) nella cella di collisione Q2. Successivamente, gli ioni originatesi nella collisione sono ulteriormente "filtrati" nel Q3.

Gli ioni separati dall'analizzatore di massa sono poi inviati ad un elettromoltiplicatore, dove il fascio di elettroni è amplificato da collisioni continue con dei dinodi, ognuno con un potenziale elettrico più positivo di quello precedente.

Si ottiene quindi uno spettro di massa, ovvero una rappresentazione grafica delle masse degli ioni frammentati in funzione della loro abbondanza. Gli spettri di massa rappresentano ottimi strumenti per l'identificazione di biomarker, in quanto questi composti sono contraddistinti da specifiche masse molecolari e specifici e riproducibili percorsi di frammentazione.

La corrente ionica totale prodotta da tutte le masse di un singolo analita è poi tracciata in funzione del tempo di ritenzione. Il cromatogramma così ottenuto è composto da una serie di picchi dove l'area è proporzionale alla quantità della corrente ionica e all'effettiva quantità di composti eluiti. La quantificazione richiede l'analisi delle aree di ciascun picco identificato e quelle dello standard interno aggiunto.

#### **4.6. LE ANALISI DI LEVOGLUCOSANO**

Le analisi di levoglucosano nella carota di ghiaccio di Talos Dome sono state effettuate presso i laboratori dell'Università Ca' Foscari di Venezia e del CNR-IDPA.

Il protocollo analitico per la determinazione diretta del levoglucosano a livelli di picogrammi per millilitro (pg/mL) in ghiaccio antartico è stato sviluppato e descritto da Gambaro et al. (2008). Le analisi di levoglucosano sono state eseguite tramite cromatografia liquida accoppiata alla spettrometria di massa (HPLC/MS-MS).

Il basso limite di rilevabilità (LOD) di questo metodo analitico ( $3 \text{ pg mL}^{-1}$ ) (Gambaro et al., 2008) permette la determinazione del levoglucosano in ultratracce nelle carote di ghiaccio (Gambaro et al., 2008). Questo metodo analitico permette l'analisi del levoglucosano introducendo direttamente nello strumento HPLC il campione di ghiaccio disciolto, al quale preventivamente è aggiunto lo standard interno (levoglucosano marcato).

Si possono quindi evitare procedure preanalitiche, quali l'estrazione dell'analita e la sua purificazione, riducendo al minimo il pericolo di contaminazione dei campioni.

Il sistema cromatografico impiegato consiste in un modulo HPLC Agilent 1100 (Agilent, Waldbronn, Germania), dotato di una pompa binaria, di un sistema degasser, di un autocampionatore e di una colonna termostata (Gambaro et al., 2008). Per le analisi cromatografiche, sono stati iniettati 300  $\mu\text{L}$  di campione (LOOP Multidraw 44 Upgrade Kit G1313 - 68711 per l'autocampionatore del modulo Agilent 1100) in una colonna C18 Synergy Hydro (4.6 mm i.d. x 50 mm di lunghezza, dimensioni di particelle 4  $\mu\text{m}$ , Phenomenex, Torrance, CA). Per l'aggiunta post colonna di una soluzione di idrossido d'ammonio (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germania), preparata con acqua ultrapura, necessaria per incrementare la sensibilità analitica del metodo, è stata usata una pompa Waters 515 HPLC (Waters Corporation, Milford, MA). Il metanolo utilizzato (qualità ultragradiente, H411) nel HPLC/MS-MS è stato acquistato da Romil Ltd. Cambridge, U.K).

Come analizzatore di massa per determinare e quantificare il levoglucosano nel ghiaccio antartico di Talos Dome è stato usato uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo API 4000 (Applied Biosystem/MDS SCIEX, Toronto, Ontario, Canada) equipaggiato con una sorgente ion spray (ESI) Turbo V.

La sorgente ionica è settata in modalità negativa e sono state monitorate tre transizioni per il levoglucosano e tre transizioni per lo standard interno arricchito isotopicamente. Per la quantificazione dei campioni sono usate le transizioni 161/113  $m/z$  per il levoglucosano e 167/118  $m/z$  per il levoglucosano marcato (Gambaro et al., 2008).

La quantificazione del levoglucosano è stata eseguita con metodo Isotope Dilution Mass Spectrometry (IDMS) che vede l'utilizzo di levoglucosano marcato e successivo paragone dell'area del picco del composto nativo con quella dell'isotopomero  $^{13}\text{C}_6$ .

#### **4.7. LA CRONOLOGIA UFFICIALE DELLA CAROTA DI TALDICE**

La cronologia ufficiale della carota di ghiaccio del sito antartico di Talos Dome, chiamata TALDICE-1 (Buiron et al., 2011), è stata costruita usando un nuovo metodo inverso di datazione sviluppato da Lemieux-Dudon et al. (2009), che richiede scenari di background per il tasso di accumulo, la profondità dei close-off (punti in prossimità dei quali i gas vengono intrappolati in bolle nel ghiaccio) e la differenza di età per una data profondità tra i gas intrappolati in bolle ed il ghiaccio che li contiene (Stenni et al., 2010; Buiron et al., 2011; Schüpbach et al., 2011; Severi et al., 2012).

Questo metodo è in grado di realizzare un ottimo compromesso tra uno scenario a priori, ottenuto da un modello glaciologico, ed informazioni cronologiche, derivate da alcuni marker temporali (dati capaci di associare uno specifico periodo di tempo con la profondità) (Stenni et al., 2010; Buiron et al., 2011).

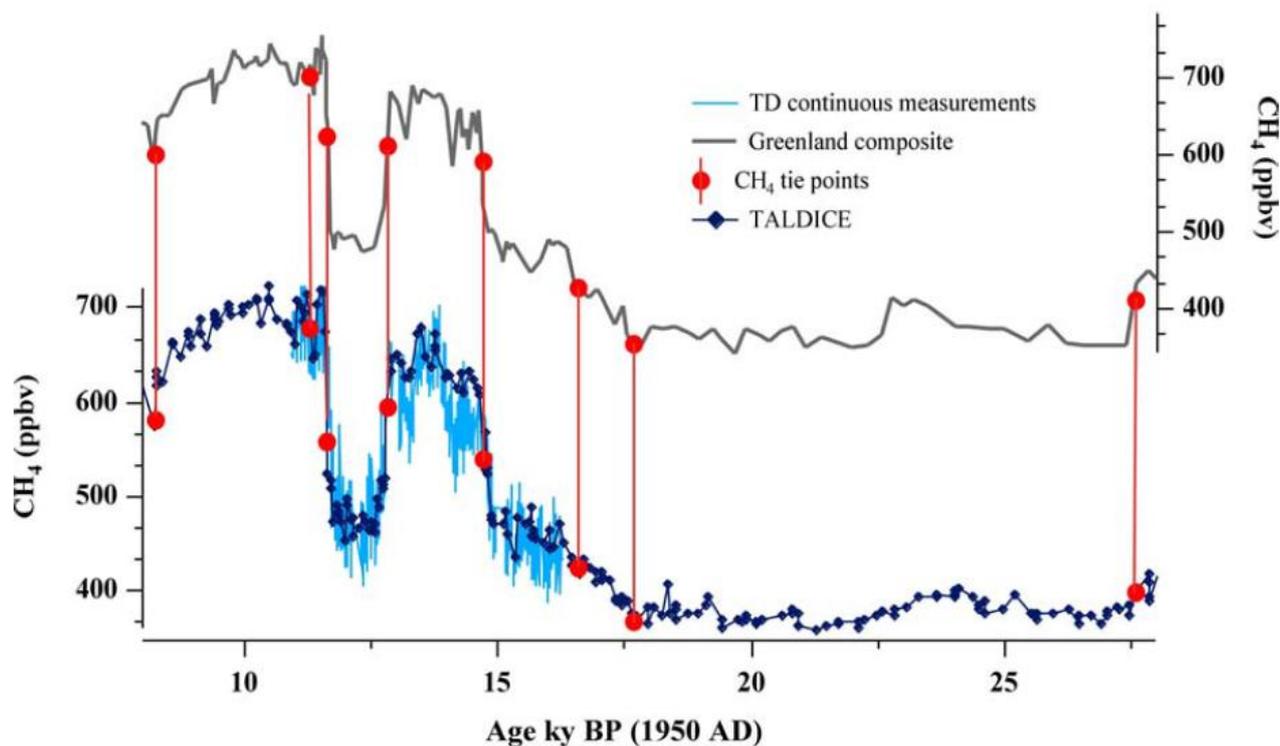
Le potenzialità del metodo inverso si riflettono nei seguenti punti: 1) permette datazioni parallele e consistenti tra diverse carote di ghiaccio; 2) possono essere usati i gas intrappolati e i "tie points" del ghiaccio, cioè punti a datazione nota individuati in corrispondenza di bruschi cambiamenti di parametri chimici analizzati (quali emissioni vulcaniche); 3) produce un consistente set di dati di differenze d'età ( $\Delta_{\text{age}}$ ), del tasso di accumulo e di assottigliamento del ghiaccio (Buiron et al., 2011).

La sincronizzazione è stata eseguita utilizzando record di metano ( $\text{CH}_4$ ) che permette la sincronizzazione delle carote di ghiaccio grazie al "lungo" periodo di permanenza in

atmosfera (circa 10 anni) relativamente alla "rapida" diffusione interemisferica (circa 1 anno). Rapidi cambiamenti nella concentrazione di metano possono essere considerati sincroni nei due emisferi (Buiron et al., 2011).

Le misure delle concentrazioni di metano di 798 campioni di TALDICE, corrispondenti alla profondità compresa tra 73 e 1620 metri, sono state effettuate all'LGGE (*Laboratoire de Glaciologie et Glaciophysique de l'Environnement*) di Grenoble, in Francia, e all'Università di Berna, in Svizzera, utilizzando tecniche gas-cromatografiche, con un errore medio di 10 ppbv (Buiron et al., 2011).

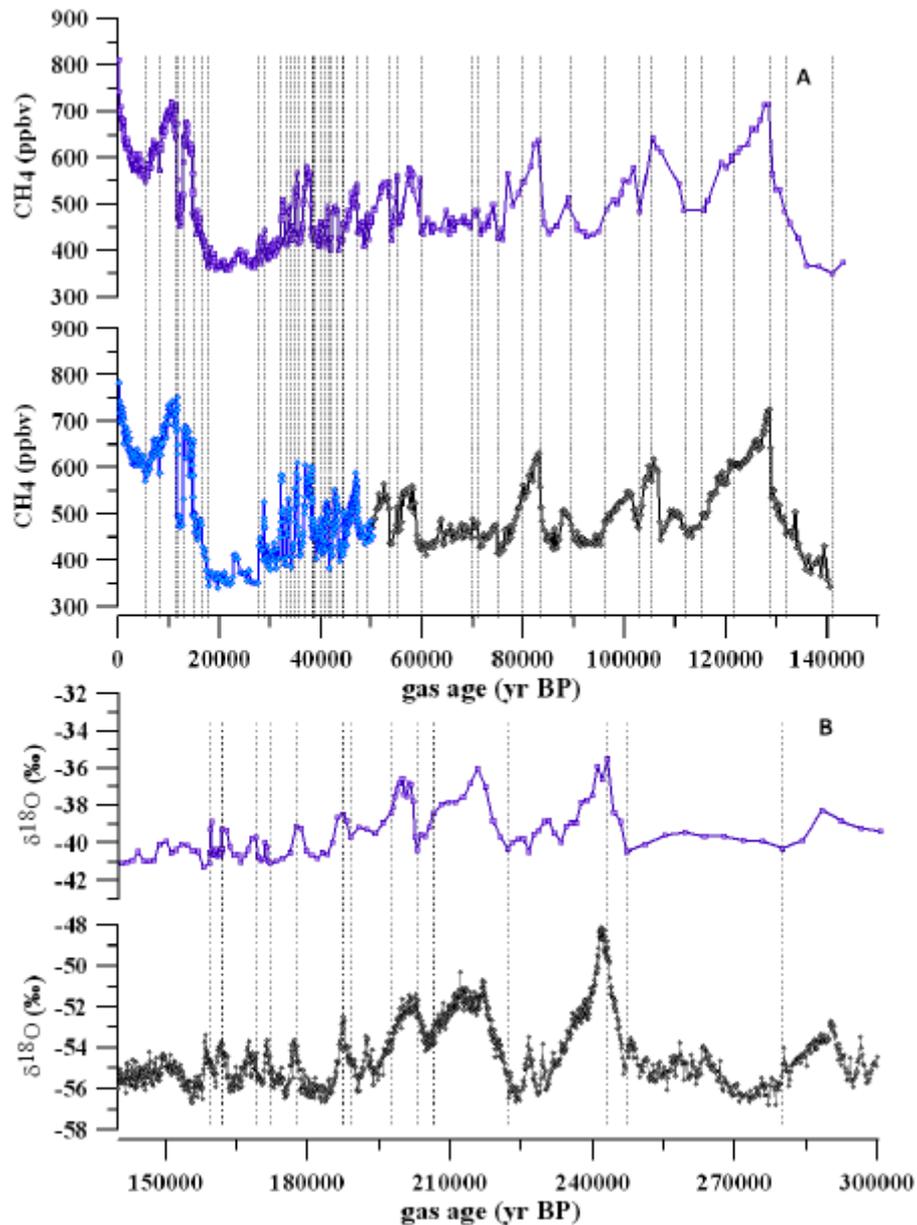
Fino a 1191 metri di profondità, corrispondenti a circa 50 mila anni BP, la sincronizzazione del profilo di metano di TALDICE è stata effettuata con la curva composta della concentrazione di metano derivata da record raccolti in altre carote di ghiaccio provenienti della Groenlandia (**fig. 4.3**) (Stenni et al., 2010; Blunier et al., 2007; Schüpbach et al., 2011). La curva composta si basa sulla scala temporale GICC05 (*Greenland Ice Core Chronology 2005*), che è attualmente considerata il riferimento principale per le carote di ghiaccio datate fino a 50 mila anni BP (**fig. 4.4 A**) (Svensson et al., 2008 Buiron et al., 2011).



**fig. 4.3** Sincronizzazione del profilo di metano ( $\text{CH}_4$ ) di TALDICE con la curva composta della concentrazione di metano derivata da diversi record della Groenlandia. Estratta da Stenni et al. (2010).

Tra 1228 e 1428 metri di profondità, corrispondenti ad un arco temporale compreso tra 50 e 141 mila anni BP, la sincronizzazione della carota di TALDICE è avvenuta con la carota EDC (*Epica Dome C*), che presenta un più accurato e dettagliato profilo di metano per il periodo di tempo considerato. La sincronizzazione si basa sulla scala EDC3 (**fig. 4.4 A**) (EPICA Community Members, 2004; Parrenin et al., 2007; Loulergue et al., 2008 Stenni et al., 2010; Buiron et al., 2011; Schüpbach et al., 2011).

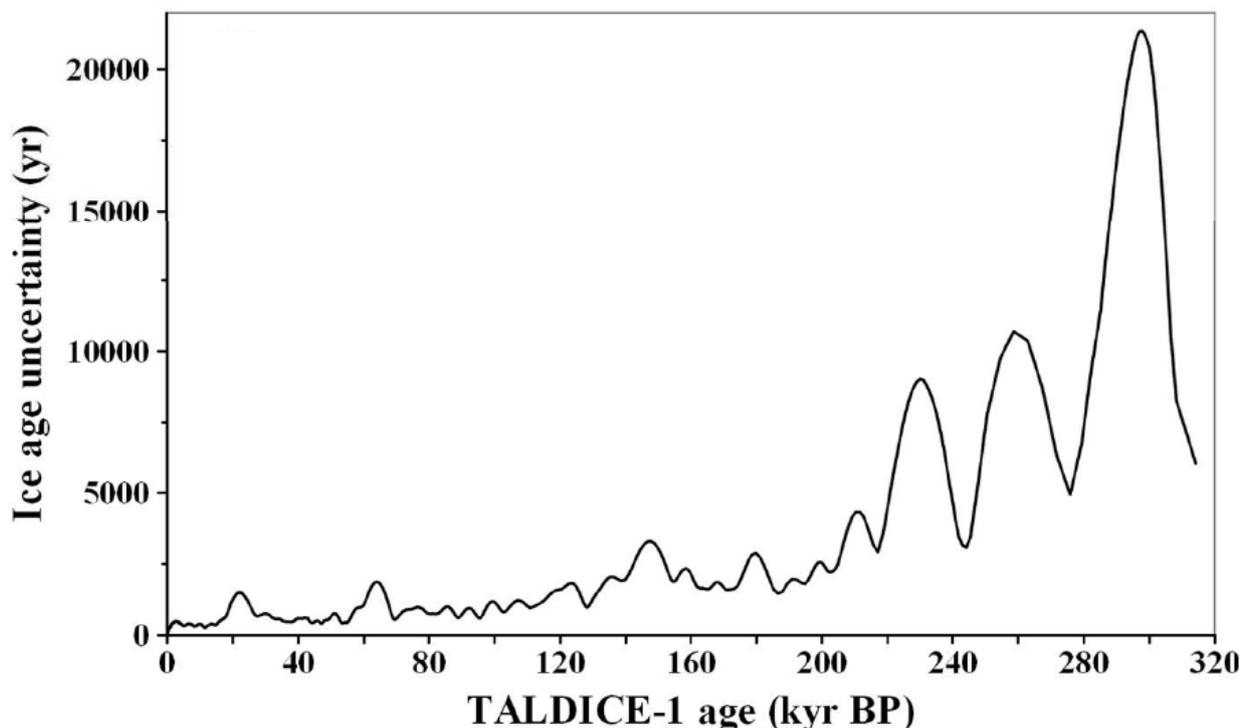
Tra 1428 e 1556 metri di profondità della carota di TALDICE, che coprono il periodo tra 159.2 mila e 280 mila anni BP sulla scala EDC3, la sincronizzazione con la carota EDC è stata basata sul profilo della composizione isotopica dell'ossigeno nel ghiaccio ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ), di cui sono stati definiti 14 "tie point" (**fig. 4.4 B**) (Stenni et al., 2010; Buiron et al., 2011; Schüpbach et al., 2011).



**Figura 4.4 (A)** Sincronizzazione del record di metano (CH<sub>4</sub>) di TALDICE (curva viola) con la curva composta della concentrazione di metano (CH<sub>4</sub>) di diversi record della Groenlandia sulla scala temporale GICC05 (curva blu) fino a 53 mila anni BP (Blunier et al., 2007) e con il record di metano (CH<sub>4</sub>) della carota EDC (curva grigia) sulla scala EDC3 (Louergue et al., 2008) per l'età superiore a 53 mila anni BP. **(B)** Sincronizzazione tra TALDICE (curva viola) (Stenni et al., 2011) e la carota di ghiaccio EDC (curva grigia) sulla scala EDC3 (Epica Community Members, 2004) usando la composizione isotopica dell'ossigeno nel ghiaccio ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ). Per entrambi i grafici, le linee tratteggiate indicano la collocazione di ogni tie point. Estratta da Buiron et al. (2011).

TALDICE è il primo sito costiero antartico le cui caratteristiche glaciologiche sono tali da permettere l'estrazione di carote di ghiaccio in grado di coprire l'ultima deglaciazione, la quale inizia a circa 800 metri di profondità ricoprendo di fatto metà della lunghezza totale della carota (Stenni et al., 2010).

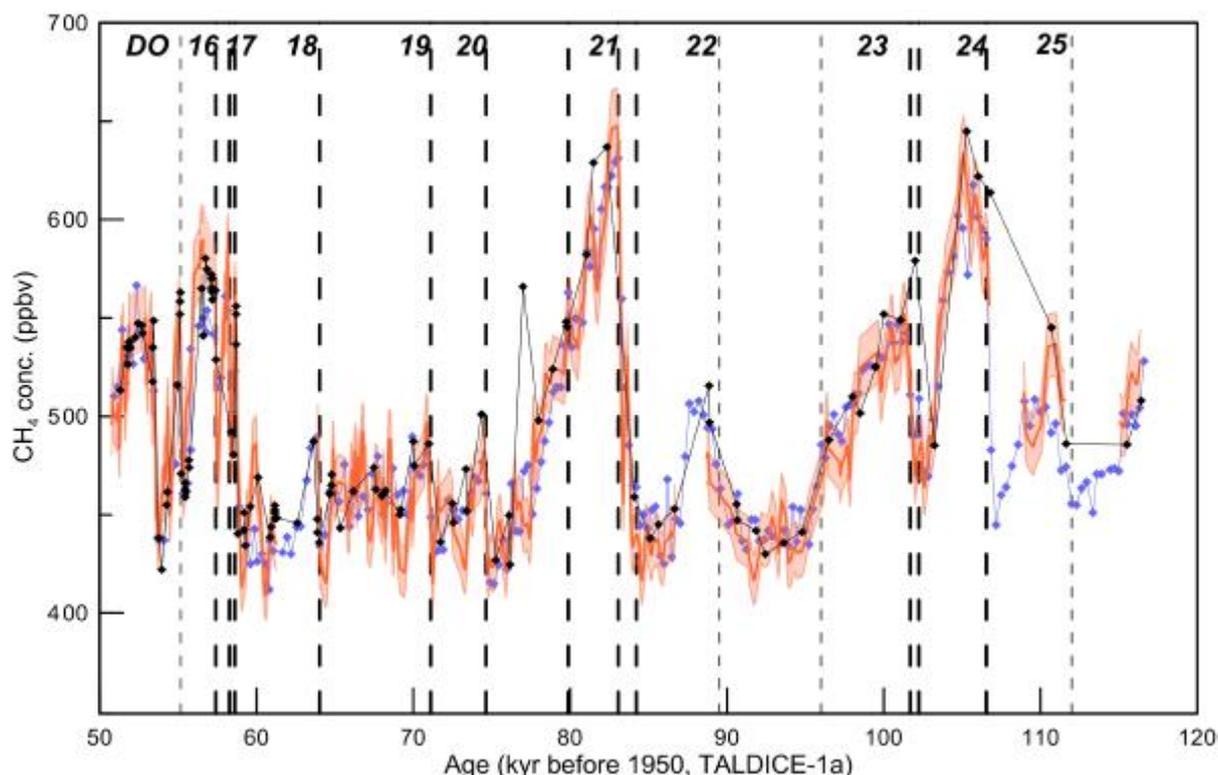
La relativa incertezza dell'età (**fig. 3.5**) nella cronologia di TALDICE-1 è di circa 300 anni tra 9 mila e 15 mila anni BP (durante l'ultima deglaciazione), di circa 500 anni dopo 17.5 mila anni BP ed, in generale, inferiore a 600 anni entro 50 mila anni BP. Per il periodo compreso tra 50 mila e 140 mila anni BP, l'incertezza dell'età aumenta a 2 mila anni (Stenni et al., 2010; Schüpbach et al., 2011).



**fig. 4.5** Relativa incertezza dell'età della carota di Talos Dome dedotta da nuovo metodo inverso di datazione sviluppato da Lemieux-Dudon et al. (2009). Estratta da Buiron et al. (2011).

Schüpbach et al. (2011) hanno rivisto la cronologia ufficiale (Buiron et al., 2011) rivisitandola per il periodo compreso tra 55 mila e 112 mila anni BP, che corrisponde all'intervallo di profondità della carota di TALDICE compreso tra 1187 e 1488 metri, e successivamente sincronizzato con EDC. Questa nuova cronologia, chiamata TALDICE-1a (**fig. 4.6**), è stata ottenuta usando nuovi dati di metano ad alta risoluzione ottenuti con un sistema d'analisi a flusso continuo (CFA, Continuous Flow Analysis).

Nuovi e più precisi tie point riducono l'incertezza della cronologia TALDICE-1 da oltre 1900 anni a meno di 1100 anni durante il periodo discusso da Schüpbach et al. (2011), permettendo l'investigazione su scale sub-millenarie fino all'inizio del MIS 3 (Marine Isotope Stage), 110 mila anni BP (Schüpbach et al., 2011).



**fig. 4.6** Record di metano ( $\text{CH}_4$ ) della carota EDC (punti blu); dati discreti di TALDICE (punti neri); nuovi dati ad alta risoluzione di TALDICE (linea arancione) dell'intero intervallo temporale (compreso fra 55 mila e 112 mila anni BP) della scala TALDICE-1 rivisto da Schüpbach et al., 2011. Le linee tratteggiate più spesse indicano i nuovi tie point; le linee tratteggiate più fini indicano i tie point adottati da TALDICE-1; i numeri in grassetto indicano gli eventi di Dansgaard-Oeschger (DO). Estratta da Schüpbach et al., 2011.

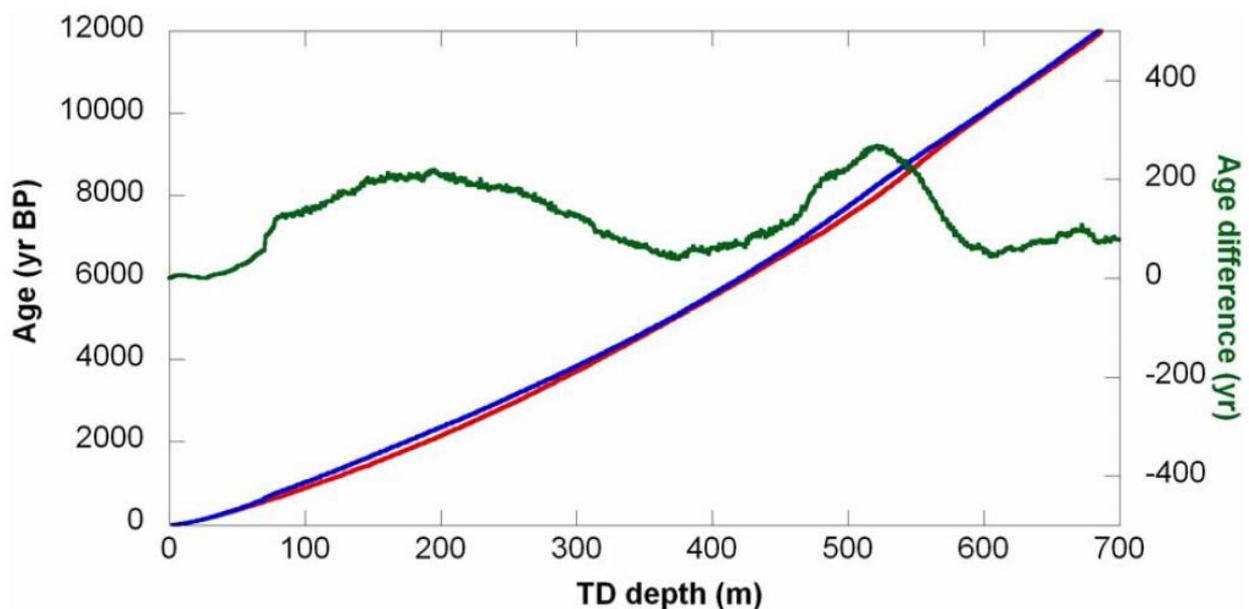
La sincronizzazione tra le carote di TALDICE ed EDC sulla scala TALDICE-1a, hanno visto l'impiego delle concentrazioni di calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), un tracciante della presenza di polveri minerali, tra 54 mila e 80 mila anni BP, durante l'ultimo periodo glaciale (Schüpbach et al., 2011).

I record di calcio di entrambe le carote sono ideali per la sincronizzazione poiché, nel periodo considerato, i cambiamenti nel flusso di calcio, originatesi da polveri terrestri trasportate dal Sud America, sono stati sincroni in tutto l'Antartide orientale (Fisher et al., 2007; Delmonte et al., 2008; Schüpbach et al., 2011)

Durante la costruzione della cronologia ufficiale, TALDICE-1, le evidenze delle eruzioni vulcaniche nella carota di Talos Dome non sono state considerate. Severi et al. (2012), a questo proposito, hanno sincronizzato le carote di ghiaccio di TALDICE ed EDC utilizzando i record di solfati vulcanici, disponibili per la carota di Talos Dome fino a 1100 metri di profondità, corrispondenti a circa 42 mila anni BP.

I solfati sono specifici indicatori della deposizione di polveri vulcaniche sulle calotte di ghiaccio e la loro analisi ha permesso di riconoscere dei picchi appartenenti ad eruzioni vulcaniche note, consentendo di datare con certezza i layer che li contengono. E' stato quindi possibile ottenere una nuova cronologia per il periodo considerato che permette un paragone attendibile su scala sub-millenaria o centenaria dei marker ambientali e climatici tra le due carote di ghiaccio considerate (Severi et al., 2012).

La **figura 4.7** raffigura la nuova datazione (Severi et al., 2012) insieme a quella ufficiale (Buiron et al., 2011) per evidenziare la differenza d'età tra le due scale durante il periodo dell'Olocene. La differenza risulta di oltre 200 anni dalla superficie a circa 200 metri di profondità, corrispondenti a circa 2.3 mila anni BP; tra 200 e 400 metri la differenza diminuisce a circa 50 anni. La massima deviazione durante l'olocene è di 315 anni ad una profondità compresa tra 520 e 535 metri, corrispondenti a circa 8-8.5 mila anni BP (Severi et al., 2012).



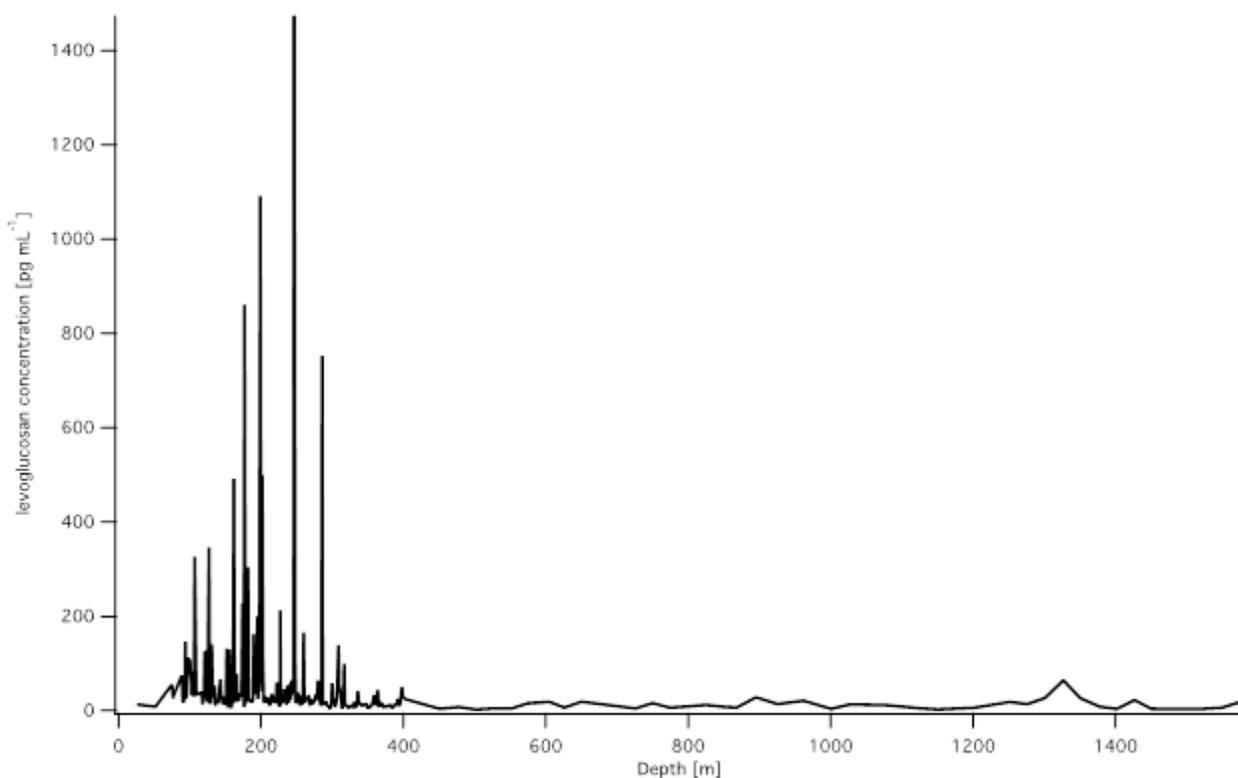
**fig. 4.7** Grafico profondità-età per la carota di Talos Dome. La curva blu rappresenta la cronologia TALDICE-1 e la curva rossa rappresenta la nuova cronologia costruita da Severi et al., 2012. La curva verde rappresenta la deviazione fra le due cronologie. Estratta da Severi et al., 2012.

## 5. RISULTATI ED ANALISI STATISTICA

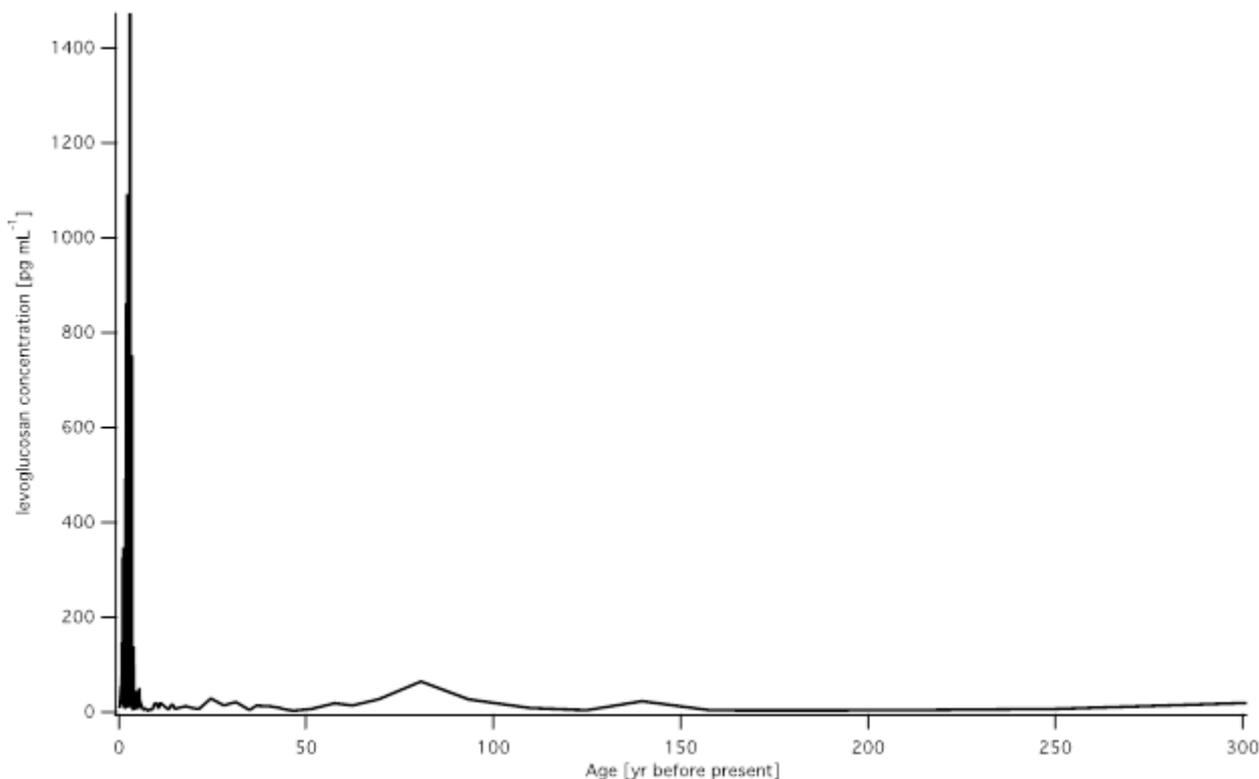
Nel presente capitolo vengono presentati i risultati e la loro elaborazione statistica ottenute dalle analisi di levoglucosano nei campioni a disposizione della carota di ghiaccio di Talos Dome.

La **figura 5.1** riporta la concentrazione di levoglucosano in funzione della profondità della carota di Talos Dome (da 26 a 1620.20 metri).

Dopo aver applicato l'age model (Buiron et al., 2011), ossia una relazione che lega la profondità della carota alla sua età, è stata ottenuta la distribuzione temporale della concentrazione di levoglucosano da 96 a 301120 anni BP, che è rappresentata in **figura 5.2**.



**fig. 5.1** Concentrazione di levoglucosano in funzione della profondità della carota di Talos Dome (da 96 a 1620.20 metri).



**fig. 5.2** Distribuzione temporale della concentrazione di levoglucosano da 96 a 301120 anni BP.

La **figura 5.3** rappresenta, invece, l'andamento temporale del flusso di levoglucosano durante gli ultimi 301120 anni BP.

Il flusso di levoglucosano è stato ottenuto moltiplicando le concentrazioni di levoglucosano in ogni sezione analizzata di carota analizzata per i rispettivi valori di accumulo nevoso relativi alla stessa sezione (profondità) della carota. La scelta di trattare i valori di flusso invece dei valori di concentrazione consente di considerare i cambiamenti di accumulo nevoso nella zona di Talos Dome. Questo aspetto sarà trattato nel capitolo 6.

I dati di concentrazione e flusso di levoglucosano presentano un'alta variabilità temporale, con medie pari a  $50.4 \text{ pg mL}^{-1}$  e  $3.7 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  e deviazioni standard percentuali superiori al 200%. Le concentrazioni di levoglucosano variano da valori al di sotto del limite di rilevabilità ( $3 \text{ pg mL}^{-1}$ ) ad un massimo di  $1474 \text{ pg mL}^{-1}$ , mentre i valori di flusso di levoglucosano variano da un minimo di  $0.14 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  ad un massimo di  $107.7 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ . Tale variabilità è anche causata dall'assenza di fonti continue naturali di levoglucosano.

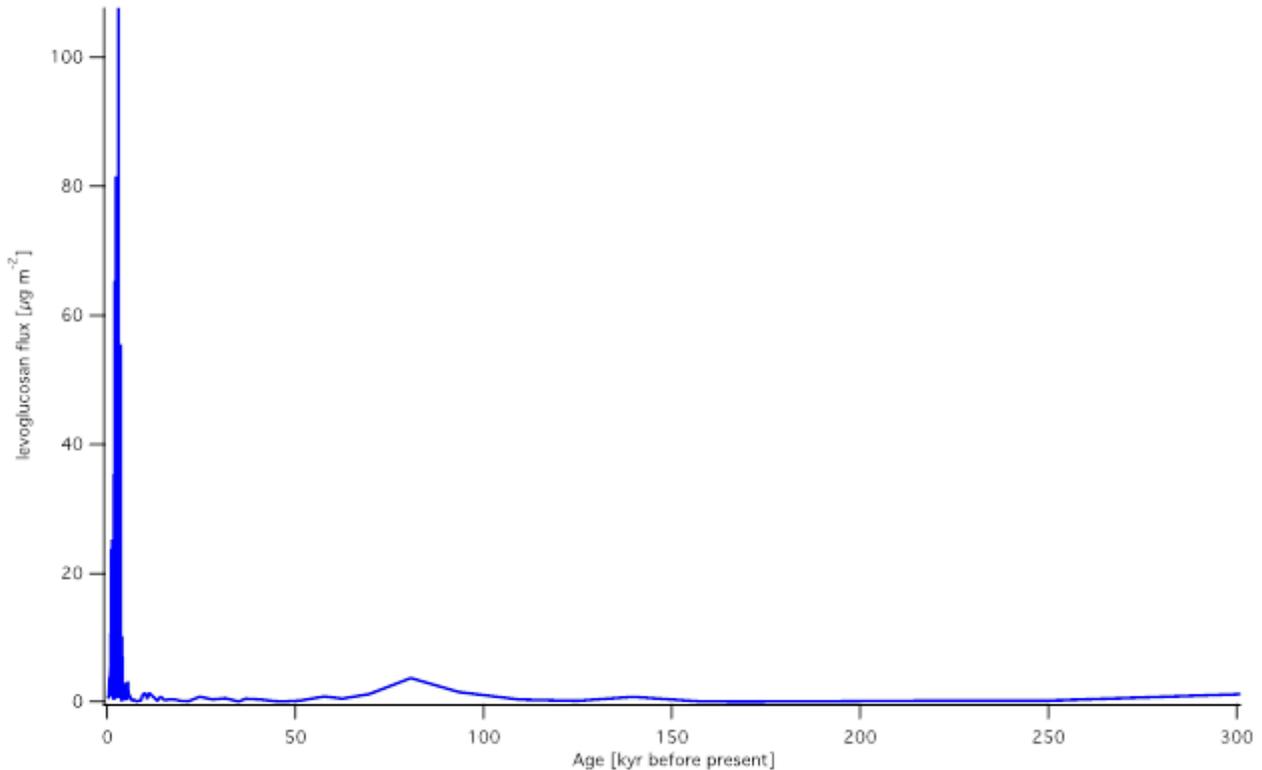


fig. 5.3 Andamento temporale del flusso di levoglucosano durante gli ultimi 30120 anni BP.

## 5.2. LE RICOSTRUZIONI INCENDIARIE A BREVE E A LUNGO TERMINE

La maggior parte dei campioni analizzati (che rappresentano l'86.9% dei 313 analizzati) provengono dai primi 402 metri della carota e ricoprono il periodo del medio e del tardo Olocene.

A causa della compressione del ghiaccio ad opera della forza esercitata dalla sezione sovrastante, il periodo temporale coperto da ogni sezione di carota di un metro diviene via via maggiore in funzione della profondità.

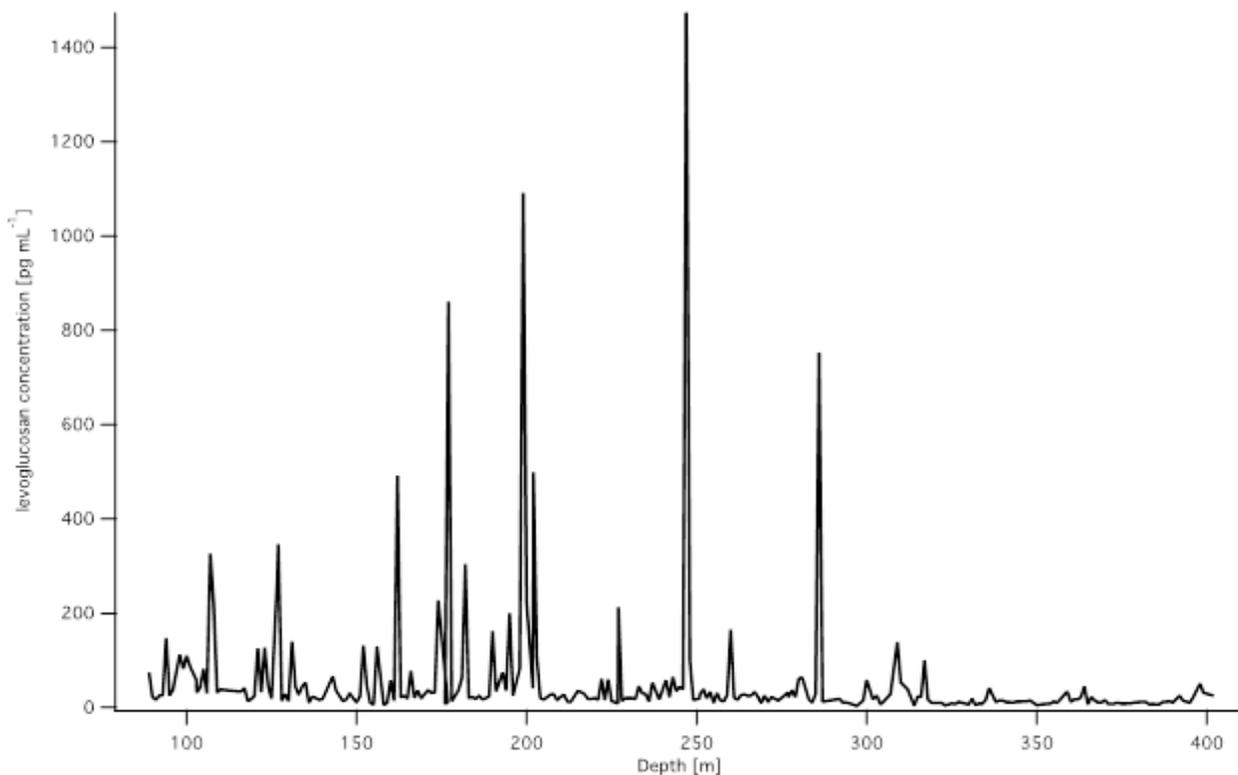
In virtù di questa considerazione e della minore frequenza di campionamento della carota oltre i 402 metri di profondità, la ricostruzione dell'attività incendiaria del passato non è offerta con una risoluzione temporale sufficiente ed in grado di documentare in modo statisticamente robusto le variazioni degli incendi da 5601a 301120 anni BP. Anche la ricostruzione relativa agli ultimi circa 800 anni non viene offerta ad alta risoluzione per una minore frequenza di campionamento.

Pertanto, il lavoro di tesi mirerà quindi alla discussione dei risultati su un periodo temporale più ristretto fra 847 e 5601 anni BP (89-402 metri di profondità), in attesa che altre sezioni della carota divengano disponibili per ulteriori analisi.

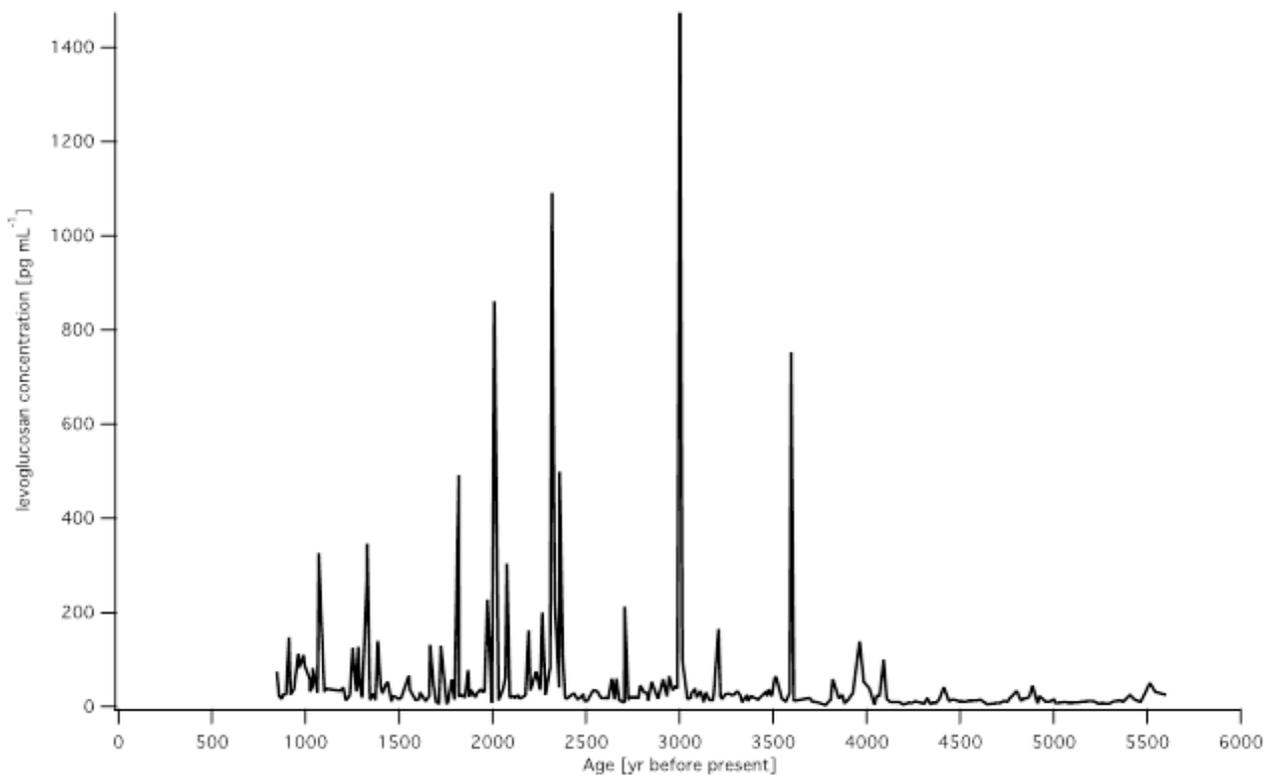
Questo periodo, che comprende parte dell'Olocene (gli ultimi 12700 anni), è caratterizzato da condizioni climatiche relativamente stabili ed è ampiamente descritto in letteratura da numerose ricostruzioni paleoclimatiche.

Nei prossimi capitoli verranno analizzate le principali forzanti climatiche che regolano l'attività incendiaria nell'emisfero australe del nostro pianeta, e si valuterà la possibilità che anche forzanti di origine antropica siano da considerare per la spiegazione dei trend osservati.

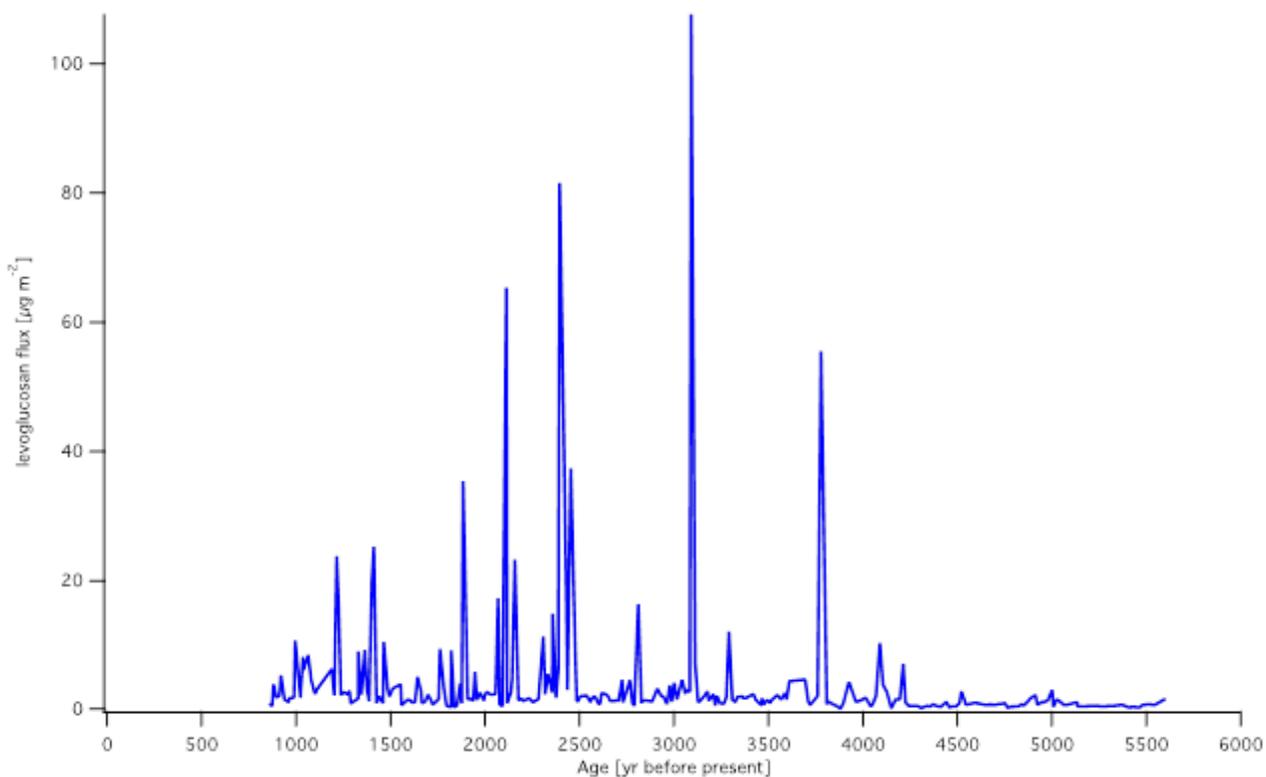
**Le figure 5.4 e 5.5** mostrano le concentrazioni di levoglucosano in funzione della profondità della carota e del tempo nel periodo temporale descritto ad alta risoluzione (847-5601 anni BP), rispettivamente, mentre nella figura 5.6 viene raffigurato l'andamento temporale del flusso di levoglucosano.



**fig. 5.4** Concentrazione di levoglucosano in funzione della profondità di 400 metri circa corrispondenti al periodo temporale descritto ad alta risoluzione (847-5601 anni BP).



**fig. 5.5** Concentrazione di levoglucosano in funzione del periodo temporale descritto ad alta risoluzione (847-5601 anni BP).



**fig. 5.6** Andamento temporale del flusso di levoglucosano durante il periodo temporale descritto ad alta risoluzione (847-5601 anni BP).

Per un confronto più agevole dei dati raccolti lungo la carota di Talos Dome con altri dati relativi alla concentrazione di levoglucosano in altri archivi di ghiaccio, è stato adottato lo stesso procedimento proposto da Zennaro et al. (2014).

Come ampiamente discusso in Zennaro et al. (2014), periodi caratterizzati da grandi siccità sono in grado di creare condizioni ambientali adatte alla propagazione di mega incendi (*megafires*), in particolare in Siberia, e ben visibili in carote di ghiaccio artiche. Tali mega eventi incendiari sono registrati nelle carote di ghiaccio come altissime concentrazioni di levoglucosano, che superano soglie definibili mediante analisi statistiche (Zennaro et al., 2014).

Adottando un semplice ed indicativo criterio statistico applicato al dataset di Talos Dome compreso tra 847 e 5601 anni BP, nel presente lavoro si definiscono outliers i valori eccedenti una deviazione standard ( $10.53 \mu \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) oltre la media ( $4.17 \mu \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) delle misure di flusso, che corrisponde ad un valore di flusso di levoglucosano di  $14.71 \mu \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ .

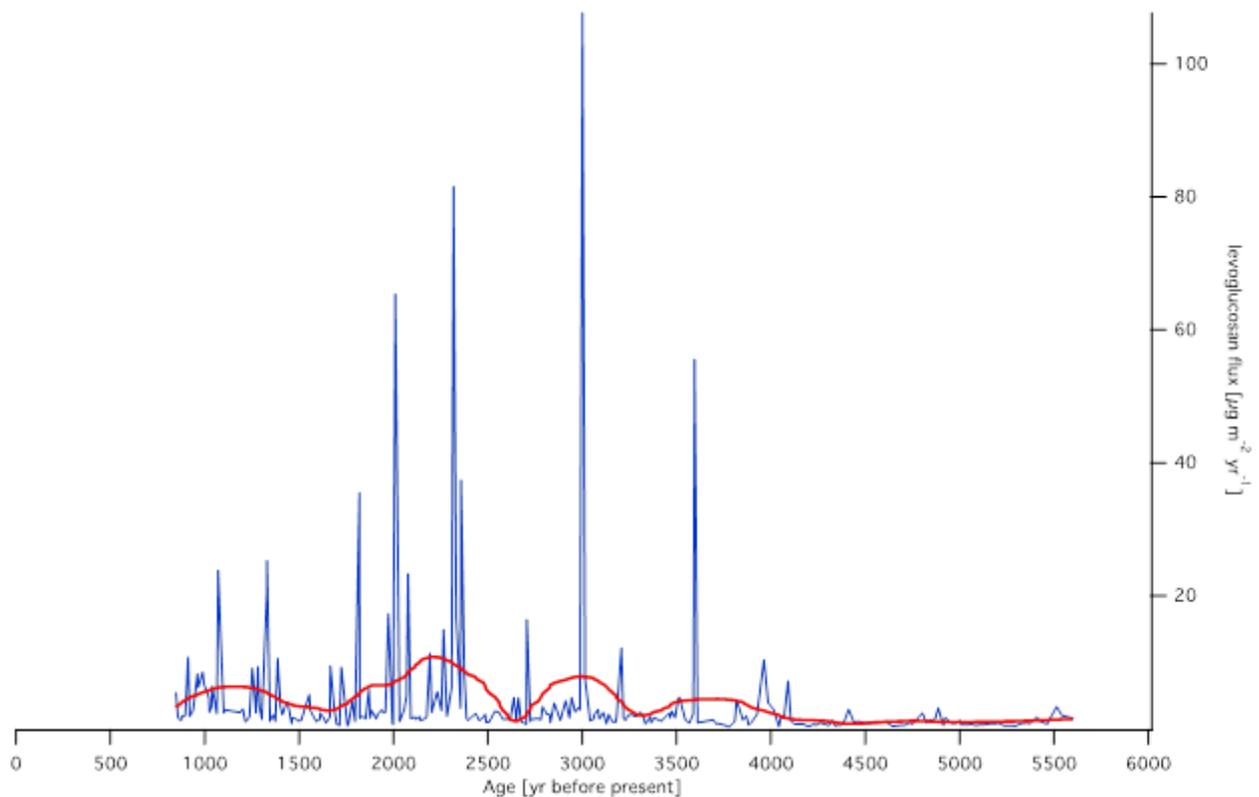
A 89 metri di profondità il campione della lunghezza di un metro, datato 847 anni BP, copre 11 anni, mentre a 402 metri di profondità, datato a 5601 anni BP, copre 21 anni. Su scala annuale, brevi periodi contenenti grandi quantità di prodotti di combustione, corrispondenti a singoli campioni di 1 metro di carota, sono stati registrati negli anni 1071, 1081, 1328, 1329, 1819, 1973, 2009, 2077, 2265, 2318, 2332, 2358, 2706, 3001, 3596 BP.

Variazioni di attività su scale temporali più lunghe sono state evidenziate mediante smoothing dei dati. Come descritto da Zennaro et al. (2014), campioni contenenti indicazioni di grande attività incendiaria (picchi di levoglucosano) possono influenzare questo processo di smoothing dei dati e generare artefatti.

Lo smoothing utilizzato è di tipo LOWESS (Locally Weighted Scatterplot Smoothing), che utilizza una funzione tricubica come kernel per ridurre l'effetto di picchi molto alti, ed è ampiamente utilizzato per sintetizzare dati di charcoal (un proxy di combustione di biomassa analizzato in carote di sedimento) nel Global Charcoal Database (GCD) (Marlon et al., 2008, 2013; Power et al., 2008, 2010).

Artefatti nello smoothing dei dati sono comunque generati anche da singole alte concentrazioni di levoglucosano. Infatti, il "peso statistico" di questi campioni discreti

causa l'effetto di alte attività incendiarie su scale decennali, centenarie o millenarie quando queste concentrazioni di levoglucosano vengono incluse nello smoothing dei dati. La **figura 5.7** mostra un esempio di un artefatto generato da un singolo valore di concentrazione molto alto, circa 3000 anni BP.



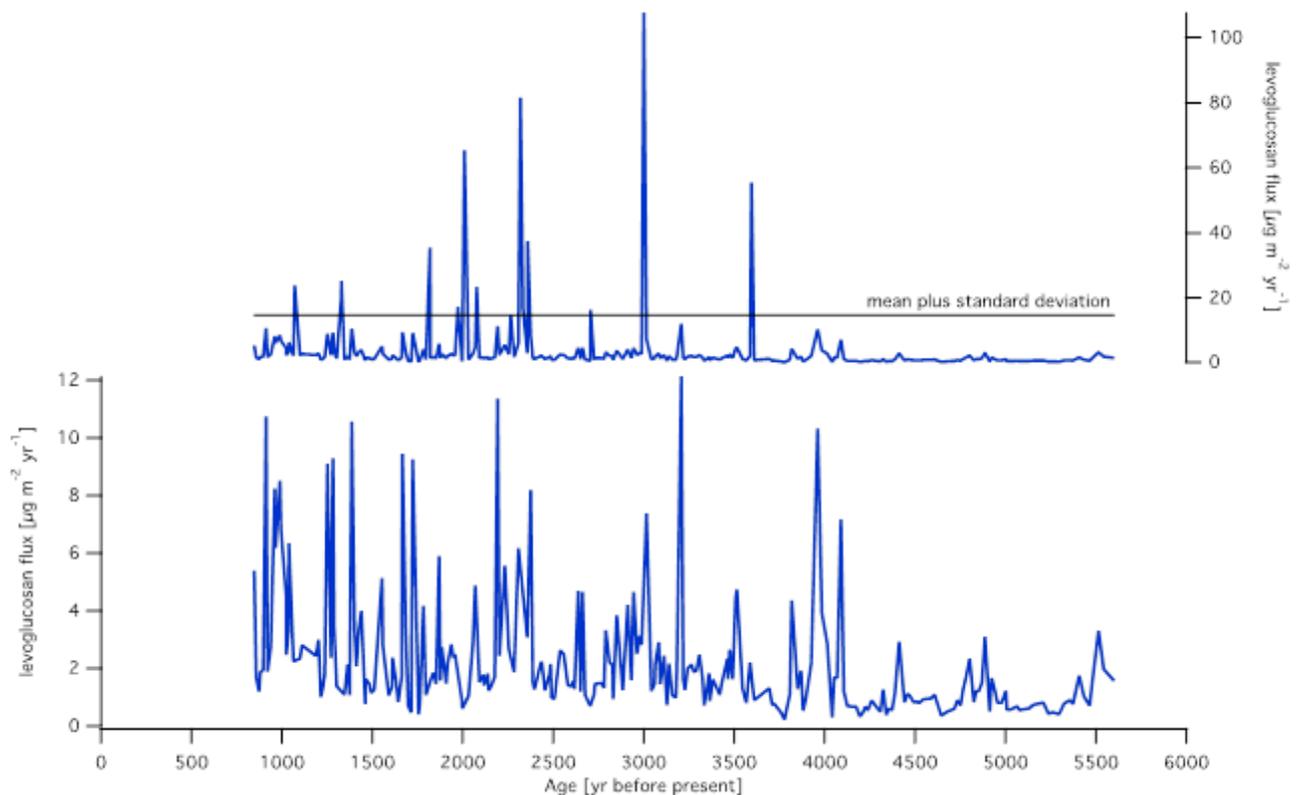
**fig. 5.7** Esempio di artefatto generato da un singolo valore di concentrazione molto alto.

Questi lunghi periodi temporali di alta attività incendiaria evidenziata dallo smoothing sono artefatti che devono essere altamente considerati e limitati durante l'analisi dei dati, in funzione anche dei bandwidth impiegati e generati da una singola alta concentrazione nel dataset. Valori di bandwidth più piccoli permettono di ottenere trend temporalmente più dettagliati simili ai dati originali, mentre valori di bandwidth molto alti consentono invece di ottenere trend più "lineari" e con minore variabilità. La scelta del bandwidth più opportuno rimane comunque basata su un approccio "sperimentale" dove la scelta grafica rimane un importante criterio

Zennaro et al. (2014) suggeriscono di analizzare questi brevi mega eventi incendiari separatamente dall'analisi dell'attività incendiaria a lungo termine, rimuovendo tali picchi di levoglucosano prima del processo di smoothing.

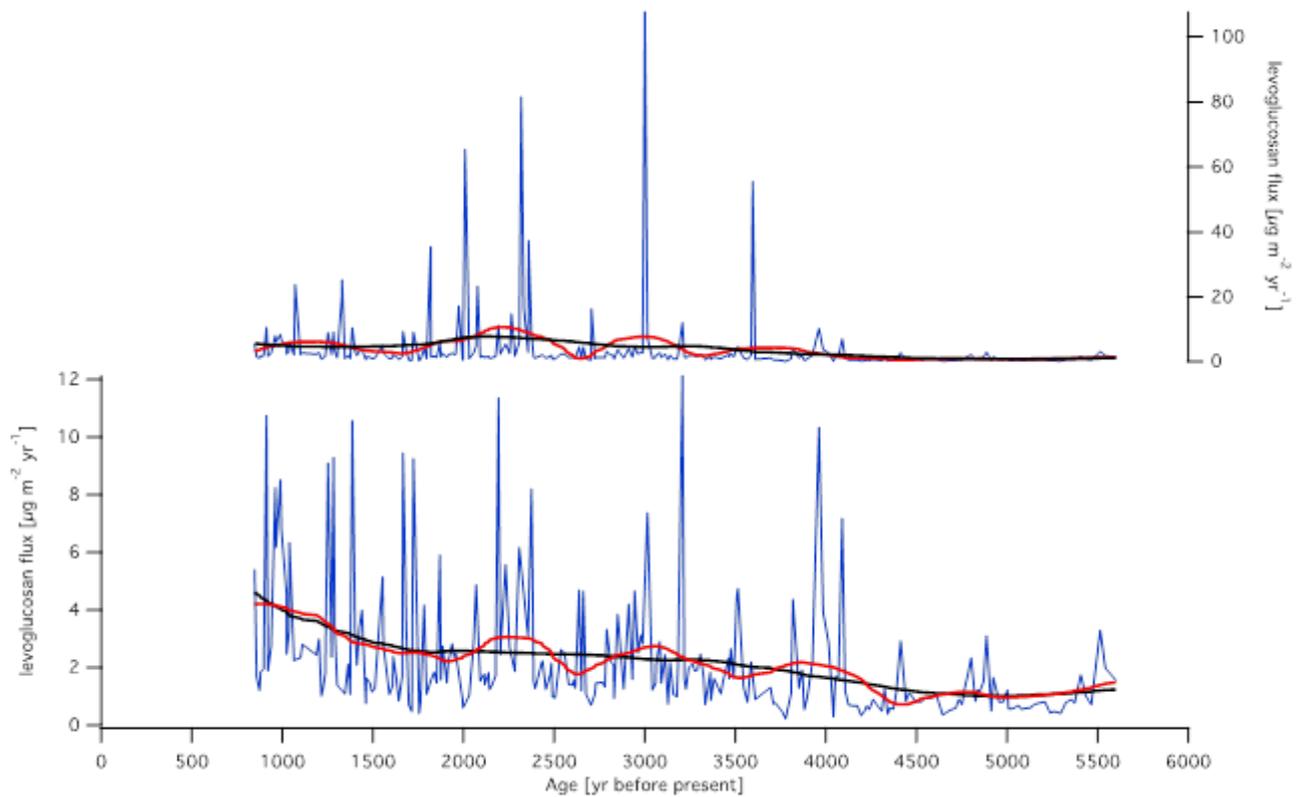
Al fine di minimizzare l'influenza degli alti picchi di levoglucosano sul trend generale dell'attività incendiaria e per facilitare la raffigurazione grafica, è stato quindi deciso di eliminare i picchi di levoglucosano al di sopra del valore soglia discusso prima (media più deviazione standard,  $14.71 \mu \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ) sui valori di flusso compresi tra 847 e 5601 anni BP, e di applicare successivamente uno smoothing LOWESS. I bandwidth utilizzati, i quali permettono di "smussare" i dati con diverso dettaglio temporale, sono di 0.25 (colore rosso) e di 0.5 (colore nero).

Nella **figura 5.8** viene mostrato il confronto tra le distribuzioni temporali dei flussi di levoglucosano nel periodo d'interesse (847-5601 anni BP ) prima e dopo l'eliminazione dei picchi al di sopra del valore soglia ( $14.71 \mu \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ).



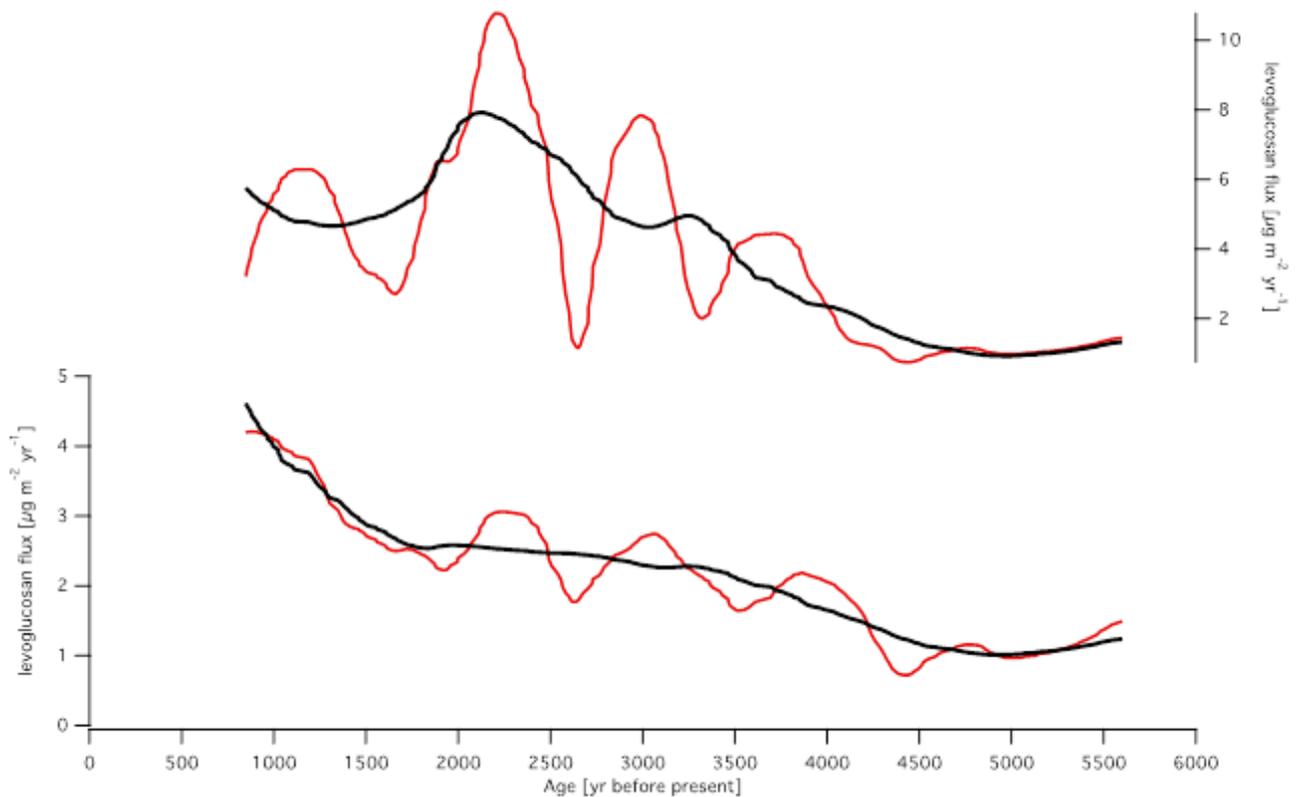
**fig. 5.8** Confronto tra i flussi di levoglucosano durante il periodo d'interesse (847-5601) prima e dopo l'eliminazione dei picchi di levoglucosano al di sopra di un valore d'interesse ( $14.71 \mu \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ).

La **figura 5.9** illustra lo smoothing dei dati relativi ai flussi di levoglucosano nel periodo compreso tra 847 e 5601 anni BP considerando l'intero dataset raccolto (sopra), e lo smoothing dei dati considerando il medesimo dataset una volta rimossi i picchi di levoglucosano (sotto).



**fig. 5.9** Smoothing del flusso di levoglucosano considerando l'intero dataset (figura sopra) ed il dataset una volta rimossi i picchi maggiori di una deviazione standard sopra la media, riferito al periodo compreso tra 847 e 5601 anni BP. Le linee blu si riferiscono ai valori di flusso dei singoli campioni, le linee rosse allo smoothing con bandwidth 0.25 e le linee nere con bandwidth 0.5.

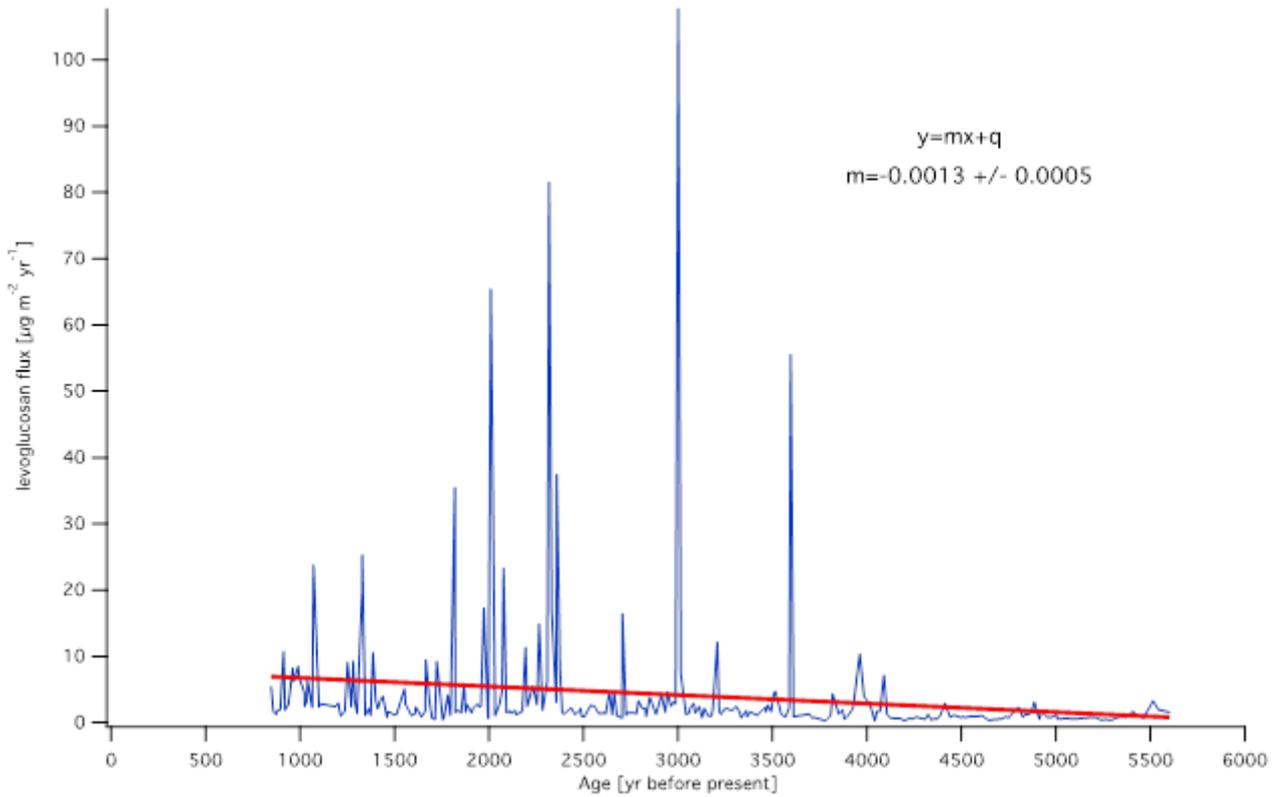
La **figura 5.10** rappresenta uno zoom degli smoothing tra il flusso di levoglucosano nel periodo d'interesse con (sopra) e senza (sotto) spikes di levoglucosano.



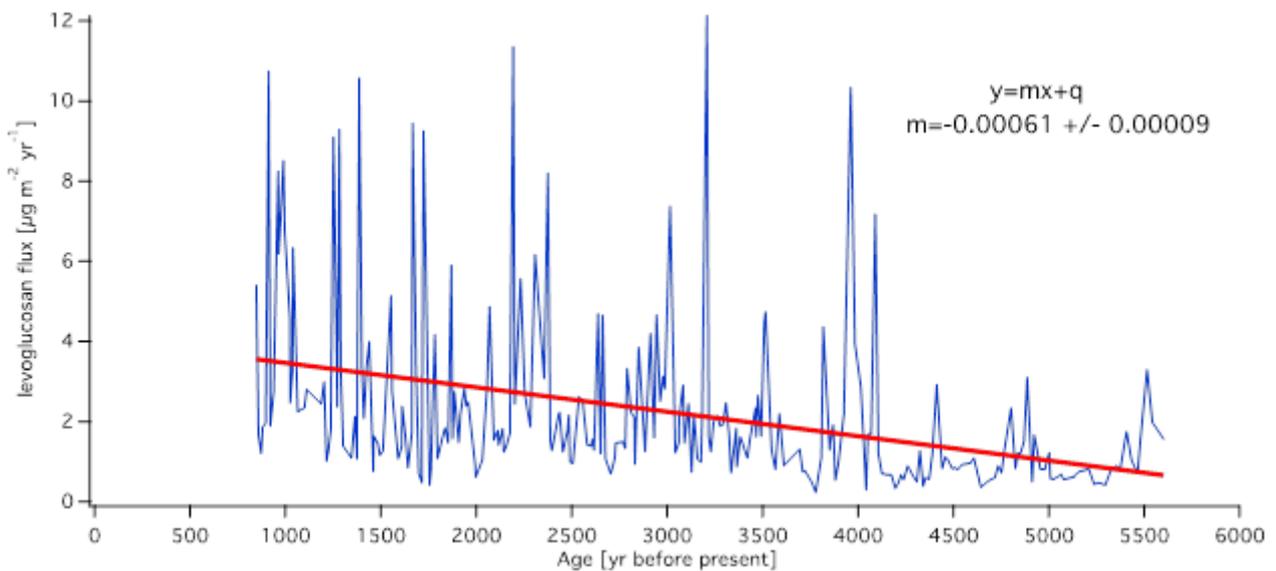
**fig. 5.10** Confronto dello smoothing tra il levoglucosano nel periodo 847 e 5601 BP con (sopra) e senza (sotto) picchi di levoglucosano. I bandwidth usati sono di 0.25 (colore rosso) e di 0.5 (colore nero).

Lo smoothing dei dati di flusso senza spikes di levoglucosano indica un aumento costante dell'attività incendiaria negli ultimi circa 6 mila anni. Il flusso dei prodotti di combustione aumenta da 5 mila anni BP fino a 3 mila anni BP, per poi mantenersi pressoché stabile tra 3 mila e circa 1.7 anni BP e successivamente cresce rapidamente fino ai più alti valori registrati circa 800 anni BP.

Il trend crescente del flusso dei prodotti di biomassa negli ultimi 5 mila anni viene dimostrato in entrambi i dataset da linea di tendenza, che viene rappresentato da un'equazione il cui valore del coefficiente angolare risulta pari a  $-0.0013$  (**fig. 5.11**) quando si considerano tutti i dati, e  $-0.00061$  una volta rimossi gli spikes (**fig. 5.12**).



**fig. 5.11** Trend crescente di levoglucosano nel periodo compreso tra 847 e 5601 anni BP considerando il dataset completo. La retta rossa è una linea di tendenza con coefficiente angolare pari a -0.0013.



**fig. 5.12** Trend crescente di levoglucosano nel periodo compreso tra 847 e 5601 anni BP considerando il dataset senza picchi di levoglucosano. La retta rossa è una linea di tendenza.

## 6. DISCUSSIONE

### 6.1. FLUSSO DI AEROSOL IN ANTARTIDE ORIENTALE

Gli aerosol, oltre a rivestire un importante ruolo nei cicli biogeochimici e nell'intero sistema climatico del nostro pianeta, rappresentano dei traccianti che possono essere usati per ricostruire le condizioni climatiche e le dinamiche del loro trasporto atmosferico (Petit et al., 1981, 1999; Genthon, 1992; Mayewski et al., 1997; Fuhrer et al., 1999; Lunt et Valdes, 2001; Delmonte et al., 2020a,b, 2013 Ruth et al., 2003; Fisher et al., 2007; Gaiero et al., 2007; Lambert et al., 2008; Li et al., 2008; Krinner et al., 2009; Bory et al., 2010; IPCC, 2013; Albani et al., 2012a,b; De Angelis et al., 2012; Wegner et al., 2012; Iizuka et al., 2013; Vallelonga et al., 2013).

La composizione chimica dell'aerosol varia nel tempo e da un luogo all'altro sul pianeta. I fattori principali che determinano la composizione chimica dell'aerosol dipendono dalle caratteristiche e dalle condizioni atmosferiche del luogo in cui si forma, dalla circolazione atmosferica che determina l'efficienza con la quale ogni composto è mobilizzato, dal tempo di residenza in atmosfera, dalla topografia delle regioni attraversate dalle masse d'aria, dalla distanza delle sorgenti e dai processi di rimozione (Bonelli et al., 1996; Chester, 2000; Fisher et al., 2007).

Una volta dispersi in atmosfera, gli aerosol trasportati sono depositati sulla superficie delle calotte di ghiaccio tramite deposizione secca e/o umida, formando così una sequenza stratificata di proxy climatici e atmosferici (Genthon, 1992; Fisher et al., 2007; Li et al., 2008; EPICA Community Members, 2004, 2006; Fisher et al., 2007; Sala et al., 2008; Delmonte et al., 2010a,b; Scarchilli et al., 2011; Albani et al., 2012a,b; Kawamura et al., 2012). La deposizione secca è indipendente dalle precipitazioni mentre quella umida è proporzionale all'accumulo nevoso, il quale è controllato termodinamicamente dai cambiamenti della pressione del vapore acqueo, che dipende a sua volta dalla temperatura (Epica Community Members, 2004, Fisher et al., 2007).

Qualsiasi cambiamento nella temperatura, ad esempio, porta alla variazione dei processi di deposizione e quindi delle concentrazioni dell'aerosol sulle calotte polari (Fisher et al., 2007).

L'accumulo medio nevoso è notevolmente cambiato nei diversi periodi climatici (da periodi glaciali a periodi interglaciali, ad esempio) e di conseguenza anche il tasso di deposizione

dell'aerosol per via umida, dove un aumento delle temperature comporta un aumento della pressione di vapore e, quindi, l'aumento dell'accumulo (Fisher et al., 2007).

Il flusso totale relativo alla deposizione su una superficie di ghiaccio  $J_{ice}$  ( $g\ m^{-2}\ yr^{-1}$ ) può essere rappresentato dalla seguente equazione (Fisher et al., 2007):

$$J_{ice} = J_{dry} + J_{wet} = v_{dry}C_{air} + \varepsilon AC_{air} \quad (1)$$

dove:

$J_{dry}$  = flusso di deposizione secca

$J_{wet}$  = flusso di deposizione umida

$v_{dry}$  = velocità effettiva di deposizione secca

$C_{air}$  = concentrazione atmosferica

$\varepsilon$  = efficienza di deposizione

$A$  = accumulo nevoso medio ( $m\ ice\ equiv.\ yr^{-1}$ )

Un aumento nel tasso di accumulo può comportare ad una maggiore deposizione per via umida, ma ciò non necessariamente si riflette in un aumento nelle concentrazioni di aerosol sulle superfici delle calotte polari, poiché bisogna anche considerare gli effetti di diluizione. Come anticipato nel capitolo 5, è stato scelto di discutere i valori di flusso invece dei valori di concentrazione; tale operazione consente di considerare gli effetti della variazione di accumulo in Antartide. Il flusso di levoglucosano è stato ottenuto moltiplicando le concentrazioni di levoglucosano in ogni sezione di carota analizzata per i rispettivi valori di accumulo nevoso relativi alla stessa sezione (profondità) della carota.

Questa correzione permette di ottenere il flusso di deposizione totale di levoglucosano, il quale rappresenta la quantità dei prodotti di combustione di biomassa che si depositano nella zona di Talos Dome per unità di superficie e di tempo.

## 6.2. CONCENTRAZIONE ATMOSFERICA DI LEVOGLUCOSANO DURANTE IL TRASPORTO

La concentrazione di aerosol in una massa d'aria ( $C_{air}$ ) lungo una traiettoria è funzione del tempo e diminuisce esponenzialmente con il tempo di trasporto secondo la seguente equazione (Fisher et al., 2007):

$$C_{\text{air}}(t) = C_{\text{air}}(0) e^{-(t/T)} \quad (2)$$

dove:

$t$  = tempo di trasporto

$T$  = tempo di vita dell'aerosol atmosferico

$C_{\text{air}}(0)$  = concentrazione di aerosol in una massa d'aria alla fonte all'istante  $t=0$

$C_{\text{air}}(t)$  = concentrazione di aerosol in una massa d'aria all'istante  $t$

Il trasporto atmosferico è influenzato principalmente dai cambiamenti della velocità delle masse d'aria (Petit et al., 1981; Gambaro et al., 2008). L'Antartide è un continente completamente circondato dall'Oceano Antartico ed è molto distante dalle fonti di biomassa continentali (un migliaio di km dal Sud America, oltre 2000 km dall'Australia e oltre 3500 km dal Sud Africa) (De Angelis et al., 2012).

Dopo aver percorso grandi distanze, il particolato che raggiunge l'Antartide ancora presente in atmosfera è altamente impoverito dell'aerosol più grossolano dal diametro maggiore di 5  $\mu\text{m}$ , a causa dei processi di deposizione secca più efficienti per aerosol di dimensioni maggiori (Tegen et Fung, 1994; Gaiero, 2007).

L'equazione (2) dimostra come la concentrazione di levoglucosano dipenda dal suo tempo di vita in atmosfera e sia esponenzialmente legata al tempo di trasporto. Il trasporto dei prodotti di combustione e la loro deposizione nella regione antartica sarà quindi molto più importante ed efficiente per quanto riguarda incendi di biomassa dislocata nelle zone più prossime al punto di deposizione e di misura (Talos Dome).

Record di aerosol in carote di ghiaccio polari mostrano una maggiore concentrazione di aerosol nei periodi glaciali rispetto a quelli interglaciali, come l'Olocene, di uno o due ordini di grandezza (Petit et al., 1981; Mahowald et al., 1999; Li et al., 2008; Steig et al., 2000; Lunt et Valdes, 2001; Revel-Rolland et al., 2006; Fisher et al., 2007; Sala et al., 2008; Wegner et al., 2012).

Una ridotta efficienza di rimozione per deposizione umida durante il trasporto causata dalle minori precipitazioni, infatti, si traduce in un incremento nell'efficienza di trasporto delle polveri. Essendo molto forte il contributo di deposizione umida nelle zone antartiche

a basso accumulo nevoso, ne consegue che le concentrazioni nelle carote di ghiaccio antartiche risultano essere maggiori durante il periodo glaciale (Fisher et al., 2007).

Tali considerazioni sono supportate dalle analisi della concentrazione di  $_{\text{nss}}\text{Ca}^{++}$ , un marker "crostale", nelle carote di ghiaccio dell'Antartide. La concentrazione di calcio aumenta durante i periodi glaciali, principalmente come conseguenza della minore rimozione durante il trasporto per deposizione umida, per l'aumentata velocità di spostamento delle masse d'aria e per la maggiore esposizione delle terre causata dalla diminuzione del livello degli oceani (che comporta una maggiore esposizione delle terre, fonti di  $_{\text{nss}}\text{Ca}^{++}$ ) (Fisher et al., 2007; Schüpbach et al., 2013).

L'equazione (2) inoltre suggerisce che, a causa della maggiore distanza fra le carote di ghiaccio antartiche e le fonti di biomassa combuste, nei periodi interglaciali il flusso di levoglucosano dovrebbe essere minore rispetto a quanto accade per le carote di ghiaccio provenienti dalla Groenlandia, più vicine alle masse continentali (e agli incendi) (De Angelis et al., 2012; Zennaro et al., 2014).

A differenza delle zone artiche, durante l'ultimo periodo glaciale il ghiaccio non copriva le principali fonti continentali di combustibile (biomassa) nell'emisfero australe e la distanza tra i siti antartici e le regioni d'origine delle emissioni di prodotti di combustione di biomassa è rimasta pressoché inalterata anche nel successivo periodo interglaciale, l'Olocene. Questa osservazione suggerisce che variazioni dei flussi di levoglucosano registrate in Antartide fra periodo glaciale ed il periodo interglaciale dipenderanno fortemente dalla diversa efficienza nel trasporto dei prodotti di combustione e dalla velocità di movimento delle masse d'aria, oltre che dai cambiamenti della "forza" dei venti delle fonti (incendi). In altre parole, il cambiamento del flusso dei prodotti di combustione fra il periodo glaciale ed interglaciale in Antartide ci si aspetta essere controllato principalmente dal trasporto.

### **6.3. FATTORI DI ARRICCHIMENTO**

Le concentrazioni in atmosfera degli elementi in tracce che sono normalmente associati a fonti naturali (crostale o vulcanica), come Al (Alluminio), Fe (Ferro), Ti (Titanio), Mn (Manganese) e Sr (Stronzio), varia nel tempo in quanto la loro immissione in atmosfera avviene sporadicament, in maniera non continua, durante brevi intervalli temporali in cui si realizzano eventi di trasporto delle polveri crostali e produzione di aerosol di origine vulcanica (Chester et al., 1996).

Un fattore che influenza le concentrazioni degli elementi in tracce in atmosfera è la frequenza e l'intensità dei fenomeni di trasporto del materiale naturale, le polveri cristalline, che sono in grado di alterare le proporzioni degli elementi nell'aerosol (Bergametti et al., 1992; Chester et al., 1993).

Per discriminare l'origine crostale, sedimentaria o marina dell'aerosol in carote di ghiaccio, è possibile impiegare opportuni indicatori che permettano di determinare il peso delle varie fonti. Il fattore di arricchimento, enrichment factor (**EF**), è rappresentato dalla seguente equazione:

$$EF = (X / Ind)_{ice} / (X / Ind)_{source} \quad (3)$$

dove:

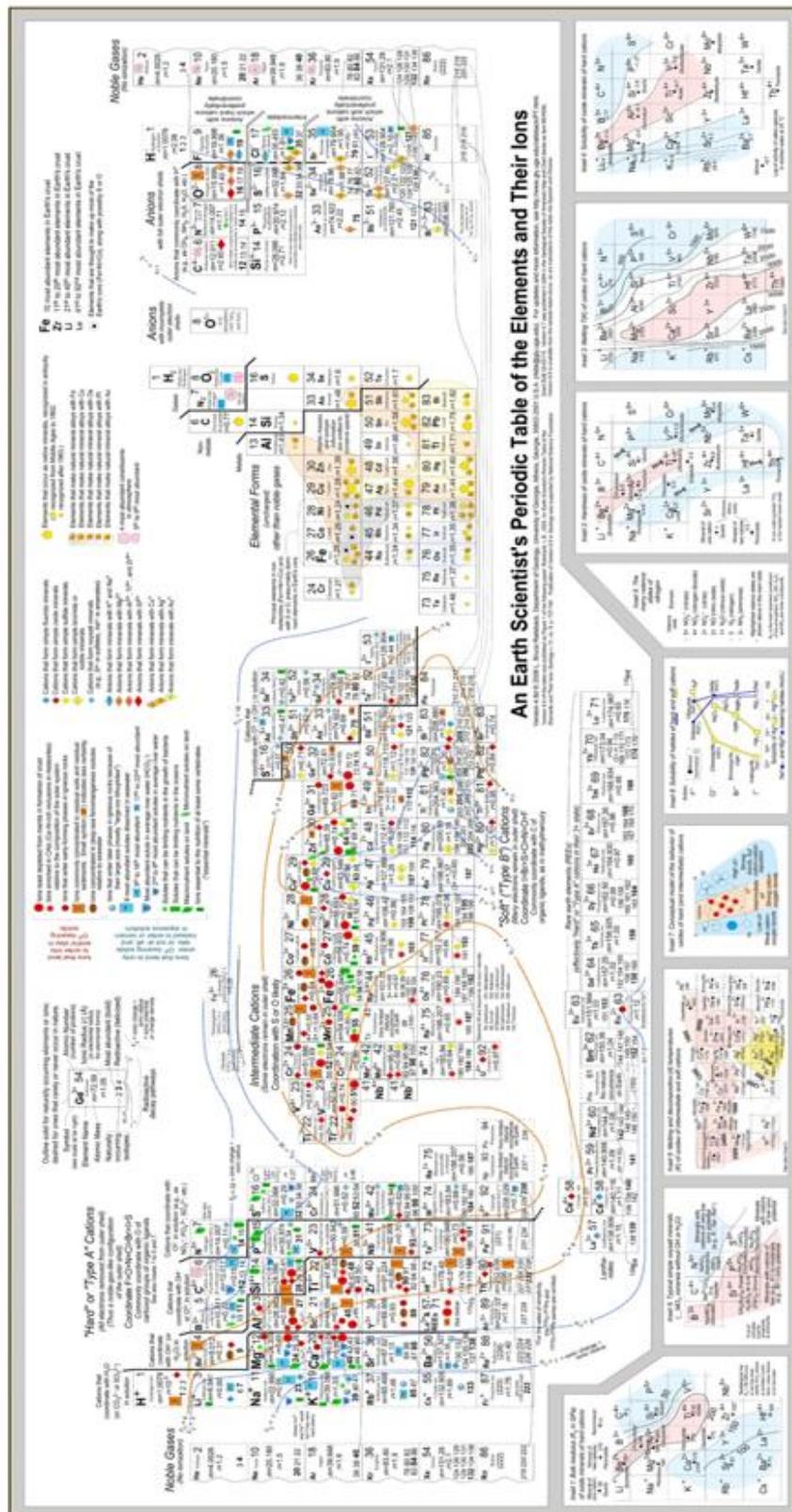
$(X / Ind)_{ice}$  = rapporto tra la concentrazione dell'elemento considerato X e la concentrazione dell'elemento indicatore Ind nel ghiaccio (nel nostro caso);

$(X / Ind)_{source}$  = rapporto tra la concentrazione dell'elemento considerato X e la concentrazione dell'elemento indicatore Ind della sorgente.

Generalmente i criteri per la scelta del più opportuno fattore di riferimento sono abbastanza arbitrari. Gli elementi che vengono solitamente usati come indicatori dell'aerosol di origine minerale sono Al (Alluminio), Fe (Ferro) e Ti (Titanio). Per questo studio, sono stati considerati i valori tabulati delle abbondanze medie degli elementi della crosta terrestre proposta da Wedepohl (1995) ed è stato scelto il Titanio come metallo di riferimento, la cui concentrazione crostale è stata stabilita da Wedepohl (1995) a 4010 ppm.

I valori delle concentrazioni di molti elementi (dati non ancora pubblicati) presenti lungo l'intera carota di ghiaccio di Talos Dome sono stati quindi rapportati alla concentrazione di Titanio. Sono stati poi discussi i flussi di ciascun elemento ottenuti moltiplicando le concentrazioni di ciascun elemento in ogni sezione di carota analizzata per i rispettivi valori di accumulo nevoso relativi alla stessa sezione (profondità) della carota. La discussione viene focalizzata solo in un più ristretto d'interesse (da circa 6 mila anni BP a 0.8 anni BP).

Gli elementi sono stati divisi in 3 diverse categorie a seconda dell'origine (crostali, sedimentari e marini) in base al raggruppamento schematizzato nella tavola periodica mostrata in **fig. 6.1**.



**fig. 6.1** Tavola periodica di riferimento per la divisione degli elementi in 3 categorie: crostali, sedimentari e marini.

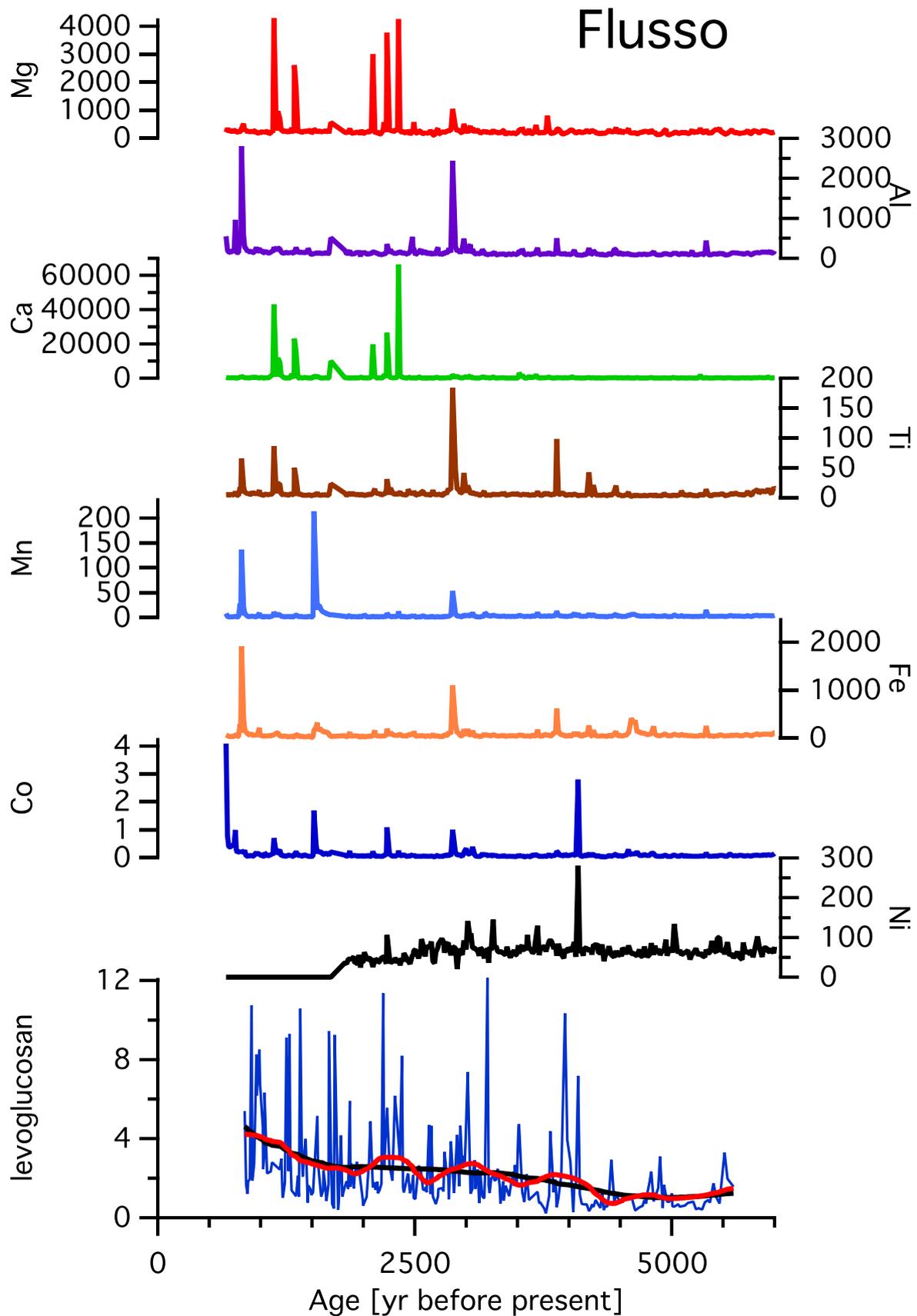
Gli elementi così selezionati sono: Mg, Al, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni (gruppo degli elementi crostali); V, Al (gruppo degli elementi sedimentari); Na, Rb, Sr, Mo, Ba, Li, Mg, Ca (gruppo degli elementi marini).

Le **figure 6.2, 6.3 e 6.4** rappresentano rispettivamente i flussi degli elementi crostali, sedimentari e marini confrontati con l'andamento del flusso di levoglucosano nel periodo del medio e del tardo Olocene.

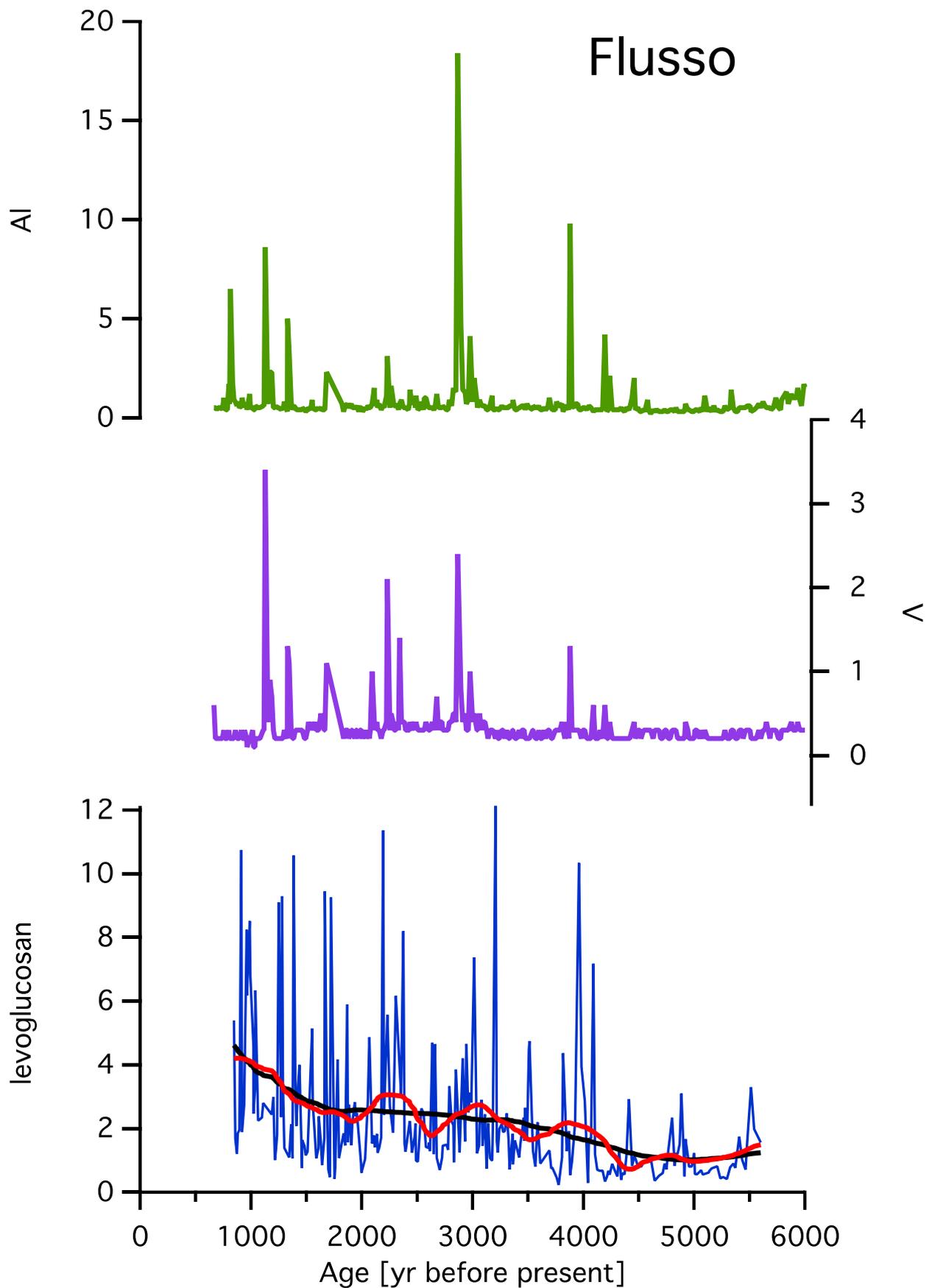
Nella **fig. 6.2** si nota come i picchi dei flussi di Ni e Co corrispondono ad un picco del flusso di levoglucosano circa 4100 anni BP. I flussi di Co, Fe, Mn, Ti, Al e Mg raggiungono un picco contemporaneamente a circa 2.8 mila BP, periodo in cui non è presente alcun picco di levoglucosano. Tra 2500 e 2000 anni BP tre picchi evidenti dei flussi di Ca e Mg sono sincroni ad altrettanti picchi del flusso di levoglucosano. Il flusso di Co e Mn aumentano circa 1.5 mila anni BP. Il Ti, il Ca e il Mg presentano due rilevanti picchi di flusso 1.5 mila e 1000 anni BP, mentre Fe, Mn, Al e Co mostrano dei picchi alla fine del periodo d'interesse, quando si registrano i valori maggior del flusso di levoglucosano.

Nella **fig. 6.3** sono rappresentati i flussi di due soli elementi sedimentari, il V e l'Al. L'andamento dei flussi di entrambi gli elementi è simile. I maggiori picchi di flusso si registrano circa 3.8 mila, 2.8 mila e 1000 anni BP.

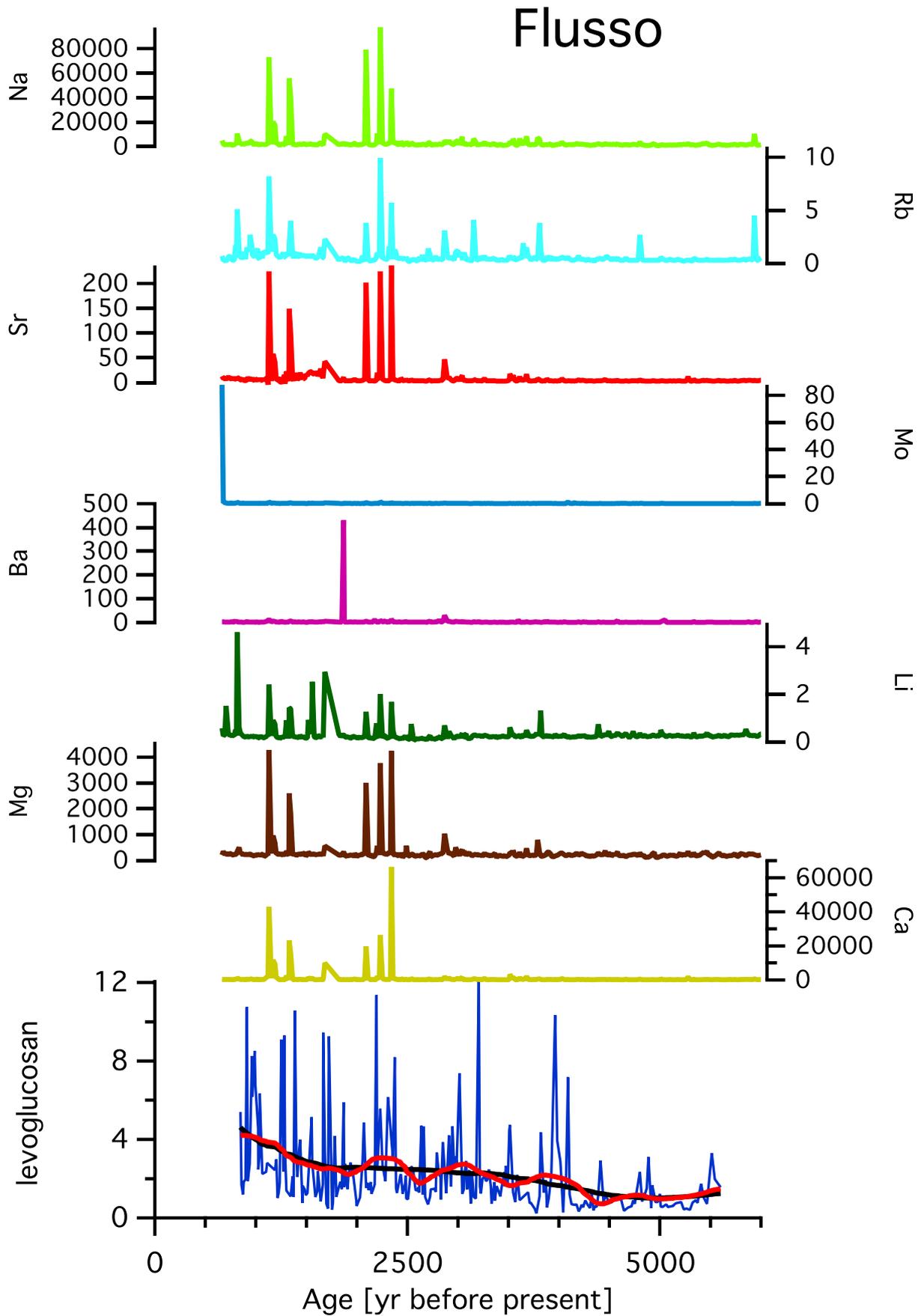
Nella **figura 6.4**, che rappresenta il gruppo degli elementi marini, si nota che i picchi dei flussi di tutti gli elementi considerati aumentano dopo 2.5 mila anni BP. I flussi di Ca, Mg, Li, Sr, Rb e Na aumentano contemporaneamente nell'intervallo tra 2.5 mila e 2 mila anni BP e tra 1.5 mila e mille anni BP.



**fig. 6.2** Flusso ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) dei marker cristallini Ni, Co, Fe, Mn, Ti, Ca, Al, Mg e flusso ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) di levoglucosano negli ultimi circa 6 mila anni BP.



**fig. 6.3** Flusso ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) di marker sedimentari Al e V e flusso ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) di levoglucosano negli ultimi circa 6 mila anni BP.



**fig. 6.4** Flusso ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) di marker marini Ca, Mg, Li, Ba, Mo, Sr, Rb e Na e flusso ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) di levoglucosano negli ultimi circa 6 mila anni BP.

Dopo aver discusso i flussi dei vari elementi in tracce presenti nella carota di ghiaccio di Talos Dome, nelle **figure 6.5, 6.6 e 6.7** vengono rappresentati i valori dei fattori di arricchimento (EF) di ciascun elemento appartenente al rispettivo gruppo crostale, sedimentario e marino e confrontati con l'andamento del flusso di levoglucosano nel periodo del medio e tardo Olocene.

Nella **fig. 6.5**, Ni e Co aumentano dopo 4 mila anni BP contemporaneamente ad un aumento di levoglucosano. Al è stabile per tutto il periodo considerato, ad eccezione di tre picchi compresi tra circa 2700 e 2400 anni BP. Il Ca ed il Mg aumentano contemporaneamente tra 2.3 mila e 1.9 mila anni BP. Successivamente si registrano picchi di Co ed Mn circa 1.5 mila anni BP, in un periodo in cui l'attività incendiaria aumenta verso i valori più alti registrati circa 0.8 mila anni BP.

Nella **fig. 6.6**, che rappresenta il gruppo degli elementi sedimentari, sono presenti i valori dei fattori di arricchimento di Al e V. Entrambi gli elementi risultano essere abbastanza stabili con picchi di V a 3.8 mila, 2.3 mila e 1.9 mila anni BP, mentre l'Al aumenta tra 2.5 e 2 mila anni BP.

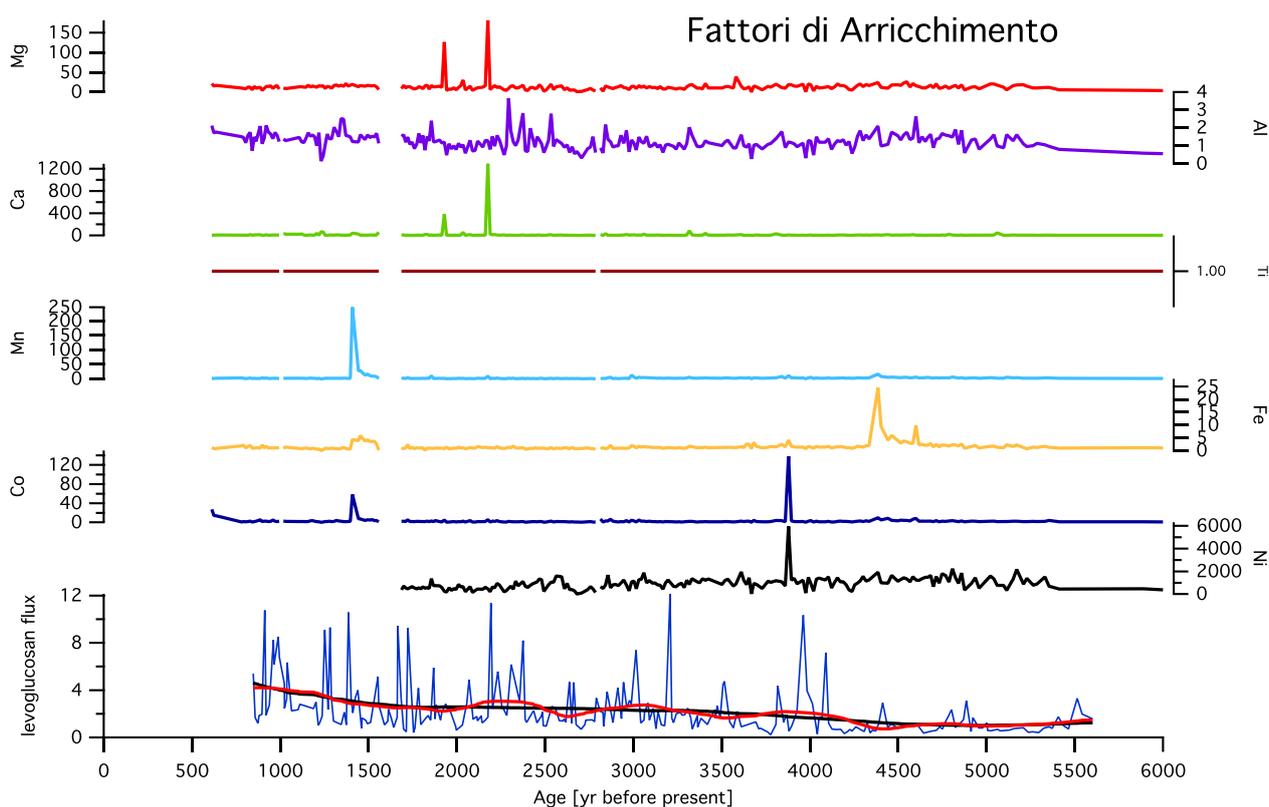
Nella **fig. 6.7**, sono rappresentati i valori dei fattori di risposta ai elementi di origine marina, dove si registra un picco di Rb circa 4.5 mila anni BP e di Mo a 3.8 mila anni BP in un periodo in cui l'attività incendiaria in aumento. Na, Rb, Sr, Li, Mg e Ca aumentano contemporaneamente circa 2.2 mila anni BP contemporaneamente ad un aumento del flusso di levoglucosano. Una situazione analoga è visibile anche circa 1.9 mila anni BP. Ba presenta un solo grande picco circa 1.7 mila anni BP.

I risultati ottenuti dai fattori di arricchimento dei vari elementi dei tre gruppi identificati in questo studio, paragonati all'andamento del flusso di levoglucosano, permettono di valutare l'apporto di aerosol minerale al sito di Talos Dome che deriva da fonti continentali al di fuori dell'Antartide (Australia e Sud America) e da fonti locali. Durante l'Olocene infatti l'apporto di aerosol minerale proveniente da zone dell'Antartide libere da ghiaccio è maggiore rispetto al periodo glaciale precedente (vedi paragrafo 6.5) (Gabrielli et al., 2010; Albani et al. 2012a,b; Delmonte et al., 2010a, 2013; Schüpbach et al., 2013).

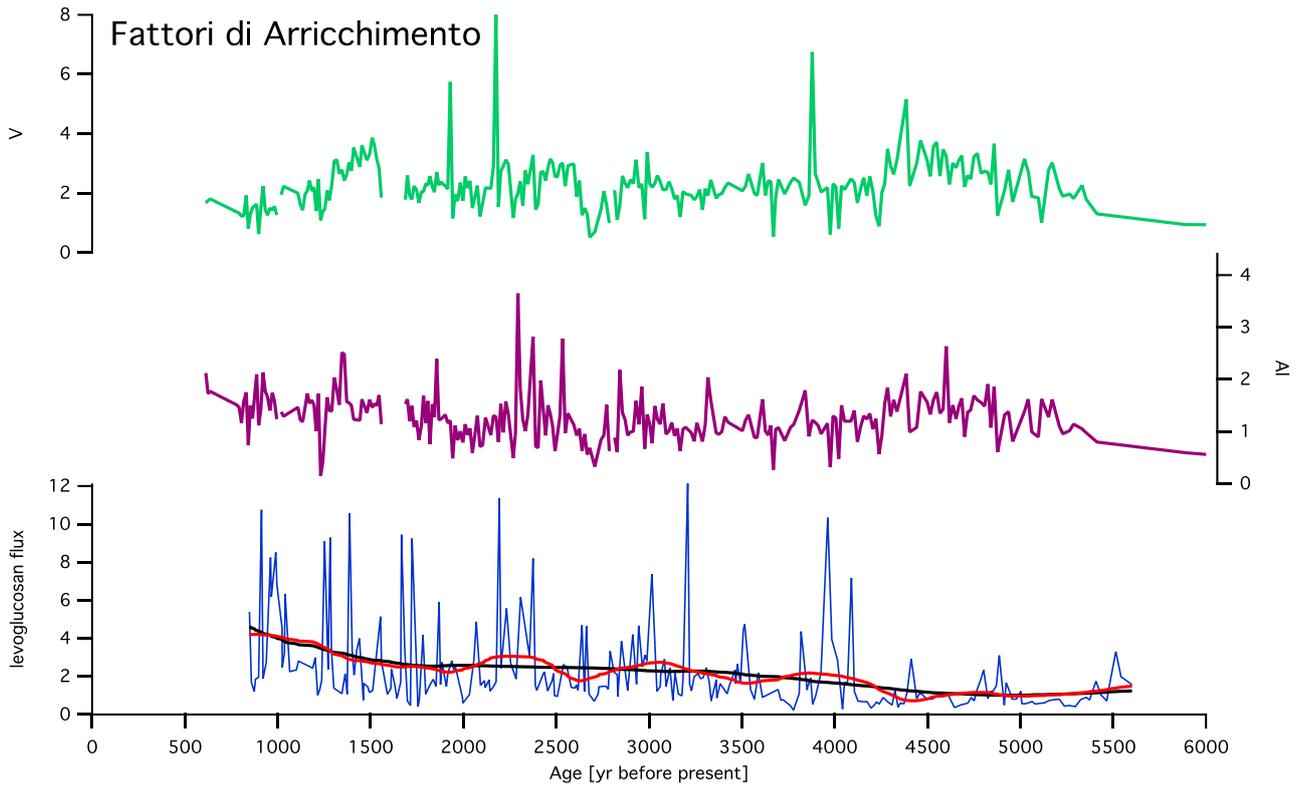
I contemporanei picchi dei fattori di arricchimento di vari elementi e dei picchi di levoglucosano possono essere interpretati come un aumento del trasporto a lunga distanza delle masse d'aria continentali extra antartiche, e quindi una maggiore efficienza di trasporto. Al contrario, i picchi dei fattori di arricchimento di elementi non sincroni con quelli di levoglucosano indicano un trasporto maggiore a livello locale.

Il sollevamento in aria di aerosol minerale ed il trasporto da fonti locali sono comunque influenzati e limitati dalla disponibilità e dalla forza delle fonti così come dalle condizioni meteorologiche (Albani et al., 2012a,b; Schüpbach et al., 2013). La produzione di aerosol di origine marina viene invece riferita ad un trasporto a livelli atmosferici bassi ed è solitamente ristretta alle aree oceaniche in prossimità del sito di Talos Dome (Schüpbach et al., 2013).

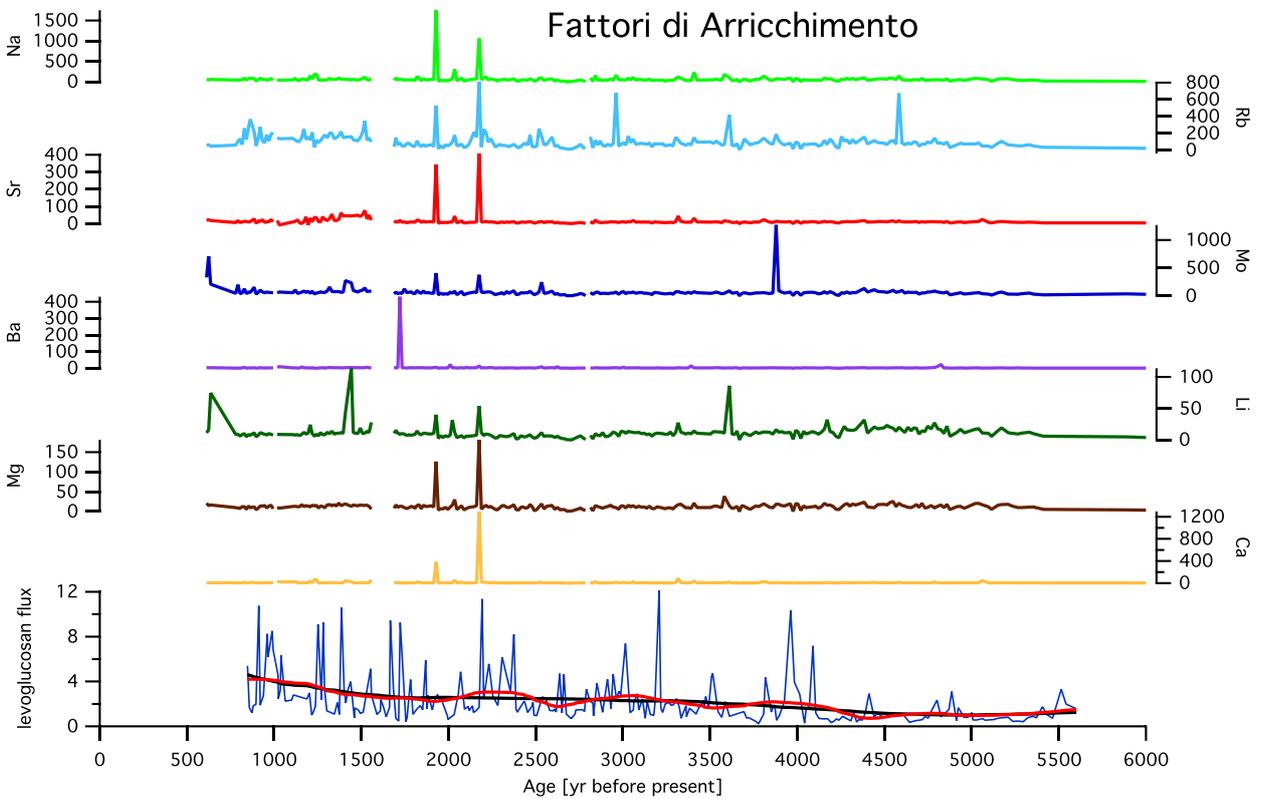
Capire la variabilità del trasporto è fondamentale per interpretare i record di aerosol presenti nelle carote di ghiaccio (Albani et al., 2012).



**fig. 6.5** Fattori di arricchimento (EF) di Ni, Co, Fe, Mn, Ti, Ca, Al, Mg e flusso ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) di levoglucosano negli ultimi 6 mila anni BP.



**fig. 6.6** Fattori di arricchimento (EF) di Al e V e flusso ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ ) di levoglucosano negli ultimi 6 mila anni BP.



**fig. 6.7** Fattori di arricchimento (EF) di Ca, Mg, Li, Ba, Mo, Sr, Rb, Na e flusso di levoglucosano negli ultimi 6 mila anni BP.

## 6.4. PRINCIPALI AREE SORGENTI DI AEROSOL PER L'ANTARTIDE ORIENTALE

Per avere un quadro più generale del ciclo degli aerosol, è fondamentale determinare la provenienza geografica delle polveri (Revel-Rolland et al., 2006; Fisher et al., 2007; Lambert et al., 2008; Sala et al., 2008; Bory et al., 2010; Albani et al., 2012b; Wegner et al., 2012). Lo studio delle concentrazioni, della misura dimensionale (granulometria), dell'analisi isotopica e della mineralogia delle polveri minerali depositate nelle zone artiche, permette di individuare quali siano le potenziali aree sorgenti e la ricostruzione della circolazione atmosferica del passato (Petit et al., 1999; Fisher et al., 2007; Gaiero, 2007; Lambert et al., 2008; Delmonte et al., 2013).

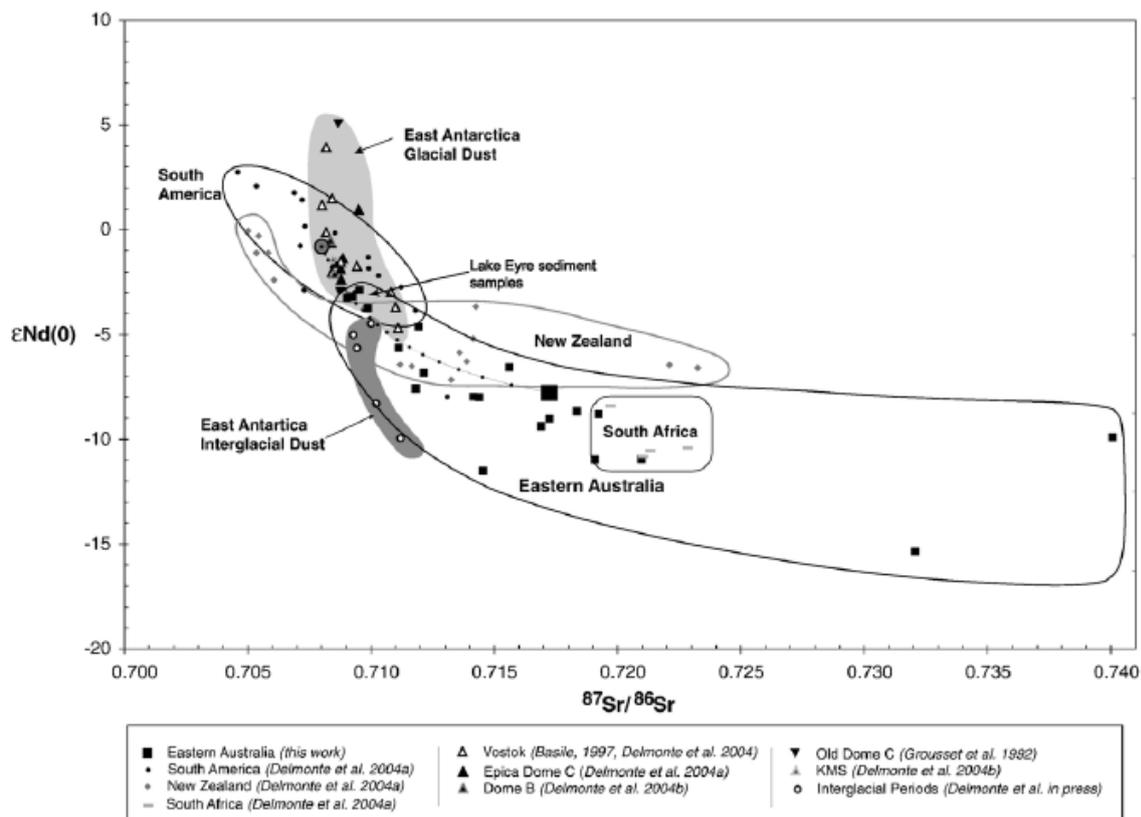
In Antartide, la maggior parte degli studi condotti sulla provenienza delle polveri in varie carote di ghiaccio sono basati sull'analisi isotopica di elementi radiogenici (Sr, Nd, Pb) (Revel-Rolland et al., 2006; Delmonte et al., 2008; Bory et al., 2010; Vallelonga et al., 2010), elementi terrestri rari o in tracce (Gabrielli et al., 2005a,b; Gaspari et al., 2006; Gabrielli et al., 2010; Wegner et al., 2012), emissione di raggi X indotti da particelle (Marino et al., 2008), proprietà magnetiche (Lanci et al., 2008) o singole analisi degli elementi (Siggaard-Andersen et al., 2007).

Tutti questi studi hanno mostrato che, per i periodi glaciali del tardo Quaternario, la fonte principale di particolato atmosferico, depositato sulla calotta polare orientale dell'Antartide, è la regione meridionale del Sud America, in particolare la Patagonia (> 45°-50°S) (Basile et al., 1997; Lunt et Valdes, 2001; Revel-Rolland et al. 2006; Fisher et al., 2007; Gaiero, 2007; Delmonte et al., 2004a,b, 2008, 2010a,b, 2013; Li et al., 2008; Marino et al., 2008; Sala et al., 2008; Bory et al., 2010; Gabrielli et al., 2010; Albani et al., 2012a,b; Wegner et al., 2012; Schüpbach et al., 2013; Vallelonga, 2010, 2013, 2014).

Il ruolo svolto dall'Australia non è stato però marginale ed ha contribuito dal 10 al 20-30% circa sul carico totale di polveri trasportate in Antartide Orientale (Revel-Rolland et al. 2006; Fisher et al., 2007; Gaiero et al., 2007; Delmonte et al., 2010a,b).

La situazione sembra essere stata più complessa durante l'Olocene. Le analisi della composizione isotopica di Sr e Nd delle polveri intrappolate in varie carote dell'Antartide orientale sono state comparate con la composizione isotopica di potenziali sorgenti come il Sud America (Patagonia), Sud Africa, Australia orientale e Nuova Zelanda (Revel-Rolland et al., 2006; Siggaard-Andersen et al., 2007; Marino et al., 2008; Bory et al., 2010;

Delmonte et al., 2008, 2010a,b; Vallelonga et al., 2010). Questo confronto ha mostrato che l'Australia orientale è stata la principale fonte di polveri per l'Antartide orientale durante l'Olocene, a differenza della Patagonia che è stata la fonte dominante durante i periodi glaciali (**fig. 6.8**) (Revel-Rolland et al., 2006; Siggaard-Andersen et al., 2007; Fisher et al., 2007; Li et al., 2008; Marino et al., 2008; Gabrielli et al., 2010; Bory et al., 2010; Vallelonga et al., 2010, 2013; Wegner et al., 2012; Albani et al., 2012a,b).



**fig. 6.8** Rapporto  $^{87}Sr/^{86}Sr$  versus la caratteristica isotopica  $\epsilon_{Nd}(0)$  delle polveri di carote di ghiaccio del Plateau Est antartico dell'ultimo periodo glaciale e dell'Olocene e confronto con campioni dell'Australia sud orientale, Nuova Zelanda, Sud America e Sud Africa. Estratta da Revel-Rolland et al., 2006.

Queste conclusioni sono supportate anche dalle analisi di Li (Siggaard-Andersen et al., 2007), elementi terrestri rari (Wegner et al., 2012) ed emissioni antropogeniche di Pb (Vallelonga et al., 2002).

Il maggiore apporto di polveri australiane durante l'Olocene è stato interpretato come ad un contemporaneo indebolimento dell'attività delle fonti del Sud America, e forse della Nuova Zelanda, piuttosto che ad un cambiamento nella circolazione atmosferica. L'apporto del Sud Africa e dell'Australia occidentale, invece, sembra trascurabile (Revel-Rolland et al., 2006; Li et al., 2008; Gabrielli et al., 2010).

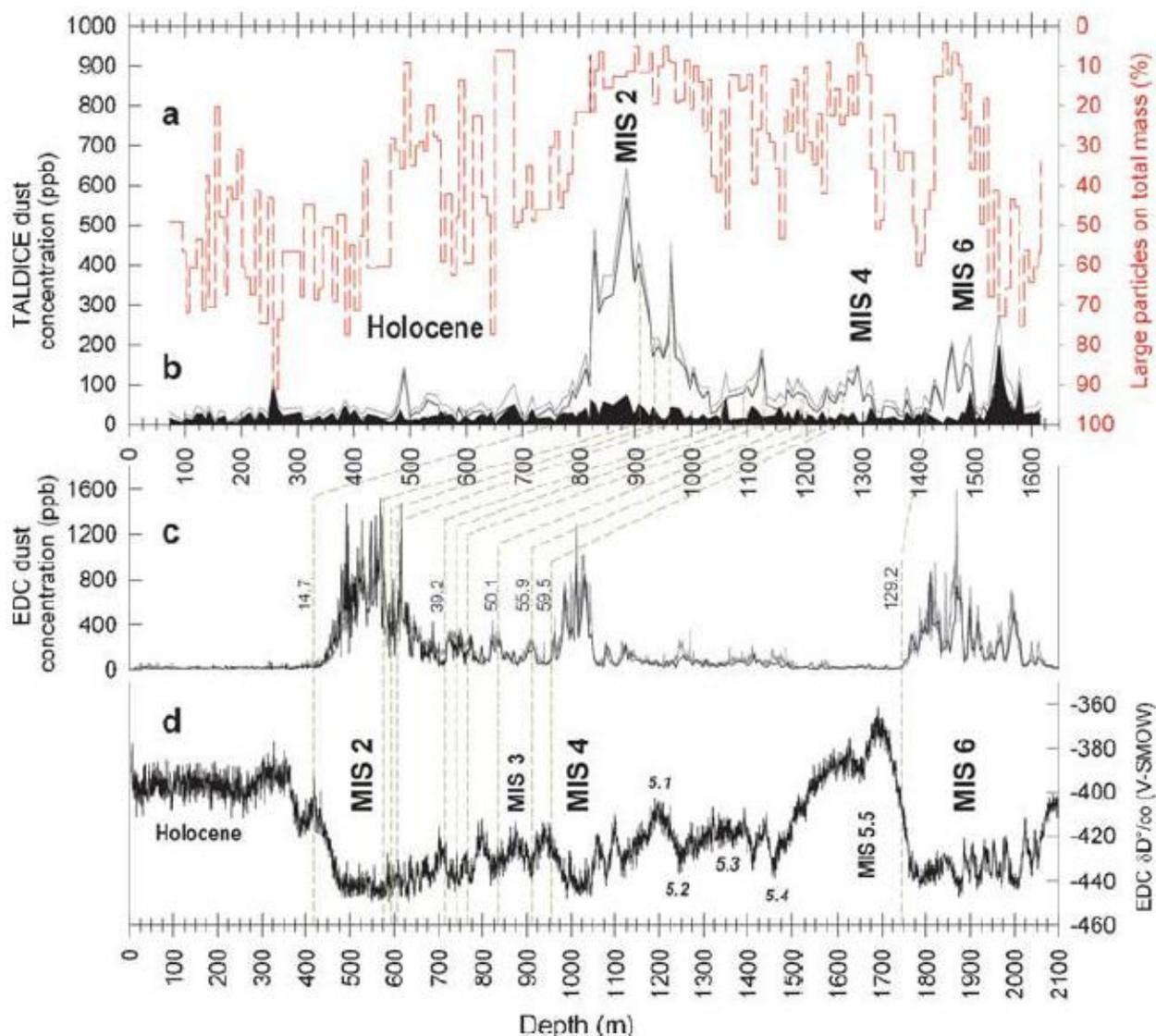
## 6.5. AEROSOL A TALOS DOME

Uno studio basato sulla composizione isotopica di Sr e Nd delle polveri effettuato da Delmonte et al. (2010a) sulla carota di ghiaccio di Talos Dome, ha evidenziato caratteristiche molto simili a quelli di altre carote di ghiaccio recuperate nell'Antartide centro-orientale, come EPICA Dome C (**fig. 6.9**) (Delmonte et al., 2010a). Durante l'ultimo periodo glaciale, il Sud America (in particolare la Patagonia) è la principale sorgente di polveri per Talos Dome, così come per l'intero Plateau Est Antartico, in quanto una più efficace circolazione dei venti occidentali ha permesso un efficiente trasferimento (Basile et al., 1997; Delmonte et al., 2010a, 2013).

Durante l'Olocene, in aggiunta alle polveri provenienti dalle masse continentali dell'emisfero australe, in particolare dall'Australia orientale, altre possibili fonti di polveri minerali a Talos Dome, molto importanti se comparate ad altre carote antartiche, sarebbero costituite da sorgenti "vicine" presenti sullo stesso continente antartico. Queste ulteriori fonti sarebbero in corrispondenza delle aree libere da ghiaccio nella Terra Vittoria settentrionale e localizzate ad un'altitudine simile a quella del sito di TALDICE (Gabrielli et al., 2010; Albani et al. 2012a,b; Delmonte et al., 2010a, 2013; Schüpbach et al., 2013), che contribuirebbero per il 70-80% delle polveri totali (Delmonte et al., 2010a).

Sebbene per siti antartici in aree periferiche, come Talos Dome, questo contributo possa essere importante per verificare i cambiamenti di deposizione di aerosol e nella circolazione locale (Albani et al., 2012a,b; Delmonte et al., 2010a, 2013; Schüpbach et al., 2013), nessun marker pirogenico può essere rilasciato da fonti locali antartiche, data la totale assenza di vegetazione e, di conseguenza, di attività incendiaria.

In sintesi, durante il periodo glaciale le fonti più importanti sono Sud America ed in misura minore l'Australia, mentre durante l'Olocene le fonti più importanti sono l'Australia e le fonti locali ed in misura minore il Sud America. Il contributo proveniente dal Sud Africa viene generalmente ritenuto molto basso. Nel presente lavoro di tesi si discuterà delle regioni sopra indicate come potenziali fonti di prodotti di emissione di incendi di vegetazione, che durante l'Olocene sono il Sud America e l'Australasia, considerati i movimenti su vasta scala delle masse d'aria, la vicinanza ed il breve trasposto che l'aerosol deve compiere per depositarsi in Antartide da queste regioni.



**fig. 6.9** Concentrazione delle polveri di TALDICE in relazione alla profondità dell'intera carota e paragone con EPICA DC. a) Percentuale di particelle di polveri di dimensioni maggiori (5-20  $\mu\text{m}$  di diametro) sul totale delle polveri (0.7-20  $\mu\text{m}$ ); b) concentrazione di polveri insolubili lungo la carota di TALDICE a differenti intervalli dimensionali: 0.7-20  $\mu\text{m}$  (polveri totali, linea grigia); 0.7-5  $\mu\text{m}$  (tipiche polveri eoliche, linea nera); 5-20  $\mu\text{m}$  (polveri molto grandi, area nera); c) Profilo delle concentrazioni di polveri in EPICA DC; d) profilo di temperatura di EDC come riferimento climatico. Estratta da Delmonte et al., 2010.

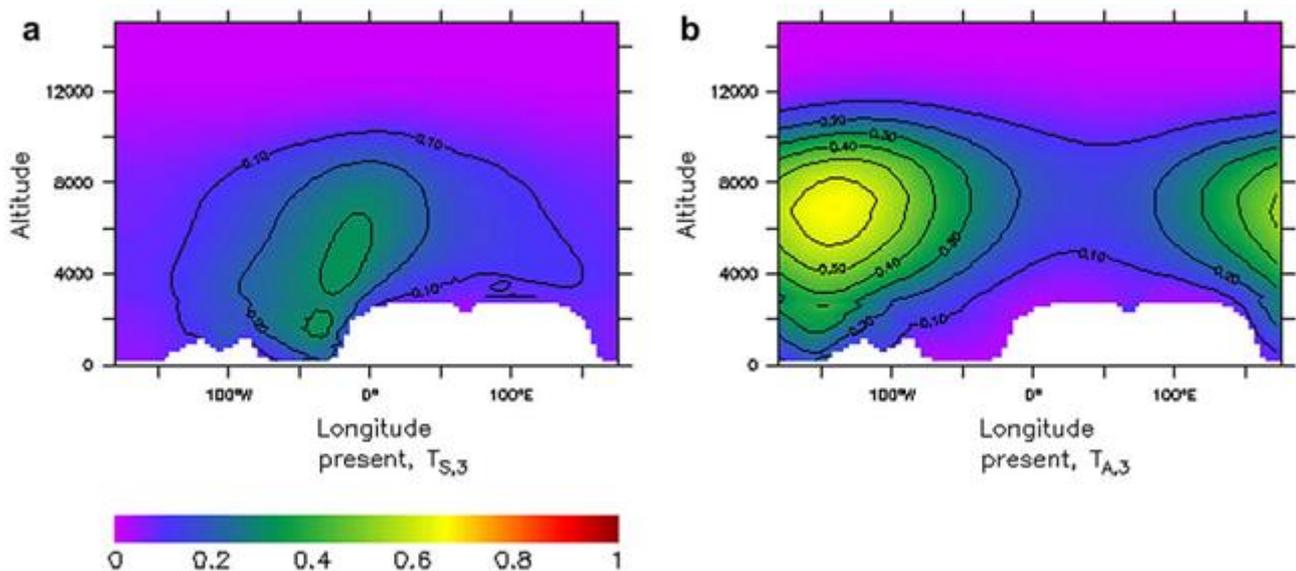
## 6.6. TRASPORTO DI TRACCIANTI ATMOSFERICI

Uno studio condotto da Krinner et al. (2009) ha utilizzato un modello generale di circolazione atmosferica e traccianti con tempo di vita pari a 3 e 10 giorni (range temporale in cui è compreso anche il tempo di vita del levoglucosano) emessi dalle superfici dell'Australia e del Sud America. Tale studio non ha mostrato particolari differenze nell'altitudine di trasporto preferenziale tra periodi glaciali ed interglaciali in Antartide (Li et al., 2008; Albani et al., 2012b).

Le polveri provenienti dalla Patagonia sono concentrate principalmente nella troposfera più bassa, a differenza di quelle australiane che sono solitamente presenti nella troposfera

più alta (pressione di 400 hPa) (Li et al., 2008; Krinner et al., 2009). Il contributo del trasporto a livelli atmosferici più bassi è stata però più forte durante il LGM rispetto al successivo periodo interglaciale (Krinner et Genthon, 2003; Krinner et al., 2009).

In **figura 6.10** sono mostrate la media annuale verticale e la distribuzione spaziale dei traccianti con tempo di vita di 3 giorni sopra l'Antartide nel periodo interglaciale dell'Olocene per il Sud America (**fig. 6.10 a**) e per l'Australia (**fig. 6.10 b**) (Krinner et al., 2009).



**fig. 6.10** Concentrazione media annuale dei traccianti sopra l'Antartide (da 75°S a 90°S). a) e b) rappresentano la distribuzione zonale in periodi interglaciali delle concentrazioni dei traccianti con tempo di vita di 3 giorni (uguale a quella di 10 giorni) provenienti dal Sud America e dall'Australia, rispettivamente. Estratta da Krinner et al., 2009.

I punti di accesso in Antartide sono solitamente localizzati in specifiche aree al di là delle quali avviene il mescolamento e la distribuzione dei traccianti all'interno della circolazione atmosferica antartica (Albani et al., 2012b). La topografia della calotta di ghiaccio è il principale fattore che controlla la circolazione atmosferica in Antartide nei più bassi strati atmosferici (Albani et al., 2012b).

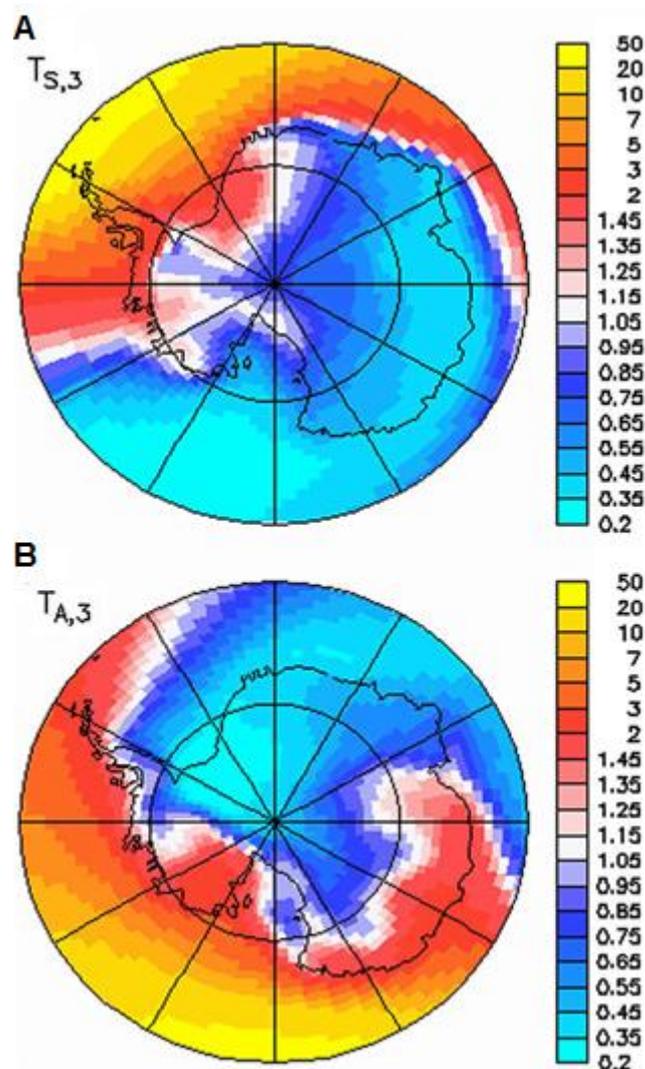
Le concentrazioni dei traccianti del Sud America con tempo di vita di 3 giorni raggiungono i più alti valori alle longitudini comprese tra 30°O e 0°O (**fig. 6.10 a**), mentre quelle australiane sono massime a circa 6000-7000 metri di altitudine e a 150°O di longitudine (**fig. 6.10 b**) (Krinner et al., 2009; Albani et al., 2012b). Questi risultati sono supportati anche da Li et al. (2008), i quali concludono che questi andamenti di distribuzione nell'atmosfera antartica sono dovuti alla differente geografia delle regioni di emissione e al fatto che il Sud America sia più a sud dell'Australia.

Le concentrazioni dei traccianti con tempo di vita di 10 giorni (non mostrate) seguono lo stesso andamento dei traccianti con tempo di vita di 3 giorni ma, in seguito ad un maggior mescolamento atmosferico, sono più basse (Krinner et al., 2009).

Le mappe in prossimità della superficie delle concentrazioni dei traccianti con tempo di vita di 3 giorni mostrano una maggiore variabilità spaziale in Antartide (**fig. 6.11**) rispetto a quella dei traccianti con tempo di vita di 10 giorni.

La spiegazione di questo andamento è dovuta ad un più breve tempo di vita che limita il mescolamento atmosferico e, quindi, la diluizione spaziale (Krinner et al., 2009).

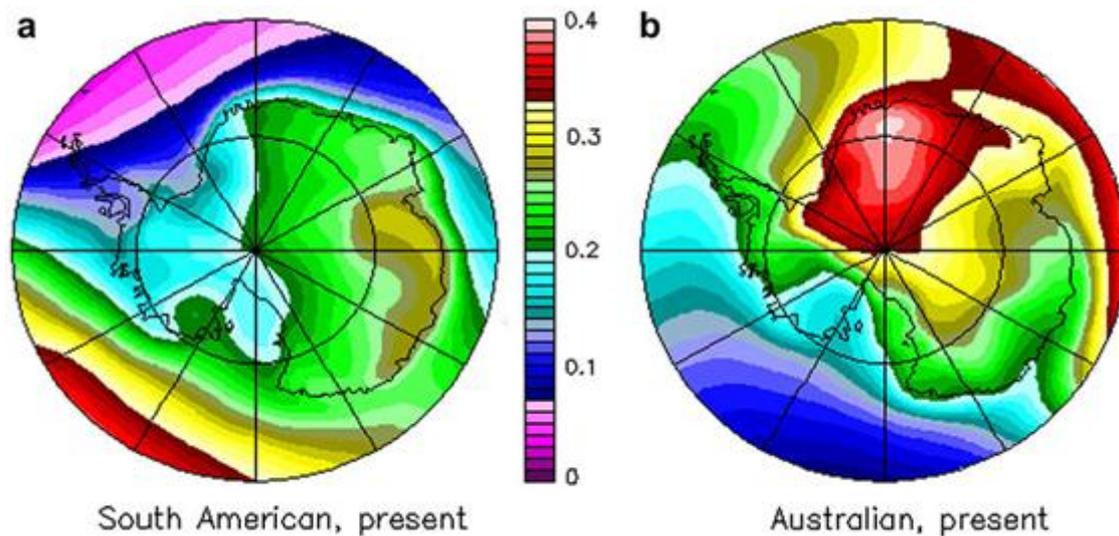
I traccianti del Sud America (**fig. 6.11**) sono più concentrati sulla Penisola Antartica e nel settore atlantico del Plateau Est Antartico, mentre la concentrazione dei traccianti australiani è massima nell'Antartide occidentale e nel settore pacifico del Plateau Est antartico (**fig. 6.11**). Queste distribuzioni sono una conseguenza di una rapida diffusione ad un livello atmosferico più basso che porta ad una più alta concentrazione dei traccianti lungo i margini della calotta antartica a sud-est di entrambe le regioni d'origine (Krinner et al., 2009).



**fig. 6.11** Concentrazioni dei traccianti con tempo di vita di 3 giorni (uguali a quelli di 10 giorni) in prossimità della superficie antartica provenienti dal Sud America (a) e dall'Australia (b). La concentrazione dei traccianti è simile tra periodi glaciali ed interglaciali. Estratta da Krinner et al., 2009.

La frazione dei traccianti con tempo di vita di 10 giorni trasportata ai livelli troposferici più alti (400 hPa) (**fig. 6.12**) è maggiore per i traccianti australiani rispetto a quelli sud americani con conseguenza di un tempo di trasporto più lungo (Krinner et al., 2009).

Un tempo di vita più lungo permette, infatti, ad una più grande frazione di traccianti trasportati attraverso percorsi più lunghi di arrivare in Antartide (Krinner et al., 2009), come del resto esemplificato dall'equazione (2).



**fig. 6.12** Frazione dei traccianti con tempo di vita di 10 giorni trasportata ai livelli troposferici più alti (400 hPa) provenienti dal Sud America (a) e dall'Australia (b) durante periodi interglaciali. Estratta da Krinner et al., 2009.

Concludendo, lo studio di Krinner et al. (2009) evidenzia come traccianti emessi dalla superficie australiana siano trasportati verso l'Antartide ad elevate altitudini rispetto a quelli emessi dal Sud America, che sono trasportati in strati atmosferici più bassi.

Lo studio ha notevole importanza anche per il progetto TALDICE, in quanto i traccianti australiani usati da Krinner et al. (2009) presentano maggiori concentrazioni nel Plateau Est Antartico dove è localizzato il sito di Talos Dome (72°48'S; 159°06'E) rispetto a quelli sud americani, confermando quanto detto nei paragrafi precedenti sulle principali fonti dei prodotti di combustione durante l'Olocene.

## 6.7. LA VEGETAZIONE NELL'EMISFERO AUSTRALE DURANTE L'OLOCENE

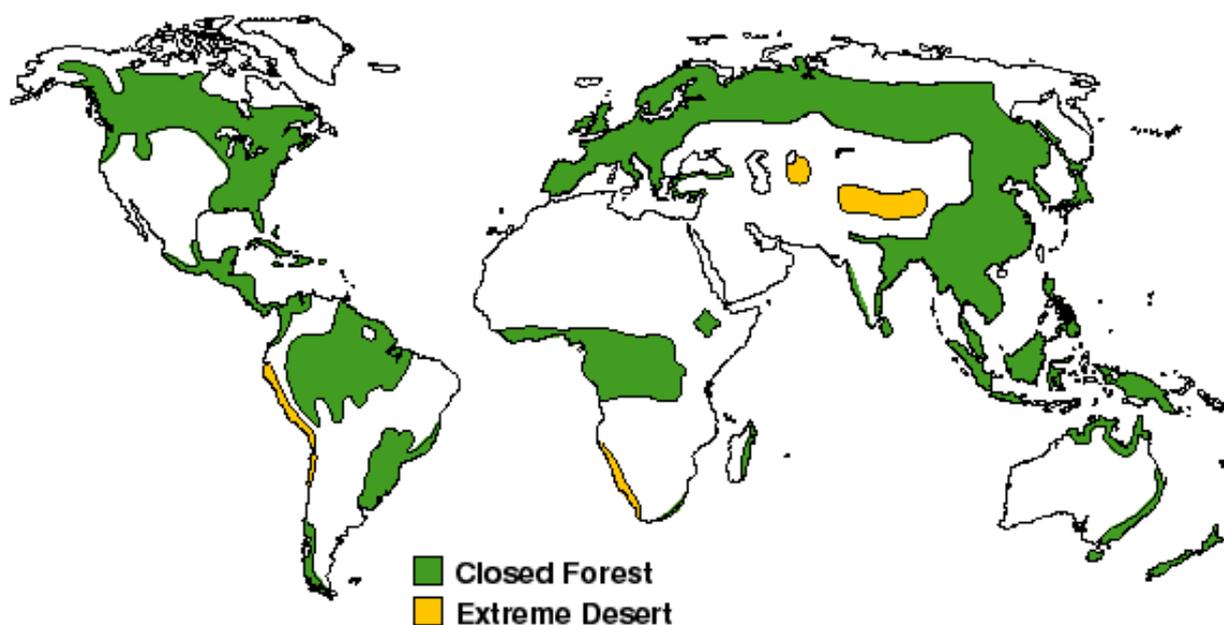
Gli incendi sono tra i principali fattori che influiscono sulla distribuzione della vegetazione (Bond et Jeely, 2005; Bond et al., 2005) ma allo stesso tempo anche la distribuzione della vegetazione modula le condizioni di sviluppo e di propagazione degli incendi. Il clima è il driver principale della distribuzione, della composizione e della struttura della vegetazione e, di conseguenza, della disposizione geografica dei carichi di combustibile ad alto contenuto di materiale organico (capaci quindi di emettere levoglucosano in grandi quantità) (Whitlock et al., 2010).

Gli incendi di foreste, per la loro alta densità di materiale organico, sono infatti in grado di fornire sufficiente calore in modo da generare importanti moti convettivi. Tali moti

ascensionali consentono l'immissione di prodotti di combustione direttamente nell'alta atmosfera, dove il tempo di vita dei composti organici risulta maggiore ed il trasporto più efficiente (Zennaro et al., 2014).

Gli incendi di tundra e steppe, a differenza degli incendi delle foreste, non producono calore sufficiente ad iniettare i prodotti della combustione a livelli atmosferici così alti, inibendo di fatto un importante trasporto a lunghe distanze di questi prodotti.

Agli scopi del presente lavoro, la distribuzione globale della vegetazione durante il medio e tardo Olocene (**fig. 6.13**) viene considerata simile a quella odierna (Pickett et al., 2004; Marchant et al., 2009), come del resto indicato dai principali parametri climatici globali che insistono negli ultimi 6 mila anni (temperatura, insolazione, CO<sub>2</sub> principalmente) (Pickett et al., 2004).



**fig. 6.13** Distribuzione globale della vegetazione nel tardo e medio Olocene.

Markgraf et al. (1992) hanno condotto una ricostruzione della copertura vegetale, attraverso l'uso di record paleoecologici, dell'Australasia (termine usato per indicare la regione dell'Oceania che comprende l'Australia, la Nuova Zelanda e le vicine isole dell'Oceano Pacifico) e del Sud America negli ultimi 18 mila anni.

Ta 8 mila e 5 mila anni BP, in molte aree dell'Australia sono stati raggiunti i massimi livelli di umidità e di temperature (Markgraf et al., 1992; Harrison, 2003). Questa condizione ha permesso lo sviluppo di foreste di sclerofille umide e foreste pluviali temperate

(sempreverde) nella zona montuosa dell'Australia sud orientale. Nelle pianure meridionali ed in Tasmania, invece, sono stati raggiunti i massimi livelli di espansione delle foreste pluviali temperate tra 7 mila e 5 mila anni BP (Markgraf et al., 1992; Pickett et al., 2004).

Dopo 5 mila anni BP, nell'Australia meridionale si è verificata una riduzione importante delle foreste pluviali e delle foreste di sclerofille in ambienti umidi con una successiva predominanza di boschi. Allo stesso tempo, la variabilità climatica è aumentata portando alla formazione di molti ambienti differenziati in diverse aree del continente australiano (Markgraf et al., 1992).

Markgraf et al. (1992) affermano che nelle pianure del Queensland (a nord dell'Australia) ci sia stata una graduale espansione di foreste pluviali tra 8 mila e 4 mila anni BP, mentre da 3.5 mila anni BP si sono espansi boschi di *Eucalyptus*.

La Nuova Zelanda, tra 10.5 mila e 9.5 mila anni BP è stata caratterizzata dall'espansione delle foreste di conifere che hanno coperto l'intero paese ad eccezione della parte centro orientale e sud occidentale dell'Isola del Sud, che è rimasta dominata rispettivamente da praterie in zone umide e da foreste con abbondanti quantità di felci. Da 6 mila anni BP, le condizioni climatiche potrebbero aver favorito l'espansione di foreste di *Nothofagus* (faggio australe). Gli incendi sono diventati molto più frequenti in zone più secche a partire da 2.5 mila anni BP, comportando la sostituzione di vegetazione a sclerofille (Markgraf et al., 1992).

Nel Sud America, la vegetazione attuale si è stabilita 5 mila anni BP, presentando una distribuzione regionale diversa dai periodi climatici precedenti (Marchant et al., 2009). L'aumento della frequenza degli eventi dell'ENSO ha causato lo spostamento di maggiori livelli di umidità alle più basse latitudini del continente (Markgraf et al., 1992), con successiva maggiore distribuzione della vegetazione capace di crescere in condizioni umide.

In Argentina, il clima potrebbe essere stato secco ed arido fino a circa 8 mila anni BP, per poi essere caratterizzato da temperature più alte e livelli di umidità maggiori fino a circa 5 mila anni BP. Successivamente le condizioni climatiche sono divenute più secche ed aride (Iriando et Garcia, 1993; Marchant et al., 2009).

Una ricostruzione della copertura vegetale del Sud America condotta da Marchant et al. (2009) ha mostrato che nell'Argentina sud orientale, ed in generale nell'intera regione del Sud America, erano presenti steppe, foreste temperate, vegetazione arbustiva e foreste

pluviali temperate. In particolare, la predominanza delle steppe caratterizza l'Argentina meridionale tra 7 mila e 5 mila anni BP (Prieto, 1996) è in accordo con la ricostruzione effettuata da Marchant et al. (2009).

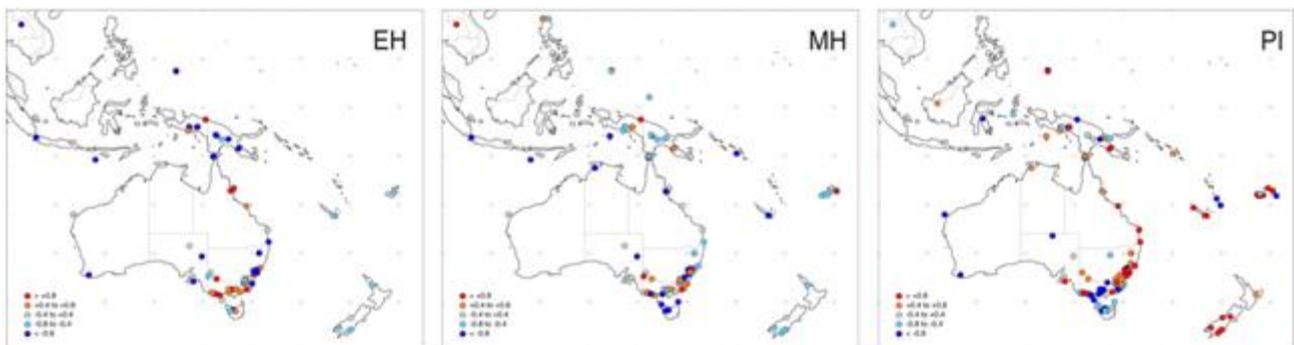
In Patagonia un aumento di record pollinici di *Nothofagus* (faggio australe) circa 6,800 anni BP potrebbe essere stato causato da un aumento dei livelli di umidità locali, dovuti all'intensificazione dei venti occidentali nella regione meridionale Marchant et al. (2009).

Concludendo, importanti carichi di combustibile caratterizzati da alta densità di carbonio (foreste in generale) sono localizzati in Australia sud orientale, Nuova Zelanda e Sud America (Patagonia). Tale copertura vegetale non presenta importanti cambiamenti nel corso degli ultimi 6 mila anni.

Per questo motivo, ai fini del presente lavoro di tesi vengono considerate le foreste di sclerofille umide e le foreste pluviali temperate (sempreverde) sviluppatesi nell'Australia sud orientale, in Tasmania, in Nuova Zelanda ed in Sud America come le principali fonti di prodotti di combustione depositati in Antartide.

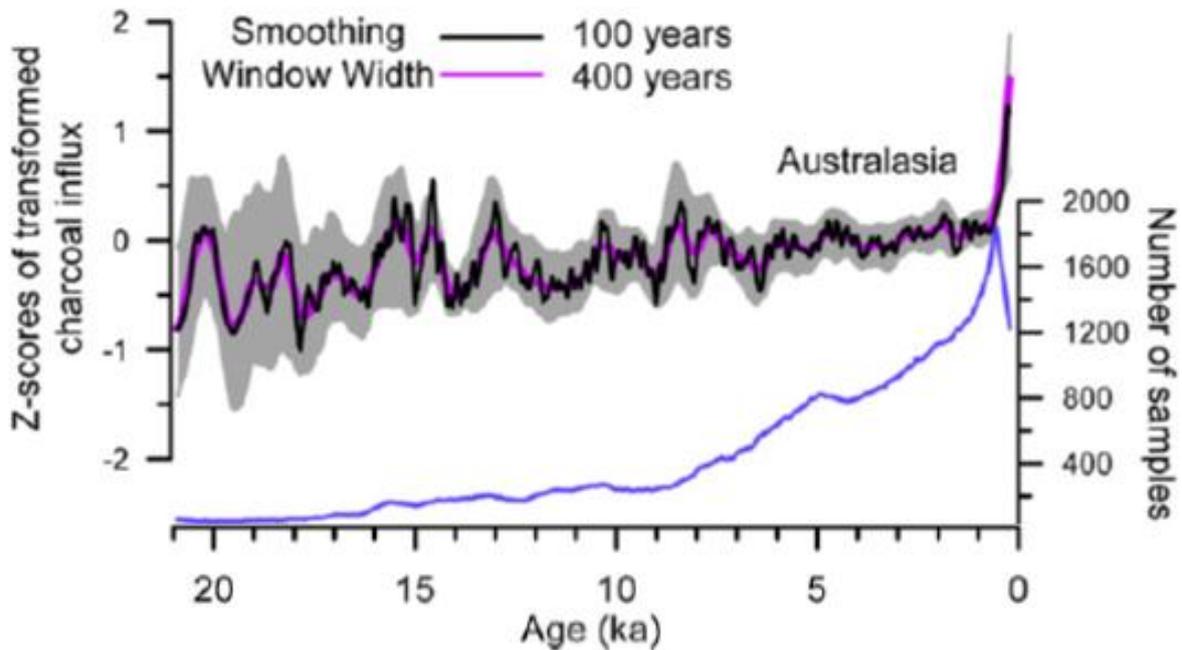
## 6.8. LA COMBUSTIONE DI BIOMASSA IN AUSTRALASIA

Mooney et al. (2011) hanno condotto uno studio su record di charcoal degli ultimi 70 mila anni provenienti dall'Australasia (termine usato per indicare la regione dell'Oceania che comprende l'Australia, la Nuova Zelanda e le vicine isole dell'Oceano Pacifico) (**fig. 6.14**).



**fig. 6.14** Ricostruzione dell'attività incendiaria in Australasia all'inizio dell'Olocene (EH, Early Holocene), durante il medio Olocene (MH, Mid Holocene) ed il periodo pre-industriale (PI, Pre-Industrial period). Estratta da Mooney et al., 2009.

Nel primo Olocene (circa 8 mila anni BP) nella regione dell'Australasia si è verificato un decremento della combustione di biomassa che è terminato circa 6.5-5 mila anni BP, in seguito al quale si è registrato un rapido e pressoché aumento (Power et al., 2008; Mooney et al., 2011), in particolare tra 4 mila e 3 mila anni BP (Carcaillet et al., 2002). Successivamente, nel tardo Olocene la combustione di biomassa risulta essere relativamente stabile (**fig. 6.4**) (Carcaillet et al., 2002; Mooney et al., 2011).



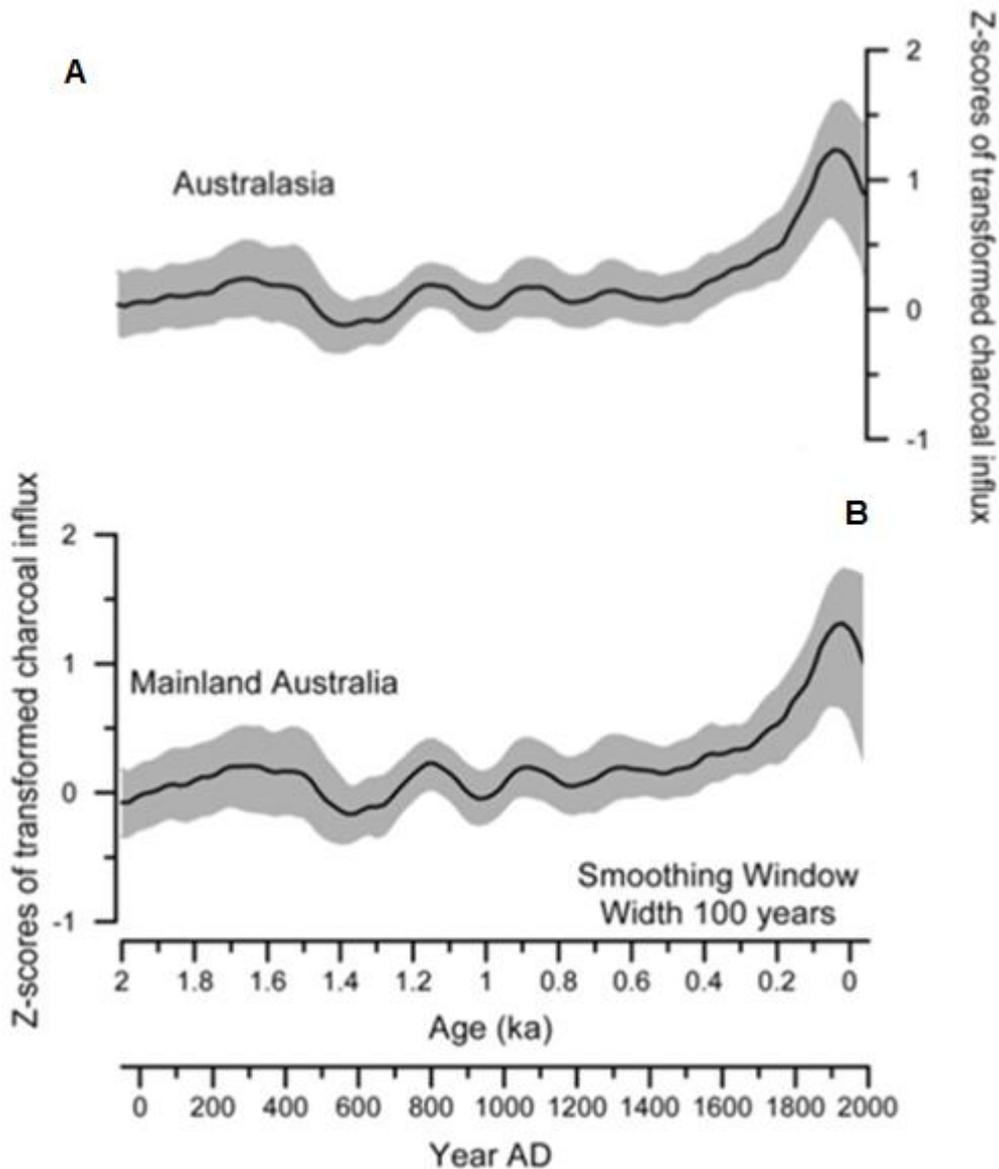
**fig. 6.15** Ricostruzione della combustione di biomassa degli ultimi 21 mila anni BP della regione dell'Australasia (20° N-50°S, 100°E-177°O). Le curve sono state "smussate" usando finestre temporali di 400 anni (curva viola) e di 100 anni (curva nera) per enfatizzare la variabilità a scala centenaria. La curva blu indica il numero di campioni di charcoal usati per la ricostruzione. Estratta da Mooney et al. (2011).

Nella regione meridionale dell'Australia durante il primo Olocene si registrano alti livelli di combustione di biomassa, a differenza della regione settentrionale. Nel medio Olocene (circa 5.5 mila anni BP) i livelli della combustione di biomassa nell'Australia sud orientale sono stati simili al periodo precedente, ad eccezione dell'isola della Tasmania (Mooney et al., 2011).

Il record composito di combustione di biomassa in Australasia negli ultimi 2 millenni è sostanzialmente stabile fino all'incremento degli ultimi 2 secoli circa (**fig. 6.16 A**) (Mooney et al., 2011), in ritardo però di qualche decade rispetto all'incremento globale proposto da Marlon et al. (2008) avvenuto intorno al 1750 (**fig. 6.16 B**).

Mooney et al (2011) e Pickett et al. (2004) hanno osservato un andamento opposto tra il sud dell'Australia, caratterizzato da una maggiore attività incendiaria, ed il nord dell'Australia durante l'intero Olocene, a causa dei cambiamenti della vegetazione.

L'Olocene è un periodo caratterizzato da relativa stabilità climatica anche se esistono evidenze di cambiamenti a livello locale (Black et al., 2007). Questi cambiamenti hanno portato a differenze temporali tra i picchi di massima attività incendiaria nei diversi biomi della regione australiana (Mooney et al., 2010).



**fig. 6.16** Ricostruzione della combustione di biomassa degli ultimi 2 mila anni BP della regione dell'Australasia (20° N-50°S, 100°E-177°O). Le curve sono state "smussate" usando una finestra temporale di 100 anni (linea nera). Estratta da Mooney et al., 2011.

Aumenti della quantità di charcoal durante l'Olocene in Australasia suggeriscono che gli incendi potrebbero essere stati favoriti da instabilità climatica ed ambientale (Haberle et Ledru, 2001; Kershaw et al., 2002; Beringer et al., 2005), dovuti anche all'esistenza di una relazione tra periodi di alta attività incendiaria e l'attività dell'ENSO (Rowland, 1999; Haberle et David, 2004; Beringer et al., 2005; Cosgrove et al., 2007). Gli eventi de El Niño sono infatti generalmente ricollegabili a condizioni climatiche più secche e calde mentre gli eventi de La Niña a condizioni più umide e fredde (Haberle e Ledru, 2001; Black et al., 2007).

Anche Haberle et al. (2001), attraverso uno studio su record di charcoal provenienti dall'Indonesia e dalla Papua Nuova Guinea, hanno ricondotto i cambiamenti dell'attività incendiaria nella regione con l'inizio o il potenziamento dell'ENSO durante la transizione dal medio al tardo Olocene.

Né il record composito dell'Australasia né quello dell'Australia proposti da Mooney et al. (2011) mostrano però una chiara relazione tra i cambiamenti della variabilità dell'ENSO e gli andamenti della combustione di biomassa.

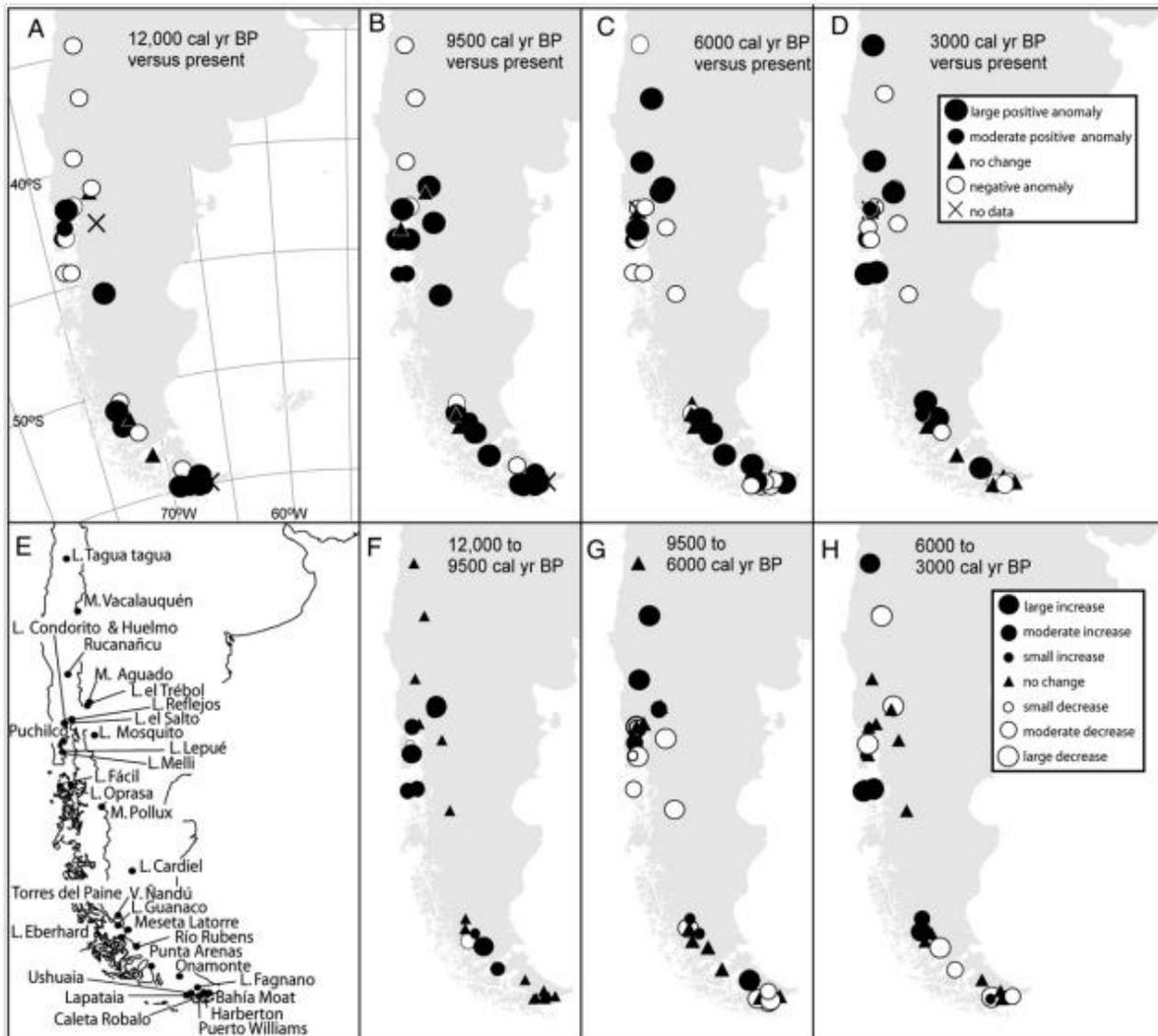
L'interpretazione dei record di charcoal effettuate da Mooney et al. (2011) conclude che il clima ed i cambiamenti della distribuzione e della produzione di biomassa (controllati dal clima stesso) sono in grado di controllare l'attività incendiaria a livello locale.

## **6.9. COMBUSTIONE DI BIOMASSA IN SUD AMERICA**

Record di charcoal in Sud America (**fig. 6.17**) sono stati analizzati da Whitlock et al. (2007) per ricostruire la storia degli incendi dai biomi subtropicali (caratterizzati da boschi di sclerofille) a quelli subantartici (caratterizzati da foreste di latifoglie decidue e/o steppa).

Le analisi dei record di charcoal suggeriscono che il medio Olocene (circa 6 mila anni BP), periodo durante il quale si registra un aumento dell'insolazione estiva e un decremento di quella invernale, è caratterizzato dall'inizio o dal potenziamento della variabilità dell'ENSO. L'attività incendiaria, per tutto il continente sud americano, è stata maggiore circa 6 mila anni BP rispetto a quella odierna ma più bassa rispetto a quella di inizio Olocene, cioè 9,5 mila anni BP (Whitlock et al., 2007). Anche alle alte latitudini (>50°S) un maggiore presenza di charcoal sembra confermare questo andamento (Whitlock et al., 2007).

Nel tardo Olocene (circa 3 mila anni BP), gli incendi sono stati molto più frequenti nella Patagonia nord occidentale, nonostante ci sia stato un incremento delle foreste (Whitlock et al., 2007). Un massimo dell'attività incendiaria in tutto il Sud America è registrato tra 2000 e 500 anni BP (Carcaillet et al., 2002). Molti siti nella Terra del Fuoco invece non presentano o hanno pochi record di charcoal tra il medio ed il tardo Olocene (Whitlock et al., 2007).



**fig. 6.17** Locazione dei siti di campionamento di charcoal nello studio di Whitlock et al. (2007) e paragone dell'attività incendiaria basata sull'abbondanza di charcoal nel Sud America. Estratta da Whitlock et al. (2007).

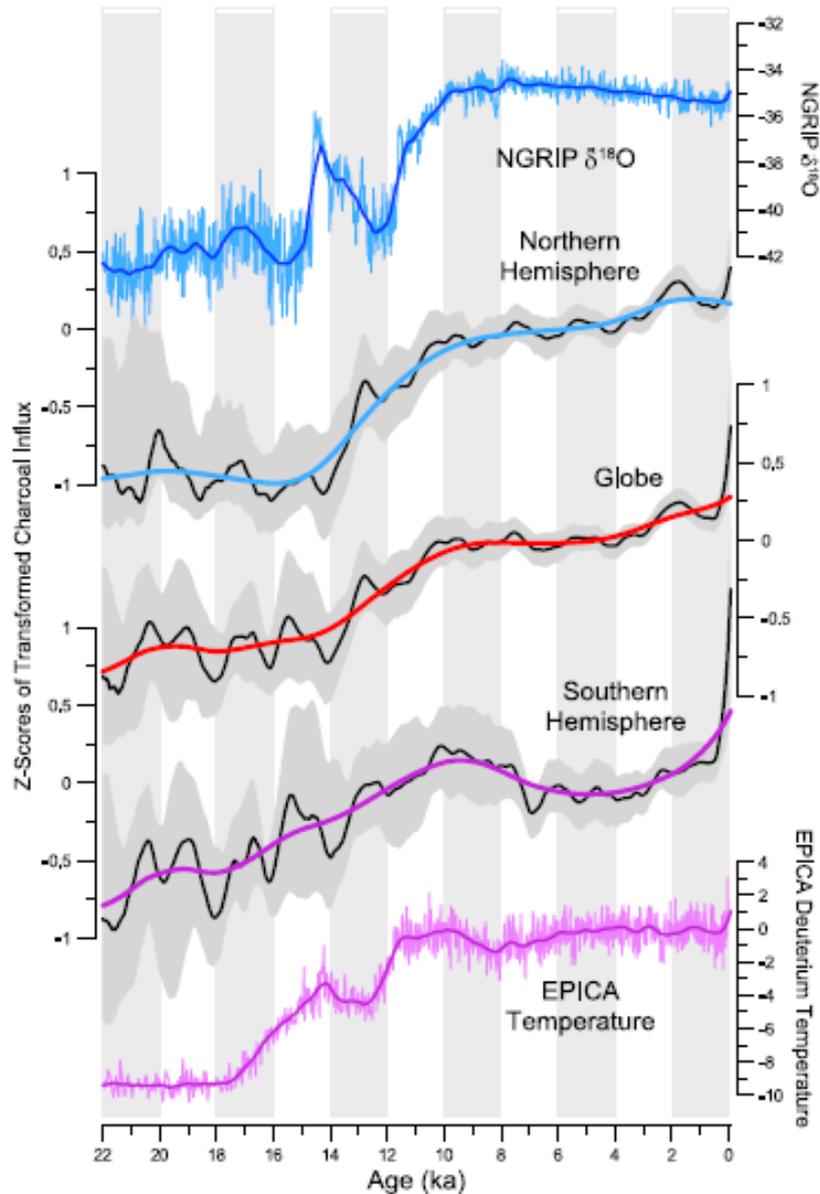
I record di charcoal mettono in evidenza che l'attività incendiaria abbia raggiunto il suo massimo in corrispondenza dell'Anomalia climatica medievale (1-0.8 mila anni BP) (Moreno et al., 2010).

## 6.10 RICOSTRUZIONE SU SCALA GLOBALE DELLA COMBUSTIONE DI BIOMASSA

I cambiamenti nell'attività incendiaria degli ultimi 21 mila anni sono dovuti a cambiamenti climatici regionali. Su grande scala temporale e spaziale, i cambiamenti dell'attività incendiaria del passato è però aumentata in modo omogeneo con l'innalzamento delle temperature (driver principale) e risulta massima a livelli intermedi di umidità (Daniau et al., 2012; Marlon et al., 2013).

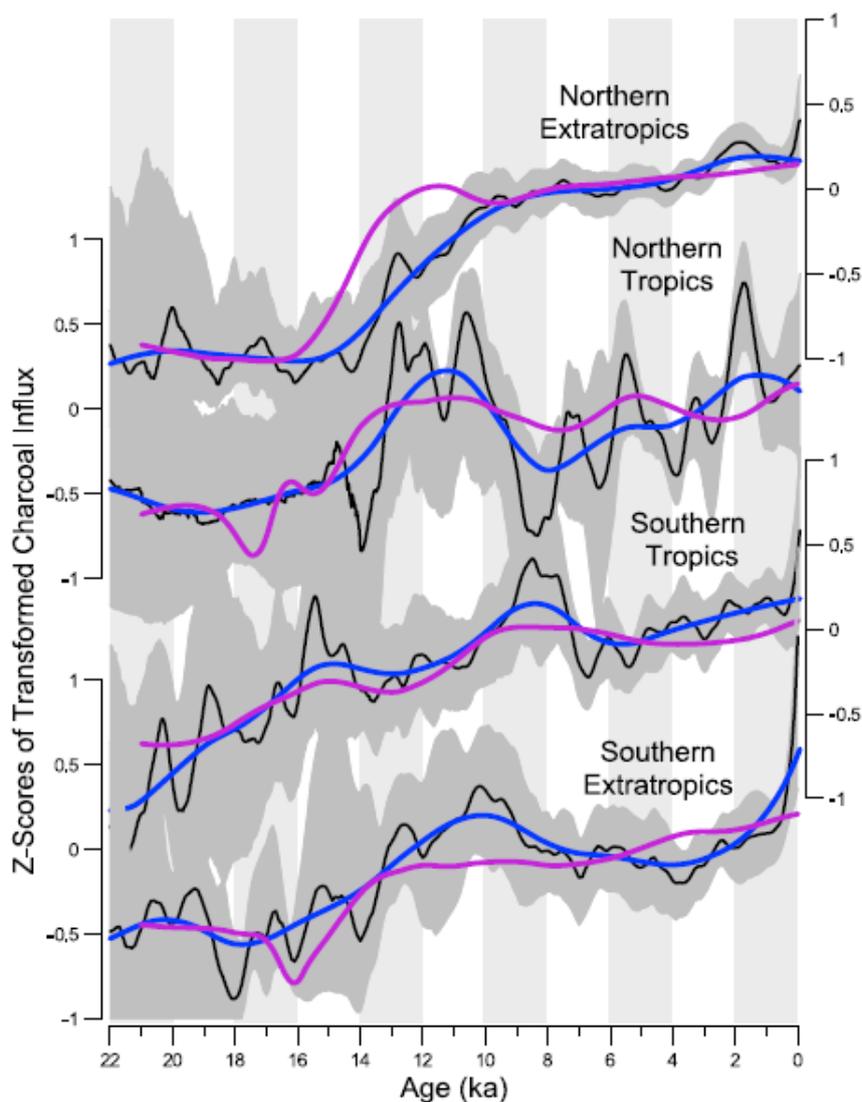
Daniau et al. (2012) hanno costruito delle curve composite di record di charcoal degli ultimi 21 mila anni a livello globale ed emisferico e a livello regionale tropicale (30°N-70°N e 30°S-60°S) ed extratropicale (0-30°N e S), che sono riportate in **fig. 6.18** e **fig. 6.19** rispettivamente.

Ad un incremento iniziale registrato alla fine del periodo glaciale, in entrambi gli emisferi si raggiunge il massimo di attività incendiaria all'inizio dell'Olocene (**figura 6.18**). Nell'emisfero australe, la combustione di biomassa è successivamente diminuita all'inizio dell'Olocene, a differenza dell'emisfero boreale, dove aumenta nel medio Olocene (Daniau et al., 2012).



**fig. 6.18** Ricostruzione della combustione di biomassa e del clima a livello globale e di entrambi gli emisferi nei passati 21 mila anni. Il record di  $\delta^{18}\text{O}$  di NGRIP della Groenlandia e il record di deuterio da EPICA DC (proxy per le alte latitudini degli emisferi settentrionale e meridionale, rispettivamente) sono mostrati per paragone. I dati delle carote di ghiaccio sono basati sulla scala GICC05, ai quali è stato applicato uno smoothing con una finestra temporale di 500 anni per il paragone con i record di charcoal. Le curve nere per le serie di charcoal sono state determinate usando lo stesso trattamento dei dati. Le curve colorate per tutte le serie sono state calcolate usando smoothing con finestre temporali di 2000 anni. Le serie delle carote di ghiaccio mostrano anche lo smoothing a 500 anni. Estratta da Danialu et al. (2012).

In entrambi gli emisferi esiste una buona relazione fra l'attività incendiaria, dedotta dall'analisi di charcoal, e la temperatura, come osservabile dalla correlazione con il deuterio misurato lungo la carota di EPICA DC (Danialu et al., 2012).



**fig. 6.19** Cambiamenti regionali osservati di combustione di biomassa nei passati 21 mila anni. Sono mostrate curve composite di charcoal per le regioni extratropicali boreali (30°N-90°N), tropicali boreali (0-30°N), tropicali australi (0-30°S) ed extratropicali australi (30°S-90°S). Le curve nere per le serie di charcoal sono state determinate applicando uno smoothing con una finestra temporale di 500 anni, mentre le curve blu per tutte le serie sono state calcolate usando lo stesso trattamento dei dati con una finestra temporale di 2000 anni. Le linee viola mostrano valori di charcoal predetti da temperature annuali ed indice di umidità ottenuti da un modello additivo generalizzato (GAM). Estratta da Daniau et al. (2012).

Se si considera la curva della componente extratropicale dell'emisfero australe (**fig. 6.19**), la combustione di biomassa raggiunge un picco tra 11 mila e 9 mila anni BP, per poi aumentare gradualmente durante l'Olocene, andamento simile alla curva composta dell'intero emisfero (vedi **fig. 6.18**).

In sintesi, l'analisi di record di charcoal su scala regionale (Australasia e Sud America) e su scala emisferica del GCD mostrano che l'attività incendiaria è considerevolmente variata fin dal LGM.

Su scala globale, l'attività incendiaria aumenta gradualmente circa 18 mila anni BP, raggiunge il massimo circa 10 mila anni BP, si mantiene stabile fino a 4 mila anni BP ed aumenta fino al presente. Nell'emisfero australe, la combustione di biomassa diminuisce da circa 10 mila anni BP aumentando dal medio Olocene. In Australasia, la combustione di biomassa è diminuita nel primo Olocene, è aumentata a partire da 6.5-5 mila anni BP mantenendosi poi stabile nel tardo Olocene. In Sud America, infine, l'attività incendiaria è massima per tutto il medio Olocene raggiungendo un picco 1-0.8 mila anni BP.

Sebbene il medio ed il tardo Olocene siano caratterizzati da condizioni climatiche globali piuttosto stabili principalmente per quanto riguarda la variabilità delle temperature, il flusso dei prodotti di combustione (discussi nel capitolo 5) mostrano un aumento dell'attività incendiaria a partire da 5 mila anni BP. Questo trend sembra essere confermato dai risultati ottenuti dai record di charcoal analizzati per l'emisfero australe in generale, sia per il Sud America sia per l'Australasia. Infatti, l'aumento di levoglucosano circa 5 mila anni BP è sincrono a quello della combustione di biomassa per l'Australasia, la quale si mantiene costante fino al tardo Olocene. Contemporaneamente all'aumento della combustione di biomassa in Australasia nel medio Olocene si verifica una sostenuta attività incendiaria anche in Sud America, il cui picco finale è confermato dai dati di flusso di levoglucosano.

Il GCD mostra simili trend in Australasia ed in Sud America. La correlazione tra i risultati di levoglucosano nella carota di Talos Dome e l'analisi di sintesi di charcoal dimostrano che i record di levoglucosano possano essere usati per la ricostruzione dell'attività incendiaria del passato.

Il levoglucosano può quindi essere considerato un potenziale tracciante della combustione di biomassa, permettendo quindi la ricostruzione dell'attività incendiaria a partire dal medio Olocene nell'emisfero australe.

## **6.11. I DRIVER DELLA COMBUSTIONE DI BIOMASSA DURANTE L'OLOCENE**

Numerosi driver, climatici e non, devono essere usati simultaneamente per spiegare l'attività e la frequenza degli incendi del passato, che sono quindi il risultato di combinazioni o interazioni tra il clima, la vegetazione e l'attività dell'uomo su diverse scale temporali e spaziali (Pyne, 1996; Haberle et al., 2010; Daniau et al., 2012; Marlon et al., 2008, 2013).

Su grandi scale spaziali e temporali i principali effetti sull'attività incendiaria sono stati i cambiamenti delle temperature e delle precipitazioni, ovvero i principali responsabili della produttività primaria (disponibilità di combustibile), della composizione e della struttura della biomassa (infiammabilità del combustibile) (Carmona-Moreno et al., 2005; Moritz et al., 2012; Marlon et al., 2013). Gli incendi però rispondono in modo differente alle precipitazioni. Infatti, in ambienti aridi e semi-aridi l'aumento delle precipitazioni favorisce la formazione e la disponibilità di biomassa, tendendo a favorire gli incendi; in ambienti umidi invece le aumentate precipitazioni possono limitare la propagazione degli incendi (Marlon et al., 2013). Le precipitazioni quindi agiscono sull'infiammabilità e sulla disponibilità del combustibile, in quanto le condizioni devono essere umide abbastanza per permettere la crescita di biomassa e secche abbastanza per permetterne la combustione (Pyne, 2001). La combustione di biomassa è maggiore a livelli intermedi di umidità ad una data temperatura (Marlon et al., 2013).

La copertura vegetale globale ha risposto alla variabilità climatica durante l'Olocene e potrebbe aver avuto un ruolo molto importante sull'evoluzione del clima, attraverso anche cambiamenti a lungo termine nel ciclo del carbonio terrestre e nel rilascio di gas ad effetto serra in atmosfera (Diffenbaugh e Sloan, 2002; Wanner et al., 2008).

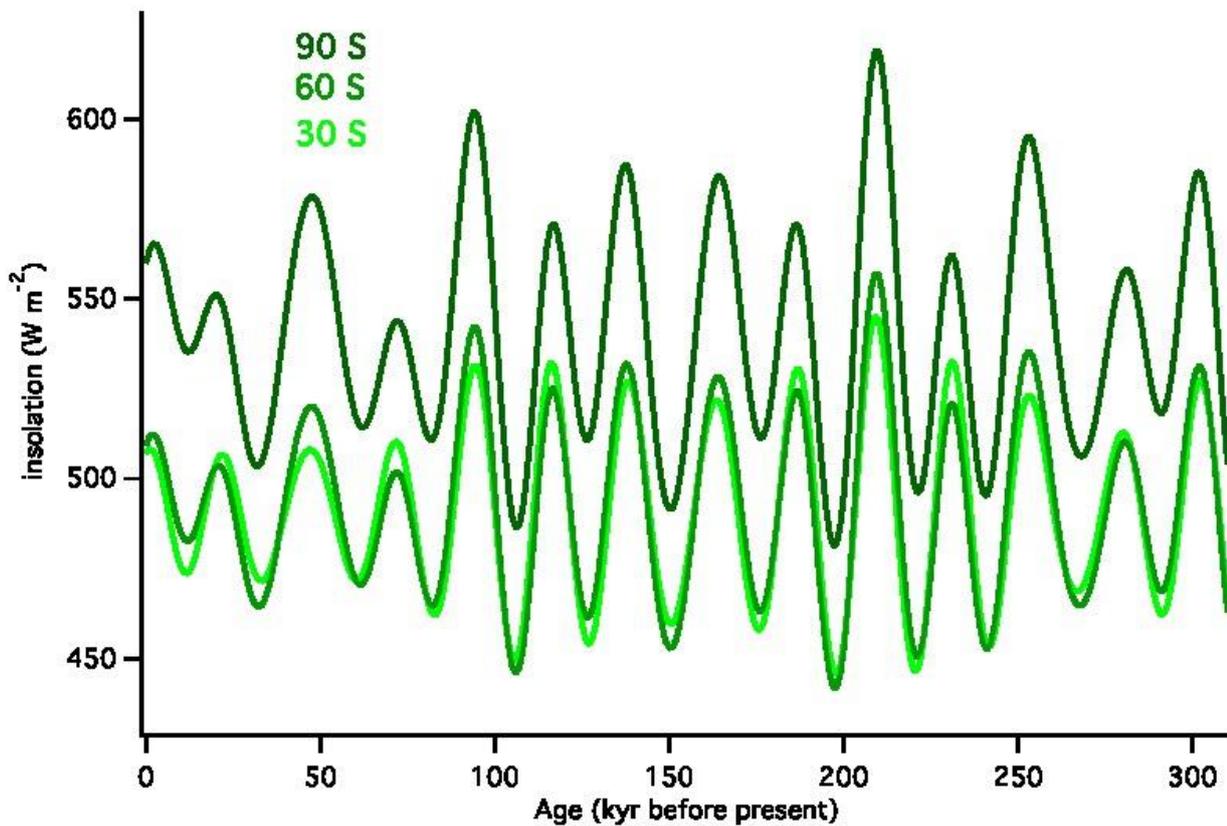
Le interazioni tra il clima e la vegetazione sono in grado di alterare la composizione, la distribuzione e la struttura delle comunità vegetali (Marlon et al., 2013). Le alte temperature superficiali dell'aria e le sostenute siccità possono influenzare l'infiammabilità della vegetazione e portare all'incremento dell'attività incendiaria (Daniau et al., 2012). L'aumento delle temperature e della CO<sub>2</sub> atmosferica favorisce ad esempio una maggiore produzione primaria, che potrebbe risultare in una maggiore quantità di combustibile disponibile ad essere bruciato e quindi in un aumento dell'attività incendiaria stessa (Daniau et al., 2010b; van der Werf et al., 2010; Marlon et al., 2008, 2013).

## **6.12. L'INSOLAZIONE, LE TEMPERATURE E LE PRECIPITAZIONI**

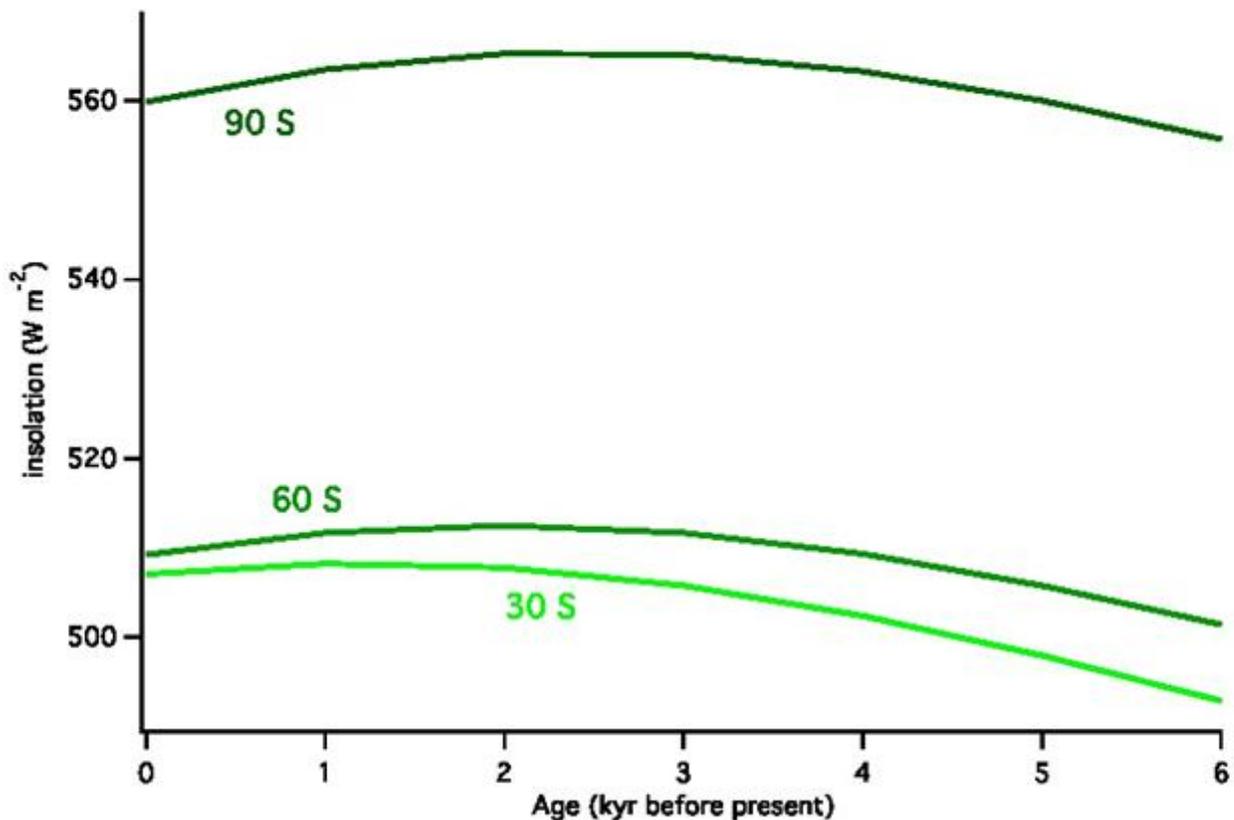
La variabilità climatica dipende da numerosi fattori, sia interni che esterni al sistema climatico terrestre (Jones et Mann, 2004). I cambiamenti dell'insolazione, a causa della variazione dell'orbita terrestre e dell'attività solare, hanno avuto un ruolo chiave nei cambiamenti su scala globale nel corso di tutto l'Olocene (Mayewsky et al., 2004;

Steinhilber et al., 2009; Fletcher et Moreno, 2012) e possono essere presi in considerazione per tentare di spiegare l'andamento dell'attività incendiaria.

L'insolazione estiva (Dicembre) dell'emisfero meridionale nel corso degli ultimi 300 mila anni è variata ciclicamente, in accordo con le dinamiche celesti (**fig. 6.20**).



**fig. 6.20** Insolazione estiva (Dicembre) a 30°S (verde chiaro), a 60°S (verde) e a 90°S (verde scuro) negli ultimi 300 mila anni BP.



**fig. 6.21** Insolazione estiva (Dicembre) a 30°S (verde chiaro), a 60°S (verde) e a 90°S (verde scuro) da 6 mila anni BP.

Tra il medio ed il tardo Olocene nell'emisfero australe è incrementata l'insolazione estiva, a differenza di quanto accade nell'emisfero boreale (Power et al., 2008).

Si nota come l'insolazione a 30°S, 60°S e 90°S sia infatti aumentata da 6 mila anni BP (**fig. 6.21**) raggiungendo il massimo alle latitudini considerate nel tardo Olocene, tra 3 mila e 2 mila anni BP.

L'insolazione annuale media dai 45°S di latitudine verso i poli era più bassa rispetto a quella attuale, a differenza dei tropici dove era più alta. Questa situazione ha comportato un rafforzamento degli effetti di una maggiore insolazione estiva (Dicembre) nell'emisfero meridionale (Whitlock et al., 2007).

Una più alta insolazione annuale alle alte latitudine dell'emisfero meridionale ha indebolito il gradiente di temperatura dal polo sud all'equatore, portando ad una spostamento verso sud delle precipitazioni. Le alte temperature, sotto queste specifiche condizioni climatiche, potrebbero aver creato una maggiore disponibilità di combustibile e favorito quindi l'inizio della stagione degli incendi (Renssen et al., 2005; Whitlock et al., 2007).

Sebbene questa supposizione possa spiegare parzialmente i trend del flusso di levoglucosano fino a circa 3-2 mila anni BP, non sembra però plausibile che l'insolazione estiva (Dicembre) dell'emisfero australe riesca a spiegare completamente il forte aumento del flusso dei prodotti di combustione registrato nella carota di Talos Dome dopo i 2 mila anni BP (fig. 6.22).

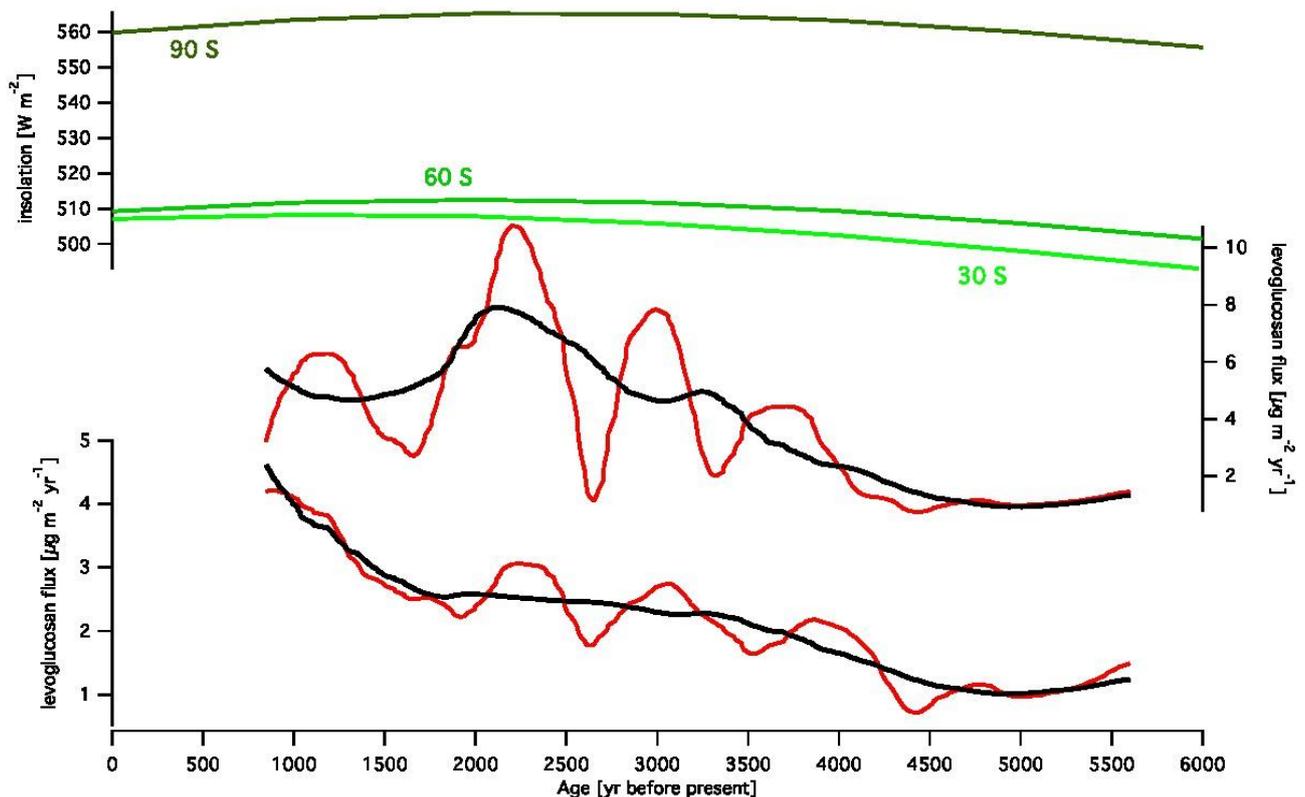
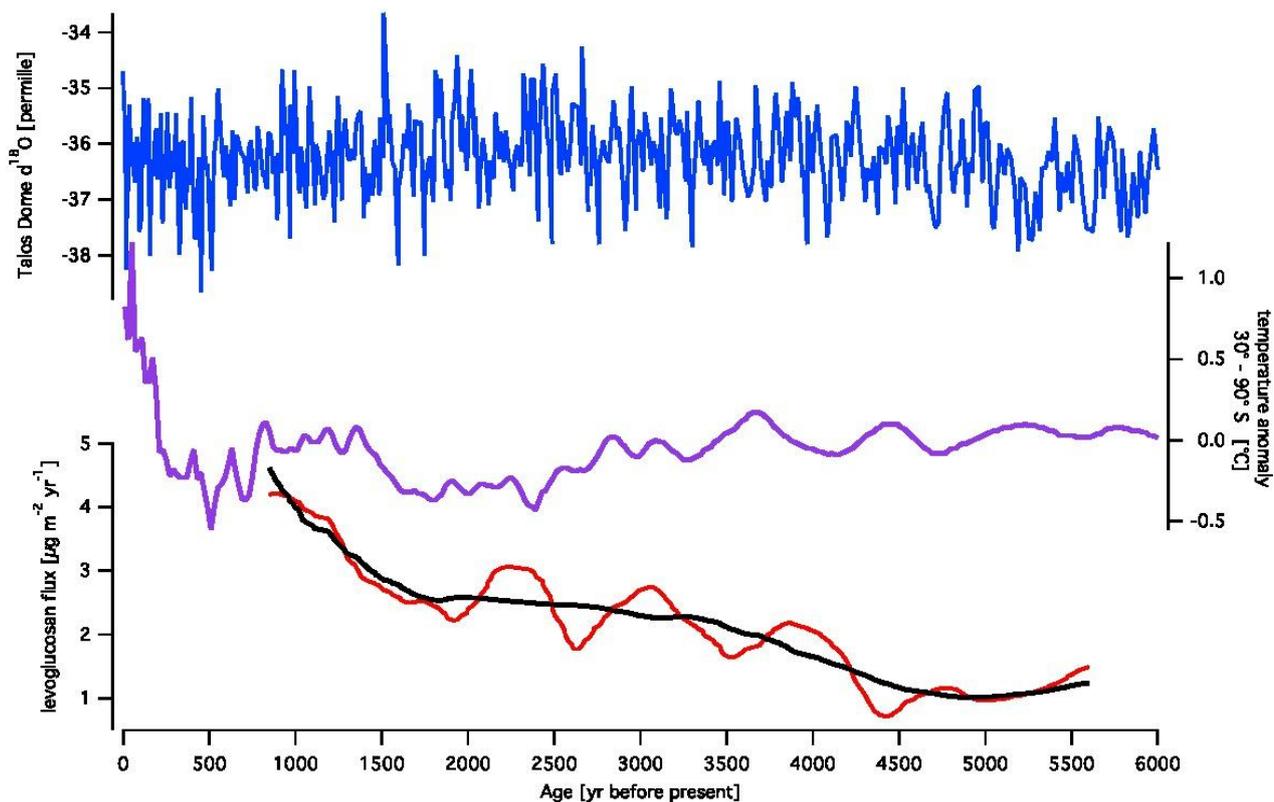


fig. 6.22 Confronto tra l'insolazione estiva (Dicembre) a 30°S (verde chiaro), a 60°S (verde) e a 90°S (verde scuro) con l'andamento del flusso di levoglucosano registrato a Talos Dome da 6 mila anni BP.

Durante il medio ed il tardo Olocene, nelle regioni extratropicali dell'emisfero australe (30°S-90°S) le temperature sono rimaste relativamente costanti ad eccezione della variabilità multicentenaria negli ultimi 2.5 mila anni BP (fig. 6.23) (Marcott et al., 2013). Il flusso di levoglucosano a Talos Dome invece aumenta a partire da 5 mila anni BP.



**fig. 6.23** Confronto tra la temperatura a Talos Dome (blu) e gli andamenti della temperatura tra 30°S e 90°S (viola) e del flusso di levoglucosano con bandwidth di 0.25 (colore rosso) e di 0.5 (colore nero) registrato a Talos Dome da 6 mila anni BP.

Concludendo, gli andamenti su larga scala temporale e spaziale di temperatura ed insolazione non riescono a spiegare il forte aumento del flusso dei prodotti di combustione registrati fra 2 mila e 0.8 mila anni BP. Questo potrebbe suggerire che l'aumento della combustione di biomassa registrata nell'emisfero australe nel medio e nel tardo Olocene possa essere riconducibile ad altri fattori, quali cause antropiche.

Marlon et al. (2013) concludono che i cambiamenti della combustione di biomassa a livello globale nel medio Olocene sono piuttosto dovuti alle variazioni locali delle temperature piuttosto che all'aumento della popolazione e delle terre coltivate.

### 6.13. L'IMPATTO ANTROPICO

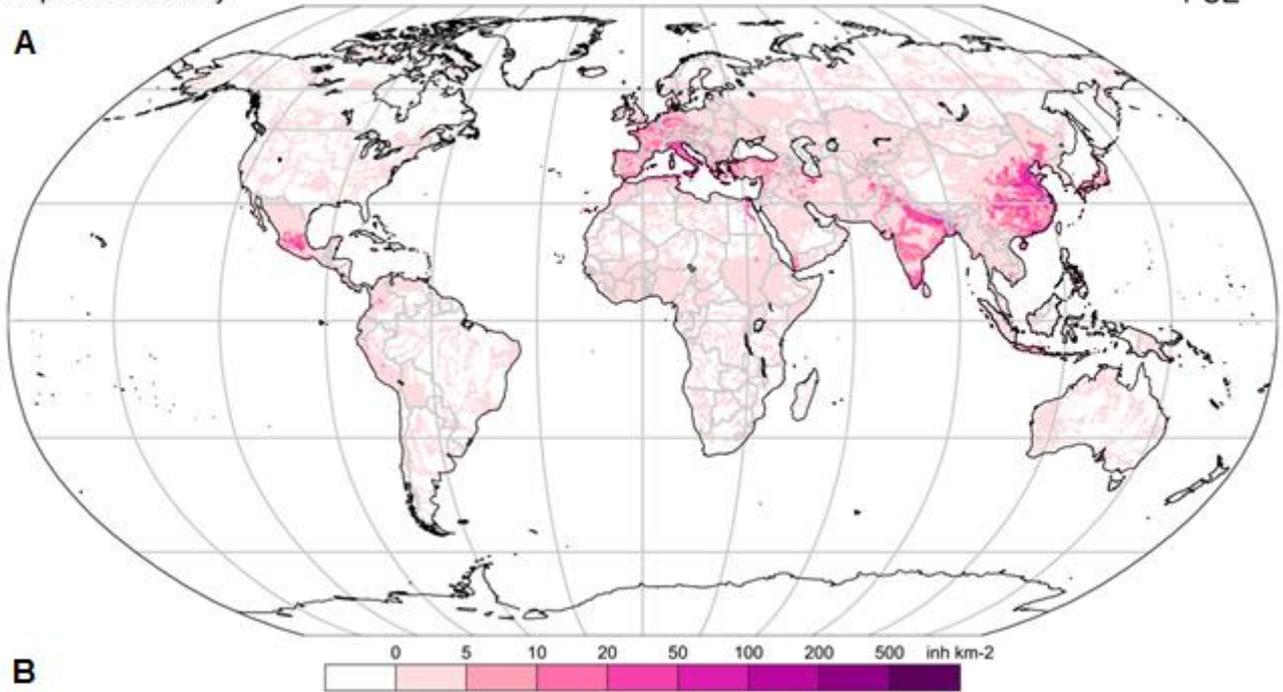
Lo studio delle interazioni tra il clima, la vegetazione e l'attività incendiaria è complicato da un potenziale impatto antropico. Tale impatto può essere sia diretto, ed agire sull'ignizione o sulla soppressione degli incendi, sia indiretto, ed agire sulla disponibilità del combustibile (quali sottoprodotti risultanti da attività agricole) e sull'infiammabilità (gli insediamenti umani e relative infrastrutture possono frammentare la vegetazione, riducendo la facilità di

propagazione degli incendi) (Daniau et al., 2012; Marlon et. al., 2013; Zennaro et al., 2014).

HYDE 3.1 Population Data  
Population Density

1 CE

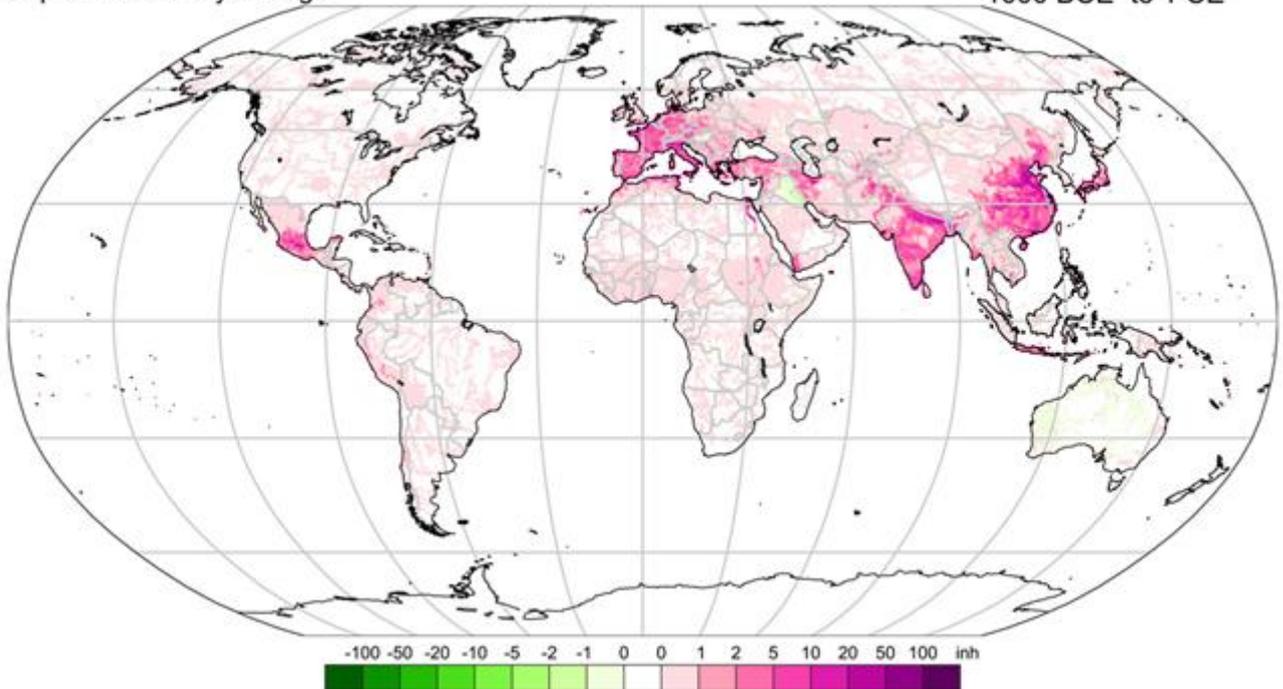
A



B

Population Density Change

1000 BCE to 1 CE



**fig. 6.24** Stime della popolazione dal dataset HYDE a 2 mila BP (A) e delle variazioni di popolazione da 3 mila a 2 mila anni BP. Estratta da Marlon et al., 2013.

Evidenze dei primi insediamenti stanziali da parte dell'uomo moderno si registrano solo durante il medio ed il tardo Olocene (ultimi circa 8 mila anni), parallelamente ad una forte crescita demografica e all'uso di terreni per scopi agricoli. Sebbene queste prime potenziali attività antropiche varino geograficamente in funzione della densità demografica (**fig. 6.24**) e possano essere esercitate da un ridotto numero di individui se confrontate con il periodo industriale, alcuni ricercatori (come Ruddiman) sostengono possano aver comunque influito in modo osservabile e quantificabile sull'emissione di prodotti di combustione di biomassa su scala globale.

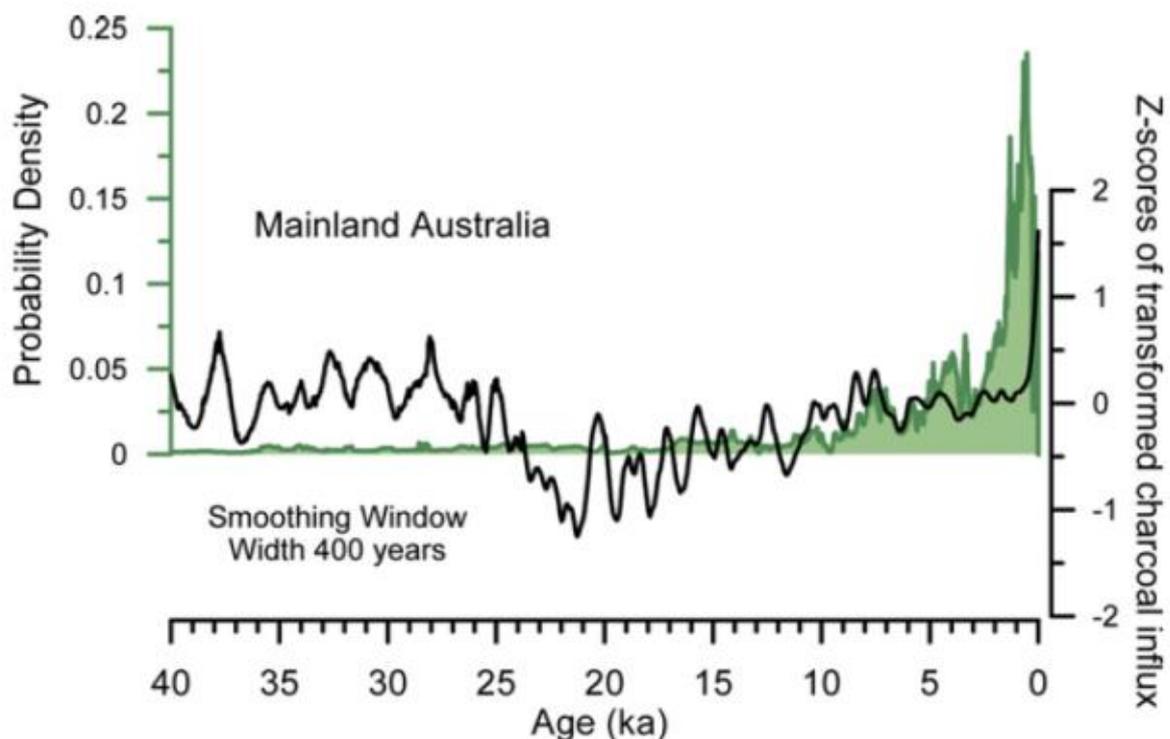
Il discorso viene poi complicato dal fatto che l'attività incendiaria non aumenti costantemente con la popolazione e o con la sua densità, ma raggiunge valori "soglia" oltre ai quali una eccessiva antropizzazione del territorio (come la soppressione degli incendi o la frammentazione della vegetazione causata dalla presenza umana) si possa tradurre in una diminuzione della stessa attività incendiaria.

Le ricostruzioni degli incendi su scala locale (Global Charcoal Database) si prestano bene a questo tipo di studi, spesso testimoniano un forte controllo antropico sul *regime del fuoco* (inteso come frequenza, entità, tipo di combustione) già nel medio Olocene. La difficile individuazione delle fonti dei prodotti di combustione che si depositano in Antartide e le incertezze circa le dinamiche dei primi insediamenti umani millenni fa, complicano ulteriormente la discussione dei dati di flusso di levoglucosano raccolti in aree remote quali la regione antartica.

Prendendo come esempio l'Australasia, l'importante incremento dell'attività incendiaria nel medio Olocene è stato associato inizialmente all'intensificazione dell'attività umana (Haberle et David, 2004), ma non è però supportato da una diretta comparazione di record incendiari con ricostruzioni continentali basate su dati demografici ed archeologici. Tali dati dimostrerebbero infatti che l'incremento della frequenza degli incendi sarebbe avvenuto prima dell'intensificazione dell'attività umana (Mooney et al., 2011; Marlon et al., 2013). Haberle et al. (2010) suggeriscono invece che questo aumento degli incendi sia riconducibile all'incrementata attività dell'ENSO. Secondo Black et al. (2007) è comunque possibile che i nativi abbiano influenzato l'attività incendiaria durante l'Olocene in risposta al rischio di grandi ed intensi incendi, in grado di distruggere utili risorse, causato a sua volta dall'aumentata attività dell'ENSO (Black et al., 2007).

L'importanza della forzante antropica, come la possibile influenza dei nativi sulla vegetazione e sull'attività incendiaria nel continente australiano è fortemente dibattuta e controversa. Smith et al. (2008) hanno identificato alcuni intervalli temporali negli ultimi 20 mila anni durante i quali la presenza e le attività umane sarebbero aumentate, evidenziando però un loro contemporaneo ed osservabile incremento solo nel tardo Olocene (Ferrier et Cosgrove, 2012).

Un aumento della presenza e dell'attività umana potrebbe essere sincrona all'aumento dell'attività incendiaria ad esempio circa 8-7 mila anni BP. In altri periodi invece si registra una diminuzione della combustione di biomassa (6-5 mila anni BP) che non trova riscontro con cambiamenti delle dinamiche antropiche (**fig. 6.25**) (Smith et al., 2008; Mooney et al., 2011).



**fig. 6.25** Confronto tra la curva composita di charcoal per i siti della terraferma australiana negli ultimi 40 mila anni (curva nera) e le stime della probabilità di densità delle popolazioni umane basate su record archeologici (curva verde). Estratta da Mooney et al., 2011.

Secondo Smith et al. (2008) l'incremento della popolazione umana durante il tardo Olocene non sarebbe accompagnato dall'intensificazione di incendi, non supportando così l'ipotesi di una forte componente antropica nel descrivere l'attività incendiaria. In accordo a questa ipotesi, Mooney et al. (2011) suggeriscono l'idea che gli incendi siano stati piuttosto controllati dai cambiamenti del clima e della vegetazione (controllata dal clima

stesso), che a loro volta hanno avuto ripercussioni sulla vita dei nativi (Mooney et al., 2011).

Ci sono dati in letteratura che riportano evidenze di disboscamento e di grande diversificazione delle colture (*antropogenic land clearing* e *land use change*, i termini tecnici) in Sud America nel corso degli ultimi 5 mila anni, localizzati principalmente in prossimità dei fiumi dove prosperavano maggiormente le comunità di indigeni (Armesto et al., 2010). I nativi della Patagonia usavano il fuoco per cacciare il guanaco (un camelide affine al lama) e il guanù (un grande uccello non capace di volare) (Veblen et Lorenz, 1988) e queste loro pratiche di caccia potrebbero aver aumentato l'incidenza e la frequenza degli incendi, oltre al disboscamento di molte aree. Anche in questa regione l'effetto di una ridotta popolazione sul regime del fuoco a scala continentale risulta ampiamente dibattuta.

I dati disponibili sulla popolazione e sui cambiamenti nell'uso delle terre (da foreste a zone coltivabili, principalmente) non sono tali da consentire una profonda analisi di un potenziale primordiale impatto antropico su scala regionale o continentale durante l'Olocene. Un punto di partenza per futuri studi su questa questione rimane l'osservazione che le principali forzanti climatiche del fuoco su scala emisferica e globale contrastano con l'ulteriore forte aumento dei prodotti di combustione misurati nella carota di Talos Dome circa 3 mila anni fa. Per quanto possa apparire improbabile in prima analisi, non è comunque possibile rigettare a priori l'ipotesi che primordiali attività umane possano aver influenzato la combustione di biomassa non solo su scale locali ma anche emisferiche o globali.

In sintesi, il flusso di levoglucosano aumenta nel corso degli ultimi 5 mila anni, si mantiene stabile da 3 mila a 2 mila anni BP, per poi aumentare drasticamente fino a 800 anni BP. Le temperature medie dell'emisfero australe rimangono circa costanti, mentre l'insolazione aumenta fino a 2 mila anni fa per poi diminuire fino ai giorni nostri. Queste due principali forzanti dell'attività incendiaria non riescono però a spiegare completamente l'andamento del flusso di levoglucosano durante il medio ed il tardo Olocene. L'assenza di evidenti e sincrone "forzanti antropiche" (popolazione principalmente) appare comunque un'improbabile causa di questo forte aumento iniziato circa 3 mila anni BP.

I cambiamenti climatici su scala regionale (Power et al., 2008; Marlon et al., 2013) rimangono ancora i più probabili fattori in grado di spiegare i dati di levoglucosano raccolti lungo la carota di Talos Dome.

## 7. CONCLUSIONI

La Terra è di per sé un pianeta "infiammabile". Gli incendi sono importanti processi del sistema Terra in grado di influenzare i principali componenti dell'atmosfera, della biosfera e dell'intero sistema climatico. Gli incendi sono iniziati milioni di anni fa, in seguito alla comparsa delle piante terrestri ed al raggiungimento di una concentrazione di ossigeno atmosferico tale da sostenere il processo di combustione della biomassa.

Gli incendi rilasciano calore, gas ad effetto serra ed aerosol, le cui composizioni variano a seconda del tipo di combustibile bruciato, dal contenuto di acqua in esso e dal tipo di combustione che si realizza, che dipende a sua volta dalla temperatura e dalla disponibilità di ossigeno atmosferico.

L'aerosol di origine pirogenica può fungere da nucleo di condensazione, assorbire e riflettere la radiazione solare incidente ed alterare l'albedo terrestre ed atmosferica. La combustione di biomassa è la principale fonte di gas ad effetto serra come il biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) ed il metano (CH<sub>4</sub>) ed influenza il clima da regionale a globale. Questi prodotti, attraverso il rilascio di carbonio, accelerano il naturale ciclo di produzione primaria.

Le attività umane stanno inoltre alterando il sistema climatico globale a tassi più veloci di quanto non lo abbiano fatto nel passato. Le emissioni di CO<sub>2</sub> da combustione di biomassa, ad esempio, ammontano fino al 50% rispetto a quelle derivanti dalla combustione di combustibili fossili (rispettivamente da 2.0 a 4.0 Pg C yr<sup>-1</sup> contro 7.2 Pg C yr<sup>-1</sup>). La deforestazione rappresenta, invece, la seconda fonte globale di emissione di CO<sub>2</sub> in atmosfera, dopo la combustione di combustibili fossili. L'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) ha riconosciuto il ruolo e l'effetto delle emissioni provenienti dalla combustione di biomassa su molti componenti del radiative forcing a livello globale.

L'effetto dei prodotti di combustione di biomassa sul sistema climatico, e gli eventuali contributi antropogenici sulla passata attività incendiaria non è ancora del tutto chiaro, ed una loro valutazione su scale temporali millenarie risulta ancora un'importante sfida per tutta la comunità scientifica.

In questo lavoro di tesi si propone una ricostruzione ad alta risoluzione dell'attività incendiaria durante il medio ed il tardo Olocene nell'Emisfero Australe registrata dalla carota di ghiaccio antartica di Talos Dome (72°49'40"S; 159°11'00"E). Tale carota è lunga

1620.20 metri e copre gli ultimi 250 mila anni. Il levoglucosano (1,6-anidro- $\beta$ -D-glucopiranosio), monosaccaride anidro che si origina esclusivamente durante la pirolisi della cellulosa a temperature superiori ai 300°C, è usato come specifico marker molecolare per la quantificazione dei flussi dei prodotti di combustione di biomassa. Questo marker è stato analizzato mediante tecniche analitiche HPLC-MS/MS, dove la quantificazione ha visto l'impiego di un triplo quadrupolo come analizzatore di massa.

Gli aerosol, oltre a rivestire un importante ruolo nei cicli biogeochimici e nell'intero sistema climatico del nostro pianeta, sono usati come traccianti per ricostruire le condizioni climatiche e le dinamiche del trasporto atmosferico. Studi condotti sulla provenienza delle polveri sulla carota di Talos Dome hanno dimostrato come l'Australia sud orientale sia stata la fonte principale durante l'Olocene, a differenza della Patagonia che è stata la fonte dominante durante i periodi glaciali. Durante l'Olocene, oltre alle polveri dalle masse continentali dell'emisfero australe, per Talos Dome è importante anche il contributo di polveri "locali" da aree libere da ghiaccio. Il contributo del Sud Africa è invece ritenuto molto basso.

Gli incendi influiscono anche sulla distribuzione della vegetazione, che viceversa può influenzare lo sviluppo e la propagazione degli incendi. La distribuzione globale della vegetazione durante il medio ed il tardo Olocene è simile a quella attuale. Le foreste di sclerofille umide e foreste fluviali localizzate in Sud America, Nuova Zelanda ed Australia sud orientale rappresentano le principali fonti di prodotti di combustione di biomassa depositati in Antartide. Questo tipo di vegetazione, ricca di materiale organico, quando brucia è infatti in grado di generare importanti moti convettivi che iniettano i prodotti di combustione ad alti livelli atmosferici, permettendo un tempo di vita maggiore ed un trasporto più efficiente rispetto agli incendi di tundra e steppe.

Dall'analisi dei risultati delle analisi del levoglucosano si osserva un aumento costante del flusso di levoglucosano negli ultimi circa 6 mila anni. Il flusso dei prodotti di combustione aumenta da 5 mila anni BP fino a 3 mila anni BP, si mantiene pressoché stabile tra 3 mila e circa 1.7 mila anni BP e successivamente cresce rapidamente fino ai più alti valori registrati circa 800 anni BP. Questo trend è generalmente confermato dal Global Charcoal Database (GCD), che suggerisce un aumento di charcoal in carote di sedimento in aree continentali

per il periodo discusso in questo studio sia per l'Australasia sia per il Sud America, e più in generale per l'intero emisfero australe.

Sebbene cambiamenti climatici locali siano stati richiamati per spiegare le variazioni dell'attività incendiaria su scala regionale, i principali parametri climatici (temperatura ed insolazione, principalmente) sembrano non essere sufficienti a spiegare l'intero trend osservato. L'Olocene è infatti un periodo relativamente stabile quanto a temperature, che diminuiscono leggermente fino al periodo pre-industriale. L'insolazione aumenta fino a circa 2 mila anni fa, per poi diminuire fino ai giorni nostri. Il flusso di levoglucosano, invece, aumenta costantemente durante gli ultimi circa 6 mila anni, e non risulta tuttora chiaro l'ulteriore forte aumento registrato negli ultimi 3 mila anni

Durante l'Olocene, la popolazione, la densità demografica e l'utilizzo di terre a scopi "urbani" ed agricoli è cresciuta in ogni continente, sebbene non necessariamente debba essere accompagnata ad una intensificazione degli incendi. E' però possibile che l'attività umana in Australasia e Sud America possa aver influenzato la combustione di biomassa su scale locali o brevi intervalli di tempo, come ampiamente riportato in letteratura. La possibilità che l'uomo possa aver influenzato l'attività incendiaria su scala globale o emisferica rimane però oggetto di ulteriori ricerche. L'attività incendiaria durante il medio ed il tardo Olocene rimane quindi probabilmente fortemente dettata dai cambiamenti climatici su scala regionale.

La correlazione tra i risultati di levoglucosano nella carota di Talos Dome e l'analisi di sintesi di charcoal dimostrano che i record di levoglucosano possano essere usati per la ricostruzione dell'attività incendiaria del passato.

Il levoglucosano può quindi essere considerato un potenziale tracciante della combustione di biomassa, permettendo la ricostruzione dell'attività incendiaria a partire dal medio Olocene nell'emisfero australe.



# ALLEGATO 1

## ELENCO DEL DATASET USATO

NOME CAMPIONE (BAG)	PROFONDITA' (m)	ETA' (yr BP)	ACCUMULO (m/yr)	CONCENTRAZIONE LEVOGLUCOSANO (pg/mL)	FLUSSO ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ )
27	26	96	0.0742591	13.43283957	0.997510577
52	51.85	351.2	0.07133375	8.8509301	0.631370035
76	75	665	0.0726092	55.29361947	4.014825475
77	76.85	689.9	0.07346805	26.32243636	1.933858071
78	77	692	0.0734588	30.95558943	2.273960453
90	89	847	0.07209955	74.85821823	5.397243848
91	90	858	0.07212275	23.23110409	1.675491113
92	91	873	0.07255575	16.59389004	1.203982137
93	92	880	0.07295605	25.35735116	1.849972179
94	93	896	0.07294615	26.83022886	1.957161899
95	94	912	0.0729359	147.3561972	10.74755686
96	95	920	0.07292565	25.83601282	1.884108029
97	96	938	0.07291565	37.55384392	2.73826294
99	98	961	0.0731333	112.7235096	8.243842242
100	99	965	0.07529165	82.09308456	6.18092379
101	100	989	0.07721225	110.2484999	8.512534734
102	101	995	0.07720165	87.97058648	6.791474428
103	102.86	1022.88	0.0771912	59.04999286	4.558139809
104	103	1024	0.0771808	31.92894506	2.464301523
105	104	1036	0.0771704	42.15100655	3.252810036
106	105	1039	0.07715535	82.14810748	6.338165985

107	106	1064	0.0750667	29.93210594	2.246904417
108	107	1071	0.0729824	326.1728916	23.80488044
109	108	1081	0.0729715	217.7886462	15.8923642
110	109	1100	0.0729605	32.10940855	2.342718503
111	110	1111	0.0729492	38.42122146	2.802797369
117	116	1188	0.0719345	33.87958889	2.437111287
118	117	1202	0.07192325	41.576491	2.990316356
119	118	1215	0.071912	14.03224727	1.009086966
120	119	1225	0.0719006	17.99937792	1.294166072
121	120	1237	0.07192625	25.01435506	1.799188756
122	121	1252	0.0724387	125.5699917	9.096126956
123	122	1271	0.0729139	32.41672567	2.363629894
124	123	1282	0.07290215	127.4651642	9.292484523
125	124	1289	0.0728906	46.7418502	3.407041506
126	125	1302	0.07287905	19.06094953	1.389143894
127	126.70	1328.4	0.07286725	272.9345054	19.88798684
128	127	1329	0.0729063	346.8359465	25.28652556
129	128	1345	0.07413155	14.7108349	1.090536993
130	129	1363	0.0753061	28.24634479	2.127122065
131	130	1374	0.0752947	14.183621	1.067951488
132	131	1386	0.0752832	140.4441399	10.57308427
133	132	1401	0.07527145	44.26201907	3.331666356
134	133	1411	0.07525955	27.60346257	2.077424172
135	134	1425	0.0752477	44.53201946	3.350932041
136	135	1439	0.0749444	53.27877188	3.992945591
137	136	1460	0.07240155	10.43808513	0.755733542
138	137	1463	0.07015025	23.33294791	1.636812129
139	138	1484	0.07013865	20.68826966	1.451047305
140	139	1494	0.07012725	16.48037169	1.155723146
141	140	1511	0.07011575	18.09565712	1.268790571

144	143	1553	0.07733725	66.48029035	5.141402835
145	144	1558	0.07732565	35.85089719	2.772193928
147	146	1590	0.077303	13.80300754	1.067013892
148	147	1609	0.07729145	17.76549244	1.37312067
149	148	1612	0.07727975	30.78841655	2.379321134
150	149	1630	0.07706955	20.25689596	1.561189856
151	150	1642	0.0741677	11.36854161	0.843178584
152	151	1662	0.07146435	23.82781999	1.702839667
153	152	1666	0.0714527	132.1846471	9.444949931
154	153	1684	0.07144125	47.55968803	3.397723563
155	154	1698	0.07142985	9.901989007	0.707297589
156	155	1714	0.0714182	6.624118021	0.473082586
157	156	1723	0.0714294	129.5133838	9.251063296
159	158	1755	0.07202865	5.690988184	0.409914196
160	159	1762	0.07201695	10.80136541	0.777881393
161	160	1782	0.07200505	57.91209534	4.169963321
162	161	1796	0.07199315	14.90850375	1.073310147
163	162	1819	0.0719815	492.5793646	35.45660154
164	163	1821	0.07211745	21.90844433	1.579981139
165	164	1837	0.07384245	25.02860187	1.848173283
166	165	1852	0.07541975	19.42423301	1.464970797
167	166	1869	0.07540755	78.25789441	5.901236085
168	167	1876	0.0753953	20.83789879	1.571079631
169	168	1884	0.0753832	36.4467757	2.747474582
170	169	1908	0.0753712	19.51958612	1.471214629
171	170	1916	0.075373	28.74627295	2.166692831
172	171	1937	0.0756646	37.38422424	2.828662374
173	172	1947	0.07594215	31.3795953	2.383033933
174	173	1957	0.07592955	32.77876678	2.488877011
175	174	1973	0.07591705	227.7667401	17.29137899

176	176.85	1994.45	0.07590495	11.95032357	0.907088713
177	176	1997	0.07589295	8.001806679	0.607280714
178	177	2009	0.0758898	861.6538798	65.39074061
179	178	2032	0.0763182	13.72265156	1.047288066
181	180	2056	0.07672475	37.37970168	2.867948266
182	181	2069	0.0767123	63.4572906	4.867954713
183	182	2077	0.0766996	304.0398058	23.31973149
184	183	2092	0.07668635	19.95195891	1.530042904
185	184	2113	0.07667285	23.22597677	1.780801833
186	185	2117	0.0762509	18.49645739	1.410371522
187	186	2138	0.0728228	25.06865723	1.825569812
188	187	2143	0.06980335	17.67197554	1.233563094
189	188	2158	0.06979	20.09285854	1.402280598
190	189	2176	0.06977615	24.53559359	1.711999259
191	190	2193	0.06976185	162.7952483	11.35689769
192	191	2202	0.0698527	34.85629104	2.434806041
194	193	2232	0.0744403	74.7930695	5.567618531
195	194	2254	0.074426	36.17247441	2.69217258
196	195	2265	0.0744114	200.4164972	14.91327214
197	196	2283	0.07439645	25.08535341	1.866261241
199	198	2308	0.0743795	82.88894787	6.165238498
200	199	2318	0.07466645	1092.196018	81.55039935
201	200	2332	0.07493955	225.5692194	16.9040558
202	201.85	2355.6	0.07492385	40.9971717	3.071665943
203	202	2358	0.0749077	499.4237708	37.410686
204	203	2375	0.0748912	109.4386481	8.195991682
205	204	2387	0.07487465	20.43965793	1.530412233
206	205	2395	0.07493145	16.96881643	1.27149802
208	207	2431	0.07824435	27.82483809	2.17713637
209	208	2436	0.0782277	28.5414496	2.232731957

210	209	2454	0.0782109	15.82320967	1.23754747
211	210	2478	0.078194	22.77852874	1.781144276
212	211	2485	0.0781771	27.59610607	2.157383544
213	212	2490	0.0781553	12.69754691	0.992380588
214	213	2506	0.07652655	12.43949754	0.95195183
216	215	2538	0.0748849	35.04764592	2.62453946
217	216	2558	0.07486745	33.19829258	2.48547151
218	217	2565	0.07484965	28.64278475	2.143902414
219	218	2580	0.07483145	19.0107129	1.422599212
220	219	2601	0.0748361	18.52691123	1.386481781
221	220	2608	0.07604395	20.46717881	1.556405122
222	221	2617	0.07722915	16.598063	1.281854297
223	222	2638	0.0772115	60.76638323	4.691863599
224	223	2651	0.07719365	15.4912055	1.195822696
225	224	2662	0.0771754	60.23990409	4.649038694
226	225	2676	0.07715685	13.96867895	1.077779267
227	226.85	2704.05	0.0771383	8.994667518	0.693833361
228	227	2706	0.07687885	213.4675561	16.41114023
229	228	2725	0.0749911	14.42735199	1.081922996
230	229	2730	0.0733442	19.89104769	1.45889298
232	231	2767	0.07330675	20.35625292	1.492250744
233	232	2780	0.0732884	18.10562615	1.326932371
234	233	2790	0.0732566	45.41045775	3.32661574
235	234	2811	0.07297025	30.48304256	2.224355236
236	235	2828	0.0726971	28.80855574	2.094298458
237	236	2831	0.072678	12.84089955	0.933250898
238	237	2851	0.0726589	53.0123063	3.851815862
240	239	2884	0.0726216	17.21667747	1.250302665
242	241	2912	0.0721085	58.24134738	4.199696198
243	242	2932	0.07169525	22.22395936	1.593352322

244	243	2944	0.07167635	65.04147239	4.66193534
245	244	2963	0.07165745	34.93346245	2.503242839
246	245	2978	0.07163855	43.70835292	3.131203026
247	246	2988	0.0716514	39.28829944	2.815061659
248	247	3001	0.07307205	1473.527031	107.6736409
249	248	3015	0.07446125	99.01602817	7.372857228
250	249	3042	0.07444295	16.39377962	1.220401316
251	250.85	3060.15	0.07442455	19.69663049	1.46591286
252	251	3063	0.0744061	28.47134766	2.118441941
253	252	3083	0.07438765	39.04308577	2.904323399
254	253	3091	0.07426065	19.65125413	1.459314905
255	254	3112	0.07252955	33.7426491	2.447339155
256	255	3128	0.0709069	10.33571194	0.732873293
257	256	3140	0.0708884	30.63244949	2.171485332
258	257	3158	0.07087	15.09461467	1.069755342
259	258	3177	0.07085165	13.89641199	0.984583719
260	259	3183	0.07084225	27.58152858	1.953937543
261	260	3208	0.07317835	165.7930704	12.13246333
262	261	3218	0.0755053	21.44733412	1.619387397
263	262	3228	0.07548655	16.49281459	1.244985673
264	263	3243	0.07546785	26.38688843	1.991361738
265	264	3264	0.07544925	28.33032161	2.137501518
266	265	3277	0.07543075	24.94271555	1.881447741
267	266	3291	0.07532665	25.51787813	1.922176275
268	267	3308	0.07335815	33.67698394	2.47048124
269	268	3325	0.0714751	23.06203866	1.648361519
270	269	3334	0.0714562	10.0574695	0.718668552
271	270	3362	0.07143715	25.65271561	1.832556893
272	271	3365	0.0714179	12.16484093	0.868787393
273	272	3383	0.0713986	22.69932092	1.620699735

275	274	3420	0.07177815	15.17387442	1.089152634
276	275	3432	0.07208665	21.06421238	1.518448506
277	276.85	3462.7	0.0720669	32.42539925	2.336798005
278	277	3466	0.07204705	22.4267554	1.615781567
279	278	3475	0.0720272	36.86201314	2.655067593
280	279	3492	0.07209255	22.67873145	1.634967581
281	280	3508	0.07317175	61.09982079	4.470780812
282	281	3515	0.07416535	63.91734771	4.740452464
284	283	3546	0.07412385	17.60910685	1.305254795
285	284	3567	0.07410325	10.84151013	0.803391135
286	285	3588	0.07408255	29.66079058	2.197347001
287	286	3596	0.07377025	752.7995582	55.53421161
288	287	3611	0.07162565	12.56684422	0.900108386
293	292	3694	0.0697534	18.80268322	1.311551084
294	293	3710	0.0703341	10.53252479	0.740795652
295	294	3721	0.0708435	10.95276328	0.775932086
297	296	3760	0.0707984	6.56134884	0.464533
298	297	3778	0.0707757	3.228661805	0.228510799
300	299	3808	0.07277865	15.18581333	1.105202993
301	300	3818	0.07445635	58.60219138	4.363305272
302	301.85	3851	0.0744346	17.25562638	1.284415647
303	302	3854	0.07441295	19.37268027	1.441578288
304	303	3870	0.0743912	25.77848608	1.917692514
305	304	3881	0.07436955	7.202070627	0.535614752
306	305	3897	0.0743661	13.12698536	0.976202706
308	307	3926	0.0743423	29.35034121	2.181971871
310	309	3962	0.0743006	139.1123317	10.33612971
311	310	3984	0.0742797	52.98309891	3.935568692
313	312	4014	0.07307025	39.20445792	2.864679542
315	314	4042	0.07208515	4.035657248	0.290910958

316	315	4052	0.07206585	23.24298287	1.675025317
317	316	4069	0.0720465	23.38273921	1.68464452
318	317	4090	0.0718409	99.85664728	7.173791412
319	318	4106	0.06952755	17.21641055	1.197014846
320	319	4125	0.0674009	10.43574435	0.703378561
322	321	4150	0.0673648	10.01019953	0.674335089
323	322	4174	0.0673472	10.03964129	0.67614173
324	323	4195	0.0676884	4.929463689	0.33366751
325	324	4213	0.071202	6.842620873	0.487208291
326	325	4225	0.07435705	9.017608962	0.6705228
327	326	4239	0.07434005	7.340707923	0.545708594
328	327	4260	0.0743232	12.02497797	0.893734843
330	329	4288	0.07411685	8.673459755	0.642849516
331	330	4308	0.07114855	6.969103108	0.495841581
332	331	4324	0.06835245	18.5648978	1.268956249
333	332	4341	0.0683343	5.594601135	0.382303152
334	333	4353	0.06831545	8.742813753	0.597269256
335	334	4373	0.0682961	8.182875065	0.558858454
336	335	4389	0.0684002	16.83715587	1.151664829
337	336	4412	0.06984285	41.82844994	2.921418155
339	338	4441	0.07114065	11.56588777	0.822804773
340	339	4458	0.0711197	15.71906074	1.117934884
341	340	4470	0.0710985	14.91041301	1.060108
342	341	4493	0.0711661	11.57734043	0.823914167
343	342	4512	0.07230115	11.70122962	0.846012358
344	343	4521	0.07334795	10.78693761	0.79119976
345	344	4545	0.07332755	12.63546762	0.926527884
348	347	4589	0.073143	13.18018192	0.964038046
349	348	4607	0.07086445	15.42629841	1.093176152
351	350	4644	0.0686889	5.262870478	0.361500784

352	351.85	4682.4	0.06866895	7.512725814	0.515890993
354	353	4698	0.06862435	8.063984267	0.553385679
355	354	4717	0.06859575	8.750064799	0.600217257
356	355	4734	0.068572	13.08367038	0.897173445
357	356	4751	0.0685526	10.48289518	0.71862972
358	357	4765	0.0685331	18.33032861	1.256234244
359	358	4785	0.0685137	26.450408	1.812215319
360	359	4802	0.0685252	34.10566882	2.337097777
361	360	4825	0.0687514	12.02996017	0.827076604
362	361	4837	0.0689468	17.50095636	1.206634938
363	362	4852	0.0689275	17.62577788	1.214900805
364	363	4870	0.0689086	21.88967328	1.50838674
365	364	4886	0.06892055	44.97768025	3.099886461
366	365	4913	0.07139895	6.935606225	0.495195002
367	366	4923	0.07384645	22.53582972	1.664191022
368	367	4944	0.0738272	15.39189113	1.136340225
369	368	4955	0.07380845	10.96705684	0.809461466
370	369	4978	0.0737902	10.89304615	0.803800054
371	370	5002	0.07377185	16.57997162	1.22313518
372	371	5007	0.0731718	7.84554346	0.574072537
373	373	5026	0.06924815	8.135616372	0.563376383
374	373	5052	0.0659064	9.756165502	0.642993746
375	374	5063	0.06588875	10.4514949	0.688635935
376	375	5078	0.0658714	8.405100352	0.553655727
378	377.85	5133.75	0.065880075	9.428297627	0.621145831
379	378	5136	0.06630245	9.88949573	0.655697796
380	379	5158	0.0662861	11.24955734	0.745689283
383	382	5209	0.06356025	12.78027244	0.812317311
384	383	5237	0.0609548	7.07028169	0.430967606
385	384	5261	0.0609414	7.799349305	0.475303266

387	386	5296	0.0609944	6.771973587	0.413052466
388	387	5324	0.06485645	12.08191947	0.783590406
390	389	5355	0.06863	13.11744951	0.90025056
391	390	5372	0.06861975	11.11905647	0.762986876
393	392	5407	0.0685616	25.46039087	1.745605135
394	393	5434	0.0681175	15.02655644	1.023571458
396	395	5465	0.06770555	10.50624441	0.711331056
397	396	5479	0.06769845	22.32213229	1.511173757
399	398	5514	0.06491795	50.80512001	3.298164241
400	399	5542	0.06220545	31.83236399	1.980146526
403	402	5601	0.0622272	25.14594794	1.564761932
427	426.79	6086.69	0.06416375	14.28774206	0.91675511
451	450.85	6586.75	0.0677004	4.538938513	0.307287953
478	477.85	7191	0.06420325	7.881247781	0.506001722
502	501.85	7748.95	0.06381185	2.891818558	0.184532292
527	526.85	8351	0.0675029	4.901949314	0.330895794
554	553	8975	0.07316815	5.108229106	0.373759673
575	574.85	9443.45	0.0794974	15.96758219	1.269381268
606	605	10115	0.07720045	18.92467443	1.460993382
627	626	10601	0.0819083	6.870302385	0.562734789
651	650	11158	0.07872595	19.31745364	1.520784889
726	725.80	13303.4	0.0603882	5.09780489	0.307847261
751	750	14218	0.05971915	16.40086793	0.979445892
775	774	15140	0.05892125	6.58742927	0.388139567
800	799	16312	0.05179735	9.340511962	0.483813767
826	825	17950	0.038641	12.33666811	0.476701192
850	849.85	19705.2	0.0346981	8.202128889	0.284598288
868	867.85	21484	0.03194665	6.927389652	0.221306893
896	895	24610	0.03272885	28.56308491	0.934836922
926	925.74	28048.66	0.0354379	13.98246713	0.495509272

963	962.09	31303.27	0.034083375	21.27277602	0.715173097
1001	1000.85	34938.4	0.0425209	4.085044661	0.173699776
1027	1026.80	36758.4	0.04630575	13.45561198	0.623072205
1077	1076	40520.85	0.04142885	12.23501061	0.506882419
1102	1101.85	43049.8	0.0438071	8.484630392	0.371687052
1125	1124.78	44507.98	0.04766235	5.19178949	0.247452888
1151	1150.85	46732.3	0.0590368	3.151912632	0.186078836
1202	1201	51286	0.0523886	6.393809548	0.334962731
1251	1250.85	57697.2923	0.052649	18.53787628	0.976000648
1277	1276	62455.20168	0.0463848	14.12680037	0.65526881
1301	1300.85	69524.12062	0.0490178	27.12171204	1.329446657
1327	1326.85	80664.4161	0.0592211	64.50683524	3.820165741
1351	1350.85	93338.25	0.0623692	26.88358012	1.676707385
1378	1377.89	109654.638	0.05562845	8.629240842	0.480031293
1401	1401.85	124821	0.0783375	3.842089031	0.30097965
1427	1426.85	139680.55	0.0394763	22.84561614	0.901860397
1451	1450	157408	0.04632825	4.352615815	0.201649074
1477	1476	168000	0.044599	3.201421092	0.142780179
1501	1500	194859	0.058254	3.979343354	0.231812668
1525	1524	214166	0.06798635	4.18318914	0.284399761
1550	1549.85	250040.9	0.04841585	6.572732115	0.318224412
1577	1576	301120	0.0694634	19.1621654	1.33106916

#### LEGENDA:

La tabella riporta i campioni analizzati, la relativa profondità, età (espressa in anni *before present*, dove il presente è l'anno 1950 *Annus Domini*), l'accumulo nevoso, la concentrazione ed il flusso di levoglucosano.

Le righe in bianco identificano i campioni della carota di Talos Dome usati in questo studio nel periodo del medio e del tardo Olocene; in grigio si evidenziano i campioni non considerati in questo studio, a causa della bassa risoluzione temporale causata da una minore frequenza di campionamento; le righe in rosso evidenziano i campioni caratterizzati da alti flussi di levoglucosano (superiori alla media più una deviazione standard) che non sono stati considerati nello smoothing dei dati.

## BIBLIOGRAFIA

- Albani, S., Delmonte, B., Maggi, V., Baroni, C., Petit, J.-R., Stenni, B., Mazzola, C., Frezzotti, M., 2012a. *Interpreting last glacial to Holocene dust changes at Talos Dome (East Antarctica): implications for atmospheric variations from regional to hemispheric scales*. *Clim. Past*, 8, 741–750.
- Albani, S., Mahowald, N., Delmonte, B., Maggi, V., Winckler, G., 2012b. *Comparing modeled and observed changes in mineral dust transport and deposition to Antarctica between the Last Glacial Maximum and current climates*. *Clim. Dynam.*, 38, 1731–1755.
- Andreae, M.O., 2001. *The dark side of aerosols*. *Nature* 409, 671-672.
- Andreae, M.O., Merlet, P., 2001. *Emission of trace gases and aerosols from biomass burning*. *Glob. Biogeochem. Cycle* 15, 955-966.
- Andreae, M.O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A.A., Frank, G.P., Longo, K.M., Silva-Dias, M.A.F., 2004. *Smoking rain clouds over the Amazon*. *Science* 303, 1337-1342.
- Armesto, J.J., Manuschevich, D., Mora, A., Smith-Ramireza, C., Rozzi, R., Abarzúa, A.M., Marquet, P.A., 2010. *From the Holocene to the Anthropocene: A historical framework for land cover change in southwestern South America in the past 15,000 years*. *Land Use Policy*, 27, 148-160.
- Barbante, C., Cozzi, G., Capodaglio, G., Van de Velde, K., Ferrari, C., Veysseyre, A., Boutron, C.F., Scarponi, G., Cescon, P., 1999. *Determination of Rh, Pd, and Pt in polar and alpine snow and ice by double focusing ICPMS with microconcentric nebulization*. *Anal. Chem.* 71, 4125-4133.
- Basile, I., Grousset, F. E., Revel, M., Petit, J. R., Biscaye, P. E., Barkov, N. I., 1997. *Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6*. *Earth Planet. Sc. Lett.*, 146, 573–589.
- Bartlein, P., Hostetler, S.W., Shafer, S.L., Holman, J.O., Solomon, A.M., 2008. *Temporal and spatial structure in a daily wildfire-start data set from the western United States (1986e96)*. *International Journal of Wildland Fire* 17, 8-17.
- Becagli, S. and 12 others. 2004. *Chemical and isotopic snow variability in East Antarctica along the 2001/02 ITASE traverse*. *Ann. Glaciol.*, 39.
- Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno R., Steiner, E., Chatenet, B., Buat-Menard, P., 1992. *Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the north-western Mediterranean*. *J. Atmos. Chem.*, 14, 501-503.
- Beringer, J., Kershaw, P., Lynch, A., Marshall, A., Tapper, N., Turney C., Van der Kaars, S., 2005. *A Report On The Scope For The Palaeorecord To Evaluate Historical Climate Variation And Its Effect On Fire Regimes In Australia*. Res. Report for the Aust. Greenhouse Office.
- Berner, A.R., Beerling, D.J., Dudley, R., Robinson J.M., Wildman R.A., 2003. *Phanerozoic atmospheric oxygen*. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 31, 105-134.
- Bianchi, C., Cafarella, L., De Michelis, P., Forieri, A., Frezzotti, M., Tabacco, I.E., Zirizzoti, A., 2003. *Radio Echo Sounding (RES) investigations at Talos Dome (East Antarctica): bedrock topography and ice thickness*. *Annals of Geophysics*, Vol. 46, N. 6.
- Black, M.P., Mooney, S.D., Haberle, S.G., 2007. *The fire, human and climate nexus in the Sydney Basin, eastern Australia*. *The Holocene* 17, 4, pp. 469-480.

- Blunier, T., Spahni, R., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Loulergue, L., and Schwander, J., 2007. *Synchronization of ice core records via atmospheric gases*. *Climate of the Past*, 3, 325–330.
- Bond, W.J., Woodward, F.I., Midgley, G.F., 2005. *The global distribution of ecosystems in a world without fire*. *New Phytol.* 165, 525-537.
- Bond, W.J., Keeley, J.E., 2005. *Fire as a global 'herbivore': the ecology and evolution of flammable ecosystems*. *Trends Ecol. Evol.* 20, 387-394.
- Bonelli, P., Braga, Marcazzan, G.M., Cereda, E., 1996. *Elemental composition of air trajectories of African dust transported in Northern Italy. The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*. Guerzoni S., Chester (ed.), *Envir. Sci. Technol.*, 11, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 275-283.
- Bory, A., Wolff, E., Mulvaney, R., Jagoutz, E., Wegner, A., Ruth, U., Elderfield, H., 2010. *Multiple sources supply eolian mineral dust to the Atlantic sector of coastal Antarctica: evidence from recent snow layers at the top of Berkner Island ice sheet*. *Earth and Planetary Science Letters* 291, 138-148.
- Bowman, D., Balch, J.K., 2008. *What is fire? Pyrogeography - Fire's place in Earth system science*. NCEAS Working Group Proposal.
- Bowman, D., Balch, J., Artaxo, P., Bond, W.J., Conchane, M.A., D'Antonio, C.M., DeFries, R., Johnston, F.H., Keely, J.E., Krawchuk, M.A., Kull, C.A., Mack, M., Moritz, M.A., Pyne, S., Roos, C.I., Scott, A.C., Sodhi, N., Swetnam, T.W., 2011. *The human dimension of fire regimes on Earth*. *Journal of Biogeography*, 28, 2223-2236.
- Bowman, D., Balch, J.K., Artaxo, P., Bond, W.J., Carlson, J.M., Cochrane, M.A., D'Antonio, C.M., DeFries, R.S., Doyle, J.C., Harrison, S.P., Johnston, F.H., Keeley, J.E., Krawchuk, M.A., Kull, C.A., Marston, J.B., Moritz, M.A., Prentice, I.C., Roos, C.I., Scott, A.C., Swetnam, T.W., van der Werf, G.R., Pyne, S.J., 2009. *Fire in the Earth System*. *Science* 324, 481-484.
- Bradley R.S., 1999. *Paleoclimatology Reconstructing Climates of the Quaternary*. Second Edition, International Geophysics Series, vol. 68, pp 614.
- Buiron D., Chappellaz J., Stenni B., Frezzotti M., Baumgartner M., Capron E., Landais A., Lemieux-Dudon B., Masson-Delmotte V., Montagnat M., Parrenin F., and Schilt A., 2010. *TALDICE-1 age scale of the Talos Dome deep ice core, East Antarctica*. *Climate Past Discussions*, 6, 1733–1776.
- Carcaillet, C., Almquist, H., Asnong, H., Bradshaw, R.H.W., Carrion, J.S., Gaillard, M.-J., Gajewski, K., Haas, J.N., Haberle, S.G., Hadorn, P., Muller, S.D., Richard, P.J.H., Richoz, I., Rosch, M., Sanchez Goni, M.F., von Stedingk, H., Stevenson, A.C., Talon, B., Tardy, C., Tinner, W., Tryterud, E., Wick, L., Willis, K.J., 2002. *Holocene biomass burning and global dynamics of the carbon cycle*. *Chemosphere* 49:845–863.
- Carmona-Moreno, C., Belward, A., Malingreau, J.-P., Hartley, A., Garcia-Alegre, M., Antonovskiy, M., Buchshtaber, V., Pivovarov, V., 2005. *Characterizing interannual variations in global fire calendar using data from Earth observing satellites*. *Global Change Biology* 11, 1537.
- Chester, R., Nimmo, M., Alacorn, M., Saydan, A.C., Murphy, K.J.T., Sanders, G.S., Corcoran, P.A., 1993. *Defining the chemical aerosol from the atmosphere of the Mediterranean Sea and surrounding regions*. *Oceanol. Acta*, 16, 231-246.
- Chester, R., 2000. *Marine geochemistry*. Blackwell Science, UK, pp. 506.
- Chester, R., Nimmo, M., Keyse, S., 1996. *The influence of Saharan and middle eastern desert-derived dust on trace metal composition of Mediterranean aerosols and rainwaters: an overview*. *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*.

- Guerzoni, S., Chester, R. (ed.), *Envir. Sci. Technol. Lib.*, 11, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 253-273.
- Chuvieco, E., Giglio, I., Justice, C., 2008. *Global characterization of fire activity: toward defining fire regimes from Earth observation data*. *Global Change Biology*, 14, 1488-1502.
- Conedera, M., Tinner, W., Neff, C., Meurer, M., Dickens, A.F., Krebs, P., 2009. *Reconstructing past fire regimes: methods, applications, and relevance to fire management and conservation*. *Quat. Sci. Rev.* 28, 555-576.
- Cosgrove, R., Field, J. and Ferrier, A., 2007. *The archaeology of Australia's tropical rainforests*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 251: 150-173.
- Crozaz C., Picciotto E., and De Breuck W., 1964. *Antarctic snow chronology with Pb-210*. *Journal of Geophysical Research*, 69, 2597-2604.
- Crutzen, P. I. and Stoermer, E. F., 2000. *The "Anthropocene"*. *IGBP Newsletter* 41, 12.
- Daniau, A.L., Harrison, S.P., Bartlein, P.J., 2010. *Fire regimes during the Last Glacial*. *Quat. Sci. Rev.* 29, 2918-2930.
- Daniau, A.-L., Bartlein, P.J., Harrison, S.P., Prentice, I.C., Brewer, S., Friedlingstein, P., Harrison-Prentice, T.I., Inoue, J., Izumi, K., Marlon, J.R., Mooney, S., Power, M.J., Stevenson, J., Tinner, W., Andrić, M., Atanassova, J., Behling, H., Black, M., Blarquez, O., Brown, K.J., Carcaillet, C., Colhoun, E.A., Colombaroli, D., Davis, B.A.S., D'Costa, D., Dodson, J., Dupont, L., Eshetu, Z., Gavin, D.G., Genies, A., Haberle, S., Hallett, D.J., Hope, G., Horn, S.P., Kassa, T.G., Katamura, F., Kennedy, L.M., Kershaw, P., Krivonogov, S., Long, C., Magri, D., Marinova, E., McKenzie, G.M., Moreno, P.I., Moss, P., Neumann, F.H., Norström, E., Paitre, C., Rius, D., Roberts, N., Robinson, G.S., Sasaki, N., Scott, L., Takahara, H., Terwilliger, V., Thevenon, F., Turner, R., Valsecchi, V.G., Vannièrè, B., Walsh, M., Williams, N., Zhang, Y., 2012. *Predictability of biomass burning in response to climate change*. *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 26, GB4007.
- De Angelis, M., Traversi, R., Udisti, R., 2012. *Long-term trends of mono-carboxylic acids in Antarctica: comparison of changes in sources and transport processes at the two EPICA deep drilling sites*. *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.* 64.
- Delmonte B., Petit J.R., Maggi V., 2002a. *Glacial to Holocene implications of the new 27000-year dust record from the EPICA Dome C (east Antarctica) ice core*. *Climate Dynamics*, 18, 647-660.
- Delmonte B., Petit J.R., Maggi V., 2002b. *LGM-Holocene changes and Holocene millennial-scale oscillations of dust particles on the EPICA Dome C ice cores in East Antarctica*. *Annals of Glaciology*, Vol. 35.
- Delmonte B., Basile-Doelsch I., Petit J.R., Maggi V., Revel-Rolland M., Michard A., Jagoutz E., Grousset F., 2004a. *Comparing the EPICA and Vostok dust records during the last 220000 years: stratigraphical correlation and provenance in glacial periods*. *Earth Science Reviews*, 66, 63-87.
- Delmonte B., Petit J.R., Andersen K.K., Basile-Doelsch I., Maggi V., Lipenkov V.Y., 2004b. *Dust size evidence for opposite regional atmospheric circulation changes over east Antarctica during the last climatic transition*. *Climate Dynamics*, Vol. 23, 427-438.
- Delmonte, B., Andersson, P. S., Hansson, M., Schöberg, H., Petit, J. R., Basile-Doelsch, I., and Maggi, V., 2008. *Aeolian dust in East Antarctica (EPICA-Dome C and Vostok): Provenance during glacial ages over the last 800 kyr*. *Geophys. Res. Lett.*, 35, L07703.
- Delmonte, B., Andersson, P. S., Schöberg, H., Hansson, M., Petit, J. R., Delmas, R., Gaiero, D. M., Maggi, V., Frezzotti, M., 2010a. *Geographic provenance of aeolian dust in East Antarctica during Pleistocene glaciations: preliminary results from Talos*

- Dome and comparison with East Antarctic and new Andean ice core data.* Quaternary Sci. Rev., 29, 256–264.
- Delmonte, B., Baroni, C., Andersson, P. S., Schöberg, H., Hansson, M., Aciego, S., Petit, J. R., Albani, S., Mazzola, C., Maggi, V., and Frezzotti, M., 2010b. *Aeolian dust in the Talos Dome ice core (East Antarctica, Pacific/Ross Sea sector): Victoria Land versus remote sources over the last two climate cycles.* J. Quaternary Sci., 25, 1327–1337.
- Delmonte, B., C. 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, 73-89.
- Diffenbaugh, N.S., Sloan, L.C., 2002. *Global climate sensitivity to land surface change: the Mid Holocene revisited.* Geophysical Research Letters 29 (10), 1476.
- Elias, V.O., Simoneit, B.R.T., Cordeiro, R.C., Turcq, B., 2001. *Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in Carajas, Amazonia: A comparison to the charcoal record.* Geochim. Cosmochim. Acta 65, 267-272.
- Engelhart, G.J., Hennigan, C.J., Miracolo, M.A., Robinson, A.L., Pandis, S.N., 2012. *Cloud condensation nuclei activity of fresh primary and aged biomass burning aerosol.* Atmos. Chem. Phys. Discuss. 12, 7521-7544.
- Epica Community Members, 2004. *Eight glacial cycles from an Antarctic ice core.* Nature 429, 623-628.
- EPICA community members, 2006. *One-to-One coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica.* Nature Letters, Vol. 444, 195-198.
- Ferrier, A., Cosgrove, R., 2012. *Aboriginal exploitation of toxic nuts as a late- Holocene subsistence strategy in Australia's tropical rainforests.* Terra Australis 34.
- Fischer, H., Siggaard-Andersen, M.-L., Ruth, U., Röthlisberger, R., and Wolff, E., 2007. *Glacial/interglacial changes in mineral dust and sea-salt records in polar ice cores: Sources, transport, and deposition,* Rev. Geophys., 45, RG1002.
- Flannigan, M.D., Logan, K.A., Amiro, B.D., Skinner, W.R., Stocks, B.J., 2005. *Future area burned in Canada.* Clim. Change 72, 1-16.
- Fletcher, M.-S. et Moreno, P.I., 2012. *Have the Southern Westerlies changed in a zonally symmetric manner over the last 14,000 years? A hemisphere-wide take on a controversial problem.* Quaternary International, 253, 32-46.
- Fraser, M.P., Lakshmanan, K., 2000. *Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols.* Environ. Sci. Technol. 34, 4560-4564.
- Frezzotti, M., I.E. Tabacco, I.E., Zirizzotti, A., 2000. *Ice discharge of eastern Dome C drainage area, Antarctica, determined from airborne radar survey and satellite image analysis.* Journal. Glaciol., 46 (153) , 253-264.
- Frezzotti, M., Bitelli, G., Gandolfi, S., De Michelis, P., Mancini, F., Urbini, S., Vittuari, L., Zirizzotti, A., 2003. *Geophysical Survey at Talos Dome (East Antarctica).* Terra Antarctica Reports, 8, 117-120.
- Frezzotti, M., Bitelli, G., De Michelis, P., Deponti, A., Forieri, A., Gandolfi, S., Maggi, V., Mancini, F., Remy, F., Tabacco, I.E., Urbini, S., Vittuari, L., Zirizzotti, A., 2004a. *Geophysical survey at Talos Dome, East Antarctica: the search for a new deep-drilling site.* Annals of Glaciology, 39.
- Frezzotti, M., Pourchet, M., Flora, O., Gandolfi, S., Gay, M., Urbini, S., Vincent, C., Becagli, S., Gragnani, R., Proposito, M., Severi, M., Traversi, R., Udisti, R., Fily, M., 2004b. *New estimations of precipitation and surface sublimation in East Antarctica from snow accumulation measurements.* Climate Dynamics, 23, 803-813.

- Fuhrer, K., Neftel, A., Anklin, M., Maggi, V., 1993. *Continuous measurements of hydrogen peroxide, formaldehyde, calcium and ammonium concentrations along the new grip ice core summit, Central Greenland*. *Atmospheric Environment*, vol. 27, issue 12, pp. 1973-1880.
- Fuhrer, K., Wolff, E.W., Johnsen, S., 1999. *Timescales for dust variability in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core in the last 100,000 years*. *J. Geophys. Res.*, 104, 31, 043-31, 052.
- Gabrielli, P., Barbante, C., Boutron, C., Cozzi, G., Gaspari, V., Planchon, F., Ferrari, C., Turetta, C., Hong, S., Cescon, P., 2005a. *Variations in atmospheric trace elements in Dome C (East Antarctica) ice over the last two climatic cycles*. *Atmos. Environ.*, 39, 6420– 6429.
- Gabrielli, P., Planchon, F. A. M., Hong, S. M., Lee, K. H., Do Hur, S., Barbante, C., Ferrari, C. P., Petit, J. R., Lipenkov, V. Y., Cescon, P., and Boutron, C. F., 2005b. *Trace elements in Vostok Antarctic ice during the last four climatic cycles*. *Earth Planet. Sc. Lett.*, 234, 249–259.
- Gabrielli, P., Wegner, A., Petit, J. R., Delmonte, B., De Deckker, P., Gaspari, V., Fischer, H., Ruth, U., Kriews, M., Boutron, C., Cescon, P., Barbante, C., 2010. *A major glacial-interglacial change in aeolian dust composition inferred from Rare Earth Elements in Antarctic ice*. *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 265–273.
- Gaiero D.M., 2007. *Dust provenance in Antarctic ice during glacial periods: From where in southern South America?*. *Geophysical Research Letters*, Vol. 34, L17707.
- Gambaro, A., Zangrando, R., Gabrielli, P., Barbante, C., Cescon, P., 2008. *Direct determination of levoglucosan at the picogram per milliliter level in Antarctic ice by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization triple quadrupole mass spectrometry*. *Anal. Chem.* 80, 1649-1655.
- Gao, S., Hegg, D.A., Hobbs, P.V., Kirchstetter, T.W., Magi, B.I., Sadilek, M., 2003. *Water-soluble organic components in aerosols associated with savanna fires in southern Africa: Identification, evolution, and distribution*. *J. Geophys. Res.- Atmos.* 108.
- Gaspari, V., Barbante, C., Cozzi, G., Cescon, P., Boutron, C. F., Gabrielli, P., Capodaglio, G., Ferrari, C., Petit, J. R., Delmonte, B., 2006. *Atmospheric iron fluxes over the last deglaciation: Climatic implications*. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L03704.
- Genthon, C., 1992. *Simulations of desert dust and sea-salt aerosols Antarctica with a general circulation model of the atmosphere*. *Tellus*, 44B, 371-389.
- Gong, S.L., Zhang X.Y., Zhao T.L., McKendry I.G., Jaffe, D.A., Lu N.M., 2003. *Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 ACE-Asia: 2. Model simulation and validation*. *J. Geophys. Res.*, 108 (D9). 4262.
- Guazzotti, S.A., Coffee, K.R., Prather, K.A., 2001. *Continuous measurements of size-resolved particle chemistry during INDOEX-Intensive Field Phase 99*. *J. Geophys. Res.* 106, 28607-28628.
- Haberle, S.G., Ledru, M.-P., 2001. *Correlations among charcoal records of fires from the past 16,000 years in Indonesia, Papua New Guinea, and Central and South America*. *Quat Res* 55:97–104.
- Haberle, S.G. and David, B. 2004. *Climates of change: human dimensions of Holocene environmental change in low latitudes of the PEP II transect*. *Quaternary International* 118-119:165-179.
- Haberle, S.G., Rule, S., Roberts, P., Heunis H., Jacobsen G., Turney C., Cosgrove R., Ferrier, A., Moss, P., Mooney, S., Kershaw P., 2010. *Paleofire in the wet tropic of northeast Queensland, Australia*. *Pages news*, vol. 18 no. 2.

- Harrison, S. P., Kutzbach, J. E., Liu, Z., Bartlein, P. J., Otto-Bliesner, B., Muhs, D., Prentice, I. C., and Thompson, R. S., 2003. *Mid-Holocene climates of the Americas: a dynamical response to changed seasonality*. *Clim. Dynam.*, 20, 663–668.
- Hély, C., Girardin, M.P., Ali, A.A., Carcaillet, C., Brewer, S., Bergeron, Y., 2010. *Eastern boreal North American wildfire risk of the past 7000 years: a model-data comparison*. *Geophysical Research Letters* 37, L14709.
- Hennigan, C.J., Sullivan, A.P., Collett, J.L., Robinson, A.L., 2010. *Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals*. *Geophys. Res. Lett.* 37.
- Hennigan, C.J., Westervelt, D.M., Riipinen, I., Engelhart, G.J., Lee, T., Collett, J.L., Pandis, S.N., Adams, P.J., Robinson, A.L., 2012. *New particle formation and growth in biomass burning plumes: An important source of cloud condensation nuclei*. *Geophys. Res. Lett.* 39, L09805.
- Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., Herrmann, H., 2010. *Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study*. *Environ. Sci. Technol.* 44, 694-699.
- Holmes, B.J., Petrucci, G.A., 2006. *Water-soluble oligomer formation from acid-catalyzed reactions of levoglucosan in proxies of atmospheric aqueous aerosols*. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4983-4989.
- Holmes, B.J., Petrucci, G.A., 2007. *Oligomerization of levoglucosan by Fenton chemistry in proxies of biomass burning aerosols*. *J. Atmos. Chem.* 58, 151-166.
- Hopmans, E.C., dos Santos, R.A.L., Mets, A., Sinninghe Damsté, J.S., Schouten, S., 2013. *A novel method for the rapid analysis of levoglucosan in soils and sediments*. *Org. Geochem.* 58, 86-88.
- Iizuka, Y., Delmonte, B., Oyabu, I., Karlin, T., Maggi, V., Albani, S., Fukui, M., Hondoh, T., Hansson, M., 2013. *Sulphate and chloride aerosols during holocene and last glacial periods preserved in the Talos Dome Ice Core, a peripheral region of Antarctica*. *Tellus*.
- Iinuma, Y., Brüggemann, E., Gnauk, T., Müller, K., Andreae, M.O., Helas, G., Parmar, R., Herrmann, H., 2007. *Source characterization of biomass burning particles: The combustion of selected European conifers, African hardwood, savanna grass, and German and Indonesian peat*. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 112.
- IPCC, 2007. *Climate Change 2007: The Scientific Basis. Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Edited by: Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- IPCC, 2013. *Climate Change, 2013. The Physical Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Edited by: 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. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Iriondo, M., García, N., 1993. *Climatic variations in the Argentine plains during the last 18,000 years. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 101, 209-220.
- Jacobson, M.Z., 2004. *The short-term cooling but long-term global warming due to biomass burning*. *J. Clim.* 17, 2909-2926.
- Jain, A. K., Tao, Z. N., Yang, X. J., and Gillespie, C., 2006. *Estimates of global biomass burning emissions for reactive greenhouse gases (CO, NMHCs, and NOx) and CO2*. *Journal Geophys. Res.-Atmos.* 111, D06304.
- Jones, P.D. et Mann, M.E., 2004. *Climate over past millennia*. *Reviews of Geophysics*, 42, RG2002/2004. Paper number 2003RG000143.

- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Fisher, 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., Wolff, E.W., 2007. *Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years*. Science vol. 317.
- Karkanias, P., Shahack-Gross, R., Ayalon, A., Bar-Matthews, M., Barkai, R., Frumkin, A., Gopher, A., Stiner, M.C., 2007. *Evidence for habitual use of fire at the end of the Lower Paleolithic: Site-formation processes at Qesem Cave, Israel*. Journal of Human Evolution 53, 197-212.
- Kawamura, K., Izawa, Y., Mochida, M., 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*. Geochim. Cosmochim. Acta.
- Kehrwald N., Zangrando R., Gambaro A. and Barbante C., 2010. *Fire and climate: Biomass burning recorded in ice and lake cores*. EPJ Web Conf. 9, 105–114.
- Kehrwald, N., Zangrando, R., Gabrielli, P., Jaffrezo, J.L., Boutron, C., Barbante, C., Gambaro, A., 2012. *Levoglucosan as a specific marker of fire events in Greenland snow*. Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol. 64.
- Keywood, M., Kanakidou, M., Stohl, A., Dentener, F., Grassi, G., Meyer, C.P., Torseth, K., Edwards, D., Thompson, A.M., Lohmann, U., Burrows, J., 2013. *Fire in the Air: Biomass Burning Impacts in a Changing Climate*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 43, 40-83.
- Kershaw, A.P., Clark, J.S., Gill, A.M., D'Costa, D.M., 2002. *A History of Fire in Australia*. In: Bradstock, R., Williams, J., Gill, M. (Eds.), *Flammable Australia; The Fire Regimes and Biodiversity of a Continent*. Cambridge University Press, pp. 1-25.
- Krebs, P., Pezzati, G.B., Mazzoleni, S., Talbot, L.M., Conedera, M., 2010. *Fire regime: history and definition of a key concept in disturbance ecology*. Theory Biosci., 159:53-69.
- Krinner, G., Genthon, C., 2003. *Tropospheric transport of continental tracers towards Antarctica under varying climatic conditions*. Tellus 53, 54–70.
- Krinner, G., Petit, J.-R., Delmonte, B., 2009. *Altitude of atmospheric tracer towards Antarctica in present and glacial climate*. Quaternary Science Reviews.
- Lambert, F., Delmonte, B., Petit, J.R., Bigler, M., Kaufmann, P.R., Hutterli, M., Stocker, T.F., Ruth, U., Steffensen, J.P., Maggi, V., 2008. *New constraints on the dust-climate couplings from the 800,000-year EPICA Dome C ice core*. Nature 452 (7187), 616-619.
- Lanci, L., Delmonte, B., Maggi, V., Petit, J.R., Kent D.V., 2008. *Ice magnetization in the EPICA-Dome C ice core: Implication for dust sources during glacial and interglacial periods*. Journal of Geophysical Research, Vol. 113, D14207.
- Legrand M. and Mayewski P., 1997. *Glaciochemistry of polar ice cores: A review*. Rev. Geophys. 35, 219–243.
- Lemieux-Dudon, B., Parrenin, F., and Blayo, E., 2009. *A probabilistic method to construct a common and optimal chronology for an ice core*. In *Physics of Ice Core Records*, Hondoh, Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers (Ed.).
- Lenton, T.M., 2001. *The role of land plants, phosphorus weathering and fire in the rise and regulation of atmospheric oxygen*. Global Change Biology, vol. 7, issue 6, 613-629.
- Levine, J.S., 1994. *Biomass burning and the production of greenhouse gases*. Climate Biosphere Interaction: Biogenic Emission and Environmental Effects of Climate Change. Edit by Righard G. Zepp.

- 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 113, D10207.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J. M., Raynaud, D., Stocker, T. F., Chappellaz, J., 2008. *Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH<sub>4</sub> over the past 800 000 years*. Nature, 453(7193), 383–386.
- Lunt, D.J., Valdes, P.J., 2001. *Dust transport to Dome C, Antarctica, at the Last Glacial Maximum and present day*. Geophysical research letters, Vol. 28, 295- 298.
- Lynch, A.H., Beringer, J., Kershaw, A.P., Marshall, A., Mooney, S., Tapper, N., Turney, C., van der Kaars, S., 2007. *Using the palaeorecord to evaluate climate and fire interactions in Australia*. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 35, 215-239.
- Mahowald, N., Kohfeld, K., Hansson, M., Balkansky, Y., Harrison, S.P., Prentice, I.C., Schulz, M., Rodhe H., 1999. *Dust sources and deposition during the last glacial maximum and current climate: A comparison of model results with paleodata from ice cores and marine sediments*. Journal of Geophysical Research, Vol. 104, 15,895-15,916.
- Marchant, R., Cleef, A., Harrison, S.P., Hooghiemstra, H., Markgraf, V., van Boxel, J., Ager, T., Almeida, L., Anderson, R., Baied, C., Behling, H., Berrio, J.C., Burbridge, R., Björck, S., Byrne, R., Bush, M., Duivenvoorden, J., Flenley, J., De Oliveira, P., van Geel, B., Graf, K., Gosling, W.D., Harbele, S., van der Hammen, T., Hansen, B., Horn, S., Kuhry, P., Ledru, M.-P., Mayle, F., Leyden, B., Lozano-García, S., Melief, A.M., Moreno, P., Moar, N.T., Prieto, A., van Reenen, G., Salgado-Labouriau, M., Schäbitz, F., Schreve-Brinkman, E.J., Wille, M., 2009. *Pollen-based biome reconstructions for Latin America at 0, 6000 and 18 000 radiocarbon years ago*. Climate of the Past, 5, 725–767.
- Marcott, S.A., Shakun, J.D., Clark, P.U., Mix, A.C., 2013. *A Reconstruction of Regional and Global Temperature for the Past 11,300 Years*. Science, 339 (6124), 1198-1201.
- Marino, F., Castellano, E., Ceccato, D., De Deckker, P., Delmonte, B., Ghermandi, G., Maggi, V., Petit, J.R., Revel-Rolland, M., Udisti, R., 2008. *Defining the geochemical composition of the EPICA Dome C ice core dust during the last glacial/ interglacial cycle*. Geochemistry Geophysics Geosystems 9, Q10018.
- Markgraf, V., Dodson, J.R., Kershaw, P.A., McGlone, M., Nicholls, N., 1992. *Evolution of the late Pleistocene and Holocene climates in circum South Pacific land areas*. Climate Dynamics 6, 193–211.
- Marlon, J.R., Bartlein, P.J., Carcaillet, C., Gavin, D.G., Harrison, S.P., Higuera, P.E., Joos, F., Power, M.J., Prentice, I.C., 2008. *Climate and human influences on global biomass burning over the past two millennia*. Nat. Geosci. 1, 697-702.
- Marlon, J.R., Bartlein, P.J., Daniau, A.L., Harrison, S.P., Maezumi, S.Y., Power, M.J., Tinner, W., Vanniere, B., 2013. *Global biomass burning: a synthesis and review of Holocene paleofire records and their controls*. Quat. Sci. Rev. 65, 5-25.
- Mayewski, P.A., Meeker, L.D., Twickler M., Whitlow, S., Yang, Q., Lyons W.B., Prentice, M., 1997. *Major features and forcing of high-latitude Northern Hemisphere atmospheric circulation using a 110,000-year-long glaciochemical series*. J. Geophys. Res., 102, 26, 345-26, 366.
- Mayewski, P.A., Rohling, E.E., Stager, J.C., Karlen, W., Maasch, K.A., Meeker, L.D., Meyerson, E.A., Gasse, F., van Kreveld, S., Holmgren, K., Lee-Thorp, J., Rosqvist, G., Rack, F., Staubwasser, M., Schneider, R.R., Steig, R.J., 2004. *Holocene climate variability*. Quaternary Research 62, 243-255.

- Mayewski, P.A., Frezzotti, M., Bertler N., van Ommen, T., Hamilton G., Jacka, T.H., Welch, B., Frey, M., Qin, D., Ren J., Simões, J., Fily, M., Oerter, H., Nishio F., Isaksson E., Mulvaney, R., Holmud, Lipenkov V., Goodwin, I., 2005. *The International Trans-Antarctic Scientific Expedition (ITASE): an overview*. *Annals of Glaciology* 41.
- 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., Kahl, J.D.W., 2007. *20th-century industrial black carbon emissions altered arctic climate forcing*. *Science* 317, 1381-1384.
- Millsbaugh, S.H., Whitlock, C., Bartlein, P.J., 2000. *Variations in fire frequency and climate over the past 17,000 yr in central Yellowstone National Park*. *Geology* 28, 211-214.
- Mochida, M., Kawamura, K., Fu, P.Q., Takemura, T., 2010. *Seasonal variation of levoglucosan in aerosols over the western North Pacific and its assessment as a biomass burning tracer*. *Atmos. Environ.* 44, 3511-3518.
- Mooney, S.D., Harrison, S.P., Barlein, P.J., Daniau A.-L., Stevenson, J., Brownlie, K.C., Buckman, S., Cupper, M., Luly, J., Black, M., Colhoun, E., D'Costa, D., Dodson, J., Haberle, S., Hope, G.S., Kershaw, P., Kenyon, C., McKenzie, M., Williams, N., 2011. *Late Quaternary fire regimes of Australasia*. *Quaternary Science Reviews*, 30, 28-46.
- Moreno, P.I., Francois, J.P., Moy, C.M., Villa-Martinez, R., 2010. *Covariability of the Southern Westerlies and atmospheric CO<sub>2</sub> during the Holocene*. *Geology* 38 (8), 727-730.
- Morgan, P., Hardy, C.C., Swwtmam, T.W., Rollins M.G., Long, D.G., 2001. *Mapping the regimes across time and space: understanding coarse and fine-scale fire patterns*. *International Journal of Wildland Fire*, 10, 329-342.
- Moritz, M.A., Parisien, M.-A., Batllori, E., Krawchuk, M.A., Van Dorn, J., Ganz, D.J., Hayhoe, K., 2012. *Climate change and disruptions to global fire activity*. *Ecosphere* 3. art 49.
- Parrenin F., Barnola J.-M., Beer J., Blunier T., Castellano E., Chappellaz J., Dreyfus G., Fischer H., Fujita S., Jouzel J., Kawamura K., Lemieux-Dudon B., Loulergue L., Masson-Delmotte V., Narcisi B., Petit J.-R., Raisbeck G., Raynaud D., Ruth U., Schwander J., Severi M., Spahni R., Steffensen J.P., Svensson A.M., Udisti R., Waelbroeck C., Wolff E., 2007. *The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core*. *Climate of the Past*, 3, 485-497.
- Penner, J.E., Novakov, T., 1996. *Carbonaceous particles in the atmosphere: A Historical Perspective to the Fifth International Conference on Carbonaceous Particle in the Atmosphere*. *J. Geophys. Res.* 101, 19373-19378.
- Peters, M.E., Higuera, P.E., 2007. *Quantifying the source area of macroscopic charcoal with a particle dispersal model*. *Quaternary Research* 67 (2), 304–310.
- Petit, J.-R., Briat, M., Royer, A., 1981. *Ice age aerosol content from East Antarctic ice core samples and past wind strength*. *Nature* 293, 391-394.
- Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pepin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M., 1999. *Climate and atmospheric history of the past 420000 years from the Vostok ice core, Antarctica*. *Nature* 399, 429-436.
- Petit, J.R., Delmonte, B., 2009. *A model for large glacial-interglacial climate-induced changes in dust and sea salt concentrations in deep ice cores (central Antarctica): palaeoclimatic implications and prospects for refining ice core chronologies*. *Tellus* 61B, 768-790.

- Pickett, E., Harrison, S.P., Hope, G., Harle, K., Dodson, J.R., Kershaw, A.P., Prentice, I.C., Backhouse, J., Colhoun, E.A., D'Costa, D., Flenley, J., Grindrod, J., Haberle, S., Hassell, C., Kenyon, C., Macphail, M., Martin, H., Martin, A.H., McKenzie, M., Newsome, J.C., Penny, D., Powell, J., Raine, I., Southern, W., Stevenson, J., Sutra, J.P., Thomas, I., van der Kaars, S., Walker, D., Ward, J., 2004. *Pollen-based reconstructions of biome distributions for Australia, south east Asia and the Pacific (SEAPAC region) at 0, 6000 and 18,000 14C yr B.P.* Journal of Biogeography 31, 1381-1444.
- Power, M.J., Marlon, J., Ortiz, N., Bartlein, P.J., Harrison, S.P., Mayle, F.E., Ballouche, A., Bradshaw, R.H.W., Carcaillet, C., Cordova, C., Mooney, S., Moreno, P.I., Prentice, I.C., Thonicke, K., Tinner, W., Whitlock, C., Zhang, Y., Zhao, Y., Ali, A.A., Anderson, R.S., Beer, R., Behling, H., Briles, C., Brown, K.J., Brunelle, A., Bush, M., Camill, P., Chu, G.Q., Clark, J., Colombaroli, D., Connor, S., Daniau, A.L., Daniels, M., Dodson, J., Doughty, E., Edwards, M.E., Finsinger, W., Foster, D., Frechette, J., Gaillard, M.J., Gavin, D.G., Gobet, E., Haberle, S., Hallett, D.J., Higuera, P., Hope, G., Horn, S., Inoue, J., Kaltenrieder, P., Kennedy, L., Kong, Z.C., Larsen, C., Long, C.J., Lynch, J., Lynch, E.A., McGlone, M., Meeks, S., Mensing, S., Meyer, G., Minckley, T., Mohr, J., Nelson, D.M., New, J., Newnham, R., Noti, R., Oswald, W., Pierce, J., Richard, P.J.H., Rowe, C., Goni, M.F.S., Shuman, B.N., Takahara, H., Toney, J., Turney, C., Urrego-Sanchez, D.H., Umbanhowar, C., Vandergoes, M., Vanniere, B., Vescovi, E., Walsh, M., Wang, X., Williams, N., Wilmshurst, J., Zhang, J.H., 2008. *Changes in fire regimes since the Last Glacial Maximum: an assessment based on a global synthesis and analysis of charcoal data.* Clim. Dyn. 30, 887-907.
- Power, M.J., Marlon, J.R., Bartlein, P.J., Harrison, S.P., 2010. Fire history and the Global Charcoal Database: A new tool for hypothesis testing and data exploration. Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol. 291, 52-59.
- Prieto, A. R.. 1996. *Late Quaternary vegetation and climatic changes in the Pampa grassland of Argentina.* Quatern. Res., 45, 73–88.
- Prospero, M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S. E., Gill, T.E., 2002. *Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product.* Reviews of Geophysics, 40, 1-31.
- Pyne, S.J., Andrews, P.L., Laven, R.D., 1996. *Introduction to Wildland Fire.* John Wiley and Sons, New York. 769 pp.
- Pyne, S.J., 2001. *The fires this time, and next.* Science 294, 1005-1006.
- Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J., Seinfeld J., Adams P., 2000. *Formation and cycling of aerosol in the global troposphere.* Atmospheric Environment 34, 4215-4240.
- Ramanathan, V., Crutzen, J.P., Kiehl, J.T., Rosenfeld, D., 2001. *Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle.* Science, vol. 294.
- Ramanathan, V., Carmichael, G., 2008. *Global and regional climate changes due to black carbon.* Nat. Geosci. 1, 221-227.
- Randerson, J.T., Liu, H., Flanner, M.G., Chambers, S.D., Jin, Y., Hess, P.G., Pfister, G., Mack, M.C., Treseder, K.K., Welp, L.R., Chapin, F.S., Harden, J.W., Goulden, M.L., Lyons, E., Neff, J.C., Schuur, E.A.G., Zender, C.S., 2006. *The impact of boreal forest fire on climate warming.* Science 314, 1130-1132.
- Rapporto sulla Campagna Antartica Estate Australe 2004-2005. XX spedizione. PNRA (Piano Nazionale di Ricerche in Antartide). A cura di Ramorino, M.C.
- Rapporto sulla Campagna Antartica Estate Australe 2005-2006. XXI spedizione. PNRA (Piano Nazionale di Ricerche in Antartide). A cura di Ramorino, M.C.

- Rapporto sulla Campagna Antartica Estate Australe 2006-2007. XXII spedizione. PNRA (Piano Nazionale di Ricerche in Antartide). A cura di Ramorino, M.C.
- Rapporto sulla Campagna Antartica Estate Australe 2007-2008. XXIII spedizione. PNRA (Piano Nazionale di Ricerche in Antartide). A cura di Ramorino, M.C.
- Rasmussen, S.O., Andersen, K.K., Svensson, A.M., Steffensen, J.P., Vinther, B.M., Clausen, H.B., Siggaard-Andersen, M.-L., Johnsen S.J., Larsen, L.B., Dahl-Jensen, D., Bigler, M., Röthlisberger, R., Fisher, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M.E., Ruth, U., 2006. *A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination*. *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, vol. 111, issue D6.
- Renssen, H., Goosse, H., Fichefet, T., Masson-Delmotte, V., Koc, N., 2005. *Holocene climate evolution in the high-latitude Southern Hemisphere simulated by a coupled atmosphere-sea ice-ocean-vegetation model*. *The Holocene* 15, 7, pp. 951-964.
- Revel-Rolland, M., De Deckker, P., Delmonte, B., Hesse, P.P., Magee, J.W., Basile-Doelsch, I., Grousset, F., Bosch, D., 2006. *Eastern Australia: a possible source of dust in East Antarctica interglacial ice*. *Earth and Planetary Science Letters* 249, 1-13.
- Roebroeks, W., Villa, P., 2011. *On the earliest evidence for habitual use of fire in Europe*. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108, 5209-5214.
- Rowland, M., 1999. *Holocene environmental variability: have its impacts been underestimated in Australian pre-History*. *The Artefact* 22, 11-48.
- Ruddiman, W.F., 2003. *The anthropogenic greenhouse era began thousands of years ago*. *Clim. Change* 61, 261-293.
- Ruddiman, W.F., 2007. *The early anthropogenic hypothesis: Challenges and responses*. *Rev. Geophys.* 45.
- Running, S.W., 2006. *Is global warming causing more, larger wildfires?*. *Science* 313, 927-928.
- Ruddiman, W.F., Ellis, E.C., 2009. *Effect of per-capita land use changes on Holocene forest clearance and CO<sub>2</sub> emissions*. *Quat. Sci. Rev.* 28, 3011-3015.
- Ruddiman, W.F., 2013. *The Anthropocene*. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 41, 45-68.
- Ruth U., Wagenbach D., Steffensen J.P., 2003. *Continuous record of microparticle concentration and size distribution in the central Greenland NGRIP ice core during the last glacial period*. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 108.
- Sala, M., Delmonte, B., Frezzotti, M., Proposito, M., Scarchilli, C., Maggi, V., Artioli, G., Dapiaggi, M., Marino, F., Ricci, P.C., De Giudici, G., 2008. *Evidence of calcium carbonates in coastal (Talos Dome and Ross Sea area) East Antarctica snow and firn: environmental and climatic implications*. *Earth and Planetary Science Letters*, 271, 43-52.
- Scarchilli, C., Frezzotti, M., and Ruti, P., 2011. *Snow precipitation at four ice core sites in East Antarctica: provenance, seasonality and blocking factors*. *Clim. Dynam.*, 37, 2107-2125.
- Schüpbach, S., Federer, U., Bigler, M., Fischer, H., Stocker, T.F., 2011. *A refined TALDICE-1a age scale from 55 to 112 ka before present for the Talos Dome ice core based on high-resolution methane measurements*. *Climate of the Past*, 7, 1001-1009.
- Schüpbach, S., Federer, U., Kaufmann, P.R., Albani, S., Barbante, C., Stocker, T.F., Fischer, H., 2013. *High-resolution mineral dust and sea ice proxy records from the Talos Dome ice core*. *Climate of the Past*, 9, 2789-2807.
- Schwander J., 2006. *Dating ice cores*. Pages, n. 1.
- Scott, A.C., Moore, J., Brayshay, B., 2000. *Introduction to fire and the paleoenvironment*. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 164, vii-xi.

- Scott, A.C., Glasspool, I.J., 2006. *The diversification of Paleozoic fire systems and fluctuations in atmospheric oxygen concentration*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 103, 10861-10865.
- Scott, A.C., 2008. *The burning issue*. Terrestrial Biosphere. Nature Geoscience, vol. 1.
- Segalen, L., Lee-Thorp, J.A., Cerling, T., 2007. *Timing of C-4 grass expansion across sub-Saharan Africa*. Journal of Human Evolution 53, 549-559.
- Seiler, W., Crutzen, P., 1980. Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. Clim. Change 2, 207-247.
- Severi, M., Udisti, R., Becagli, S., Stenni, B., Traversi, R., 2012. *Volcanic synchronisation of the EPICA-DC and TALDICE ice core for the last 42 kyr BP*. Climate of the Past, 8, 509-517.
- Siggaard-Andersen, M. L., Gabrielli, P., Steffensen, J. P., Stromfeldt, T., Barbante, C., Boutron, C., Fischer, H., Miller, H., 2007. *Soluble and insoluble lithium dust in the EPICA Dome C ice core – Implications for changes of the East Antarctic dust provenance during the recent glacial-interglacial transition*. Earth Planet. Sc. Lett., 258, 32–43.
- Simoneit, B.R.T., 1999. *A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution*. Environ. Sci. Pollut. Res. 6, 159-169.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. *Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles*. Atmos. Environ. 33, 173-182.
- Simoneit, B.R.T., 2002. *Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion*. Appl. Geochem. 17, 129-162.
- Smith, M.A., Williams, A.N., Turney, C.S.M., Cupper, M.L., 2008. *Human-environment interactions in Australian drylands: exploratory time-series analysis of archaeological records*. The Holocene 18, 389-401.
- Stauffer B.R., 1989. *Dating of ice by radioactive isotopes in the Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*. H. Oeschger and C.C. Langway Jr. eds., Chichester: Wiley, 123-129.
- Steig, E., Morse, D., Waddington, E.D., Stuiver, M., Grootes, P., M., Mayewski P.A., Twickler, M., Whitlow, S.I., 2000. *Wisconsinan and Holocene climate history from an ice core at Taylor Dome, Western Ross Embayment, Antarctica*. Geografiske Annaler, 82A, 2-3.
- Steinhilber, F., Beer, J., Fröhlich C., 2009. *Total solar irradiance during the Holocene*. Geophysical Research Letters, vol. 36. L19704.
- Stenni, B., Proposito, M., Gagnani, R., Flora, O., Jouzel, J., Falourd, S., Frezzotti, M., 2002. *Eight centuries of volcanic signal and climate change at Talos Dome (East Antarctica)*. Journal of Geophysical research, Vol. 107.
- Stenni, B., Buiron, D., Frezzotti, M., Albani, S., Barbante, C., Bard, E., Barnola, J. M., Baroni, M., Baumgartner, M., Bonazza, M., Capron, E., Castellano, E., Chappellaz, J., Delmonte, B., Falourd, S., Genoni, L., Iacumin, P., Jouzel, J., Kipfstuhl, S., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Maggi, V., Masson-Delmotte, V., Mazzola, C., and Minster, B., 2010. *Expression of the bipolar seesaw in Antarctic climate records during the last deglaciation*. Nat. Geosci., 4, 46–49.
- Stocks, B.J., Mason J.A., Todd, J.B, Bosh, E.M., Wotton B.M., Amiro B.D., Flannigan M.D., Hirsch K.G., Logan K.A., Martell D.L., Skinner W.R., 2003. *Large forest fires in Canada, 1959-1997*. Journal of Geophysical Research - Atmospheres, 108, 8149.
- Stohl, A., Berg, T., Burkhardt, J. F., Fjaeraa, A. M., Forster, C. and co-authors., 2007. *Arctic smoke record high air pollution levels in the European Arctic due to agricultural fires in Eastern Europe in spring 2006*. Atmos. Chem. Phys. 7, 511-534.

- Sun, J., 2002. *Provenance of loess material and formation of loess deposits on the Chinese Loess Plateau*. Earth Planet. Sci. Lett., 203, 845-859.
- Svensson, A., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Davies, S. M., Johnsen, S. J., Muscheler, R., Parrenin, F., Rasmussen, S. O., Rthlisberger, R., Seierstad, I., Steffensen, J. P., and Vinther, B. M., 2008. *A 60,000 year Greenland stratigraphic ice core chronology*. Climate of the Past, 4, 47–57, doi:10.5194/cp-4-47-2008.
- Traversi, R., Becagli, S., Castellano, E., Largiuni, O., Migliori A., Severi, M., Frezzotti, M., Udisti, R., 2004. *Spatial and temporal distribution of environmental markers from coastal to plateau areas in Antarctica by firn core chemical analysis*. International Journal Environ. Anal. Chem., vol. 84, nos. 6-7, pp. 457-470.
- Tegen I., Fung I., 1994. *Modeling of mineral dust in the atmosphere: sources, transport, and optical thickness*. Journal of Geophysical Research, Vol. 99, 22,897-22,914.
- Tegen, I., Lacis, A.A., 1996. *Modeling of particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol*. J Geophys Res 101(D14):19237–19244.
- Tegen, I., 2003. *Modeling the mineral dust aerosol cycle in the climate system*. Quat Sci Rev 22:1821–1834
- Urbini, S., Cafarella, L., Zirizzotti, A., Bianchi, C., Tabacco, I., Frezzotti, M., 2006. *Location of a new ice core site at Talos Dome (East Antarctica)*. Annals of Geophysics, Vol. 49, N. 4/5.
- Urbini, S., Frezzotti, M., Gandolfi, S., Vincent, C., Scarchilli, C., Vittuari, L., Fily, M., 2008. *Historical behaviour of Dome C and Talos Dome (East Antarctica) as investigated by snow accumulation and ice velocity measurements*. Global and Planetary Change, 60, 576-588.
- Vallelonga, P., Van de Velde, K., Candelone, J.P., Morgan, V.I., Boutron, C.F., 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 Planet. Sci. Lett., 204(1–2), 291–306.
- Vallelonga, P., Gabrielli, P., Balliana, E., Wegner, A., Delmonte, B., Turetta, C., Burton, G., Vanhaecke, F., Rosman, K.J.R., Hong, S., Boutron, C.F., Cescon, P., Barbante, C., 2010. *Lead isotopic compositions in the EPICA Dome C ice core and Southern Hemisphere Potential Source Areas*. Quaternary Science Reviews 29 (1e2), 47-55.
- Vallelonga, P., Barbante, C., Cozzi, G., Gabrieli, J., Schüpbach, S., Spolaor, A., and Turetta, C., 2013. *Iron fluxes to Talos Dome, Antarctica, over the past 200 kyr*. Clim. Past, 9, 597–604.
- Vallelonga P., 2014. *The enigma of dust provenance: where else does Antarctic dust come from?*. Pages, vol. 22, no.2.
- van der Werf, G.R., Randerson, J.T., Giglio, L., Collatz, G.J., Kasibhatla, P.S., Arellano, A.F., 2006. *Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004*. Atmos. Chem. Phys. 6, 3423-3441.
- van der Werf, G.R., Morton, D.C., DeFries, R.S., Olivier, J.G.J., Kasibhatla, P.S., Jackson, R.B., Collatz, G.J., Randerson, J.T., 2009. *CO2 emissions from forest loss*. Nat. Geosci. 2, 737-738.
- van der Werf, G.R., Randerson, J.T., Giglio, L., Collatz, G.J., Mu, M., Kasibhatla, P.S., Morton, D.C., DeFries, R.S., Jin, Y., van Leeuwen, T.T., 2010. *Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997-2009)*. Atmos. Chem. Phys. 10, 11707-11735.
- van der Werf, G.R., Peters, W., van Leeuwen, T.T., Giglio, L., 2013. *What could have caused pre-industrial biomass burning emission to exceed current rates?*. Climate of the Past., 9, 289-306.

- Veblen, T.T., Lorenz, D.C., 1988. Recent vegetation changes along the forest/steppe ecotone of northern Patagonia. *Ann. Assoc. Am. Geogr.* 78, 93–111.
- Wanner, H., Beer, J., *et al.* 2008. Mid- to late Holocene climate change: an overview. *Quaternary Science Reviews*, 27, 1791–1828.
- Ward, D.S., Kloster, S., Mahowald, N.M., Rogers, B.M., Randerson, J.T., Hess, P.G., 2012. *The changing radiative forcing of fires: global model estimates for past, present and future.* *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 12, 10535-10621.
- Warner, R. C. and W. F. Budd. 1998. *Modelling the long-term response of the Antarctic ice sheet to global warming.* *Ann. Glaciol.*, 27, 161–168.
- Wedepohl, K.H., 1995. *The composition of the continental crust.* *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, no. 7, pp. 1217-1232.
- Wegner, A., Gabrielli, P., Wilhelms-Dick, D., Ruth, U., Kriews, M., De Deckker, P., Barbante, C., Cozzi, G., Delmonte, B., Fischer, H., 2012. *Change in dust variability in the Atlantic sector of Antarctica at the end of the last deglaciation.* *Climate of the Past* 8 (1), 135-147.
- Westerling, A.L., Hidalgo, H.G., Cayan, D.R., Swetnam, T.W., 2006. *Warming and earlier spring increase western US forest wildfire activity.* *Science* 313, 940-943.
- Whitlock, C., Moreno, P.I., Bartlein, P., 2007. *Climatic controls of Holocene fire patterns in southern South America.* *Quat Res* 68:28–36.
- Whitlock, C., Higuera, P.E., McWehy, D.B., Briles, C., 2010. *Paleoecological Perspectives on Fire Ecology: Revisiting the Fire-Regime Concept.* *The Open Ecology Journal*, 3, 6-23.
- Wolff, E.W., Fischer, H., Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Littot, G.C., Mulvaney, R., Rothlisberger, R., de Angelis, M., Boutron, C.F., Hansson, M., Jonsell, U., Hutterli, M.A., Lambert, F., Kaufmann, P., Stauffer, B., Stocker, T.F., Steffensen, J.P., Bigler, M., Siggaard-Andersen, M.L., Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Severi, M., Wagenbach, D., Barbante, C., Gabrielli, P., Gaspari, V., 2006. *Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles.* *Nature* 440, 491-496.
- Wrangham, R.W., Jones, J.H., Laden, G., Pilbeam, D., Conklin-Brittain, N., 1999. *The raw and the stolen - Cooking and the ecology of human origins.* *Current Anthropology* 40, 567-594.
- Zennaro, P., Kehrwald, N., McConnell, J.R., Schüpbach, S., Maselli, O.J., Marlon, J., Vallelonga, P., Leuenberger, D., Zangrando, R., Spolaor, A., Borrotti, M., Barbaro E., Gambaro, A., Barbante, C., 2014. *Fire in ice: two millennia of boreal forest fire history from the Greenland NEEM ice core.* *Climate of the Past*, 10, 1905-1924.

## SITO DI RIFERIMENTO

<http://www.taldice.org/>

## RINGRAZIAMENTI

Ai miei genitori, Gaetano e Caterina, che mi supportano e sopportano da 26 anni;  
Ai miei fratelli, Andrea ed Alessia, senza i quali la casa sarebbe vuota;  
Alle mie nonnine, per le quali rimarrò sempre e comunque il primo nipote maschio;  
Al prof. Gambaro che mi ha dato la possibilità di scrivere questo lavoro di tesi;  
A Piero, senza il cui sostanziale contributo questo lavoro non sarebbe esistito come tale..sarà ricompensato lautamente ed alcolicamente in questa vita;  
Alla Natalie, che pur facendomi letteralmente tribolare nell'ultima settimana, mi ha fatto realizzare un lavoro primo nel suo genere e di cui vado orgoglioso;  
Al prof. e direttore CNR-IDPA Barbante, al prof. Gambaro, alla Clara e ad Jacopo che mi hanno dato la possibilità più unica che rara di fare un'esperienza di tirocinio e non solo a Ny-Alesund, che inizialmente non sapevo nemmeno dove fosse;  
Alla Luisa, compagna di (dis)avventure, snowpit e gin lemon a Ny-Alesund;  
Ad Andrea per tutti i consigli sul Grande Nord (sigarette ed alcol in primis);  
Alla Roberta e alla Elena che mi hanno sempre aiutato tecnicamente ad usare e sistemare l'impattore Andersen;  
Alla spagnola Maria, all'Alice, a Michele e a Giuliano per il bel periodo di internato di tesi passato insieme;  
Al resto del gruppo "Cescon";  
A Zulli, amico fedele di sempre;  
A Trich, Elia ed Ombre perché senza di loro non c'è FESTA senza CASIN..ormai siamo il punto di riferimento della movida trevigiana..ma meglio non raccontare storie e aneddoti di questi anni in giro per l'Italia e per l'Europa;  
All'appartamento di Ombre a Bibione e allo Shany;  
Alla Bianca, voce della notte e chef di kebab marchetto e cotolette;  
Ad Antonio, compagno di classe ed amico prima ed ultras a tempo pieno dopo..prima partita allo Juventus Stadium prima sconfitta di sempre in casa..bestemmie;  
Alla Juve perché nella vita esistono solo 2 amori: la mamma e la squadra del cuore;  
A Gianluca, Alberto e, di nuovo, Antonio per le mirabolanti avventure scolastiche e calcistiche..perché noi, insieme a mio fratello, al 30° scudetto della Juve eravamo in curva a Trieste;  
Al campetto di calcetto di Gianluca perché si gioca, si mangia e si beve a gratis;  
Alla Vale perché c'è sempre stata in questi anni..di telefonate piangendo ne abbiamo fatte!! al tuo matrimonio a Settembre mi spacco!!  
A Bosco, che pur avendo la testa calda, è sempre Bosco..a sua cugina e al giardino dell'Eden del Cavallino;  
A Balda per tutto quello che abbiamo passato e perché è l'"unico croato" rimasto;  
Al frocio di Ettore, a Minuz e alla Fede..perché POUR PARLER;  
Alla Giorgia, compagna di viaggio e avventure universitarie;  
A Marco, alla Sofia e, di nuovo, alla Giorgia con i quali abbiamo condiviso gioie e dolori nello stesso percorso universitario;  
Ad Alessio Tommasi, aiuto e sostenitore degli ultimi esami che sa comportarsi come si deve allo stadio, pur tifando Hellas;  
A Roberto Sparapani, il capobase;

A tutti coloro che sono passati per il Dirigibile Italia, in particolare il maestro Fabio, Angelo ed Emiliano;

Ad Udisti che mi ha lasciato la responsabilità di tutti i suoi campionatori per 3 mesi;

Al corso di fucile per orsi polari che mi ha fatto diventare un provetto "cacciatore";

Ad Alessandro e Daniele, con i quali di serate e di bevute ne abbiamo fatte..per ricordare, gin lemon al Canton alle 10 della mattina;

All'Opel Vectra che mi ha scarrozzato per anni e anni ma che alla fine è stata sostituita da una "modesta" Volkswagen Polo;

A tutti gli amici e le amiche dei centri estivi;

A tutti quelli che mi sono dimenticato di citare;

A tutti quelli che mi vogliono bene.

A me perché..

**"vòlli, e vòlli sèmpre, e fortissimaménte vòlli"** (Vittorio Alfieri).

***"...Esiste nel nostro pianeta un immenso laboratorio naturale per lo studio dei grandi problemi del futuro. Questo laboratorio è l'Antartide, il continente più affascinante e inesplorato della Terra..."***

(Felice Ippolito)