

**Università degli Studi di Firenze**  
Dipartimento di Chimica

**Caratterizzazione chimica e fisica  
dell'aerosol in Antartide e sua interazione  
con i sistemi di circolazione atmosferica**

Scuola di Dottorato in Scienze  
Tesi di Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche  
Ciclo XXI  
Settore disciplinare CHIM/01 Chimica Analitica

**Dott. Omar Cerri**

Tutore  
Prof. Roberto Udisti

Coordinatore del Corso di Dottorato in Scienze Chimiche

Prof. Gianni Cardini

# INDICE

## 1. INTRODUZIONE (pag. 1)

<b>1.1 Paleoclimatologia</b>	pag. 7
<b>1.2 Sistema Climatico</b>	pag. 8
1.2.1 Fattori di controllo del clima	pag. 10
<b>1.3 Il particolato atmosferico</b>	pag. 13
<b>1.4 Effetti globali dell'aerosol atmosferico</b>	pag. 14
<b>1.5 Processi di formazione di aerosol</b>	pag. 18
<b>1.6 Aerosol naturale di background</b>	pag. 20
<b>1.7 Aerosol in aree remote come l'Antartide</b>	pag. 23
<b>1.8 Sorgenti primarie e secondarie dell'aerosol atmosferico</b>	pag. 26
1.8.1 Fonti naturali (biogeochimiche)	pag. 26
1.8.2 Fonti antropogeniche	pag. 33
<b>1.9 Caratteristiche chimico-fisiche degli aerosol</b>	pag. 34
1.9.1 Dimensioni degli aerosol	pag. 34
1.9.2 Adsorbimento e chimica sulla superficie di particelle	pag. 36
1.9.3 Arricchimento di componenti nelle particelle	pag. 37
<b>1.10 Rimozione dall'atmosfera</b>	pag. 37
1.10.1 Processi di rimozione dall'atmosfera	pag. 39
1.10.1.1 Dry deposition	pag. 41
1.10.1.2 Wet deposition	pag. 42

## **2. PARTE SPERIMENTALE (pag. 44)**

<b>2.1 Siti di campionamento</b>	pag. 47
<b>2.2 Campionamenti di aerosol atmosferico</b>	pag. 48
2.2.1 Campionamenti di PM10, PM2.5 e PM1	pag. 49
2.2.2 Impattori inerziali multistadio	pag. 51
2.2.3 Campionamenti a basso volume settimanali	pag. 55
2.2.4 Campionamenti integrati di particolato con frequenza mensile	pag. 55
2.2.5 Misure dirette di aerosol	pag. 57
<b>2.3 Campionamento ed analisi neve da trincea</b>	pag. 57
<b>2.4 Campionamento ed analisi neve ed hoar superficiali</b>	pag. 59
<b>2.5 Trattamento campioni di aerosol e contenitori per lo     stoccaggio dei campioni</b>	pag. 61
<b>2.6 Metodologia analitica</b>	pag. 63
2.6.1 Analisi in Cromatografia Ionica (IC)	pag. 65
2.6.1.1 Iniezione del campione	pag. 67
2.6.1.2 Metodo per la determinazione dei Cationi	pag. 67
2.6.1.3 Metodo per la determinazione degli Anioni Inorganici	pag. 68
2.6.1.4 Metodo per la determinazione degli Anioni Organici	pag. 70
2.6.1.5 Prestazioni metodi cromatografici	pag. 73
2.6.2 Caratterizzazione PIXE–PIGE	pag. 77
2.6.2.1 La tecnica PIXE	pag. 78
2.6.2.2 La tecnica PIGE	pag. 82
2.6.2.3 Campionamento aerosol minerale con Echo Puf	pag. 84
2.6.2.4 Trattamento del campione	pag. 86

## **3. RISULTATI E DISCUSSIONE (pag. 89)**

<b>3.1 Composizione dell'aerosol atmosferico a Dome C</b>	pag. 89
---	---------

3.1.1 Studio della distribuzione dimensionale dell'aerosol a Dome C	pag. 100
<b>3.2 Aerosol primario: composti dello spray marino</b>	pag. 108
3.2.1 Ciclo stagionale dei composti dello spray marino a Concordia	pag. 109
3.2.2 Valutazione del frazionamento di $\text{SO}_4^{2-}$ rispetto a $\text{Na}^+$ nell'aerosol marino primario	pag. 112
3.2.2.1 Risultati del campionamento con impattore a dodici stadi	pag. 112
3.2.2.2 Confronto con altri siti antartici costieri e di plateau	pag. 118
3.2.2.3 Interpretazione degli effetti di frazionamento mediante lo studio di retro-traiettorie	pag. 119
<b>3.3 Aerosol biogenico: composti dello zolfo</b>	pag. 122
3.3.1 Stagionalità del DMS: confronto Antartide Centrale vs Antartide Costiera	pag. 122
3.3.2 Stagionalità degli aerosol dello zolfo in Antartide Centrale	pag. 127
3.3.2.1 Aerosol dello zolfo in Antartide Centrale e in siti costieri	pag. 128
3.3.2.2 Indebolimento dell'avvezione marina in estate	pag. 131
3.3.3 Chimica dello zolfo nel buffer layer (e sopra) nei mesi di Gennaio e Marzo	pag. 132
3.3.3.1 Vari ossidanti del DMS in Antartide	pag. 133
3.3.3.2 Calcoli	pag. 134
3.3.3.3 Risultati e discussione	pag. 137
3.3.4 Implicazioni nell'interpretazione dei segnali chimici dell'MSA e dei Solfati nelle carote di ghiaccio	pag. 139
<b>3.4 Studio dei pattern di trasporto di aerosol minerali dalle aree sorgenti dell'Emisfero Sud al Plateau Antartico</b>	pag. 142
3.4.1 Campioni di aerosol e marker utilizzati per lo studio del trasporto di polveri continentali	pag. 144
3.4.2 Studio dei pattern di trasporto di singoli eventi di polveri dalle aree sorgenti a Dome C	pag. 147
3.4.3 Preliminari risultati riguardanti la caratterizzazione geochemica di dust atmosferico prelevato in Antartide	pag. 153
3.4.3.1 Determinazione del carico atmosferico di polveri minerali nel Plateau Antartico	pag. 156

3.4.3.2 Caratterizzazione geochimica delle polveri minerali	pag. 160
<b>3.5 Studio delle interazioni atmosfera/neve</b>	pag. 165
3.5.1 Risultati analisi neve da trincea	pag. 165

#### **4. CONCLUSIONI (Pag. 169)**

#### **5. BIBLIOGRAFIA (Pag. 173)**

# 1. Introduzione

Gli attuali cambiamenti climatici ed ambientali stanno sollevando una sempre maggiore attenzione a causa del loro potenziale impatto sulla società, la salute e l'economia globale. In effetti, le complesse interazioni fra forcing climatici e processi di feedback ambientali condizionano pesantemente l'habitat, l'industrializzazione, l'agricoltura ed il commercio nel nostro pianeta. Attualmente i sistemi sociali hanno un ridotto potenziale di reazione a cambiamenti climatici globali rapidi, indotti dall'aumento della concentrazione atmosferica di gas serra, specialmente se questi cambiamenti (quali quelli di temperatura e sollevamento del livello del mare, spostamenti delle fasce climatiche, dell'effetto dei sempre più frequenti eventi di aridità o inondazioni) non possono essere previsti con sufficiente affidabilità. Anche se il legame tra incremento atmosferico dei gas serra in atmosfera e temperatura globale ed effetti ambientali è nota con sufficiente confidenza, una valutazione quantitativa dei contributi relativi di processi naturali o dell'attività antropica è ancora inficiata da grande incertezza. In particolare, la relazione non lineare delle risposte ambientali alle forzanti climatiche rende difficile la messa a punto e l'applicazione di modelli climatici predittivi. Il modo migliore per ottenere informazioni sulle relazioni clima-ambiente è la ricostruzione di cambiamenti climatici avvenuti nel passato, quando solo le forzanti naturali influenzavano i processi climatici della Terra. Le carote di ghiaccio costituiscono un prezioso archivio di dati climatici ed ambientali per intervalli di tempo dai pochi anni alle centinaia di migliaia di anni. In siti dove la precipitazioni della neve si accumulano regolarmente, infatti, i gas e le particelle di aerosol sono immagazzinati nella matrice di ghiaccio, memorizzando la composizione dell'atmosfera nel passato. I differenti parametri archiviati irreversibilmente negli strati di neve possono essere usati come marker delle variazioni climatiche ambientali, quali cambiamenti nella forza delle sorgenti di aerosol, efficienza di trasporto, i cicli idrologici e le dinamiche di circolazione atmosferica o oceanica. D'altra parte, molta incertezza resta nei meccanismi che controllano la produzione, il trasporto e la deposizione degli aerosol

sulla superficie nevosa, così come le eventuali trasformazioni che essi subiscono dopo la deposizione. Inoltre, le carote di ghiaccio che coprono intervalli temporali molto ampi, perforate in aree caratterizzate da un basso tasso di accumulo nevoso annuo, non permettono di ricavare l'esatta occorrenza temporale degli eventi registrati poiché la loro risoluzione temporale è raramente sub-annuale. L'informazione circa l'occorrenza temporale di eventi climatici può dare informazioni fondamentali per comprendere l'esatta origine di alcuni segnali registrati nelle carote di ghiaccio e per un corretto uso delle impurità del ghiaccio come marker ambientali. Il campionamento e l'analisi di aerosol atmosferico odierno, campionato durante l'intero anno e per diversi anni consecutivi ad alta risoluzione temporale nel plateau delle aree polari, può essere di grande contributo nel chiarire alcuni di questi aspetti e incrementare il potenziale delle carote di ghiaccio come archivi paleo-climatici e paleoambientali.

Lo scopo di questo progetto di ricerca è quello di studiare le possibili sorgenti e i processi di trasporto, di deposizione e post-deposizionali di marker climatici e ambientali mediante la caratterizzazione chimica e geochimica dell'aerosol atmosferico che raggiunge Dome C. Tali studi sono basilari per una corretta interpretazione dei dati ottenuti dalle analisi delle carote di ghiaccio profonde prelevate in Antartide, come, per esempio, la carota lunga circa 3300 metri estratta a Dome C nell'ambito del progetto EPICA concluso nel corso della campagna estiva nel 2005.

Campionamenti di aerosol atmosferico, neve fresca e superficiale sono stati condotti con la più elevata risoluzione temporale durante tutto l'anno in modo da individuare e caratterizzare anche improvvisi e bruschi eventi di intrusione di masse d'aria all'interno del plateau antartico. Le misure chimiche e geochimiche condotte su questi tipi di campioni permetterà di conoscere la natura e le sorgenti delle masse d'aria che raggiungono Dome C, discriminando tra le differenti sorgenti principali (marine, continentali, biogeniche, etc). Inoltre, sarà possibile studiare la durata e la frequenza degli eventi di trasporto delle masse d'aria, così come eventuali fenomeni di frazionamento delle specie chimiche che possono aiutare nella comprensione della reale natura dei "proxy" (indicatori indiretti) utilizzati per le ricostruzioni paleoclimatiche e paleoambientali.

Sebbene le caratteristiche principali dei periodi glaciali ed interglaciali sono sufficientemente note grazie allo studio dei record chimici, fisici ed isotopici ad elevata risoluzione ottenuti dalle analisi delle carote di ghiaccio dell'Antartide Orientale, alcuni aspetti rimangono ancora incerti e sono tutt'oggi argomento di discussione. Sono per esempio di particolare interesse:

- il ruolo dell'attività biogenica nel controllo del clima mediante i processi di feedback causati dall'adsorbimento della CO<sub>2</sub> e dalla copertura nuvolosa;
- l'importanza dell'estensione del ghiaccio marino nelle variazioni dell'albedo terrestre e nella temperatura superficiale marina (SST – superficial sea-water temperature);
- l'effetto dei cicli idrologici delle aree continentali dell'Emisfero Sud nel controllo del carico e della composizione atmosferica degli aerosol minerali (polveri).

Molte di queste difficoltà interpretative sono legate a problemi che possono derivare principalmente da:

- incertezze nella comprensione dei meccanismi che legano il comportamento di alcune specie chimiche alle variazioni climatiche, al fine di utilizzare tali specie come attendibili marker di processi climatici ed ambientali;
- incertezze nell'attribuire il differente carico e la differente composizione degli aerosol in Antartide a variazioni nell'intensità delle sorgenti (come per esempio fenomeni di aridità, forza del vento, piattaforme continentali che emergono a seguito dell'abbassamento del livello degli oceani, etc.) e/o a variazioni di processi atmosferici (come per esempio la circolazione atmosferica meridionale e zonale, l'intensità del vortice polare, l'efficienze dei processi di "scavenging", i diversi meccanismi di trasporto, etc.).

Attualmente sono argomento di discussione due importanti aspetti: il possibile utilizzo del Na<sup>+</sup> come marker dell'estensione del ghiaccio marino (mediante la formazione dei cosiddetti "frost flower" sulla superficie del ghiaccio marino durante il processo di formazione del pack) e l'identificazione di aree sorgenti continentali delle polveri che



raggiungono le regioni più interne dell'Antartide durante i periodi glaciali e interglaciali.

Le analisi chimiche dell'aerosol atmosferico attuale, raccolto ad elevata risoluzione temporale (per diversi anni consecutivi), possono aiutarci nella comprensione di alcuni degli aspetti sopra citati ed in particolare:

- la relazione fra le variazioni della concentrazione atmosferica dei componenti dello spray marino e l'estensione del ghiaccio marino e/o i cambiamenti dell'intensità del vento e dei meccanismi atmosferici;
- le analisi mineralogiche della frazione insolubile delle polveri possono permettere di identificare le sorgenti continentali per confronto con le analisi su campioni di terreno raccolti in aree che sono potenzialmente sorgenti di polveri (PSAs – Potential Source Areas);
- gli andamenti stagionali dei marker dell'attività biogenica come l'MSA ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  - acido metansolfonico) e il  $\text{nssSO}_4^{2-}$  (nss – non sea salt) possono essere messi in relazione con la variazione della temperatura superficiale marina (SST), con l'estensione del ghiaccio marino e con i diversi meccanismi di circolazione dell'Emisfero Sud (per esempio SOI - Southern Oscillation Index, AAO - Antarctic Atmospheric Oscillation o SAM - Southern Annular Mode e ACW - Antarctic Circumpolar Wave).

Per quanto riguarda invece i processi deposizionali e post-deposizionali, le analisi di marker chimici effettuate in contemporanea su campioni di aerosol atmosferico, neve ed hoar superficiali, permetteranno di comprendere quali sono i fattori che influenzano la conservazione dei componenti che non sono fissati in modo irreversibile negli strati della neve (come per esempio MSA,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ ).

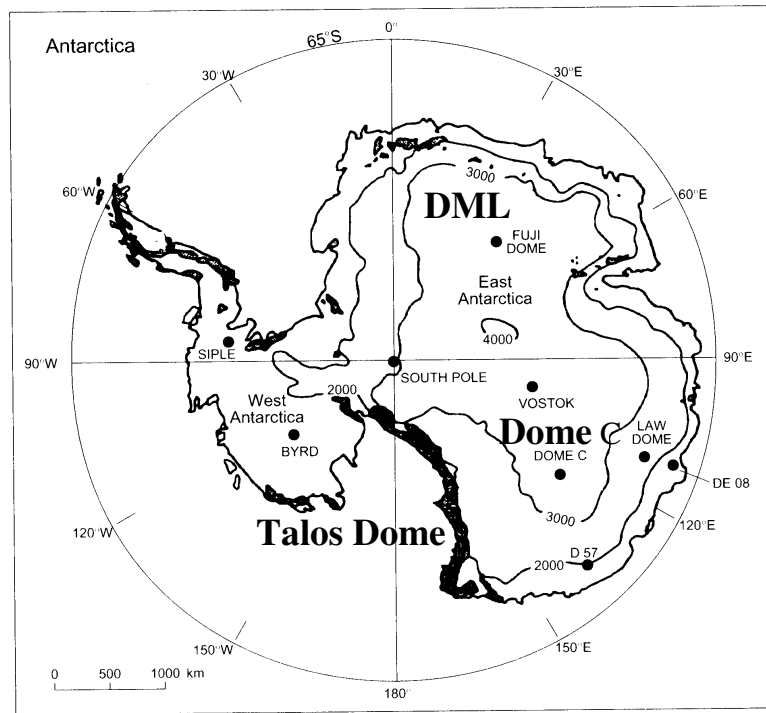
Inoltre le misure sui rapporti isotopici di O ( $\delta^{18}\text{O}$ ) ed H ( $\delta\text{D}$ ) in campioni di neve fresca e superficiale permetteranno di valutare l'attuale relazione tra rapporti isotopici e temperatura. Questa informazione è molto importante nella valutazione dell'attendibilità della regressione lineare tra rapporti isotopici e temperature per una miglior ricostruzione delle paleo-temperature dai profili isotopici delle carote di ghiaccio.

Attualmente sono disponibili poche misure chimiche e mineralogiche su campioni di aerosol e sono principalmente relative alle stazioni costiere; per quanto riguarda invece i record dell'aerosol atmosferico che raggiunge i siti di plateau più interni, questi sono praticamente inesistenti e se esistono sono limitati alle sole campagne estive. Una migliore conoscenza della distribuzione spaziale dei componenti chimici nell'aerosol campionato nelle aree più interne dell'Antartide è fondamentale per la valutazione del suo ruolo nel budget globale dell'aerosol e come fattore di feedback nelle variazioni climatiche. Inoltre, lo studio delle complesse interazioni che avvengono all'interfaccia atmosfera/neve riveste una particolare importanza nell'interpretazione dei dati paleoclimatici ottenuti dai carotaggi profondi effettuati in Antartide centrale; infatti, solo conoscendo le attuali funzioni di scambio atmosfera/neve e neve/atmosfera, è possibile attribuire variazioni osservate nei profili chimici a reali variazioni climatiche o ambientali.

Questo lavoro di tesi ha riguardato l'analisi chimica dell'aerosol atmosferico campionato a Dome C, presso la stazione italo-francese Concordia (75°S-123°E, Antartide Orientale che si affaccia sul lato dell'Oceano Indiano, a circa 3300 metri s.l.m. e a 1100 Km dalla costa più vicina, *figura 1.1*) durante le campagne estive 2004/05, 2005/06 ed i successivi winterover.

Sono stati utilizzati diversi tipi di campionatori in grado di raccogliere le particelle in diversi range dimensionali e con una differente risoluzione temporale: impattori multistadio ad otto (Andersen) e a quattro stadi (Dekati), classici dispositivi con cutoff preselezionato (PM10, PM2.5 e PM1.0), un campionatore a medio-alto volume (Echo Puf) ed un contatore di particelle ottico (Optical Particle Counter, OPC); durante il periodo di winterover (2006) sono stati usati anche un campionatore a basso volume, uno ad alto volume ed un impattore a 12 stadi in collaborazione con un gruppo di ricerca del "LGGE" (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du Centre National de la Recherche Scientifique, Saint-Martin-d'Hères, France) di Grenoble.

Tali campionamenti sono stati effettuati per avere una dettagliata caratterizzazione chimica dei componenti ionici del particolato atmosferico mediante cromatografia ionica.



(a)



(b)

Figura 1.1 Mappa dell'Antartide (a) e primo piano della Base italo-francese Concordia (b) (Dome C, Antartide Orientale).

Campioni giornalieri di hoar, neve fresca e superficiale sono stati raccolti a Dome C per l'intero periodo in differenti condizioni di irraggiamento solare; questi sono stati presi in doppio in modo da analizzarne una parte in situ (mediante cromatografia ionica) presso il laboratorio di glaciologia di Concordia e da inviarne una parte in Italia, presso il nostro laboratorio, per essere successivamente analizzata e caratterizzata impiegando diverse tecniche analitiche.

Il confronto tra la composizione chimica dell'aerosol, degli hoar e della neve superficiale fornirà importanti informazioni sui processi deposizionali (deposizione secca e umida e uptake di specie gassose) e sui processi post-deposizionali (sublimazione/ricondensazione e fotolisi).

I risultati ottenuti dalle analisi chimiche svolte sui campioni raccolti costituiscono un data set fondamentale per la conoscenza della composizione chimica dell'aerosol atmosferico in Antartide Centrale.

## **1.1 Paleoclimatologia**

L'obiettivo principale della paleoclimatologia è la ricostruzione delle variazioni passate del clima e i loro legami con i sistemi ambientali su scala regionale e globale. Tale studio può permettere di identificare e quantificare l'impatto dell'attività umana sulla naturale variabilità del sistema climatico, cercando di prevedere le variazioni future o avere il tempo di adattarvi.

Gli strumenti che possono essere utilizzati per questo tipo di studio sono qui sotto elencati:

- una larga varietà di archivi di dati sia naturali (carote di ghiaccio e di sedimenti marini, cerchie legnose degli alberi, coralli) che documentari (misure di parametri meteo, testimonianze o descrizioni storiche, informazioni sullo stato dell'ambiente da dipinti o foto);
- una vasta disponibilità di parametri utilizzabili come "proxy" di parametri climatici o ambientali, cioè in grado di dare informazione indiretta, ma univoca, sulle variazioni climatiche e ambientali avvenute nel passato. Un tipico esempio è

costituito dal rapporto isotopico  $\delta^{18}\text{O}$  (rapporto tra gli isotopi  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$ , rispetto ad una composizione standard) nella neve, da cui può essere ricavata la temperatura del sito al momento della deposizione. Tali parametri, costituiti generalmente da componenti chimici o rapporti isotopici devono essere conservativi (stabili nel tempo) e dare dei segnali decifrabili negli archivi naturali attraverso tecniche di microbiologia (microfossili), sedimentologia, geochimica e analisi isotopica;

- la disponibilità di affidabili tecniche di datazione degli archivi naturali sedimentari (carote di ghiaccio e carote marine), come il conteggio degli strati annuali identificati da marker stagionali (datazione stratigrafica) o l'uso di tecniche di datazione assoluta basate sul tempo di decadimento di radio-isotopi;
- lo sviluppo di modelli numerici per la ricostruzione del clima passato.

Il più importante obiettivo della paleoclimatologia può essere indicato nella ricostruzione di un continuo record paleoclimatico e paleoambientale con una risoluzione temporale più alta possibile: da annuale a decennale per l'Olocene (ultimi 11.500 anni), da decennale a secolare per i cicli glaciale-interglaciale dell'ultimo milione di anni.

## 1.2 Sistema Climatico

Esistono molti modi in cui il clima può variare, quelli più comuni sono rappresentati in *figura 1.2.1* dove sono evidenziate variazioni periodiche, quasi-periodiche o non-periodiche. Sebbene sia comune considerare il clima come una funzione della circolazione atmosferica in un periodo di tempo, in realtà il clima è il prodotto finale di una moltitudine di interazioni tra molti e diversi sottosistemi come: l'atmosfera, gli oceani, la biosfera, la superficie terrestre e la criosfera. Ognuno di questi sottosistemi è legato in qualche modo agli altri (*figura 1.2.2*) in modo che i cambiamenti in uno di essi dia luogo a cambiamenti negli altri. L'atmosfera è il sottosistema più variabile tra tutti; ha un calore specifico basso e risponde molto rapidamente alle perturbazioni esterne. A causa della maggiore capacità di accumulare calore dell'acqua rispetto all'aria, gli oceani immagazzinano grandi quantità di energia e quindi possono funzionare da

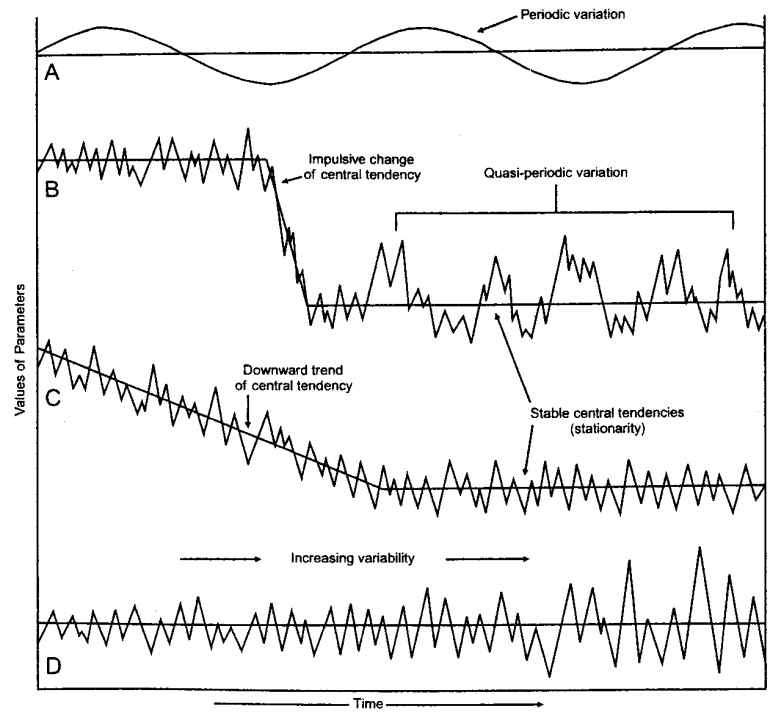


Figura 1.2.1 Alcuni esempi di variazioni climatiche.

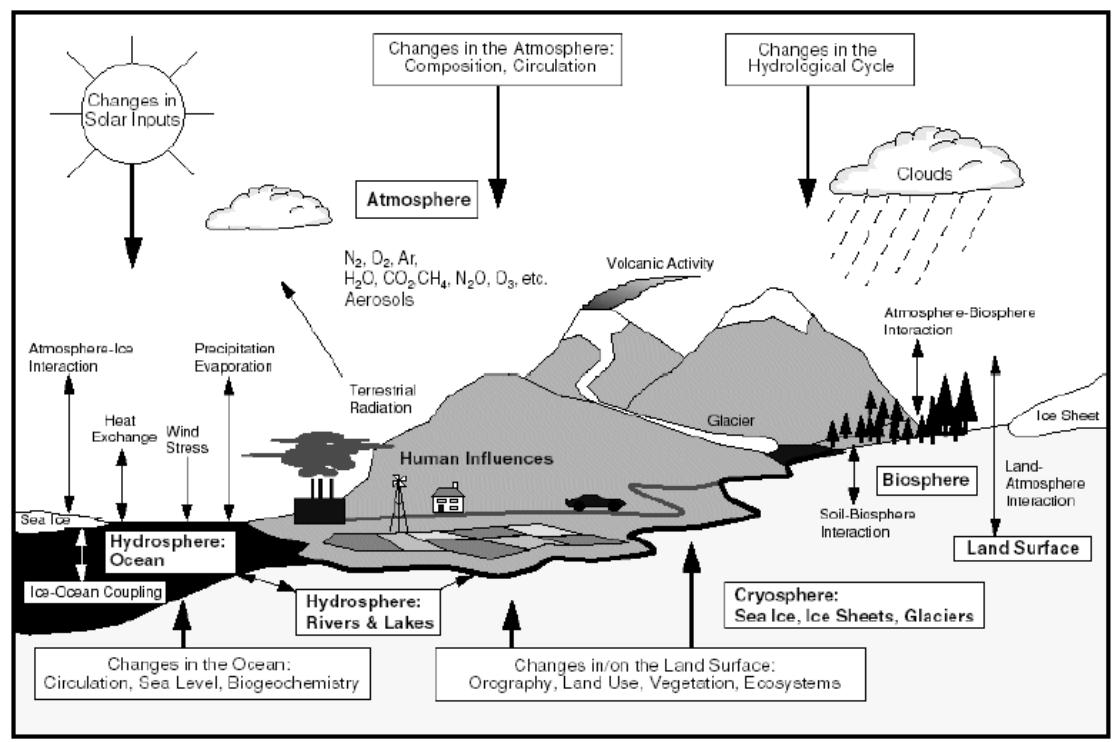


Figura 1.2.2 Rappresentazione schematica del sistema climatico.

tamponi in caso di grandi variazioni stagionali di temperatura. Attualmente gli oceani coprono il 71% della superficie terrestre e giocano un ruolo fondamentale nel bilancio energetico della Terra. Gli oceani sono inoltre più estesi nell'emisfero meridionale tra 30 e 70° S e meno estesi nella fascia tra 50 e 70° N. Questa distribuzione tra terra e mare è di grande importanza essendo responsabile delle differenze nella circolazione atmosferica tra i due emisferi. La superficie terrestre interagisce con gli altri componenti del sistema climatico su tutte le scale temporali. La criosfera consiste in ghiacciai montani e ghiacciai continentali e la sua importanza nel sistema climatico risiede nel grande albedo che le zone coperte di ghiaccio o neve esercitano. Il componente finale del sistema climatico è la biosfera che consiste dei mondi animale e vegetale. La vegetazione non solo incide sull'albedo, sulla rugosità e sulla evapotraspirazione della superficie terrestre, ma influenza anche la composizione chimica dell'atmosfera tramite la fotosintesi. Tutti i componenti del clima sono accoppiati tra loro in modo tale che i cambiamenti in un sottosistema possono scatenare cambiamenti compensatori attraverso tutto il sistema climatico. Le interazioni che tendono a compensare la perturbazione e ad annullarla sono dette di feedback negativo; può anche succedere che le interazioni tendano ad alimentare l'impulso iniziale, in questo caso si parla di feedback positivo.

### **1.2.1 Fattori di controllo del clima**

La natura del clima sulla Terra, sia su scala globale che regionale, è il risultato di un sistema interconnesso guidato dal non uniforme riscaldamento del pianeta da parte della radiazione solare. Il bilancio radiante della Terra prevede un complessivo equilibrio tra la radiazione entrante e quella uscente. Questo bilanciamento non è mantenuto durante i periodi in cui la Terra si scalda o si raffredda, uscendo o entrando in periodi glaciali.

La quantità media di energia ricevuta dalla parte superiore dell'atmosfera è di circa 343 W/m<sup>2</sup>. Solo una frazione di questo flusso di calore è trattenuto dalla Terra, perché una parte è riflessa o irradiata verso lo spazio. Il processo di irraggiamento da parte della Terra verso l'esterno è completamente diverso da quello di riflessione. In quest'ultimo caso, la radiazione viene rinviata nello spazio senza essere assorbita e senza variazione della sua lunghezza d'onda. La superficie terrestre, invece, riemette radiazioni a

maggior lunghezza d'onda (prevalentemente nell'infrarosso). Tale radiazione può essere assorbita dai gas atmosferici come vapor d'acqua, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O. Tale processo è conosciuto come "effetto serra" e svolge un ruolo fondamentale nei processi di controllo e forzatura climatica.

La quantità di calore che raggiunge la superficie terrestre dipende dall'angolo sotto al quale i raggi del sole intercettano la superficie della Terra (diminuendo l'angolo di incidenza – radiazione più obliqua – l'irraggiamento si disperde su una superficie maggiore) e dallo spessore di atmosfera attraversata dalla radiazione incidente (lo spessore aumenta aumentando l'obliquità della radiazione). L'effettivo flusso solare non è tutto disponibile per riscaldare l'atmosfera, gli oceani e le masse continentali, perché circa il 30% di esso è riflesso indietro nello spazio, principalmente dalla parte superiore delle nubi, ma anche dalla superficie del mare e della terra. Il potere riflettente è definito albedo. Il ghiaccio ha una elevatissima albedo (circa il 90%), così che la copertura glaciale contribuisce notevolmente alla riflessione globale della radiazione solare.

La differenza tra la quantità di calore assorbito dalle basse e dalle alte latitudini (gradiente meridionale) è il motore dei sistemi di circolazione atmosferica e oceanica. Le circolazioni atmosferica e oceanica sono modificate dagli effetti della rotazione terrestre (forza di Coriolis), dalla configurazione degli oceani e dei continenti e dal loro rilievo topografico.

Un fondamentale tipo di interazione oceano/atmosfera è costituito dalla circolazione profonda oceanica. Essa ha una forte influenza sul clima globale, non solo come processo di trasporto di calore, ma anche perché influenza il contenuto di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera. La circolazione profonda è causata da variazioni di densità dell'acqua oceanica, provocate da variazioni di temperatura e di salinità; per tale ragione, la circolazione oceanica profonda è definita circolazione termo-salina (thermo-haline circulation). Una rappresentazione altamente schematica dei tre componenti chiave del sistema globale di circolazione termo-salina è mostrato in *figura 1.2.3* (pagina 16). Essi sono costituiti da:

- il nastro trasportatore Atlantico (Atlantic Conveyor);
- la circolazione ad anello dell'Oceano Meridionale (Southern Ocean Raceway);
- il nastro trasportatore opposto degli Oceani Pacifico e Indiano (Pacific and Indian Ocean Anticonveyor).



Ogni fattore che può causare variazioni climatiche è definito fattore o funzione di forzatura (forcing factor). La sensibilità climatica della Terra verso i differenti fattori è difficile da valutare. Ad esempio, modelli teorici stimano che un aumento dell'irraggiamento solare di  $4\text{-}4.5\text{ W/m}^2$  possa causare una variazione di temperatura da  $1.5$  a  $5.5^\circ\text{C}$ , il che significa che la sensibilità climatica rispetto alle variazioni di irraggiamento è mediamente di  $0.75^\circ\text{C W}^{-1}\text{ m}^2$ . Sulla base di questa stima si può valutare che un raffreddamento globale di circa  $5^\circ\text{C}$ , stimato come differenza di temperatura media tra un regime glaciale e uno interglaciale, possa essere attribuito ad una diminuzione di irraggiamento effettivo di circa  $7\text{ W/m}^2$ , che corrisponde ad una diminuzione del 3% dell'irraggiamento attuale (circa  $240\text{ W/m}^2$ ). Questo valore è troppo grande rispetto alle fluttuazioni stimate del flusso solare totale (inferiori a 0.2%) e quindi qualche altro fattore deve essere intervenuto per cambiare il sistema climatico della Terra tra periodi interglaciali e glaciali. Quali fattori di forzatura possono avere operato per causare un raffreddamento tale da portare la Terra in un regime glaciale? La quantità di radiazione solare che riscalda la superficie terrestre potrebbe essere stata ridotta in tre principali modi:

- una riduzione dell'irraggiamento solare che raggiunge la parte superiore dell'atmosfera (dovuta, ad esempio, a variazioni del flusso solare);
- un aumento dell'albedo terrestre dovuto alla più grande estensione delle calotte glaciali;
- una riduzione della concentrazione di gas serra nell'atmosfera, che potrebbe aver causato un ridotto assorbimento di radiazione ad elevata lunghezza d'onda nell'atmosfera stessa.

Tra i vari componenti che giocano un importante ruolo nell'instaurarsi di determinate condizioni climatiche globali, l'aerosol atmosferico è uno fra quelli di cui meno si conoscono i meccanismi che determinano la sua influenza sul clima, al punto che non è chiaro se per le particelle di aerosol è prevalente il ruolo di feedback positivo o negativo. Tale incertezza è fondamentalmente dovuta all'estrema complessità della natura dell'aerosol, sia per quanto riguarda le dimensioni, la natura chimica e le proprietà fisiche di interazione con la radiazione solare, che cambiano notevolmente in dipendenza della sorgente da cui le particelle atmosferiche derivano. Queste

considerazioni sono sufficienti a spiegare il perché degli ingenti sforzi che negli ultimi anni sono stati effettuati per la comprensione dei meccanismi in cui sono coinvolti gli aerosol atmosferici e per la loro caratterizzazione chimica e fisica.

### **1.3 Il particolato atmosferico**

L'aria è una miscela complessa di composti gassosi, liquidi e solidi. La componente solida e liquida dell'aerosol atmosferico è definita particolato atmosferico (o polvere, nel caso di sole particelle solide) e riveste un ruolo importante nelle trasformazioni chimiche e nei processi fisici di interazione con la radiazione solare che avvengono nella stratosfera e nella troposfera. Questa componente può essere di origine antropica o naturale e varia largamente in termini di concentrazione nell'aria, di composizione chimica, di omogeneità e di dimensione, morfologia e struttura superficiale delle particelle che la costituiscono secondo la zona in esame e del periodo temporale considerato. Il particolato atmosferico ha una profonda influenza sugli equilibri naturali dell'ambiente, sulla salute degli esseri viventi, sulla conservazione dei materiali, sulla trasparenza dell'atmosfera e soprattutto sul clima terrestre. Tali particelle, infatti, agiscono efficacemente come nuclei di condensazione delle nubi o come superfici catalitiche di reazioni eterogenee che prendono parte nell'atmosfera (ne sono esempi i processi di ossidazione dei composti dei cicli dello zolfo, del carbonio e dell'azoto che avvengono nella bassa troposfera e l'ozonolisi nella stratosfera).

Per stabilire il potenziale impatto ambientale e gli effetti tossicologici del particolato atmosferico è necessaria una accurata e dettagliata caratterizzazione chimica e fisica delle particelle che lo compongono. La frazione micrometrica e submicrometrica è quella che presenta il più alto impatto sanitario, ambientale e climatico a causa della sua capacità di penetrare profondamente nei sistemi respiratori degli esseri viventi, dell'elevatissimo rapporto superficie/volume, della maggiore capacità di costituire nuclei di condensazione per le nubi e di controllare, di conseguenza, le precipitazioni atmosferiche; tali frazioni di particelle hanno inoltre una maggior persistenza nell'atmosfera (che ne assicura un trasporto su scala globale) e la possibilità di interagire con la radiazione solare modificando il budget radiativo terrestre.

Quest'ultima caratteristica è alla base delle variazioni climatiche che possono essere innescate o mantenute da processi di light-scattering o di assorbimento della radiazione solare a bassa lunghezza d'onda (UV-vis) incidente sulla Terra o da essa riemessa a lunghezze d'onda più elevate (vicino IR) come il raffreddamento indotto dall'immissione di notevoli quantità di gas e particolato nella troposfera e nella stratosfera da parte di eruzioni vulcaniche esplosive o il riscaldamento troposferico per effetto serra.

I gas e il particolato atmosferico sono in grado di interagire profondamente con i cicli biogeochimici naturali, costituendo dei fattori di controllo capaci di contrapporsi (feedback negativo) o di amplificare (feedback positivo) le variazioni climatiche o ambientali in atto, come influenzare la riflettività dell'atmosfera o albedo (controllando così la quantità di radiazione luminosa che raggiunge la superficie terrestre e modificando la produzione di biomassa vegetale variando l'intensità e l'efficienza dei processi di fotosintesi clorofilliana), regolare il regime delle precipitazioni e interessare i processi di trasporto atmosferico e di deposizione sulle superfici continentali e oceaniche di sostanze favorevoli o tossiche per i cicli biologici. La concentrazione, la natura fisica e la composizione chimica di gas e aerosol atmosferici hanno svolto e svolgeranno in futuro un ruolo fondamentale nell'innescare, la distribuzione interemisferica, il mantenimento o la variazione dei grandi mutamenti climatici su scala globale che si sono succeduti nel tempo. E' ormai ben nota, ad esempio, la stretta correlazione tra la concentrazione e la composizione dell'aerosol atmosferico e i cicli climatici glaciale-interglaciale, anche se non appare ancora chiaro il loro rapporto causa/effetto. Una efficace caratterizzazione chimica e fisica dell'aerosol atmosferico attraverso l'analisi chimica di componenti solubili e insolubili del particolato può permettere una corretta valutazione dell'effetto degli aerosol sugli ecosistemi, con particolare riguardo agli effetti climatici, ambientali e tossicologici.

## **1.4 Effetti globali dell'aerosol atmosferico**

L'aerosol atmosferico è una complessa e dinamica mistura di particelle solide e liquide di origine naturale e antropica; la corretta valutazione della sua composizione chimica

richiede una preliminare valutazione dell'aerosol naturale di background, cioè presente in atmosfera anche in assenza di attività antropica. All'altro estremo c'è invece l'aerosol urbano che è dominato da fonti antropiche. In entrambi i casi le particelle primarie di aerosol sono continuamente immesse nell'atmosfera, mentre quelle secondarie vengono prodotte, a partire da quelle primarie, all'interno di essa. Entrambe le tipologie di particelle possono subire processi di crescita e di evaporazione, o essere coinvolte in reazioni chimiche e subire processi di rimozione. La varietà di tagli dimensionali presente in atmosfera riflette la complessa interazione fra tutti questi processi.

L'atmosfera è lo strato d'aria che circonda la Terra e si estende per un'altezza di oltre 150 km. Per convenzione si è soliti dividere l'atmosfera in strati sovrapposti.

La stratificazione dell'atmosfera terrestre ha una grande influenza sui meccanismi di trasporto a lungo raggio (che sono quelli che maggiormente interessano il continente antartico) e sul tempo di residenza in atmosfera dell'aerosol; infatti, i componenti dell'aerosol possono essere trasportati più o meno lontani dalla loro originaria sorgente secondo lo strato atmosferico (e quindi la quota) in cui sono emessi. Per tale motivo risulta di particolare importanza conoscere i vari strati e le relative variazioni spaziotemporali dell'atmosfera terrestre.

Come si può vedere dalla *figura 1.4.1* la troposfera rappresenta la porzione più bassa dell'atmosfera di spessore variabile ai poli (7.5 km) e all'equatore (14-16 km); vi si trovano nubi di vapore acqueo e vi si riscontra un gradiente termico che causa considerevoli movimenti d'aria. La parte più alta dell'atmosfera è, invece, chiamata stratosfera. Si tratta di una regione isoterma (-65°C ai poli e -80°C all'equatore) dove non vi sono nuvole di vapore acqueo e movimenti d'aria causati da differenze di temperatura.

L'aerosol atmosferico ha un'influenza significativa su due importanti processi atmosferici su vasta scala: riscaldamento globale ed esaurimento di ozono. Le particelle nella stratosfera infatti influiscono direttamente sul bilancio della radiazione terrestre attraverso lo scattering della radiazione solare che provoca una variazione dell'albedo (riflettività). L'eruzione del Pinatubo ha provocato secondo **Pueschel (1996)** un cambiamento della radiazione solare che ha raggiunto la superficie della terra di  $-2.7 \text{ W/m}^2$ ; per confronto, l'effetto dell'aumento della  $\text{CO}_2$  nell'atmosfera in seguito alla Rivoluzione Industriale ha causato un incremento della radiazione solare di  $+1.25 \text{ W/m}^2$ . L'aerosol stratosferico può dunque avere un effetto sulla temperatura superficiale

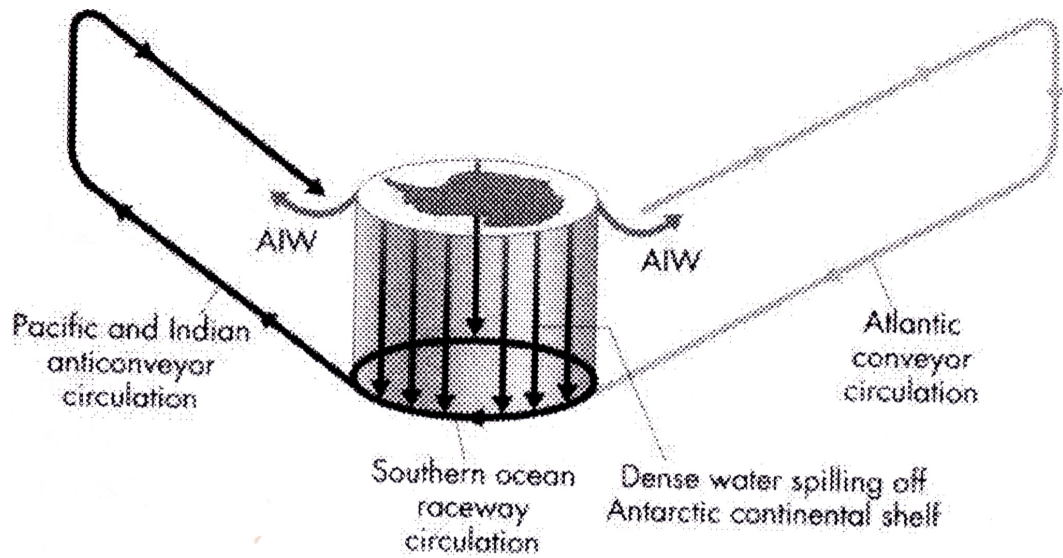


Figura 1.2.3 Il sistema globale della circolazione oceanica termosalina profonda. Schema che mostra i tre componenti-chiave del sistema.

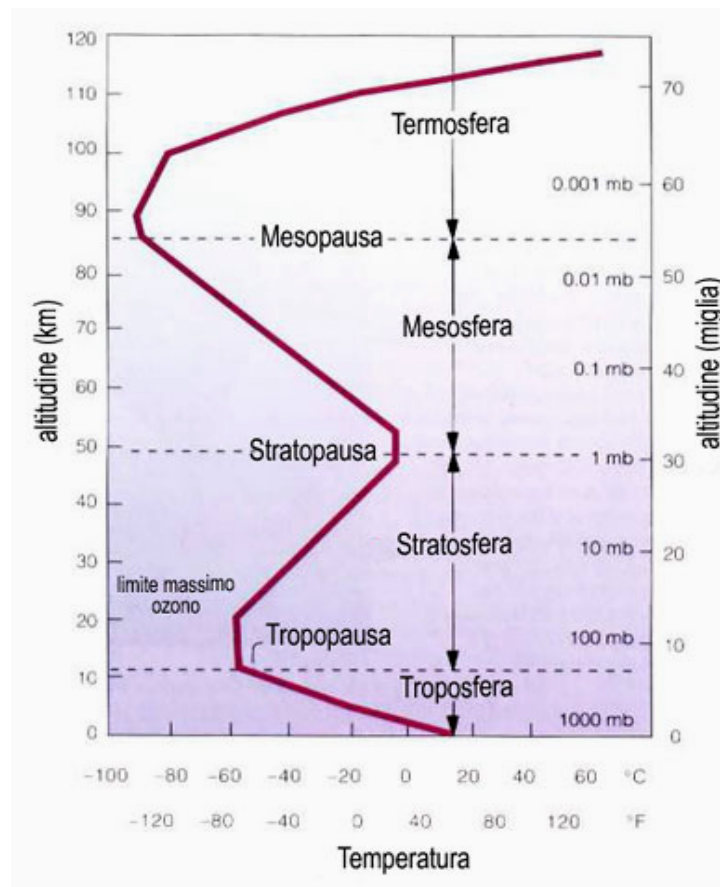


Figura 1.4.1 Stratificazione dell'atmosfera in funzione della distanza dalla superficie terrestre.

globale, che è dello stesso ordine di grandezza, ma opposto, di quello dei gas serra, e deve essere incluso nella valutazione del riscaldamento globale.

Anche l'aerosol troposferico può influenzare il clima. Le particelle troposferiche disperdono infatti la radiazione solare incidente attraverso due meccanismi: diretto, da parte dell'aerosol troposferico e indiretto, dovuto ad un incremento della riflettività delle nubi. Quando infatti si verifica un aumento della concentrazione dei nuclei di condensazione troposferici si ha un aumento delle gocce di umidità al loro interno e conseguentemente un loro maggiore effetto riflettente. Entrambi i meccanismi modificano il bilancio radiativo terrestre e i meccanismi di raffreddamento della superficie terrestre. L'effetto di riscaldamento, legato in questo caso all'aerosol antropogenico, in quanto ha sede nella troposfera, è chiamato "effetto whitehouse" ed è analogo all'effetto serra. L'incertezza sull'entità di tale effetto è maggiore che per l'effetto serra. **Schwartz (1996)** stima che il raffreddamento dovuto all'effetto whitehouse sia dal 20 al 100% del riscaldamento dovuto all'effetto serra. La differenza sostanziale è che mentre le particelle responsabili dell'effetto whitehouse hanno un tempo di vita di circa una settimana, quelle legate all'effetto serra hanno un tempo di vita di decenni.

Le particelle di aerosol giocano un ruolo chiave anche nel processo di esaurimento dell'ozono. Durante l'inverno, nella stratosfera polare, acido nitrico e vapore acqueo condensano formando nubi stratosferiche; la superficie delle particelle che costituiscono queste nubi serve da sito catalitico per la conversione di composti del cloro (come gli antropogenici cloro-fluoro-carburi - CFC - che formano cloro molecolare e acido ipocloroso). Nella primavera polare questi composti subiscono una fotodissociazione da parte della radiazione solare con formazione di cloro atomico che reagisce con l'ozono per formare ossigeno e monossido di cloro; quest'ultimo è fotolizzato ancora a cloro e il ciclo si ripete fino alla completa distruzione dell'ozono. Le eruzioni vulcaniche accrescono questo fenomeno incrementando l'aerosol stratosferico che migra verso i poli e fornisce ulteriore superficie per l'attivazione catalitica del cloro.

## 1.5 Processi di formazione di aerosol

La composizione chimica dell'atmosfera viene continuamente modificata da processi di immissione, trasformazione, trasporto e deposizione di sostanze emesse da differenti sorgenti, che agiscono su scala locale, regionale o globale. Le fonti principali di aerosol (particellato e gas) immesso nell'atmosfera sono:

- ◆ superfici marine;
- ◆ erosione crostale;
- ◆ processi biologici marini e terrestri;
- ◆ incendi di biomassa;
- ◆ eruzioni vulcaniche
- ◆ processi chimici e fotochimica che si svolgono direttamente nell'atmosfera;
- ◆ attività antropica.

Negli ultimi due secoli, in seguito all'avvento dell'epoca industriale, l'attività antropica si è rivelata essere una fonte particolarmente intensa e differenziata di contaminanti ambientali. Tali emissioni variano grandemente nel tempo e nello spazio, in funzione della distribuzione delle sorgenti di emissione, dei tempi di residenza delle sostanze immesse o trasformate nell'atmosfera e delle condizioni meteorologiche che governano i loro processi di trasporto e rimozione.

Gli aerosol prodotti dall'emissione diretta di particellato o dalla sua formazione a seguito di trasformazioni gas-particella seguono, solitamente, processi di trasporto diversi, a causa delle notevoli differenze delle classi dimensionali a cui tali aerosol appartengono. Infatti, i processi di conversione gas-particella comportano, generalmente, la formazione di particellato atmosferico di minori dimensioni (tipicamente submicrometriche), che permette una loro distribuzione a carattere globale a causa dei maggiori tempi di permanenza nell'atmosfera. Tali particelle costituiscono la maggior parte dei nuclei di condensazione delle nubi (CCN – Cloud Condensation Nuclei) e, di conseguenza, rivestono una particolare importanza climatica ed ambientale. Per contro, il particellato più grande, immesso nell'atmosfera da processi di produzione diretti (erosione crostale, spray marino), costituisce la massa

quantitativamente dominante dell'aerosol atmosferico, così che le sue deposizioni, generalmente su scala locale o regionale a causa della veloce sedimentazione (brevi tempi di residenza), possono incidere significativamente sui bilanci di materia degli ecosistemi. Si possono così individuare due principali tipologie di aerosol:

- materiale particellato primario (deriva dalla dispersione di solidi o liquidi provenienti direttamente dalla superficie terrestre);
- materiale particellato secondario (si forma in seguito a reazioni chimiche nell'atmosfera e prevede generalmente conversioni gas-particella).

Gli aerosol secondari consistono soprattutto di particelle contenenti  $H_2SO_4$ , per ossidazione di  $SO_2$  (prodotta da attività biogenica, antropogenica, vulcanica o da incendi forestali),  $HNO_3$ , per ossidazione atmosferica degli ossidi di azoto  $NO_x$ , e particelle contenenti composti del ciclo del carbonio (soprattutto metano e idrocarburi a catena corta). L'aerosol risultante è generalmente costituito da particelle acide ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ , acidi carbossilici), più fini e, di conseguenza, con tempi di residenza maggiori. La reazione di neutralizzazione tra  $H_2SO_4$  e  $NH_3$  porta alla formazione di aerosol costituiti da solfati e bisolfati di ammonio, che sono tra i principali responsabili della riduzione della trasparenza ottica dell'atmosfera in aree inquinate.

Una delle più importanti fonti di aerosol secondario nelle aree oceaniche è costituita dall'attività fitoplanctonica, con formazione di  $H_2SO_4$  e acido metansolfonico (MSA) come prodotti finali dell'ossidazione del principale metabolita dimetilsolfuro (DMS). In aree remote la produzione di  $H_2SO_4$  e MSA diviene dominante come fonte di particelle di nucleazione e accrescimento di aerosol, così tali sostanze divengono determinanti come nuclei di condensazione delle nubi. Esse assumono un ruolo fondamentale nei processi climatici, attraverso un meccanismo di feedback negativo: una maggiore attività fitoplanctonica comporta una maggiore produzione di DMS che, trasformatosi in  $H_2SO_4$  e MSA provoca una maggiore copertura nuvolosa. Il relativo aumento di albedo diminuisce l'irraggiamento solare sulla superficie marina, con conseguente diminuzione dell'attività fitoplanctonica e di DMS (*figura 1.5.1*).



## 1.6 Aerosol naturale di background

La differenziazione fra le fonti può essere complessa, perché il loro contributo all'aerosol atmosferico varia molto a causa dei processi di trasporto a lunga distanza e dei meccanismi di rimozione. Gran parte del materiale particolato derivante dall'erosione crostale, dalle emissioni vulcaniche e dall'emissioni antropogeniche dirette è per larga parte costituito da particelle che si depositano in prossimità della fonte; altre fonti, come i processi di conversione gas-particella, gli incendi boschivi e le reazioni fotochimiche, producono invece materiale particolato fine che rimane sospeso per diversi giorni, sufficienti a percorrere grandi distanze. Le fonti antropogeniche contribuiscono dal 10% al 50% alle emissioni globali. Le fonti naturali sono distribuite su vasta scala, mentre le fonti antropogeniche sono concentrate in ristrette porzioni del globo: nelle aree industrializzate infatti il contributo antropico supera quello naturale.

L'aerosol stratosferico può avere significativi effetti sul clima; la fonte primaria di particolato nella stratosfera (da 11 a 50 km) è la formazione di gocce di acido solforico per conversione gas-particella dell'  $\text{SO}_2$  immesso in atmosfera dalle eruzioni vulcaniche. Queste gocce si formano per nucleazione omogenea che coinvolge reazioni fotochimiche fra  $\text{SO}_2$  e vapore acqueo. Lo strato di ozono nella bassa stratosfera assorbe la radiazione solare e riscalda l'aria circostante. Il riscaldamento crea un'inversione di temperatura e una regione di stabilità atmosferica. Le gocce di acido solforico formatesi nella stratosfera si accumulano in questo strato stabile a 18-20 km, chiamato "*Junge layer*".

I maggiori vulcani possono incrementare la concentrazione di particolato stratosferico di due ordini di grandezza. L'eruzione del Pinatubo nel 1991 ha immesso 14-20 Tg di  $\text{SO}_2$  nella stratosfera, causando un incremento di concentrazione di aerosol da  $2\text{-}5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $20\text{-}100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Prima di questa eruzione la distribuzione dimensionale delle particelle aveva un diametro medio (CMD - Count Median Diameter) di  $0.14 \mu\text{m}$  e una deviazione standard geometrica (GSD) di 1.6  $\mu\text{m}$ , dopo è passato a 0.66 di CMD e a 1.5 di GSD. Va considerato che l'unica fonte antropogenica di particolato nella stratosfera è costituita dagli aerei che volano ad alta quota, ma questi rappresentano solo l'1% dell'aerosol stratosferico totale.

A causa della stabilità e della scarsa varietà di componenti della stratosfera, le nubi non vi si formano. L'assenza di formazione di nubi previene la rimozione di particelle per azione della pioggia. Per questo, poiché la concentrazione delle particelle è soltanto di poche unità per centimetro cubico, esse crescono per coagulazione e come conseguenza la loro rimozione per semplice deposizione è impercettibile. Allo stesso modo la crescita per condensazione è bassa, a causa della bassa concentrazione di vapore. Di conseguenza il tempo di vita delle particelle nella stratosfera è 1-2 anni, contro le 1-2 settimane della bassa troposfera.

L'aerosol naturale di background nella troposfera dipende dalle emissioni dirette e dai fenomeni di trasformazione gas-particella a partire dalle fonti naturali. Sulla base della massa, le emissioni dirette dei deserti, degli oceani, e della vegetazione, sono la più grande fonte di particolato. L'80% dell'emissione diretta proviene dai più bassi strati della troposfera, di conseguenza l'aerosol troposferico varia molto con l'altitudine. Sopra una quota di pochi km la concentrazione delle particelle è poco influenzata dall'emissione diretta dalla superficie della terra e la distribuzione dimensionale in questa regione è simile a quella dell'aerosol di background. Una ulteriore distinzione può essere fatta fra aerosol continentale e marino di background. **Whitby (1978)** riassume in tre modi la distribuzione dimensionale dell'aerosol di background: nuclei, accumulazione e particelle grosse. La concentrazione per i tre modi è rispettivamente  $6400/\text{cm}^3$ ,  $2300/\text{cm}^3$  e  $3/\text{cm}^3$ . Ogni modo può essere rappresentato da una distribuzione lognormale. La distribuzione per i tre modi può essere così schematizzata: nuclei – CMD =  $0.015 \mu\text{m}$ , GSD = 1.7; accumulazione – CMD =  $0.076 \mu\text{m}$ , GSD = 2.0; particelle grosse – CMD =  $1.02 \mu\text{m}$ , GSD = 2.16.

La *figura 1.6.1* riassume la distribuzione dimensionale dell'aerosol di background: fornire una definizione di aria pulita è complesso, a causa del sostanziale contributo dell'aerosol naturale di background. Una utile, sebbene arbitraria, definizione è "aria con un contenuto totale di particelle (misurata con un contatore di nuclei di condensazione) minore di  $700/\text{cm}^3$ ". L'aerosol naturale di background in siti remoti e ad una altitudine maggiore di 2 km solitamente soddisfa questa definizione di aria pulita.

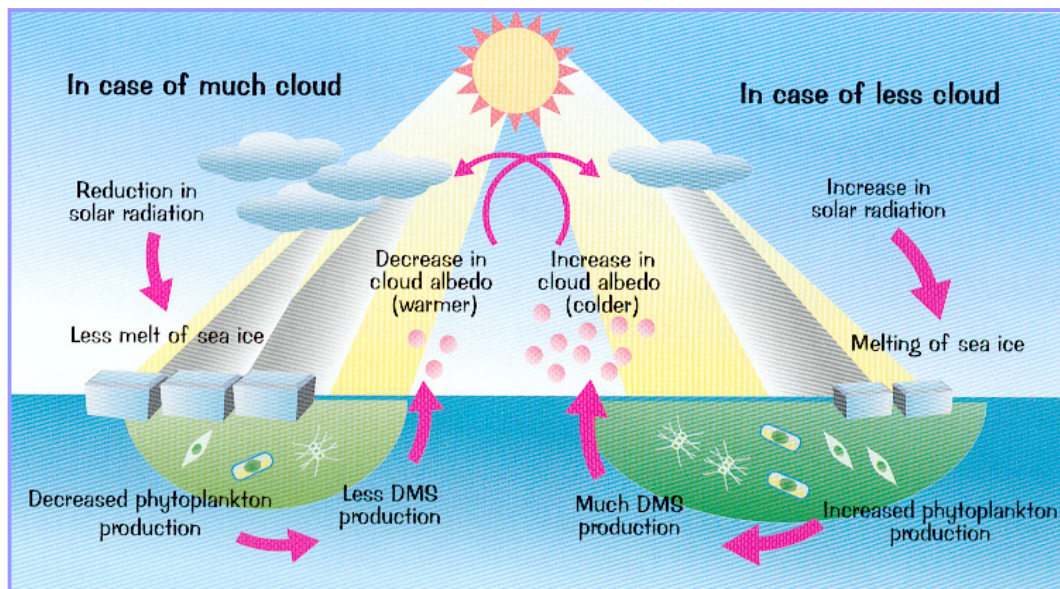


Figura 1.5.1 Aerosol biogenico secondario e meccanismi feedback.

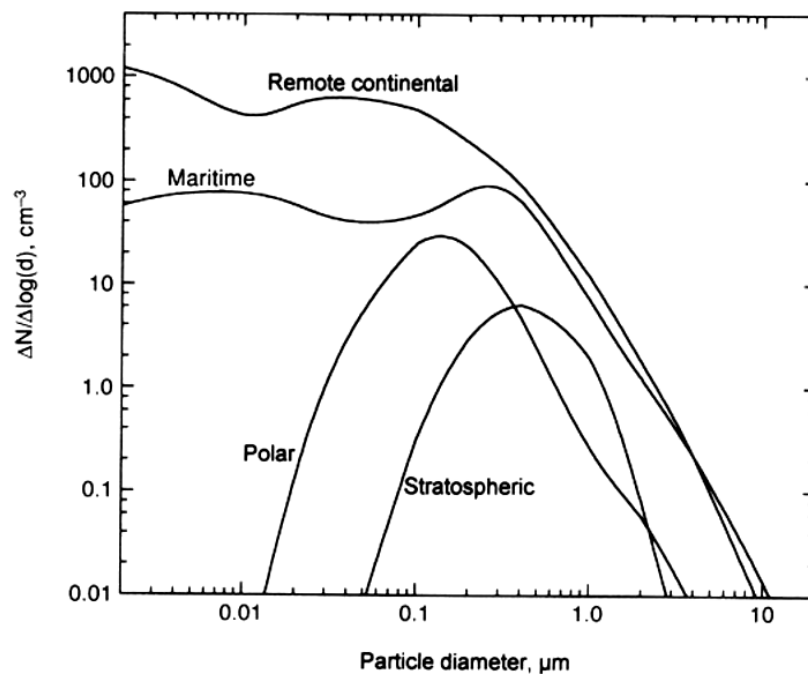


Figura 1.6.1 Distribuzione dimensionale delle particelle di aerosol di background (Jaenicke 1986).

## 1.7 Aerosol in aree remote come l'Antartide

Gli aerosol in regioni remote, caratterizzate da forti contributi oceanici come in Antartide, si formano attraverso processi di emissione, trasformazione e accrescimento delle particelle o sostanze provenienti dalle fonti naturali primarie e secondarie (cicli bio-geo-chimici) e sono distribuiti nell'atmosfera attraverso processi di trasporto a medio-lungo raggio. Questi processi differiscono fondamentalmente tra di loro sulla base delle dimensioni e della reattività delle particelle costituenti l'aerosol e delle interazioni che esse possono avere da parte dei diversi ecosistemi che le hanno generate o che esse attraversano durante il loro movimento nell'atmosfera.

Nelle regioni circum-antartiche si possono avere interscambi di materia e di energia attraverso le interfacce che collegano tra di loro i vari ecosistemi:

- *Strato limite continentale*: riguarda l'interscambio di materia e energia tra le masse continentali disposte a Nord dell'Antartide (Africa, America Meridionale, Australia) e la troposfera. L'aerosol di tipo continentale è caratterizzato da contributi crostali (Ca, Mg, Fe, Al), solfato di ammonio (relativo alla reazione di neutralizzazione tra  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NH}_3$ ), nitrati e componenti di origine antropica.

- *Strato limite oceanico*: interscambio tra le masse oceaniche ad elevate (circolo polare antartico) e medie latitudini e la troposfera. Questo ecosistema è fortemente dominato dai processi dell'attività fitoplanctonica, di cui il maggior prodotto è costituito dal dimetilsolfuro (DMS). Il DMS viene ossidato nell'atmosfera prevalentemente a  $\text{SO}_2$  ed in seguito ad acido metansolfonico (MSA) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (*Figura 1.7.1*, pagina 29); tali componenti sono quindi caratteristici di tale tipo di aerosol (aerosol marino secondario). La fonte biogenica presenta, ovviamente, un forte carattere stagionale, incrementato dal fatto che nell'inverno polare è praticamente assente la luce solare, mentre l'estate è interessata da un irraggiamento solare continuo.

- *Strato limite marino locale*: produzione di aerosol con particelle relativamente grandi e capaci, pertanto, di essere trasportate a distanze e quote non troppo elevate. L'aerosol di tale provenienza è fondamentalmente costituito dallo spray marino ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ma anche altri costituenti possono, talvolta, divenire importanti:

apporti crostali dalle zone costiere deglacciate, prodotti del metabolismo degli animali superiori (es.  $\text{NH}_3$ ) che vivono lungo le coste, emissioni di contaminanti antropogenici (basi antartiche e circolazione di navi ed aerei).

· *Stratosfera*: costituisce una potenziale fonte di nitrati, fluoruri, solfati di origine biogenica e vulcanica, attraverso meccanismi di scambio con la troposfera.

Il trasporto dei vari componenti dalle “riserve” atmosferiche alle coste dell’Antartide copre un vasto campo di distanze e può operare con efficienza dipendente dall’intensità dei fenomeni atmosferici e dalla stagionalità.

Misure effettuate su  $^{85}\text{Kr}$  e  $\text{SF}_6$ , come traccianti di trasporto atmosferico (**Wagenbach et al., 1996**), hanno mostrato che lo scambio atmosferico tra i due diversi emisferi avviene con tempi dell’ordine di un anno. Tale tempo è circa un ordine di grandezza superiore al tempo di vita media della maggior parte dei componenti dell’aerosol nell’atmosfera. L’interscambio con l’emisfero nord, può essere quindi considerato trascurabile ai fini del suo impatto sulla composizione dell’aerosol antartico. Solo grandi eventi capaci di immettere nella stratosfera un elevato numero di particelle (eruzioni vulcaniche di tipo esplosivo avvenute a latitudini minori di  $20^\circ$  N, grandi incendi di foreste e savane, esplosioni nucleari), può lasciare tracce rivelabili nel manto nevoso dell’Antartide. Questo può avvenire, in particolare, nel caso che vengano immesse nella stratosfera particelle sub-micrometriche, caratterizzate da tempi di residenza notevolmente elevati. Il tempo di residenza nell’atmosfera è un fattore determinante per la capacità di dispersione omogenea delle sostanze emesse e per l’efficienza dei processi del loro trasporto. Alti tempi di residenza sono caratteristici di sostanze dotate di scarsa reattività emesse in fase gassosa o in fase dispersa su particelle estremamente fini, oppure di particelle emesse negli strati più alti della troposfera o, addirittura, nella stratosfera. Alti tempi di residenza permettono una distribuzione più uniforme delle sostanze emesse, con possibilità di trasporto a livello globale. Brevi tempi di permanenza sono caratteristici di efficaci processi di dilavamento atmosferico, che causano la deposizione di tali sostanze in aree relativamente vicine alla sorgente. Di conseguenza, la distribuzione di questi componenti nell’aerosol atmosferico presenta una grande variabilità spaziale. Un tipico esempio di particelle con bassi tempi di

residenza, a causa delle loro dimensioni abbastanza elevate, può essere dato dalle particelle di spray marino e da quelle derivanti dall'erosione crostale.

Il trasporto di aerosol atmosferico dalle medie latitudini meridionali sembra essere più efficiente negli strati troposferici più elevati (cioè ad alte quote), dove i tempi di vita media delle particelle e dei precursori gassosi che reagiscono con acqua (come SO<sub>2</sub>) sono maggiori rispetto allo strato limite marino, che presenta una notevole umidità (**Wagenbach, 1996**). D'altra parte, il trasporto ad elevate quote troposferiche verso l'Antartide è limitato dalla formazione di un vortice circumpolare che si instaura tra l'autunno e il tardo inverno (**Schwerdtfeger, 1984**) e che tende ad isolare il continente dalle masse d'aria originatesi alle medie-basse latitudini in tali stagioni. Come conseguenza, il trasporto dei componenti di tali masse d'aria può raggiungere le coste dell'Antartide solo in primavera-estate, attribuendo alle sostanze interessate una certa connotazione stagionale. In questo caso la stagionalità è legata non alla fonte ma ai meccanismi di trasporto. Trasporti atmosferici a lungo raggio saranno, quindi, favoriti durante la tarda primavera e l'estate. Questo è confermato da misure a lungo termine di <sup>210</sup>Pb e <sup>222</sup>Rn nell'aerosol campionato sulle coste antartiche (**Lambert et al., 1990**).

I processi di scambio stratosfera/troposfera non sono ancora ben compresi. In letteratura vengono proposti alcuni meccanismi (**Wagenbach, 1996**):

- passaggio diretto dell'aerosol tra stratosfera e troposfera, probabilmente dovuto alle variazioni stagionali di altezza della troposfera;
- iniezioni di aerosol indotte dall'ondulazione della troposfera, causata dalla presenza di catene montuose;
- ingresso nella troposfera attraverso aperture nella tropopausa a medie latitudini.

Le aree glaciali situate nelle regioni costiere dell'Antartide costituiscono una linea di confine tra le vaste aree glaciali situate ad alta quota nel Plateau Antartico e l'ecosistema costituito dagli oceani polari meridionali. Dato che le zone costiere sono esposte alle masse umide di aria marina, esse sono interessate da precipitazioni nevose relativamente elevate (alti accumuli medi annui) caratterizzate da un contenuto piuttosto elevato dei tipici componenti di origine marina, oltre che da contributi derivanti da meccanismi di trasporto a lungo raggio di materiale particellato, solubile e

in fase gassosa. Gli aerosol non marini raggiungono le calotte polari da fonti localizzate prevalentemente alle medie latitudini.

Nel caso della Groenlandia, flussi provenienti dall' Europa e dall'America Settentrionale apportano frequentemente contaminanti alla calotta glaciale nel tempo di pochi giorni. Nel caso della calotta antartica, non esistono processi di trasporto semi-diretti dalle regioni continentali. Occasionalmente, una comunicazione diretta può avvenire tra l'area della Penisola Antartica e le regioni desertiche del Sud America, con particolare riguardo alla Patagonia (**Gassò e Stein, 2007**) oppure tra i deserti australiani e le regioni costiere dell'Antartide. Tuttavia, tali circostanze si verificano difficilmente e le retro-traiettorie del movimento delle masse d'aria sopra tali notevoli distanze (6000-10000 km), calcolate da una rete meteorologica piuttosto dispersa in queste regioni, non risultano essere particolarmente affidabili.

## **1.8 Sorgenti primarie e secondarie dell'aerosol atmosferico**

Per quanto riguarda le particelle immesse direttamente nell'atmosfera, le fonti primarie naturali (in particolare lo spray marino, gli incendi forestali, le erosioni crostali e le eruzioni vulcaniche) sono dominanti rispetto alle emissioni antropiche. Per l'aerosol secondario, il contributo antropogenico è dello stesso ordine di grandezza del contributo naturale globale. Ovviamente, la concentrazione e la composizione chimica dei diversi tipi di aerosol dipende grandemente dall'intensità relativa delle diverse sorgenti che li hanno generati, dalle trasformazioni chimiche e fisiche che le particelle hanno subito al momento della formazione e durante il trasporto e dalla posizione geografica del sito di osservazione (distanza dalle fonti, altitudine, sistemi di circolazione atmosferica e oceanica).

### **1.8.1 Fonti naturali (biogeochimiche)**

#### ***1. Sistemi biologici***

**Particelle vitali** (batteri, virus, pollini, spore, etc): praticamente inesistenti in ambienti remoti come l'Antartide.

**Incendi di biomassa:** una grossa fonte di aerosol da matrici vegetali deriva dagli incendi di foreste e savane. Le particelle che ne derivano sono piuttosto piccole (fino a 0.05  $\mu\text{m}$ ) e sono trasportate per lungo raggio anche in aree remote come l'Antartide.

## ***2. Ecosistemi acquatici***

**Superficie marina:** un contributo fondamentale all'aerosol deriva dalla superficie del mare: lo spray marino è in assoluto il processo di aerosolizzazione primaria più produttivo. Lo spray marino alzato dal vento e la superficie schiumosa delle onde sono le sue manifestazioni più evidenti. In questi casi, però, le particelle che si originano sono piuttosto grosse e non vengono trasportate lontano. La fonte più importante di aerosol marino fine, capace quindi di essere trasportato a lunga distanza, proviene dalla rottura delle bolle delle onde frangenti (primario) e dall'attività biologica marina (secondario). Si ha la formazione di due tipi di particelle: film drop e jet drop. Le film drops si originano dalla rottura del film che costituisce la bolla. Sono generalmente molto piccole (da 1 a 100  $\mu\text{m}$ ) e il loro numero dipende dalla superficie della bolla. Le jet drops si originano dal collasso della bolla stessa. Sono un po' più grandi e si formano, al contrario delle film drops, in numero inversamente proporzionale alla dimensione della bolla. Si ha un massimo di produzione nel campo tra 1-10  $\mu\text{m}$ . Le bolle sono prodotte dalle cosiddette white cap (creste delle onde) che coprono mediamente il 2% della superficie marina. Le goccioline immesse nell'atmosfera possono evaporare lasciando minuti cristalli di NaCl o goccioline molto salate. Quando si seccano danno luogo a particelle di 0.1 – 4  $\mu\text{m}$ . Le jet drop producono, invece, particelle secche con diametri da 0.4 a 60  $\mu\text{m}$  (**Heitzenberg, 1989; Brimblecombe, 1996**). La produzione e la concentrazione di particelle dipende dalla velocità del vento e dall'altitudine. Il possibile scambio tra  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (biogenico, antropogenico o vulcanico) e NaCl comporta la formazione di HCl gassoso, capace di diffondersi nell'atmosfera, allontanandosi dalle zone di produzione, con conseguente variazione del rapporto Cl/Na esistente nell'aerosol rispetto alla composizione dell'acqua di mare. Data l'elevata



solubilità di HCl in acqua, però, anche tale composto possiede tempi di residenza atmosferica modesti, con elevata velocità di rimozione per cattura da parte della superficie del mare o delle precipitazioni. Un'altra significativa fonte di cloruro nell'atmosfera può essere costituita da composti organici alogenati (come metilcloruro, prodotto dall'attività biologica marina).

Negli ultimi anni, inoltre, sono state pubblicate numerose evidenze riguardo alla possibilità che una fonte massiva di particelle di sea salt in atmosfera sia dovuta alla presenza dei cosiddetti fiori di ghiaccio (frost flowers) sulla superficie del ghiaccio marino neoformato (e.g. **Wolff et al., 2006; Fischer et al., 2007**). Tale meccanismo riveste una notevole importanza in quanto, se confermato anche per le aree di plateau, potrebbe permettere la ricostruzione delle passate variazioni dell'estensione del ghiaccio marino dallo studio di stratigrafie chimiche di componenti chimici del sea salt (principalmente sea salt Na).

**Attività biologica marina:** l'oceano è una notevole fonte di composti gassosi o volatili immessi nell'atmosfera. La maggior parte di questi composti proviene dall'attività biologica marina effettuata principalmente dal fitoplancton (bloom algale) e dallo zooplancton, più che dalle specie di vita superiori. Uno dei più importanti componenti delle emissioni gassose oceaniche è il DMS. Le emissioni oceaniche di DMS rappresentano approssimativamente l'86% delle emissioni di zolfo a sud di 30°S e il 98.8% delle emissioni a sud di 60°S. Quindi, sebbene le emissioni oceaniche di DMS costituiscano solo il 21% delle emissioni globali e il 71% delle emissioni naturali (*tabella 1.8.1*), è ragionevole supporre che rappresentino un contributo dominante al ciclo dello zolfo in Antartide, come già evidenziato (anche se non quantificato) da osservazioni sperimentali e da studi modellistici (**Minikin et al., 1998; Davis et al., 1998**).

Questo composto presenta massimi di concentrazione alla superficie del mare e diminuisce con la profondità in quanto l'attività biologica diminuisce con la diminuzione della luce. Essendo un composto poco solubile e volatile, il DMS è emesso facilmente nell'atmosfera dove subisce una serie di processi ossidativi che culminano in due specie principali: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e MSA. L'aerosol costituito da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e da MSA costituisce il contributo principale all'acidità naturale delle precipitazioni in aree oceaniche e costiere non contaminate. Anche i composti del ciclo dell'azoto sono fortemente legati all'attività biologica marina.

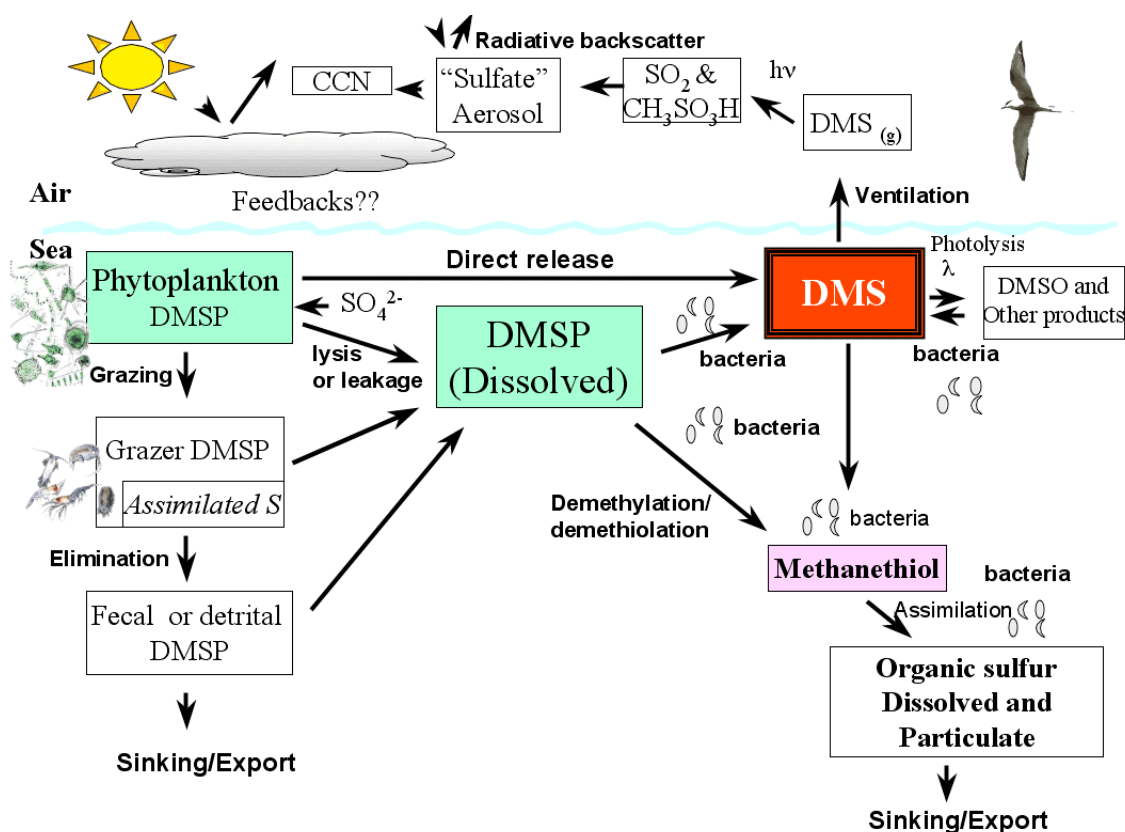


Figura 1.7.1 Ciclo dei composti dello zolfo.

Table 1. Global Emission Fluxes of Sulfur Species in LMD-ZT<sup>a</sup>

Source	DMS	SO <sub>2</sub>	Sulfate	H <sub>2</sub> S	Total	References <sup>b</sup>	Range [Penner et al., 2001]
Ocean	21 (5.8)				21 (5.8)	1	13–36
Anthropogenic		62.5 (0)	3.3 (0)	2.8 (0)	68.6 (0)	2, 3	60–100
Volcanoes		4.8 (0.3)			4.8 (0.3)	4	6–20
Biomass burning		3 (0)			3 (0)	5, 6	1–6
Biosphere	0.3 (0)			0.5 (0)	0.8 (0)	7, 8, 9, 10	0.4–5.6
Total	21.3 (5.7)	70.3 (0)	3.3 (0)	3.3 (0)	98.2 (1.25)		

<sup>a</sup>Fluxes are given in Tg S yr<sup>-1</sup>. Numbers in parentheses represent the percentage emitted south of 60°S. The ranges integrate estimates from various emission inventories reported by Penner et al. [2001].

<sup>b</sup>References: 1, Kettle et al. [1999]; 2, Benkovitz et al. [1994]; 3, Watts [2000]; 4, Andres and Kasgnoc [1998]; 5, Müller [1992]; 6, Delmas and Servant [1983]; 7, Guenther et al. [1989]; 8, Pham et al. [1995]; 9, Andreae and Andreae [1988]; 10, Andreae et al. [1990].

Tabella 1.8.1 Flussi di emissione globali per i componenti del ciclo dello zolfo, calcolati sulla base del modello di circolazione atmosferica globale del Laboratoire de Météorologie Dynamique Zoom-Tracers (LMD-ZT), ottimizzato per l'ecosistema polare. (Cosme et al., 2005, J. Geophys. Res.)

### 3. Ecosistemi terrestri

**Fonti biologiche:** sostanze correlate ai cicli del carbonio e dell'azoto sono emesse nell'atmosfera come conseguenza di processi microbiologici e fisiologici di specie animali e vegetali. CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> sono i prodotti finali dei processi di respirazione rispettivamente aerobica e anaerobica, mentre N<sub>2</sub>, NO e N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sono principalmente prodotti da riduzioni e ossidazioni di azoto inorganico nei suoli e nelle acque. Le terre umide rappresentano le principali fonti naturali della produzione globale di metano.

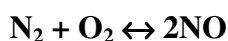
**Incendi di biomassa:** gli incendi di foreste e di savane producono enormi quantità di particolato e di composti gassosi capaci, per la notevole leggerezza delle polveri carboniose su cui vengono adsorbiti, di avere tempi di residenza nell'atmosfera molto elevati così da potersi diffondere a livello globale. Recenti studi hanno evidenziato come gli incendi da materiale vegetale siano una delle maggiori fonti di materiale particolato e di specie gassose nell'atmosfera. Questi sono costituiti specialmente da residui carboniosi, composti organici pirolizzati, cloruro di metile, ossido di carbonio e ossidi di azoto. La diffusione a livello globale delle piccole particelle originatesi dai grandi incendi forestali è dimostrata dall'individuazione, in carote di ghiaccio prelevate in Antartide e in Groenlandia, di strati costituiti da residui carboniosi e componenti tipicamente provenienti da incendi di biomassa (Cachier, 1995). Da incendi di biomassa deriva circa la metà delle quantità globali di CO, HCN, nerofumo e CH<sub>3</sub>Cl emessi nell'atmosfera. Notevoli sono anche le quantità di metalli, emessi in forme volatili o adsorbiti sulla superficie delle particelle carboniose.

**Fonti vulcaniche:** le più importanti fonti localizzate di tipo geochimico sono costituite dalle emissioni vulcaniche. Si tratta di fonti massive, ma molto variabili nel tempo e nello spazio. Le sostanze emesse principalmente sono: composti dello zolfo, acidi alogenidrici e alcuni metalli relativamente volatili (come As, Cd, Se, Zn). Durante le eruzioni vulcaniche esplosive, a causa della violenza del fenomeno, possono essere emesse sostanze direttamente nella stratosfera. Questo comporta tempi di residenza molto maggiori e possibile distribuzione a livello globale delle sostanze emesse (in dipendenza della latitudine a cui avvengono le eruzioni – solo eventi localizzati fra 20° N e 20° S possono distribuirsi a livello globale). Oltre ai vulcani vanno considerate anche fonti più continue e meno massive come le fumarole. Le eruzioni vulcaniche

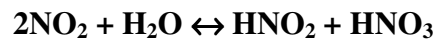
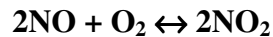
possono costituire un notevole contributo di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HF alla composizione atmosferica in periodi particolari, soprattutto per aree a scarso apporto antropogenico e crostale. Tali sostanze possono essere trasportate nell'atmosfera a livello globale, come è dimostrato dai record di eruzioni vulcaniche registrati nel ghiaccio profondo in Antartide e in Groenlandia. Durante le violente eruzioni vulcaniche, insieme ai composti gassosi viene emesso molto materiale particellato che, insieme a quello derivante dallo spray marino, riveste particolare importanza nei processi di nucleazione e di accrescimento degli aerosol. Il range dimensionale è piuttosto ampio, ma le emissioni più massive sono relative a particelle abbastanza grosse (circa 1-10 µm), con brevi tempi di residenza nell'atmosfera. Nel caso di eruzioni esplosive, tuttavia, anche le particelle grandi possono essere distribuite su scala globale, se la violenza dell'eruzione riesce ad iniettare tali particelle nell'alta troposfera o nella stratosfera.

**Erosione crostale:** l'erosione e il trasporto eolico di materiale crostale costituisce la seconda più importante fonte di aerosol primario. Trattandosi principalmente di particelle a contenuto alcalino (carbonati), è da mettere in evidenza la loro capacità di neutralizzazione delle piogge acide. La maggior parte di queste particelle è relativamente grossa e ha tempi di residenza modesti nell'atmosfera. La frazione fine e iper-fine, invece, può essere trasportata a grandi distanze. L'azione del vento è fondamentale per la formazione e il trasporto dell'aerosol crostale. L'aerosol che ne deriva mantiene una composizione simile a quella del terreno di origine. La buona correlazione tra gli elementi trovati nell'aerosol, con rapporti simili a quelli in cui gli stessi elementi si trovano nel terreno, permette l'identificazione della provenienza dell'aerosol. I diversi ecosistemi desertici possono comportare emissione di particellato con diversa intensità e granulometria. Le particelle definite come propriamente desertiche (sand) sono le particelle più grandi, con un massimo della distribuzione di massa intorno a diametri dell'ordine di qualche centinaio di µm. Le particelle più fini (<10 µm) possono essere trasportate a livello globale.

**Fonti atmosferiche:** data la natura ossidante dell'atmosfera, in essa avvengono molti processi fotochimici. In aree remote il principale meccanismo di fissazione dell'azoto atmosferico appare essere la formazione di ossido di azoto durante la scarica di fulmini secondo la seguente reazione:



Tale reazione è controllata dalla temperatura e dalla velocità di raffreddamento. La temperatura deve essere elevata e il tempo di raffreddamento più breve possibile così da non permettere che la reazione retroceda. L'NO prodotto viene poi velocemente ossidato a biossido di azoto e acido nitrico:



La maggior parte delle reazioni nell'atmosfera avvengono, però, a temperatura ambiente, attraverso meccanismi fotochimici e radicalici. Composti ridotti dell'azoto di origine biologica possono essere ossidati ad acido nitrico secondo la catena di ossidazioni successive e i composti biogenici dello zolfo ridotto possono essere ossidati ad acido solforico. Nel caso del dimetilsolfuro, il ciclo di ossidazione nell'atmosfera può portare alla formazione di acido metansolfonico e, in misura minore, a dimetilsolfossido e dimetilsolfone. L'ossidazione del metano, che è il più importante idrocarburo naturale nell'atmosfera, procede attraverso la formazione di formaldeide e rappresenta una significativa fonte naturale di formaldeide e ossido di carbonio. Gli isopreni e i terpeni derivanti dall'emissione di aree forestali sono un'altra importante fonte di formaldeide. Reazioni di fotolisi di HCHO contribuiscono all'abbattimento di tale composto con formazione di CO. La formaldeide si presenta come un importante intermedio nei processi di ossidazione degli idrocarburi naturali a corta catena, con particolare riguardo al metano. Altri importanti composti intermedi possono essere costituiti da acidi organici a catena corta (acetico, propionico, formico, piruvico) che possono contribuire al pH delle precipitazioni in aree non contaminate. Molte reazioni fitochimiche procedono per via radicalica. In aree incontaminate le specie radicaliche più attive sono essenzialmente OH e HO<sub>2</sub> che derivano principalmente da reazioni di dissociazione fotochimica di ozono. Le reazioni radicaliche sono fondamentali per la chimica dell'atmosfera anche se le concentrazioni delle specie coinvolte sono poco note perché la loro vita media è molto breve. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> che si forma è molto solubile ed essendo un forte agente ossidante gioca un ruolo chiave nelle reazioni chimiche in fase acquosa come per l'ossidazione di SO<sub>2</sub> a solfato.

## 1.8.2 Fonti antropogeniche

I flussi dei contaminanti antropogenici nell'atmosfera sono correlati all'entità e alla densità di popolazione e al tipo delle attività umane legate al miglioramento dello standard di vita. Tali attività hanno avuto una crescita esponenziale soprattutto negli ultimi 200 anni, a seguito della rivoluzione industriale, che ha prodotto una società industriale urbana, ad alta densità di popolazione, basata sull'uso dei combustibili fossili (di cui lo zolfo costituisce la più importante impurezza). Particolare importanza riveste l'emissione dei cosiddetti "gas serra", il cui aumento di concentrazione nell'atmosfera può comportare variazioni climatiche a livello globale. Un'importante fonte di aerosol primario, che costituisce forse la più importante sorgente di aerosol antropogenico, è la combustione di combustibili fossili, gassosi, liquidi o solidi. La combustione di sostanze contenenti carbonio, infatti, porta alla formazione di particelle carboniose contenenti carbonio elementare, a causa dell'incompleta combustione o delle reazioni di pirolisi che avvengono alle elevate temperature delle fiamme o dei motori a scoppio. Le particelle carboniose primarie sono generalmente molto piccole (<10 nm), ma si aggregano rapidamente per collisione e coagulazione raggiungendo dimensioni di diverse decine o centinaia di  $\mu\text{m}$ . Dopo l'immissione nell'atmosfera, tali particelle subiscono tutta una serie di trasformazioni chimico-fisiche che producono particelle finali estremamente differenziate.

Dato che durante la combustione non si formano solo particelle solide ma anche gas e vapori sovrasaturi, questo processo deve essere visto non solo come fonte di aerosol primario ma anche di quello secondario, basato sui processi di conversione gas-particella.  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  non sono, però, i soli componenti emessi durante la combustione di materiale organico, in quanto il processo è generalmente incompleto e porta alla formazione di ingenti quantità di C (nerofumo), CO e tutta una serie di composti organici che possono avere elevata tossicità (come la formazione di IPA –idrocarburi policiclici aromatici – per combustione di materiale legnoso a circa  $600^\circ\text{C}$ ).

Le emissioni di composti ossigenati dell'azoto interessano sia l'acidificazione delle precipitazioni che la formazione di foto-ossidanti nell'atmosfera e i processi naturali di

denitrificazione spesso non possono sopperire agli input antropogenici. Gli ossidi di azoto vengono considerati gas serra a causa della loro partecipazione a un gran numero di reazioni chimiche che coinvolgono le variazioni climatiche.

## **1.9 Caratteristiche chimico-fisiche degli aerosol**

Le caratteristiche chimico-fisiche delle particelle di aerosol rivestono un'importanza determinante nei processi di accrescimento, trasporto e rimozione delle sostanze naturali e antropogeniche immesse nell'atmosfera, determinando così i tempi di vita media, la diffusione su scala locale, regionale o globale e il loro impatto sugli ecosistemi con cui vengono in contatto e sulle variazioni climatiche. In particolare, dimensione, peso, natura chimica della superficie, capacità tensioattive, reattività e solubilità delle particelle di aerosol sono parametri essenziali per l'efficacia complessiva dei processi di rimozione per via secca (semplice deposizione al suolo per gravità o per adsorbimento da superfici solide o liquide) o umida (nebbia, pioggia, neve).

### **1.9.1 Dimensioni degli aerosol**

La dimensione costituisce la più importante distinzione tra le singole particelle di aerosol ed è quindi il parametro principale per caratterizzare l'aerosol atmosferico; tutte le sue proprietà dipendono infatti dalle dimensioni delle particelle che lo costituiscono. Essa varia da valori inferiori al  $\mu\text{m}$  fino a centinaia di  $\mu\text{m}$  per le particelle "giganti". Le particelle submicrometriche hanno un'importanza fondamentale a causa dei tempi di residenza maggiori, della loro capacità di essere trasportate a lunga distanza, del fatto che possono esse stesse costituire i nuclei di condensazione delle nubi e, infine, del loro elevatissimo rapporto superficie/volume (alta superficie specifica) che le rende sedi preferenziali di reazioni a catalisi superficiale.

Ci sono problemi nel definire la dimensione perché la forma è estremamente variabile. Per particelle molto piccole si può utilizzare un modello sferico. La dimensione e il peso delle particelle di aerosol risulta un parametro fondamentale per la loro deposizione al suolo (se non inglobate in precipitazioni umide). Infatti, la velocità di caduta di particelle sferiche può essere ricavata dalla legge di Stokes:

$$V_t = 2 r^2 \rho_p g / (9 \nu)$$

dove:

- $V_t$  = velocità terminale;
- $r$  = raggio particella;
- $\rho_p$  = densità della particella;
- $\nu$  = viscosità del mezzo;
- $g$  = accelerazione di gravità.

Dato che le particelle hanno forme e densità diverse, si preferisce ricorrere al concetto di “raggio aerodinamico equivalente” che è definito come il raggio di una sfera di densità unitaria che abbia la stessa velocità di caduta della particella stessa.

I nuclei di Aitken sono le più piccole particelle (da 0.004 a 0.1  $\mu\text{m}$ ), si avvicinano al taglio dimensionale delle più grandi molecole di gas ed hanno molte delle loro proprietà. Tali particelle sono originate per lo più da processi di combustione (impianti termici industriali, autoveicoli, impianti di riscaldamento domestici, etc); una loro frazione significativa viene prodotta in atmosfera attraverso la conversione chimica delle emissioni di precursori antropogenici e naturali ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , composti organici attivi, ammoniaca, etc.). Globalmente, le particelle fini sono costituite in massima parte da solfati, nitrati, ioni ammonio, carbonio amorfo, composti organici e, in alcune aree, anche da polveri minerali. Sono spesso chiamate nuclei di condensazione, ma il nome è improprio perché non sono in realtà coinvolte nella costituzione dei nuclei delle nubi (CCN - cloud condensation nuclei). Hanno elevate velocità di diffusione così che possono collidere e coagularsi in particelle più grandi. Il loro tempo di vita media è relativamente elevato (da un giorno a qualche settimana) e quindi possono essere trasportate a lunga distanza (circa 10.000 km) e ad elevate altezze (circa 20 km). La



loro concentrazione nell'atmosfera è relativamente costante ed è dell'ordine di 1000 particelle / cm<sup>3</sup>.

Le particelle grandi sono quasi esclusivamente prodotte per coagulazione di particelle più piccole. La loro diffusione è trascurabile e quindi funzionano soprattutto come ricettori per le particelle più piccole; sono esse, quindi, a costituire i principali nuclei di condensazione. Per tale motivo le particelle con diametro compreso tra 0.1 e 1.0 µm costituiscono la frazione più interessante dell'aerosol atmosferico anche se la loro velocità di caduta è relativamente alta (qualche cm al secondo). Un ciclo semplificato vede la loro nascita da processi di conversione gas/particella, un loro accrescimento attraverso vari meccanismi (coagulazione o adsorbimento) e la loro rimozione all'interno delle goccioline di nube di cui costituiscono il nucleo di condensazione (rainout) o attraverso il dilavamento atmosferico effettuato dalla pioggia nella sua discesa dalla nube al suolo (washout).

La maggior parte delle particelle giganti sono costituite da aerosol primari (crostale, spray marino, polline) e i loro meccanismi di deposizione sono soprattutto legati a processi di sedimentazione diretta per gravità sulla base del loro peso.

Le particelle fini, grandi e giganti (tra 0.1 e 10 µm) costituiscono la maggior parte della massa dell'aerosol atmosferico.

### **1.9.2 Adsorbimento e chimica sulla superficie di particelle**

Il materiale particellato sospeso nell'atmosfera ha una elevatissima estensione superficiale per unità di massa a causa della piccola dimensione delle particelle. Tale area facilita l'adsorbimento di sostanze gassose (particolarmente importante per componenti a bassa volatilità). La elevata superficie delle particelle facilita, inoltre, reazioni con catalisi di superficie. I fenomeni più macroscopici di questo tipo sono quelli relativi all'assorbimento di gas nelle goccioline di nube o di pioggia (come SO<sub>2</sub> adsorbita su particelle carboniose che può essere facilmente ossidata ad acido solforico in presenza di acqua con catalisi superficiale).

### **1.9.3 Arricchimento di componenti nelle particelle**

Solo in occasione di tempeste di sabbia o in località costiere in particolari condizioni di vento l'aerosol mantiene la stessa composizione delle fonti principali. Infatti, quando la fonte è lontana e la concentrazione delle particelle è bassa, è molto difficile risalire dalla composizione chimica alla sorgente dell'aerosol, oltre al fatto che una certa composizione di aerosol solitamente è il risultato di contributi di diverse fonti.

Nell'aerosol marino, ad esempio, i componenti principali (Cl, Na e Mg) si trovano negli stessi rapporti dell'acqua di mare, mentre altri composti (solfati, K, Ca e metalli pesanti come Hg, Pb, Cd, Zn) si trovano in quantità notevolmente superiori. Contributi maggiori a quelli di spray marino sono definiti non-sea salt ( $nssCa^{2+}$  e  $nssSO_4^{2-}$ ) e sono calcolati con riferimento al contenuto di Na. Si suppone in ogni caso che tutto il sodio contenuto nel campione provenga dal mare (spray marino).

Si definisce fattore di arricchimento rispetto a una certa fonte il rapporto tra le concentrazioni dell'elemento presente nell'aerosol e di un elemento indicatore rispetto allo stesso rapporto che essi hanno nella sorgente considerata. Generalmente, come indicatore marino si usa il sodio, mentre come indicatore crostale viene usato l'alluminio.

Molti degli arricchimenti di metalli pesanti sono dovuti al contributo antropogenico e risultano più elevati per aree contaminate. Tuttavia gli input antropogenici non spiegano tutto; in Antartide, per esempio, si osservano arricchimenti elevati per certi componenti anche per epoche remote.

Questo porta alla conclusione che siano importanti i fenomeni di frazionamento dell'aerosol, con arricchimento di alcuni componenti rispetto ad altri provenienti dalla stessa fonte.

## **1.10 Rimozione dall'atmosfera**

I cicli naturali dei composti immessi nell'atmosfera sono completati attraverso i processi di rimozione delle sostanze presenti nell'atmosfera stessa. I due principali meccanismi di rimozione atmosferica sono la deposizione secca (dry deposition) e la

deposizione umida (wet deposition). La deposizione secca consiste nel trasferimento diretto di gas o di particelle sulla superficie terrestre. La deposizione umida prevede la rimozione di gas o particolato per solubilizzazione, assorbimento, adsorbimento o semplice inglobamento in goccioline di nube, di pioggia o in cristalli di ghiaccio e il trasferimento a terra con le precipitazioni atmosferiche (nebbie, piogge, neve).

Occorre notare che i composti più ossidati sono generalmente più solubili e poco volatili, quindi possono essere facilmente rimossi dalla pioggia o essere deposti da processi di sedimentazione sulla superficie terrestre. L'ossidazione rappresenta, quindi, un capace strumento di rimozione di composti dall'atmosfera. Per la rimozione di sostanze già molto solubili in acqua (come  $\text{NH}_3$ ) non sono, invece, necessari processi di ossidazione.

Il tempo di permanenza di un certo componente nell'atmosfera è detto "tempo di residenza" e dipende dalle condizioni fisiche, chimiche e dinamiche dell'atmosfera, oltre che dalle dimensioni delle particelle in cui tale componente è prevalentemente distribuito (**Bizjak et al. 1999**).

I vari componenti si trovano nell'atmosfera in una situazione di equilibrio tra le immissioni e le deposizioni (secche e umide). Se la sostanza è ben distribuita, i processi di immissione e di deposizione possono essere considerati costanti. In tal caso ogni molecola ha la stessa probabilità di essere rimossa e quindi il tempo di residenza è uguale all'età media delle molecole (tempo di residenza = tempo di vita media). Questo non sempre è vero. Nel caso di immissione di sostanze nella stratosfera, dove i tempi di rimozione sono lunghi, si ha che il tempo di residenza è maggiore del tempo di vita media. Nel caso di emissioni vicino a terra, con conseguenti veloci deposizioni, il tempo di residenza è minore del tempo di vita media. Quindi se una sostanza ha un tempo di residenza basso, avrà poca probabilità di allontanarsi dalla sua fonte e, di conseguenza, la sua variabilità spaziale sarà alta (massima concentrazione vicino alla fonte). Se il tempo di residenza è lungo, la sostanza avrà modo di diffondersi uniformemente.

### 1.10.1 Processi di rimozione dall'atmosfera

I processi di rimozione bilanciano le immissioni nell'atmosfera. Un importante parametro a tal proposito è la dimensione delle particelle: quelle intorno agli  $0.3 \mu\text{m}$  si accrescono per coagulazione, mentre quelle più grandi vengono rimosse attraverso i due più importanti meccanismi di rimozione, ovvero la deposizione secca e la deposizione umida.

Come comportamento generale, si può osservare che le particelle di aerosol molto piccole coagulano in particelle più grandi che sono deposte per gravità.

Le particelle intermedie ( $0.1 - 1 \mu\text{m}$ ) sono quelle che hanno tempi di residenza maggiori. Esse possono essere anche rimosse per inglobamento in goccioline di nube o di pioggia. Le particelle di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hanno  $r = 0.1 \mu\text{m}$  e possono costituire dei nuclei di condensazione per l'alta affinità con  $\text{H}_2\text{O}$ . Possono così iniziare la formazione di goccioline di nube ed essere rimosse dalla pioggia o dalla neve.

Le particelle più piccole ( $0.005 \mu\text{m}$ ) diffondono rapidamente nelle gocce di nube. Le particelle più grosse ( $\text{NaCl}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) assorbono vapore d'acqua e sono rimosse dalle deposizioni atmosferiche. Le particelle ancora più grosse vengono soprattutto deposte per dry deposition o per processi di scavenging (dilavamento atmosferico) attuato dalle deposizioni. Dato questo effetto di dilavamento effettuato dalla pioggia o dalla neve, si può dire che il tempo di residenza delle particelle sia lo stesso di quello dell'acqua, cioè dell'ordine di 10 giorni. La neve è un catturatore di aerosol più efficace della pioggia, soprattutto nei confronti dello scavenging, a causa della più elevata superficie specifica. Nelle nevi si misurano quindi concentrazioni di componenti dell'aerosol atmosferico generalmente superiori a quelle della pioggia. I tempi di residenza possono variare da milioni di anni ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ), a giorni ( $\text{H}_2\text{O}$ ), fino a tempi estremamente ridotti per certe specie radicaliche. Nella *tabella 1.10.1* sono riportati i tempi di residenza per alcune delle maggiori specie presenti nell'atmosfera.

	Residence time	Concentration (ppb)
Carbon dioxide	4 a	360 000 <sup>1</sup>
Carbon monoxide	0.1 a	100
Methane	8 a	1 600 <sup>1</sup>
Formaldehyde	1 d	1-0.1
Formic acid	5 d	2-0.1
Nitrous oxide	85 a	310 <sup>1</sup>
Nitric oxide	1 d	0.1
Nitrogen dioxide	1 d	0.3
Ammonia	5 d	1
Sulphur dioxide	1-4 d	0.01-0.1
Hydrogen sulphide	24 h	0.05
Carbon disulphide	40 d	0.02
Carbonyl sulphide	2 a	0.5
Dimethyl sulphide	0.5 d	0.005
Hydrogen	2 a	550
Hydrogen peroxide	1 d	0.1-10
Methyl chloride	1.8 a	0.7
Carbonyl chloride (COCl <sub>2</sub> )	2-7 d	0.05
Hydrogen chloride	4 d	0.001
Methyl bromide	1.5 a	0.005-0.025
Methyl iodide	2-5 d	0.001-0.003
Boric acid (gaseous)	5-15 d	0.05

<sup>1</sup>Estimated for the end of the 20th century.

*Tabella 1.10.1* Tempi di residenza per alcune delle maggiori specie residenti nell'atmosfera (Hidy, 1984).

### 1.10.1.1 Dry deposition

La deposizione secca consiste nella diretta deposizione delle sostanze sulla superficie terrestre o in mare. Gas relativamente solubili come  $\text{SO}_2$  e  $\text{CO}_2$  si depositano velocemente sul mare. Il flusso di un gas a terra può essere espresso come :

$$F = V_g * C$$

Dove  $V_g$  è la velocità di deposizione e  $C$  la concentrazione a 1 m di altezza.

La stessa equazione può essere usata per descrivere il flusso di materiale particellato. Se si considera una ipotetica colonna di gas che si deposita sulla terra, si può dire che i gas contenuti nei primi 1000 m di questa colonna si depositano in circa un giorno. Numerose sono le resistenze alla deposizione che possono essere espresse in termini di resistenza totale:

$$R = 1/ V_g$$

le varie resistenze si sommano in serie.

Per una data sostanza, la resistenza totale al trasferimento è data dai meccanismi di trasferimento attraverso l'atmosfera, attraverso lo strato limite di confine aria/superficie e le varie resistenze offerte dal tipo di superficie. Gli oceani, per esempio, rappresentano superfici privilegiate di deposizione, offrendo bassa resistenza per componenti solubili.

Un altro processo di rimozione può essere costituito dal tipo di terreno; terreni alcalini favoriscono la deposizione di gas acidi ( $\text{SO}_2$  e  $\text{CO}_2$ ) per dare carbonati e solfati minerali e terreni acidi la rimozione di  $\text{NH}_3$ .

### 1.10.1.2 Wet deposition

Si tratta di processi di trasferimento gas-particella. La chimica di una precipitazione è altamente influenzata dai fenomeni fisici che interessano la formazione delle goccioline di nube. Infatti il vapore non condensa necessariamente in aria pura, anche quando la pressione parziale del vapore è più alta di quella richiesta per passare allo stato liquido (umidità relativa maggiore del 100%). Questo grado di sovrasaturazione è permesso dal fatto che la tensione di vapore in equilibrio per piccole gocce è maggiore di quella relativa a una superficie piana. Minore è il raggio della goccia, maggiore è l'aumento della tensione di vapore:

$$\ln (p_r / p_{inf}) = 2 \gamma M / (\rho_L R T r)$$

dove:

$p_r$  = è la tensione di vapore alla superficie di una gocciolina di raggio  $r$  e  $p_{inf}$  è quella relativa a una superficie piana;

$\gamma$  = tensione superficiale;

$M$  = peso molecolare;

$\rho_L$  = densità dell'acqua.

La presenza di sali nella goccia abbassa la tensione di vapore dell'acqua, così che l'equilibrio liquido/vapore è spostato verso la zona del liquido. La presenza di sali è quindi importante perché una microgoccia possa costituire un nucleo di condensazione. Il vapore acqueo rimosso dall'atmosfera nei dintorni delle goccioline di nube per effetto della condensazione porta ad una caduta di pressione del vapore tale da provocare l'arresto della condensazione stessa. Nella nube, però, le masse d'aria ascendenti si raffreddano e quindi la sovrasaturazione continua permettendo l'ingrossamento delle goccioline. Se la temperatura diminuisce troppo si avrà formazione di neve, ghiaccio o grandine. Il meccanismo di condensazione è efficiente fino a dimensioni di circa 20  $\mu\text{m}$ , poi le goccioline ingrandiscono per coalescenza in seguito a urti fra loro.

La dissoluzione di gas presenti in tracce nell'atmosfera ha una fondamentale importanza nella composizione chimica della pioggia. La solubilità di un gas nell'acqua segue la legge di Henry secondo la quale, all'equilibrio, la concentrazione di un gas in soluzione è proporzionale alla sua pressione parziale al di sopra della soluzione stessa :

$$[A]_{H_2O} = K_H * p_A$$

dove  $K_H$  è la costante di Henry (moli  $l^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ).

Valori elevati delle costanti di Henry significano elevate solubilità. Per esempio, l' $H_2O_2$  è altamente solubile in acqua e si trova nelle gocce di pioggia e di nube a concentrazioni relativamente alte.

La solubilità in acqua di molte sostanze è correlata, oltre che alla legge di Henry, anche alla possibilità di reazioni chimiche quali, ad esempio, reazioni di neutralizzazione acido-base.

Occorre tener presente che le precipitazioni in ambiente remoto a basso livello di inquinamento hanno un pH controllato dai livelli di saturazione di  $CO_2$  atmosferica. Gas insolubili possono essere convertiti in sostanze solubili da reazioni che avvengono nell'atmosfera e questo rappresenta un potente meccanismo per la loro rimozione nelle wet deposition.



## 2. Parte Sperimentale

L'Antartide, grazie alla sua posizione geografica, risulta essere il Continente che presenta i più bassi livelli di contaminazione di tutto il pianeta, e questa caratteristica ne fa il luogo ideale per lo studio dei fenomeni naturali di trasporto e formazione del particolato atmosferico.

A causa delle strette relazioni intercorrenti tra calotta glaciale ed atmosfera e tra calotta glaciale, ghiaccio marino ed oceano l'Antartide gioca un ruolo fondamentale nel sistema climatico globale. La Corrente Circumpolare Antartica collega le correnti d'acqua negli Oceani Atlantico, Indiano e Pacifico e nei Mari di Weddell e di Ross. L'Antartide offre opportunità uniche per lo studio del Sistema Terra e della evoluzione del clima del passato, conoscenze indispensabili per distinguere il ruolo della forzatura antropogenica rispetto alle cause naturali dei cambiamenti climatici.

L'accoppiamento tra clima e cicli biogeochimici interessa processi molto complessi che ancora oggi non sono completamente delucidati. Le carote di ghiaccio forniscono un archivio unico di marker climatici che possono aiutarci a comprendere meglio e a risolvere molti di questi quesiti, ma molti interrogativi rimangono ancora circa i meccanismi ed il legame che intercorre fra tali proxy ed il clima globale. Per esempio, gli aerosol dello zolfo, che si formano per ossidazione del DMS emesso dall'attività fitoplanctonica, giocano un ruolo molto importante per quanto riguarda l'albedo terrestre in particolar modo per l'Emisfero Sud. L' $MS^-$  (ovvero la specie anionica dell'MSA), a differenza della specie  $SO_4^{2-}$ , è prodotto esclusivamente dalla foto-ossidazione del DMS ed i suoi record registrati nelle carote di ghiaccio sono stati utilizzati per studiare la bioproduttività dell'Oceano Meridionale (SO – Southern Ocean) e per ricostruire l'estensione del ghiaccio marino nel passato. Tuttavia, a causa dei processi molto complessi che controllano la formazione dell' $MS^-$  nell'atmosfera e della sua possibile perdita a causa dei processi post-deposizionali, l'interpretazione dei dati di tale specie chimica (nelle carote di ghiaccio) è ancora molto complicata. Per

migliorare queste conoscenze sono quindi necessari dei record atmosferici sia del DMS che degli aerosol dello zolfo: attualmente sono disponibili record di aerosol dello zolfo (a volte completati da dati del suo precursore gassoso, DMS) che coprono anche diversi anni ma limitati ai siti antartici costieri; per quanto riguarda invece i record nelle zone più interne dell'Antartide questi sono praticamente assenti e se esistono, sono ristretti alle sole campagne estive.

Un ulteriore esempio riguarda gli aerosol marini. La presenza degli aerosol dello spray marino al di sopra delle regioni oceaniche e marine, è principalmente dovuta all'esplosione delle bolle e alla distruzione delle creste delle onde. Studi recenti hanno mostrato che nelle regioni antartiche costiere la sorgente principale di questo tipo di aerosol non è l'oceano aperto bensì la superficie del ghiaccio marino (**Wagenbach et al., 1998; Rankin et al., 2002**). Questo aumenta i dubbi e le domande in merito a quali siano le sorgenti degli aerosol dello spray marino che raggiungono il plateau antartico (superficie oceanica oppure superficie del ghiaccio marino) poiché numerosi record sono stati ottenuti dalle carote di ghiaccio profonde estratte dalla calotta polare antartica. Tali record hanno mostrato concentrazioni dei composti rappresentativi dello spray marino più elevate durante i periodi climatici freddi (glaciali) rispetto al periodo climatico attuale (Holocene, interglaciale).

In principio queste variazioni sono state attribuite all'incremento del verificarsi delle tempeste al di sopra della superficie oceanica libera dal ghiaccio e al trasporto verso le regioni antartiche più interne al continente, durante i periodi più freddi, nonostante la grande distanza tra l'oceano e l'Antartide (**Legrand et al., 1998; Petit et al., 1999**). Tale ipotesi è stata presa in considerazione anche per spiegare, per quanto riguarda il periodo attuale, il massimo contenuto dei sali dello spray marino nella neve e nell'aerosol osservato in inverno in siti antartici situati più all'interno del continente (**Legrand e Delmas, 1984; Bodhaine et al., 1986**).

Tuttavia le simulazioni effettuate con i modelli relativi allo spray marino prodotto dalla superficie oceanica libera hanno fallito nel riprodurre le grandi concentrazioni di sali dell'aerosol marino primario nell'Antartide più interna durante i periodi climatici freddi (**Reader e McFarlane, 2003**).

Più recentemente (**Woff et al., 2003**) è stato proposto che la superficie del ghiaccio marino, molto estesa durante i periodi climatici freddi, sia la principale sorgente dei componenti dello spray marino in Antartide durante quei periodi.

Infine, le polveri giocano un ruolo molto importante nel sistema terrestre in quanto esercitano un significativo forcing radiativo ed influenzano la fotochimica dell'ozono. Nell'Oceano Meridionale (SO – Southern Ocean) ed in Antartide la polvere è di particolare interesse come indicatore di condizioni climatiche e come agente fertilizzante per il fitoplancton degli oceani. La concentrazione delle polveri nelle carote di ghiaccio antartiche e nei sedimenti marini dell'Oceano Meridionale varia quasi in modo sincronizzato con la temperatura e la CO<sub>2</sub> atmosferica. Per questo motivo le polveri sono considerate un buon indicatore climatico e possono inoltre giocare un ruolo significativo ed attivo nei cambiamenti climatici a lungo termine influenzando le variabili del clima attraverso feedback radiativi. L'effetto radiativo delle polveri è esercitato attraverso lo scattering e l'assorbimento della radiazione solare. Studi teorici e osservazioni in situ hanno mostrato che la deposizione di polveri sugli oceani provvede ad agire come nutriente (per esempio per quanto riguarda il ferro) e così agisce come fertilizzante per gli oceani, formando fitoplancton, in quelle regioni che sono in deficit di ferro come l'Oceano Meridionale. Conseguentemente la variazione del ciclo biogeochimico indotto dalla deposizione delle polveri può influenzare il flusso di CO<sub>2</sub> tra l'oceano e l'atmosfera, contribuendo quindi alla variazione della CO<sub>2</sub> atmosferica e del clima (**Martin, 1990**). Sono stati fatti diversi tentativi di modelli per studiare le interazioni delle polveri ed il clima nel passato, in modo da spiegare l'aumento del contenuto di polveri osservato nelle carote di ghiaccio antartiche durante l'LGM (Last Glacial Maximum). Tuttavia l'origine delle polveri nell'Oceano Meridionale e in Antartide non è ancora chiaro e non c'è grande accordo tra i modelli teorici ed i dati misurati. Molte delle analisi effettuate sulle carote di ghiaccio hanno mostrato che le polveri depositate in regime climatico glaciale sono originate essenzialmente dal Sud America (in particolare dalla Patagonia) con una piccola frazione da altre fonti (almeno l'85% delle polveri riscontrate nella carota di ghiaccio di Vostok provengono dalla Patagonia).

Tuttavia altri studi sembrano contraddire questi risultati ipotizzando un contributo significativo da parte dell'Australia, almeno per quanto riguarda i periodi interglaciali. È stato infatti mostrato da recenti lavori che l'origine delle polveri nell'Antartide Orientale può variare con il clima, con il contributo predominante da parte dell'Australia per il periodo climatico attuale. Uno studio modellistico sulle sorgenti e sulla deposizione di polveri durante l'LGM attribuisce metà delle polveri depositate

nella carota di Vostok alla Patagonia ma con un importante contributo da parte dell’Australia. **Luo et al., 2003**, hanno mostrato che, per il periodo attuale, il contributo da parte dell’Australia è addirittura maggiore (70-100% del carico di polveri). Altri studi (**Lunt and Valdes, 2002**) hanno evidenziato una predominanza da parte della Patagonia per quanto riguarda l’origine delle polveri che raggiungono l’Antartide (maggiore dell’80%). Nasce quindi un bisogno impellente di determinare in modo sistematico il contributo alle deposizioni di polveri, delle diverse sorgenti nell’Emisfero Sud alle elevate latitudini per il periodo climatico attuale prima di prendere in considerazione il clima del passato.

Per cercare di estendere le nostre conoscenze in merito alle possibili sorgenti, ai meccanismi di trasporto a lungo raggio, ai meccanismi deposizionali e post-deposizionali di marker climatici ed ambientali, presso la stazione italo-francese Concordia (Dome C), nel corso della XXI spedizione italiana in Antartide (2005-2006) e seguente winterover (2006), sono stati condotti campionamenti ed analisi (chimiche, fisiche e per alcuni tipi di campioni anche geochimiche) di neve ed hoar superficiali, neve da trincea e campioni di aerosol atmosferico impiegando diversi dispositivi, con una diversa risoluzione dimensionale e temporale, alcuni dei quali in collaborazione con un gruppo di ricerca del LGGE di Grenoble. I risultati di tale attività sono di fondamentale importanza per una corretta interpretazione delle informazioni che provengono dalle stratigrafie chimiche archiviate nelle carote di ghiaccio.

## **2.1 Siti di campionamento**

Dome C (coordinate 75° 06’ 06’’ S, 123° 23’ 42’’ E) è un largo duomo, situato nella parte dell’Antartide Orientale che si affaccia sul lato dell’Oceano Indiano, a circa 1100 Km dalla base costiera italiana “Stazione Mario Zucchelli”, con elevazione media di 3233 m s.l.m. dove si trova uno spessore della calotta glaciale di 3250 m +/- 25 m; tale lontananza dalle regioni costiere fa sì che Dome C non sia direttamente influenzato dall’attività marina. La temperatura media annua è circa -45°C. L’accumulo nevoso

medio annuo calcolato su tutto l'Olocene è di circa 2.8 cm w.eq (cm di acqua equivalente).

I campionamenti giornalieri di neve ed hoar superficiali sono stati condotti a circa un Km di distanza dalla base (coord. S 75°06'13.3" E 123°18'09.7" altezza 3275 m) in una zona di "clean area": questa zona è disposta sopravento rispetto ai venti dominanti e l'ingresso è proibito ai mezzi di trasporto in modo da minimizzare al massimo le possibili contaminazioni di origine antropica.

I campioni di neve da trincea sono stati raccolti a circa 700 metri dalla base (coord. S 75°05'54.2'' E 123°18'18.0'' altezza 3367 m) sempre all'interno della clean area.

I campionamenti di aerosol atmosferico sono stati effettuati in una stazione di prelievo situata a circa 750 metri dalla base (coord. S 75°06'09.8" E 123°18'43.5") adiacente alla clean area. Tale sito si trova a Sud-Sud/Ovest rispetto alle due basi, estiva ed invernale Concordia e questa posizione permette di limitare la contaminazione antropica, considerando che la direzione predominante dei venti è da Sud a Nord.

## **2.2 Campionamenti di aerosol atmosferico**

Il campionamento di aerosol atmosferico totale e suddiviso nelle varie classi dimensionali, raccolto con una differente risoluzione temporale, è stato effettuato impiegando diversi dispositivi e diverse membrane filtranti scelte grazie alle loro caratteristiche di semplicità, efficienza di cattura delle particelle, compatibilità con le varie tecniche di analisi, idoneità dei bianchi e basso costo.

Durante la campagna estiva (2005-2006) e seguente winterover (2006) a Concordia, per l'intera durata del primo anno di Dottorato di Ricerca, sono stati raccolti campioni di aerosol e dati utilizzando classici campionatori con cut-off preselezionato (PM10, PM2.5, PM1), impattori multistadio a 4, 8 e 12 stadi, campionatori a basso volume, a medio-alto volume (Echo Puf) e un contatore di particelle ottico (OPC – Optical Particle Counter); come già accennato in precedenza alcuni di questi strumenti sono stati utilizzati in collaborazione con un gruppo di ricerca del LGGE di Grenoble.

I campionatori sono stati alloggiati all'interno di uno shelter (ovvero un laboratorio esterno alla base) facendo particolare attenzione al controllo della temperatura

ambientale soprattutto per le pompe e per i dispositivi elettronici, estremamente delicati per temperature al di sotto degli 0°C; per quanto riguarda invece le vie di aspirazione dei vari strumenti, queste sono state posizionate all'esterno dello shelter, sopra il tetto, a circa 3 metri di altezza rispetto alla superficie nevosa e le varie teste di prelievo sono state equipaggiate con apposite strutture in legno e reti metalliche per evitare l'ingresso della neve e del ghiaccio durante le possibili tempeste (*figura 2.2.1*).

### **2.2.1 Campionamenti di PM10, PM2.5 e PM1**

I sistemi di campionamento per il PM (materiale particolato) utilizzano teste di prelievo (o di campionamento) a norma EPA (americane) o CEN (europee). La testa di prelievo è un separatore ad impatto inerziale in grado di escludere le particelle con diametro aerodinamico maggiore di 10, 2.5 e 1 micron, rispettivamente per PM10, PM2.5 e PM1; le particelle al di sotto di tale taglio dimensionale vengono poi raccolte a valle della testa di prelievo su di un filtro.

Per questi campionamenti sono stati impiegati filtri di teflon di diametro pari a 47 mm e con una porosità nominale di 2 µm.

Il PM10 è stato raccolto con frequenza giornaliera utilizzando un campionatore Techora modello Echo PM dotato di due teste di prelievo PM10 in grado di lavorare in modo alternato; tale risoluzione è stata scelta in modo da osservare possibili eventi giornalieri di Na (potenziale marker dell'estensione del ghiaccio marino) e di Ca (marker del trasporto delle polveri continentali) con particolare attenzione al periodo invernale, visto che i dati ad elevata risoluzione temporale legati ai processi che controllano il particolato atmosferico che raggiunge le parti più interne dell'Antartide e le variazioni delle loro fonti durante l'inverno sono praticamente assenti. Questi campioni sono stati raccolti aspirando aria ad un flusso di 2.3 m<sup>3</sup>/h con una pompa in grado di correggere il flusso di campionamento, contrastando l'eventuale accumulo di particolato sul filtro e mantenere questo flusso di lavoro con una precisione di  $\pm 2\%$ .

I campioni di PM2.5 e PM1 invece sono stati ottenuti con un campionatore Fai-Hydra dotato di due vie di aspirazione in grado di lavorare in contemporanea; è stato impostato

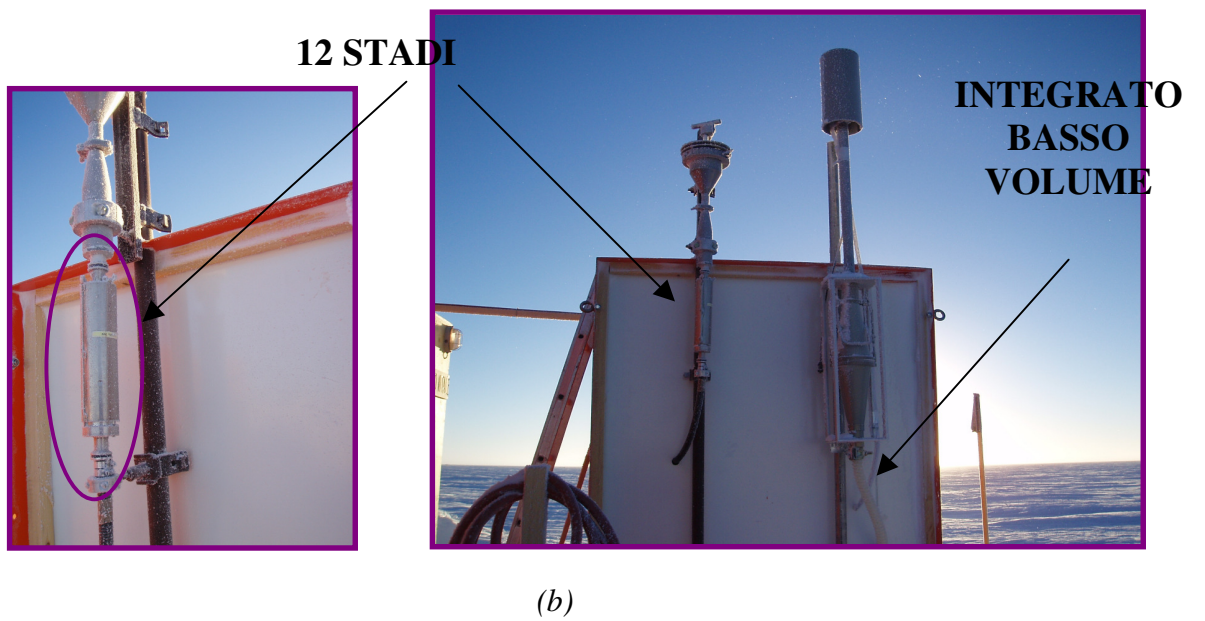
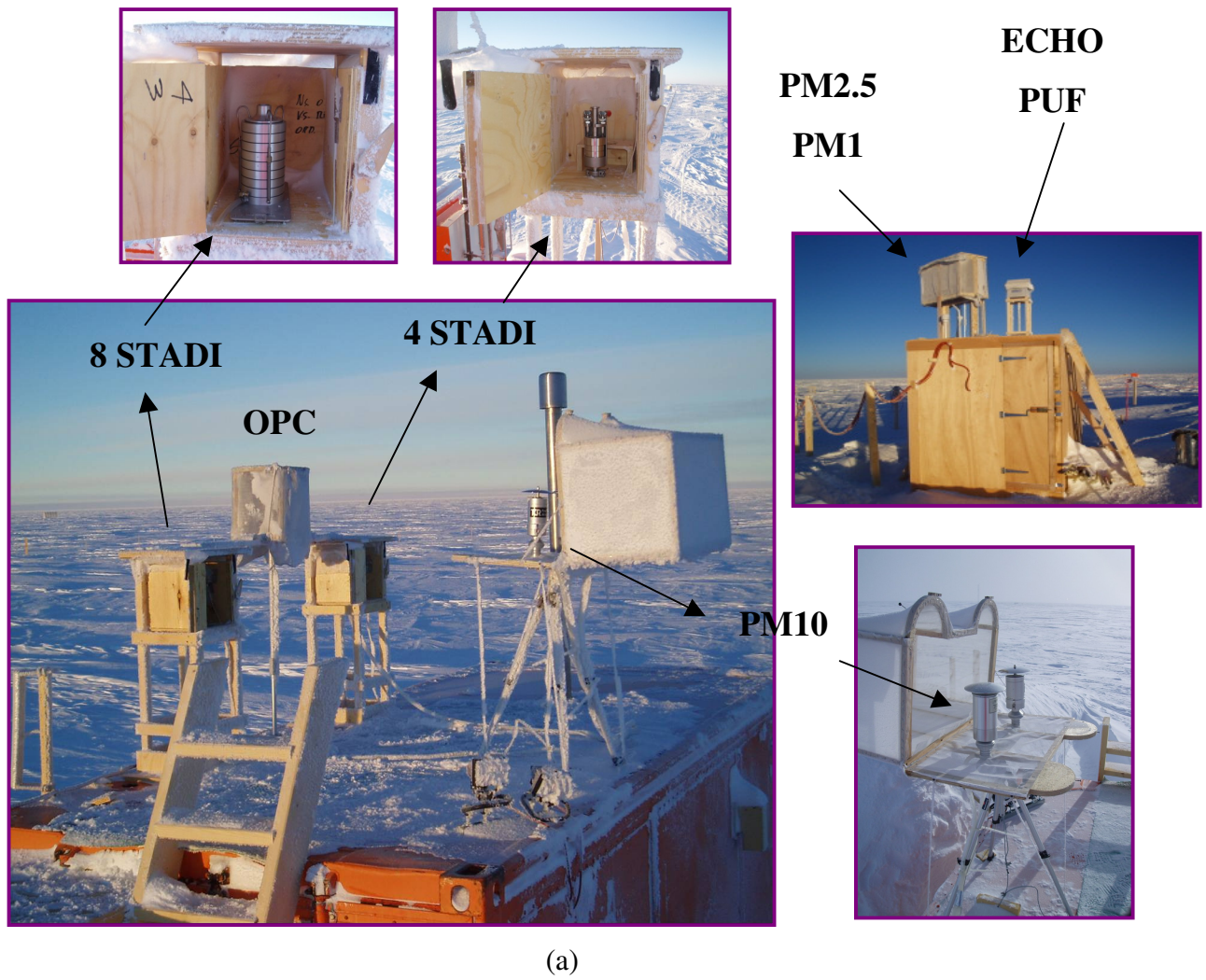


Figura 2.2.1 Disposizione teste di prelievo dei vari campionatori sul tetto dello shelter.

un flusso di lavoro di  $2.3 \text{ m}^3/\text{h}$  con risoluzione temporale di tre giorni. Per quanto riguarda i filtri, sono stati impiegati gli stessi usati per il campionamento del PM10.

I separatori ad impatto inerziale usati in questi campionamenti per il PM10 e PM2.5, secondo quanto descritto dalla norma CEN 12341, hanno un'efficienza nominale di penetrazione del 50% delle particelle con diametro aerodinamico di 10 e  $2.5 \mu\text{m}$  quando la portata volumetrica è mantenuta pari a  $2.3 \text{ m}^3/\text{h}$ .

La *figura 2.2.2* mostra le curve di efficienza dei selettori per PM10 e PM2.5 descritte dalla normativa EPA: come è evidente dalle due curve, la testa per PM10 campiona particelle che sono fino a circa il 60% più grandi rispetto al nominale taglio dimensionale della testa, mentre quella per PM2.5 risulta essere molto più selettiva, campionando particelle solo per il 30% superiori al taglio dimensionale dichiarato dal costruttore.

## **2.2.2 Impattori inerziali multistadio**

Questi tipi di campionatori sono i più adatti per una selezione dimensionale controllata dell'aerosol. Sono stati impiegati tre impattori multistadio: uno ad otto stadi (Andersen), uno a quattro stadi (Dekati) ed uno a dodici stadi. Il sistema di separazione si basa essenzialmente sull'arresto sequenziale delle particelle per impatto inerziale su una serie di ostacoli posti nel flusso fluido-dinamico. L'arresto avviene in funzione delle classi dimensionali delle particelle stesse e delle caratteristiche costruttive del sistema, oltre che della velocità e del flusso di aspirazione. La *figura 2.2.3* mostra lo schema di uno degli impattori multistadio utilizzati per questi campionamenti, l'impattore Andersen ad otto stadi.

Il flusso d'aria aspirato all'interno dell'impattore subisce cambiamenti di direzione dovuti alla presenza di ostacoli (piatti d'impatto) interposti al suo cammino (*figura 2.2.4*). L'improvvisa variazione di direzione del flusso d'aria porta all'impatto e alla conseguente deposizione di quelle particelle che, per le loro dimensioni, possiedono una quantità di moto che impedisce loro di effettuare uno spostamento di traiettoria sufficiente ad evitare l'ostacolo. Le particelle più grandi si depositano sul primo piatto, dove la velocità di flusso è più bassa. Procedendo verso l'interno



### Curva di efficienza dei selettori per PM10 e PM2.5

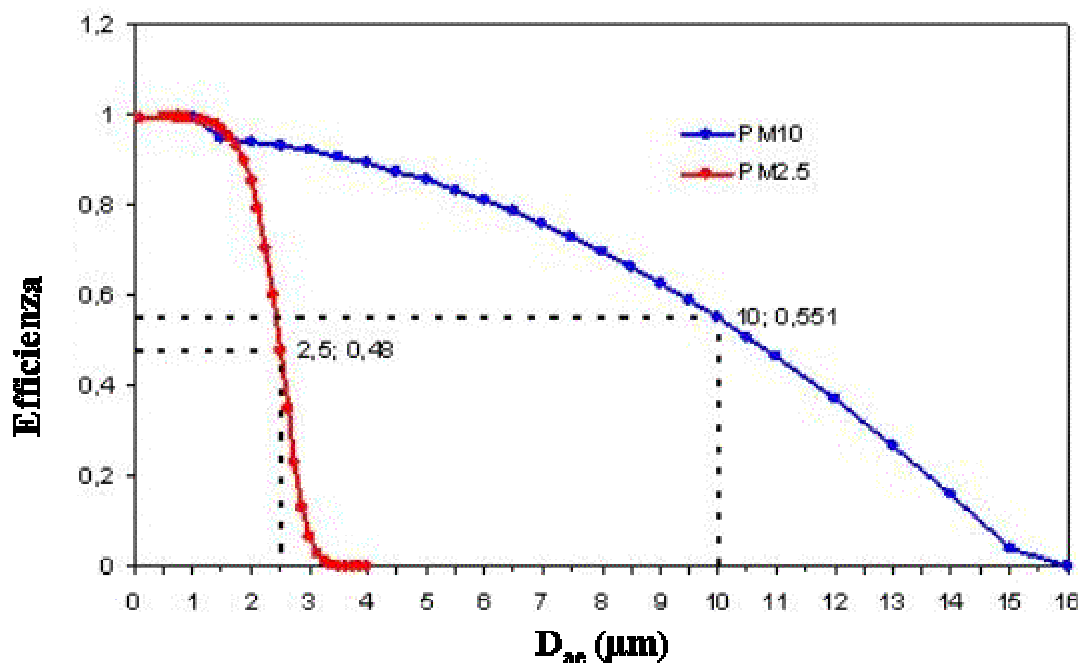


Figura 2.2.2 Grafico con le curve di efficienza dei selettori per PM10 (in blu) e per PM2.5 (in rosso) secondo la norma EPA.

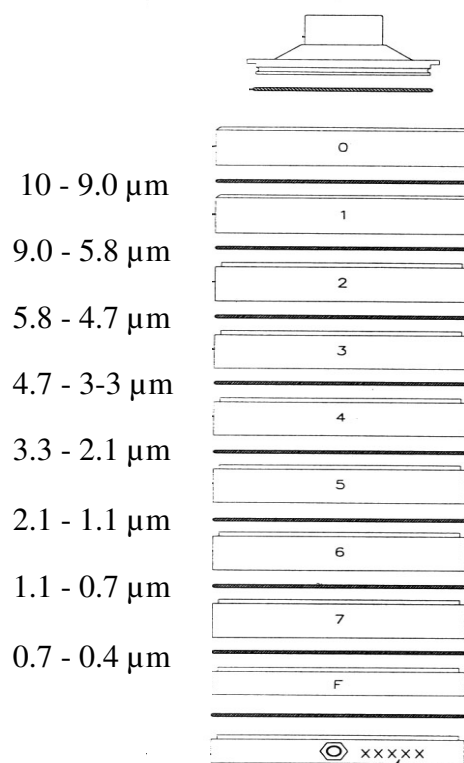


Figura 2.2.3 Schema di imapatore Andersen ad otto stadi e classi dimensionali raccolte su ogni stadi.

dell'impattore, il flusso di aria viene forzato a passare attraverso fori di diametro sempre minore, aumentando così la sua velocità fluido-dinamica; in tal modo le particelle più piccole raggiungono quantità di moto tanto elevate da non permettere l'aggiramento degli ostacoli successivi. Impattori sequenziali di questo tipo sono in grado di separare particelle nel campo dimensionale compreso fra 0.1 e 10  $\mu\text{m}$  con una selettività piuttosto accurata, dato che la velocità di flusso all'interno dell'impattore non è influenzata dalle particelle che si depositano sui piatti di raccolta. Tuttavia, occorre puntualizzare che anche con questo sistema si hanno separazioni che si basano su distribuzioni statistiche e, quindi, tali da poter essere influenzate da piccole variazioni della velocità di aspirazione, dalle interazioni delle particelle tra di loro e dagli urti con le pareti del campionatore. Questi tipi di impattori possono essere gravati da un errore di campionamento nel caso in cui le particelle solide "rimbalzano" sul piatto di raccolta (bounce) (Dzubay, 1976, Wesolowski, 1977, Wang and John, 1987 a); per questo motivo, i supporti sono talvolta ricoperti da grassi ed oli, in modo da facilitare il bloccaggio del particolato (Turner and Hering, 1987; Pak, 1992); per quanto riguarda i nostri campionamenti, questo è avvenuto solamente per l'impattore a dodici stadi.

L'impattore Andersen utilizzato in questo studio, lavorando al flusso di aspirazione costante di 1.70  $\text{m}^3/\text{h}$ , permette la separazione del particolato in otto classi dimensionali così suddivise: 9.0-10  $\mu\text{m}$ , 5.8-9.0  $\mu\text{m}$ , 4.7-5.8  $\mu\text{m}$ , 3.3-4.7  $\mu\text{m}$ , 2.1-3.3  $\mu\text{m}$ , 1.1-2.1  $\mu\text{m}$ , 0.7-1.1  $\mu\text{m}$ , 0.4-0.7  $\mu\text{m}$ ; la *figura 2.2.5* mostra le curve di distribuzione dimensionale per gli otto stadi di campionamento. Per questo tipo di campionamenti si sono rivelate più efficienti le membrane filtranti in policarbonato ed in particolare per l'Andersen sono stati utilizzate membrane con diametro pari a 76 mm; la risoluzione temporale dei campionamenti è stata di una settimana.

I campionamenti con l'impattore Dekati a quattro stadi sono stati condotti con una cadenza di quattro giorni e adottando un flusso di lavoro di 1.75  $\text{m}^3/\text{h}$  come consigliato dall'azienda costruttrice. Tale strumento è stato in grado di separare le particelle in quattro range dimensionali: > 10  $\mu\text{m}$ , 10-2.5  $\mu\text{m}$ , 2.5-1.0  $\mu\text{m}$  e < 1.0  $\mu\text{m}$ . Per i primi tre stadi sono state usate membrane in policarbonato di 25 mm di diametro, mentre per raccogliere la frazione del particolato inferiore al micron sono stati utilizzati i filtri di teflon con diametro pari a 47 mm e 2  $\mu\text{m}$  di porosità nominale, impiegati anche per i campionamenti di PM10, PM2.5 e PM1.

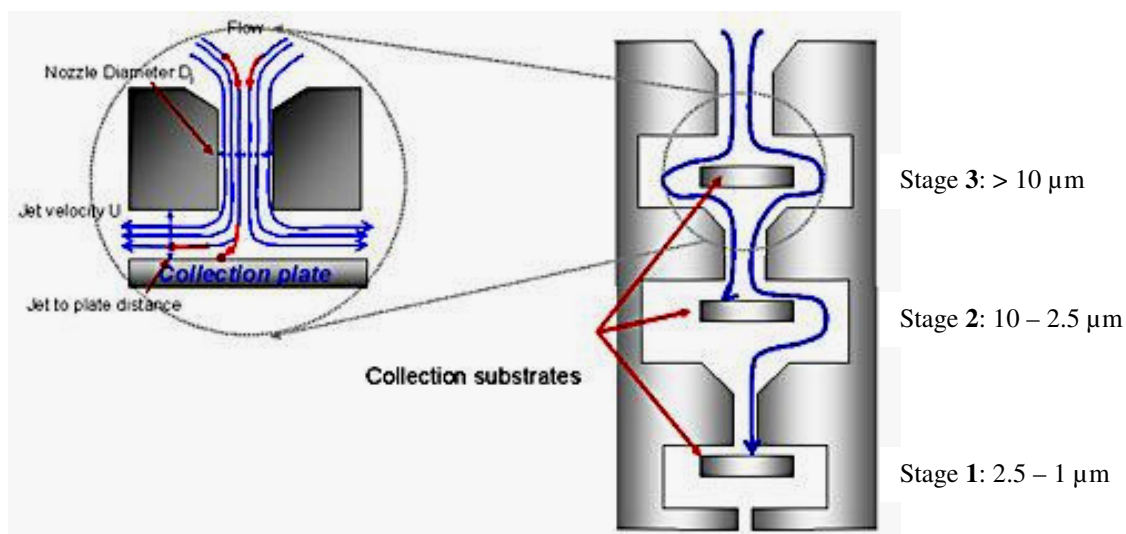


Figura 2.2.4 Schema degli stadi di impatto dell'impattore multistadio "Dekati".

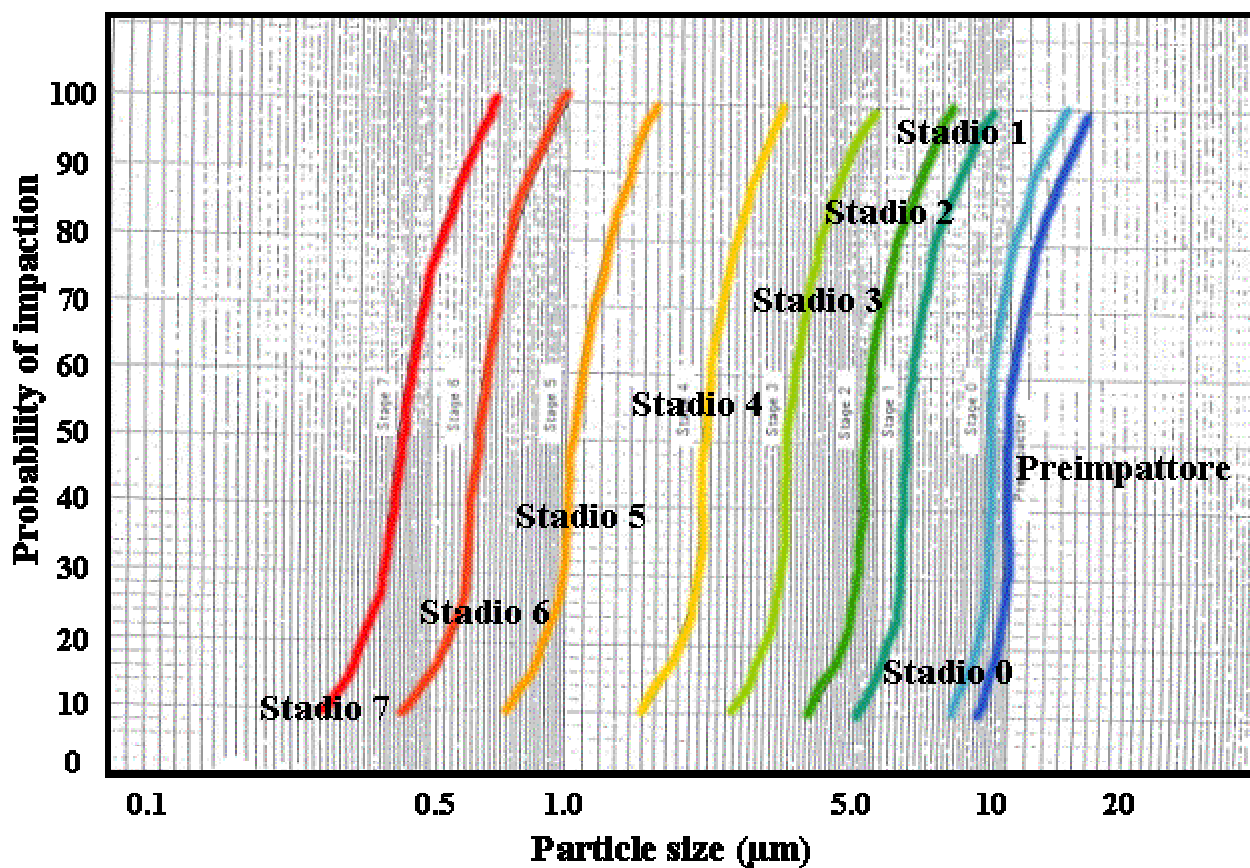


Figura 2.2.5 Curve di efficienza di frazionamento per gli 8 stadi dell'impattore Andersen.

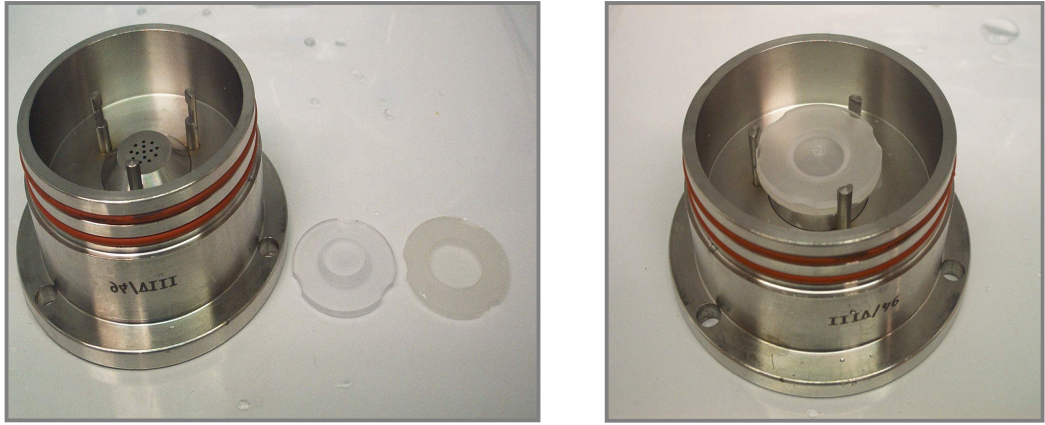
Dal mese di Marzo al mese di Settembre 2006 sono stati ottenuti campioni di aerosol con una risoluzione di due settimane, utilizzando un impattore a dodici stadi equipaggiato con un dispositivo di cut-off pari a 20  $\mu\text{m}$ ; il particolato è stato raccolto in una superficie di deposizione molto piccola (*figura 2.2.6*) con un flusso di lavoro tale da garantire un volume medio di aria aspirata di 200  $\text{m}^3$  (flusso circa 0.6  $\text{m}^3/\text{h}$ ). Come substrato di impatto delle particelle sono stati utilizzati film in policarbonato (non forati, 10  $\mu\text{m}$  di spessore) precedentemente ricoperti (sotto una cappa a flusso laminare), con un grasso disciolto in toluene (Apiezon L-vacuum grease) per evitare l'effetto "rimbalzo" delle particelle (*figura 2.2.7*).

### **2.2.3 Campionamenti a basso volume settimanali**

40 campioni di aerosol massivo sono stati raccolti a Dome C dal 17 Gennaio al 27 Dicembre 2006, su base settimanale, mediante l'impiego di un campionatore a basso volume in grado di operare ad un flusso di lavoro di 1.3  $\text{m}^3/\text{h}$  (volume medio di aria aspirata 215  $\text{m}^3$ ). Tali campioni sono stati raccolti su filtri "Gelman Zefluor" in teflon con diametro pari a 47 mm e porosità nominale di 0.5  $\mu\text{m}$ ; per i filtri sono stati usati dei supporti in polietilene con dispositivi di connessione rapida e tali da mantenere la tenuta pneumatica del sistema (*figura 2.2.8*).

### **2.2.4 Campionamenti integrati di particolato con frequenza mensile**

Mediante un campionatore a medio-alto volume Techora modello Echo Puf sono stati raccolti campioni di aerosol atmosferico con risoluzione di 30 giorni aspirando aria con un flusso pari a 12  $\text{m}^3/\text{h}$  ed impiegando filtri in teflon aventi diametro pari a 142 mm e una porosità nominale di 1  $\mu\text{m}$  (*figura 2.2.9*). Queste condizioni operative sono state scelte in modo da ottenere una quantità di particolato sul filtro sufficiente per ottenere una caratterizzazione geochimica dell'aerosol minerale in modo da identificare le possibili sorgenti del particolato insolubile presente.



*Figura 2.2.6* Superficie di deposizione e stadi di impatto impattore a dodici stadi.



*Figura 2.2.7* Deposizione di un film omogeneo di grasso al toluene sulla membrana di policarbonato utilizzata per i campionamenti con l'impattore a dodici stadi.



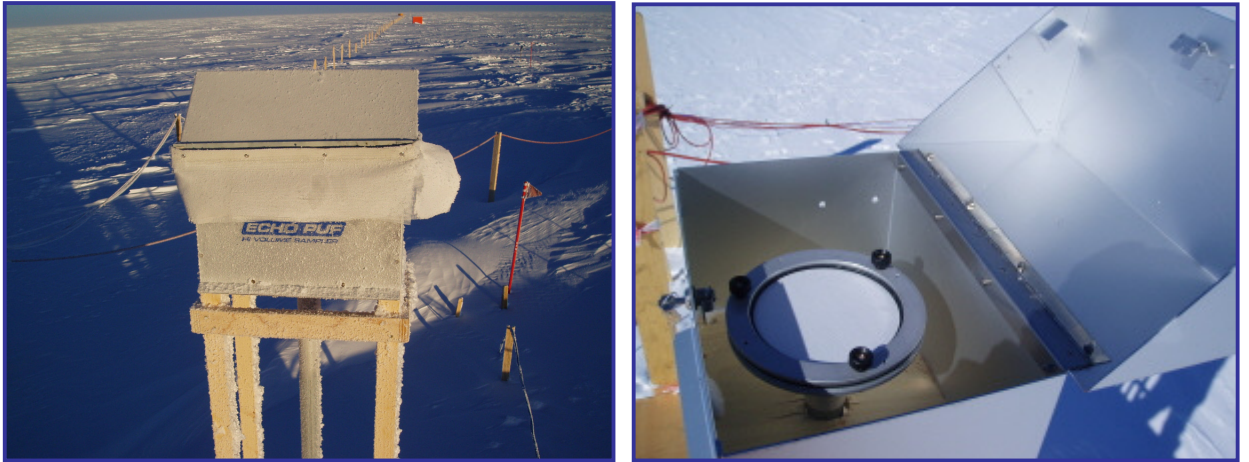
*Figura 2.2.8* Supporti in polietilene con dispositivi di disconnessione rapida per il campionamento a basso volume di aerosol massivo su filtri Gelman Zefluor in teflon.

### **2.2.5 Misure dirette di aerosol**

Mediante l'impiego di un Optical Particle Counter (OPC, *figura 2.2.10*) è stato possibile misurare direttamente il numero delle particelle presenti nell'atmosfera a Dome C durante il periodo estivo ed invernale permettendo di ricostruire il carico dell'aerosol atmosferico (numero di particelle per unità di volume d'aria campionato) in differenti classi dimensionali da 0.3 a 10  $\mu\text{m}$  (massima risoluzione: 5 minuti). L'OPC è un rilevatore di particolato atmosferico di dimensioni inferiori a 10  $\mu\text{m}$ , che fornisce la concentrazione delle particelle, suddivise per intervalli granulometrici, con velocità di risposta fino a 5 Hz. Lo strumento è basato su un sensore ottico bicanale a tecnologia laser, ovvero un Optical Particle Sensor, e su un analizzatore multicanale di impulsi, MCA (Multi Channel Analyzer). L'aria da campionare entra nel circuito pneumatico, forzata dalla pompa, attraverso la testa di prelievo (con cut-off 10  $\mu\text{m}$ ) e, prima di arrivare al sensore ottico, viene diluita con aria completamente pulita, proveniente dai filtri assoluti, per mezzo di un apposito diluitore. La portata finale del circuito pneumatico è stabilita dall'orifizio critico presente all'uscita del sensore ottico nella misura di 28.3 l/min (1.7 m<sup>3</sup>/h). Il segnale elettrico in uscita dal sensore, proporzionale al numero e alla dimensione delle particelle che l'hanno attraversato, viene veicolato da un circuito intermedio (switch) prima di arrivare all'analizzatore multicanale, che provvede a digitalizzare il dato. Tramite il software di controllo ed elaborazione presente sul PC, la scheda di acquisizione multicanale fornisce, alla frequenza richiesta, il numero di particelle contate durante il tempo di acquisizione stabilito, suddiviso in 256 intervalli di tensione (si elaborano segnali che vanno dalle decine di mV fino ad un massimo di 4 V) cui corrispondono un numero programmabile di intervalli dimensionali nel range nominale [0.3; 7.0]  $\mu\text{m}$ .

### **2.3 Campionamento ed analisi neve da trincea**

Durante la campagna antartica estiva 2005-2006 sono stati, inoltre, raccolti campioni di neve da trincea per la caratterizzazione chimica (anioni e cationi solubili) delle



*Figura 2.2.9* Casetta di protezione del campionatore Echo Puf a medio-alto volume e primo piano del filtro in teflon di 142 mm di diametro per la raccolta delle particelle.



*Figura 2.2.10* OPC – Optical Particle Counter.

stratificazioni nevose. I campioni sono stati raccolti scavando a mano una trincea della profondità di quattro metri (*figura 2.3.1*); sono state scelte per il campionamento, le pareti sopravvento rispetto alla direzione dei venti dominanti e preferenzialmente non irraggiate in modo diretto dalla radiazione solare. Dopo lo scavo, le pareti di neve sono state ripulite asportando uno strato di circa 10 cm con un raschietto in acciaio inox. I campioni di neve sono stati prelevati inserendo contenitori di diverse dimensioni e diversi materiali (ottenendo quindi una diversa risoluzione) lungo più file parallele in linea verticale in maniera contigua nella parete nevosa. La trincea è stata campionata in doppio per essere analizzata sia direttamente nel sito di prelievo, sia successivamente in laboratorio a Firenze. Questo si è reso necessario per poter studiare gli effetti di contaminazione e/o i processi post-deposizionali che possono avvenire sia per la manipolazione che per il trasporto del campione dall'Antartide al nostro laboratorio di ricerca in Italia.

In modo da poter determinare in contemporanea, con una singola eluizione, i principali anioni organici ed inorganici presenti nei campioni di neve della trincea, è stato messo a punto a Dome C un nuovo metodo cromatografico utilizzando un cromatografo Dionex 120: tale metodo prevede una eluizione a singolo step ed una miscela di  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  come eluente (*figura 2.3.2*).

Con tale metodo si è analizzata in situ una fila di accuvettes campionate nella trincea di quattro metri (133 campioni, per una risoluzione di circa 3 cm), determinando i profili concentrazione vs profondità di Fluoruri, MSA, Cloruri, Nitrati e Solfati, ottenendo così circa 600 segnali chimici. I campioni sono stati analizzati immediatamente dopo la fusione, fatta avvenire negli stessi contenitori di raccolta dei campioni, sotto cappa a flusso laminare.

## **2.4 Campionamento ed analisi neve ed hoar superficiali**

Durante l'intero periodo, in contemporanea ai campionamenti di aerosol atmosferico, sono stati raccolti campioni giornalieri di neve superficiale ed hoar (se presenti) in differenti condizioni di irraggiamento solare (massimo e minimo irraggiamento). Tali campioni sono stati prelevati in appositi contenitori di polistirene da 25 mL e 3 cm di





Figura 2.3.1 Campionamenti neve da trincea.

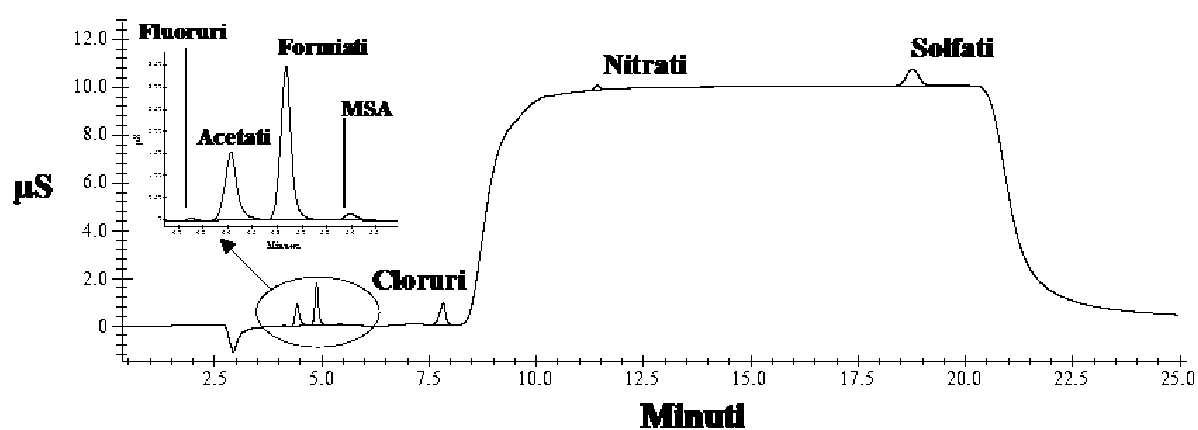


Figura 2.3.1 Esempio cromatogramma di un campione di neve da trincea analizzato con il metodo cromatografico messo a punto a Dome C.

diametro precedentemente lavati e fatti asciugare sotto cappa a flusso laminare. La neve superficiale è stata raccolta affondando il contenitore per circa 2 cm nella superficie nevosa mentre gli hoar (cristalli di ghiaccio che si formano a seguito di processi di sublimazione superficiale, prelevando solamente i primi 2-3 mm della superficie, in modo da raccogliere esclusivamente i cristalli di ghiaccio e non gli strati nevosi sottostanti).

I campioni sono stati prelevati in doppio: una parte è stata stoccata e successivamente inviata in Italia, mentre sull'altra immediatamente dopo la fusione, che è avvenuta nelle stesse provette di raccolta sotto cappa a flusso laminare, sono state eseguite analisi chimiche in situ con il metodo cromatografico sopra citato per anioni organici e inorganici, previa filtrazione su membrana di teflon di 0,45 $\mu$ m e iniezione mediante pompa peristaltica.

Il confronto tra la composizione chimica dell'aerosol, degli hoar e della neve superficiale fornirà importanti informazioni sui processi deposizionali (deposizione secca e umida e uptake di specie gassose) e sui processi post-deposizionali (sublimazione/ricondensazione e fotolisi).

## **2.5 Trattamento campioni di aerosol e contenitori per lo stoccaggio dei campioni**

Tutte le membrane filtranti, i sistemi di supporto dei filtri e i contenitori, utilizzati per i vari campionamenti (aerosol atmosferico, neve e hoar superficiali), sono stati lavati (con acqua Milli-Q), fatti asciugare e preparati sotto una cappa a flusso laminare presso il laboratorio di glaciologia della stazione Concordia. Questi sono stati portati nel sito di campionamento all'interno di un doppio tubolare in polietilene saldato per minimizzare gli eventuali processi di contaminazione durante il trasporto e la stessa cosa è stata fatta alla fine del campionamento per portare i campioni dal sito di campionamento all'interno del laboratorio, prima di essere stoccati in apposite casse di polistirolo in un container situato all'esterno della base.

Dopo il campionamento, lavorando sotto cappa a flusso laminare classe 100 per evitare contaminazioni da parte del particolato presente nell'ambiente del laboratorio, i filtri

esposti sono stati alloggiati in capsule di Petri (del diametro di 50 mm per i filtri in teflon con diametro di 47 mm e capsule di 80 mm di diametro per i filtri in policarbonato da 76 mm) precedentemente lavate con acqua Milli-Q; le capsule sono state quindi sigillate in doppio sacchetto di polietilene mediante saldatura, congelate e conservate alla temperatura di -20°C per tutto il viaggio fino in Italia dove in una camera pulita di classe 10.000 sono state effettuate le analisi chimiche. La stessa procedura di stoccaggio è stata adottata per i contenitori con i campioni di neve ed hoar superficiali.

Ogni manipolazione dei campioni e degli apparati di campionamento è stata accuratamente controllata al fine di minimizzare le eventuali contaminazioni; visto i livelli molto bassi di concentrazione riscontrati nei vari campioni è stata rivolta una particolare attenzione a questa procedura, così come quella per l'ottenimento dei bianchi. Infatti, qualsiasi operazione, consistente anche solo nell'apertura dei contenitori, presenta rischi di contaminazione e deve essere pertanto controllata ed ottimizzata.

Le procedure di pulizia dei campionatori, dei contenitori di stoccaggio dei campioni (accuvettes, provette, capsule di Petri) e del materiale impiegato per i trattamenti necessari all'analisi (pinzette, forbici, bisturi, tutti in acciaio inox), sono state eseguite sotto cappa a flusso laminare definita "classe 100", ovvero tale da garantire una concentrazione massima di 100 particelle di 0.5 µm di diametro per piede cubico e concentrazioni progressivamente minori per le particelle più grandi. Inoltre tali operazioni di pulizia e manipolazione sono state eseguite indossando doppi guanti in lattice e polietilene.

I campioni sono stati lasciati scongelare a temperatura ambiente sotto cappa a flusso laminare. I filtri esposti sono stati tagliati in due metà, una destinata all'analisi mediante cromatografia ionica e l'altra all'eventuale analisi di selezionati metalli, presenti in tracce, mediante HR-ICP-MS (High Resolution - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry). I filtri ottenuti dal campionamento a medio-alto volume con il campionatore Techora Echo Puf sono stati invece destinati all'analisi PIXE (Particle-Induced X-ray Emission) per una preliminare caratterizzazione geochimica del particolato raccolto. La porzione del filtro destinata alla cromatografia ionica è stata inserita in una provetta di polietilene (precedentemente lavata con acqua Milli-Q e sottoposta a trattamento in bagno ad ultrasuoni, due cicli di 20 minuti) per l'estrazione

del particolato dal filtro. L'estrazione è stata eseguita riempiendo la provetta con una quantità pesata di acqua Milli-Q (solvente di estrazione) sufficiente ad essere iniettata nei tre sistemi cromatografici (circa 12 mL) descritti in precedenza e sonicando tali provette per 20 minuti. L'estratto è stato quindi analizzato previa filtrazione su una membrana in teflon di diametro 0.45  $\mu\text{m}$ , che, convenzionalmente, permette il passaggio dei soli componenti solubili del campione.

Ogni operazione di lavaggio del materiale utilizzato (prima e dopo il campionamento) è stata seguita da un controllo a campione dei valori del bianco, realizzato nelle stesse condizioni adottate per le determinazioni analitiche; sono stati ottenuti valori dei bianchi per ogni contenitore utilizzato per la manipolazione, il trasporto e lo stoccaggio dei campioni, così come per ogni tipo di membrana filtrante, diversa (teflon o policarbonato) a seconda del tipo di campionamento e di campionatore.

In seguito alle operazioni di lavaggio, una volta accertata la bontà dei bianchi, il materiale descritto è stato lasciato asciugare sotto cappa a flusso laminare e poi conservato in doppia busta di polietilene saldata, fino al momento dell'utilizzo.

## **2.6 Metodologia analitica**

Dati i bassi livelli di concentrazione riscontrati nell'aerosol che raggiunge le regioni più interne dell'Antartide è necessaria una tecnica di analisi caratterizzata da una elevata sensibilità. La cromatografia ionica è, infatti, una tecnica analitica molto sensibile, selettiva, accurata, riproducibile e relativamente veloce per la determinazione del contenuto ionico di campioni di varia natura.

Per ottenere le migliori prestazioni in termini di selettività (risoluzione dei picchi cromatografici) e sensibilità si è reso necessario lo sviluppo di metodi di separazione specifici per il tipo di campioni da analizzare. D'altra parte, visto l'elevato numero di campioni da determinare, è stato necessario rendere minimi i tempi d'analisi, mantenendo una sufficiente separazione fra i picchi cromatografici per una loro completa determinazione. Le analisi cromatografiche del contenuto ionico dei campioni di aerosol atmosferico (frazione solubile del particolato atmosferico) sono state eseguite mediante tre cromatografi ionici in parallelo per la determinazione del contenuto dei

principali anioni inorganici (fluoruri, cloruri, nitriti, nitrati, solfati, ossalati), organici (acetati, glicolati, propionati, formiati, MSA, piruvati) e cationi (sodio, ammonio, potassio, magnesio e calcio).

La cromatografia ionica è una tecnica di separazione cromatografia di tipo HPLC (High Performance Liquid Chromatography) che utilizza come fase stazionaria una resina a scambio ionico. L'equilibrio di ripartizione che si crea tra la fase fissa e la fase mobile (eluente) porta ad una separazione delle varie specie ioniche costituenti la miscela in esame.

I filtri di aerosol, dopo essere stati tagliati in due metà ed estratti in acqua-ultra pura MilliQ (circa 11 mL) per circa 20 minuti in bagno ad ultrasuoni, sono stati analizzati mediante questa tecnica analitica strumentale.

Il campione è spinto in colonna dall'eluente attraverso una valvola di iniezione a cui è collegato un loop di campionamento o una colonnina di pre-concentrazione (caricata con un flusso costante di campione per un tempo noto e riproducibile). Il sistema di separazione è costituito da una pre-colonna di guardia che impedisce l'arrivo nella colonna di separazione di specie ioniche non eluibili nelle condizioni del metodo utilizzato e da una colonna a scambio ionico, che separa il campione in funzione degli equilibri competitivi di ripartizione (basati su meccanismi di interazione ionica) che si instaurano tra la resina fissa e gli ioni dell'analita e dell'eluente. Dopo il passaggio attraverso un sistema di soppressione della conducibilità di fondo (dovuta all'eluente), le bande separate dei componenti del campione arrivano al detector conduttometrico. Poiché gli analiti sono specie ioniche, viene utilizzato un conduttimetro come detector per la rivelazione delle bande dei diversi componenti (picchi cromatografici). Il segnale analitico è dato dalla differenza di conducibilità tra gli ioni dell'eluente (conducibilità di fondo) e quella relativa agli ioni dell'analita. Per aumentare il rapporto segnale/rumore è necessario diminuire al massimo la conducibilità dell'eluente ed esaltare, se possibile, quella dell'analita. Questi processi avvengono nel sistema di soppressione della conducibilità di fondo.

Lo stesso sistema di gestione computerizzata delle varie fasi della separazione acquisisce il segnale già convertito in forma digitalizzata. Data l'elevata accuratezza e riproducibilità richieste, ogni cromatogramma è in seguito ottimizzato per ottenere i corretti valori di altezza mediante un apposito software.

### 2.6.1 Analisi in Cromatografia Ionica (IC)

La cromatografia ionica a soppressione elettrochimica ed una tecnica di preparazione ultra-pulita dei campioni è stata utilizzata per determinare le specie ioniche contenute nei campioni di aerosol atmosferico campionato nel plateau antartico. Tre cromatografici ionici (DX600 in gradiente e due DX1000 isocratici) sono stati usati per la determinazione contemporanea rispettivamente di anioni organici, inorganici e cationi. I campioni sono stati caricati nei sistemi cromatografici tramite un autocampionatore (222XL Liquid Handler, Gilson (Middleton, WI, USA)) per minimizzare la manipolazione (e quindi la contaminazione) e per poter continuare le analisi anche per parte della notte. L'iniezione dei campioni è stata ottenuta tramite un ago in acciaio inox connesso ad una pompa peristaltica che buca direttamente i contenitori dove i campioni erano stati stoccati. La linea del campione è separata in tre vie prima della pompa peristaltica, in modo da poter controllare accuratamente i flussi tramite il diametro del tubo ENE e la velocità della pompa peristaltica. Ogni campione viene filtrato in linea su un filtro da 0.45 µm di Teflon prima di essere iniettato nella valvola del cromatografo. Un personal computer controlla i movimenti e i tempi dell'autocampionatore e delle valvole dei cromatografi (*figura 2.6.1*). Ogni operazione e l'analisi sono state effettuate in una camera pulita di classe 10.000. Le curve di calibrazione sono state preparate ogni giorno in contenitori di polietilene prelavati diluendo delle soluzioni standard madre a concentrazione nota (1000 mg L<sup>-1</sup> - Merck (Darmstadt, Germany)) con acqua ultra-pura (resistività > 18 MΩ cm) ottenuta da un sistema Milli-Q (Millipore, (Billerica, MA, USA)) purificata ulteriormente con il sistema Semplicity (Millipore, (Billerica, MA, USA)). L'acqua ultra-pura così ottenuta è stata usata anche per la preparazione degli eluenti e come rigenerante. Le curve di calibrazione giornaliere, costruite utilizzando non meno di 6 soluzioni standard nel campo di concentrazione in cui si trovano tutti campioni esaminati, sono state utilizzate per la determinazione quantitativa di ogni ione. La valutazione dei bianchi è stata sempre effettuata prima e dopo la procedura di calibrazione.

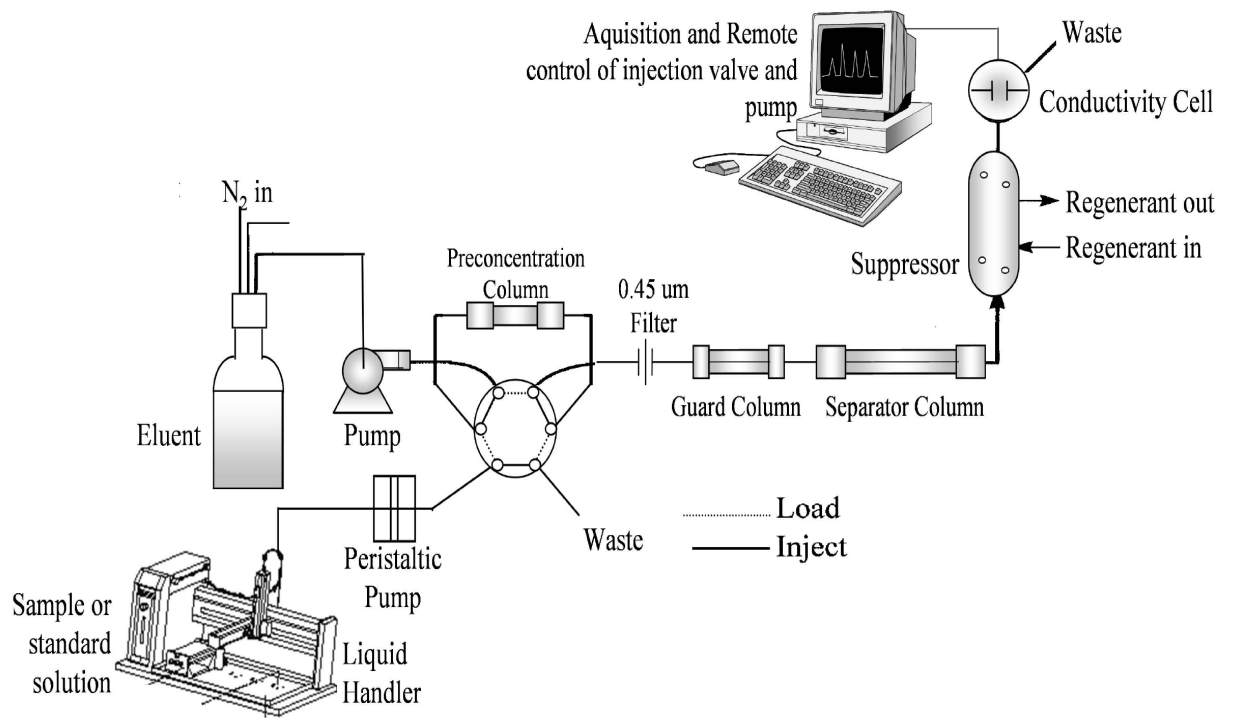


Figura 2.6.1 Schema di cromatografia ionica.

### **2.6.1.1 Iniezione del campione**

Un parametro importante per l'analisi cromatografica è costituito dalla modalità di caricamento del campione, attraverso l'utilizzo di un loop oppure di una colonna di preconcentrazione.

Il preconcentratore è costituito da una corta colonna contenente una resina a scambio ionico di elevata capacità e scarsa selettività. La funzione di tale resina è quella di trattenere tutte le specie ioniche del campione, lasciandone eluire l'acqua contenuta. Nella fase di caricamento del preconcentratore, effettuata con una pompa peristaltica con flussi e tempi estremamente riproducibili, tutte le specie ioniche vengono bloccate in un volume molto piccolo di resina, con un volume morto estremamente ridotto (50  $\mu$ l), mentre l'acqua viene espulsa dal preconcentratore. Considerando che normalmente viene introdotto un volume di campione da 1 ad alcuni ml, si realizza un incremento di concentrazione degli analiti di oltre 20 volte (pre-concentrazione in linea). Il loop, invece, è costituito semplicemente da un tubo di materiale inerte (generalmente teflon o peek) di diametro noto (generalmente 0.5 mm) e di lunghezza variabile in base al volume di campione che si vuole iniettare. La scelta di uno dei due dispositivi di campionamento è dettata essenzialmente dalla concentrazione delle specie ioniche da determinare: per i cationi è stato utilizzato un loop vista la buona risposta del detector alle concentrazioni riscontrate nei campioni mentre per quanto riguarda gli anioni inorganici ed organici è stato utilizzato un preconcentratore, a causa delle concentrazioni piuttosto basse di tali specie e della necessità di ottenere una buona risoluzione (picchi molto stretti) soprattutto per i primi cinque anioni organici (fluoruri, lattati, acetati, glicolati e propionati), eluiti nell'arco di circa un minuto.

### **2.6.1.2 Metodo per la determinazione dei Cationi**

Per la determinazione dei cationi è stata usata una colonna IonPac CS12A (4 x 250 mm), una precolonna IonPac CG12 (4 x 50 mm), un loop da 800  $\mu$ L per il caricamento del campione ed un soppressore CSRS-300 4 mm self-regenerating prima della cella conduttometrica; tutti i componenti sono prodotti dalla ditta Dionex (Sunnyvale, CA,



USA). Come eluente è stata utilizzata una soluzione 22.5 mN di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (con un flusso dell'eluente di 1.5 mL min<sup>-1</sup>) che consente la determinazione contemporanea di cationi monovalenti (sodio, ammonio, potassio) e cationi bivalenti (magnesio, calcio); questo è possibile grazie alla forza dell'eluente ed alla colonna che ha una resina a scambio ionico che presenta contemporaneamente un'elevata affinità e selettività per cationi monovalenti e una bassa efficienza per i bivalenti. I campioni sono caricati nel loop mediante una pompa peristaltica che lavora ad un flusso pari a 1.5 mL min<sup>-1</sup>. In *tabella 2.6.1* sono riportate le condizioni operative del metodo. Le condizioni di separazione utilizzate hanno permesso di ottenere sempre una buona separazione tra i segnali dei due componenti con una durata dell'intera corsa cromatografica di circa 10 minuti mediante un'eluizione isocratica (*figura 2.6.2*).

### 2.6.1.3 Metodo per la determinazione degli Anioni Inorganici

Per la determinazione dei principali anioni inorganici è stata utilizzata una colonna Ion Pac AS12A (4 x 250 mm) preceduta da una colonna di guardia IonPac AG4A (4 x 50 mm), un preconcentratore IonPac TAC-2 (3 x 35 mm) e seguita da un soppressore ASRS-300 4 mm self-regenerating come sistema di abbattimento di conducibilità per aumentare la sensibilità del metodo (**Rabin et al., 1993**) prima della cella conduttometrica (Dionex, Sunnyvale, CA, USA). Come eluente è stata utilizzata una soluzione tampone carbonato/bicarbonato di sodio (2 mM per entrambe le specie, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), stoccata in una bottiglia da due litri pressurizzata (10 p.s.i.) mediante azoto ultra puro e con un flusso di eluente mantenuto a 2.0 mL min<sup>-1</sup>, che consente la determinazione contemporanea di anioni monovalenti (cloruri, nitriti, nitrati) e anioni bivalenti (solfati, ossalati); questo è possibile grazie alla forza dell'eluente ed alla colonna che ha una resina a scambio ionico che presenta contemporaneamente un'elevata affinità e selettività per gli anioni monovalenti e una bassa efficienza per i bivalenti. I campioni (1.5 mL di volume) sono caricati nella colonna di preconcentrazione mediante una pompa peristaltica con un flusso di 1.5 mL min<sup>-1</sup>. In *tabella 2.6.2* sono riportate le condizioni operative del metodo.

<b>Cationi</b>	
Cromatografo	<b>DX 1000</b>
Iniezione	<b>Pompa peristaltica (flusso 1.5 mL min<sup>-1</sup>)</b>
Loop	<b>800 µL</b>
Precolonna	<b>CG 12</b>
Colonna	<b>CS 12A</b>
Flusso pompa cromatografo	<b>1.50 ml/min</b>
Eluizione	<b>Isocratica</b>
Eluente	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 22.5 mN</b>
Pressione N <sub>2</sub>	<b>8 psi</b>
Soppressore	<b>Elettrochimico (100 mA)</b>
Rigenerante	<b>H<sub>2</sub>O</b>
<b>Detector</b>	<b>CD 20 (conduttometrico)</b>

Tabella 2.6.1 Condizioni operative del metodo dei cationi

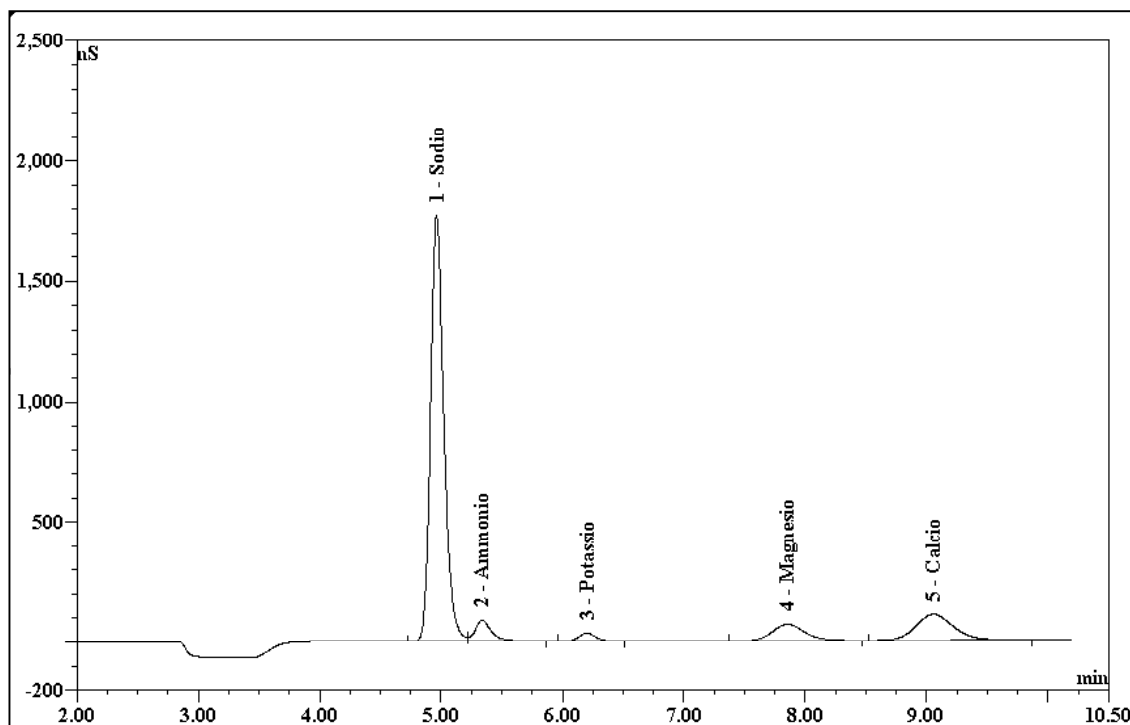


Figura 2.6.2 Esempio di un cromatogramma dei cationi con eluizione isocratica.

Le condizioni di separazione utilizzate hanno permesso di ottenere sempre una buona separazione tra i segnali dei due componenti con un tempo di analisi di circa 9 minuti con un metodo che prevede una eluizione isocratica (*figura 2.6.3*).

In questo tipo di separazione non vengono determinati i fluoruri poiché, nelle condizioni operative descritte, essi sono ritenuti in colonna per tempi troppo brevi, così che il picco relativo esce in corrispondenza del water dip; per tali motivi i fluoruri vengono determinati insieme alle specie organiche, con condizioni di separazione più blande.

#### **2.6.1.4 Metodo per la determinazione degli Anioni Organici**

La determinazione cromatografica di fluoruri, acetati, glicolati, propionati, formiati, MSA e piruvati è stata eseguita utilizzando una colonna IonPac AS11 (4 x 250 mm), una precolonna AG11 (4 x 50 mm), un preconcentratore a basso volume morto IonPac TAC-2 (3 x 35 mm) ed un soppressore ASRS-Ultra II 4 mm self-regenerating prima della cella conduttometrica, tutti dispositivi Dionex (Sunnyvale, CA, USA). La colonna AS11 è appositamente concepita per la separazione cromatografica di specie anioniche poco ritenute in colonna, come gli anioni degli acidi carbossilici a corta catena e i fluoruri. I campioni (1.5 mL di volume) sono caricati nella colonna di preconcentrazione mediante una pompa peristaltica con un flusso di 1.5 mL min<sup>-1</sup>.

Come eluente è stata utilizzata una miscela di una soluzione diluita di tetraborato di sodio (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, 4.7 mM) e acqua ultra-pura Milli-Q; una soluzione più concentrata di tetraborato di sodio (85.4 mM) è stata invece utilizzata per la procedura di lavaggio alla fine di ogni corsa cromatografica. Nella *tabella 2.6.3* e nella *tabella 2.6.4* sono riportate le condizioni operative del metodo.

L'impiego di un eluente più debole, rispetto al tampone carbonato/bicarbonato di sodio usato per l'eluizione degli anioni inorganici, ha reso possibile la determinazione anche dei fluoruri che, in queste condizioni di separazione, vengono eluiti con tempi di ritenzione sufficientemente elevati da distinguerli dal water dip.

Per quanto riguarda l'utilizzo di eluenti alcalini molto deboli, come soluzioni diluite di tetraborato di sodio o di NaOH, esiste il problema del possibile assorbimento di CO<sub>2</sub> atmosferica che, trasformandosi in CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, può aumentare notevolmente la forza

<b>Anioni Inorganici</b>	
Cromatografo	<b>DX 1000</b>
Iniezione	<b>Pompa peristaltica (flusso 1.5 mL min<sup>-1</sup>)</b>
Preconcentratore	<b>TAC-2</b>
Precolonna	<b>AG 4A</b>
Colonna	<b>AS 12A</b>
Flusso pompa cromatografo	<b>2.00 ml/min</b>
Eluizione	<b>Isocratica</b>
Eluente	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2mM/NaHCO<sub>3</sub> 2mM</b>
Pressione N <sub>2</sub>	<b>10 psi</b>
Soppressore	<b>Elettrochimico (100 mA)</b>
Rigenerante	<b>H<sub>2</sub>O</b>
<b>Detector</b>	<b>CD 20 (conduttometrico)</b>

Tabella 2.6.2 Condizioni operative del metodo degli anioni inorganici.

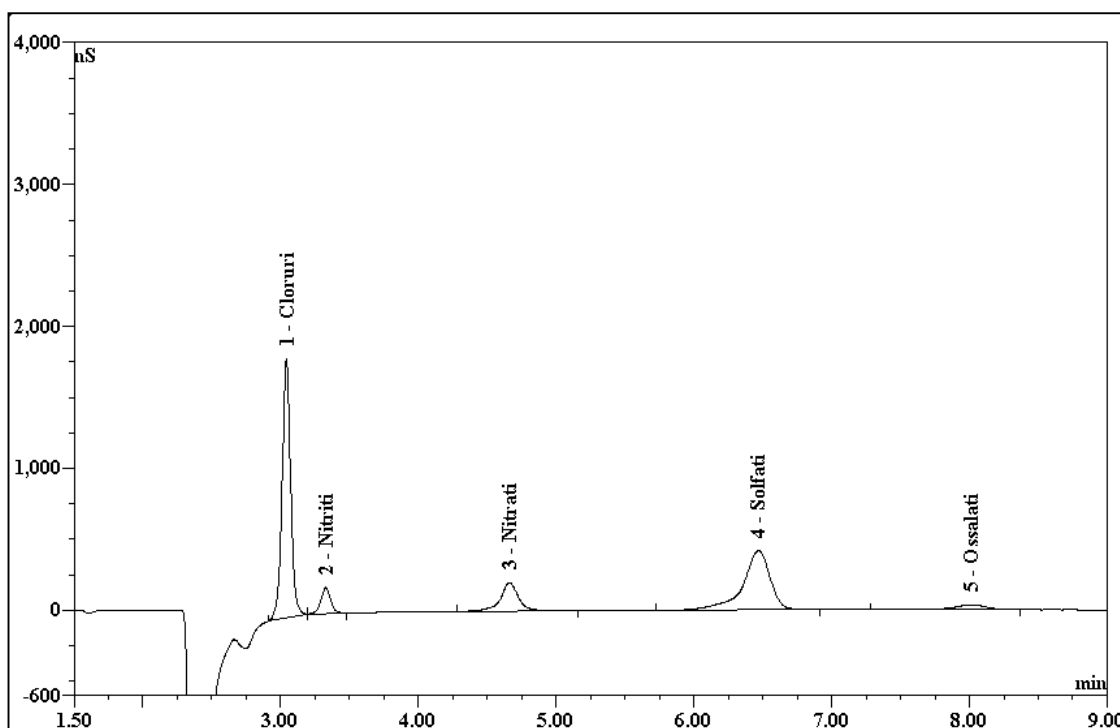


Figura 2.6.3 Esempio di cromatogramma degli anioni inorganici con eluizione isocratica.

dell'eluente, anche se presente a basse concentrazioni (tali ioni si comportano, infatti, come eluenti estremamente più forti degli ioni borato o idrossido). Per evitare l'assorbimento di CO<sub>2</sub> dall'atmosfera del laboratorio, le soluzioni di tetraborato sono preparate in acqua ultrapura Milli-Q degasata con un flusso d'elio e sono mantenute sotto pressione d'elio per tutta la durata del loro impiego.

Tutti gli eluenti che prendono parte alla corsa cromatografica (tetraborato diluito 4.7 mM, tetraborato concentrato 85.4 mM, acqua Milli-Q) vengono degasati e tenuti sotto pressione d'elio. Con tali precauzioni, l'eluente rimane stabile per più giorni consecutivi (Udisti et al. 1991 and 1994), garantendo un'elevata riproducibilità dei tempi di ritenzione.

È stato preferito utilizzare come eluente una soluzione diluita di tetraborato di sodio in quanto le soluzioni diluite di NaOH sono più complicate da preparare e da gestire visto la loro maggiore capacità di assorbire la CO<sub>2</sub> atmosferica. Le soluzioni di tetraborato di sodio permettono inoltre di ottenere un'ottima separazione di tutti i componenti esaminati e una buona eluizione dei fluoruri, ovvero la specie che mostra il tempo di ritenzione minore, così da rendere possibile una loro attendibile determinazione anche a livelli di concentrazione inferiori al µg/L.

Il metodo cromatografico messo a punto per la separazione degli anioni organici e dei fluoruri (durata analisi circa 11 minuti) prevede un'eluizione in gradiente di concentrazione ed uno step di lavaggio con tetraborato concentrato eseguito alla fine di ogni corsa cromatografica (figura 2.6.4). Esso può essere descritto nelle seguenti fasi:

1. caricamento del campione: nei primi due minuti l'eluente è dato da una soluzione di acqua Milli-Q (45%) e tetraborato diluito 4.7 mM (55%); durante questi primi minuti si ha quindi una eluizione di tipo isocratico. Nel corso di questa fase avviene il caricamento del campione nel preconcentratore mediante una pompa peristaltica (1.5 mL min<sup>-1</sup>).
2. Gradiente di concentrazione: dopo due minuti, la commutazione della valvola di iniezione permette il passaggio dell'eluente attraverso il preconcentratore, in modo da immettere il campione nella precolonna e quindi nella colonna. Ha così inizio la separazione vera e propria che avviene adottando un'eluizione in gradiente di concentrazione, necessario per ottenere una buona separazione delle

specie ioniche di interesse; il gradiente ha anche il compito di far eluire in tempi relativamente brevi quelle specie che sono più trattenute dalla colonna, come l'MSA e i piruvati, che altrimenti sarebbero eluite in tempi troppo lunghi, provocando quindi anche una diminuzione della sensibilità del metodo per queste specie. Il gradiente di concentrazione viene realizzato attraverso una serie di valvole di ripartizione che modulano, secondo un programma pre-impostato (e visibile per l'intera corsa cromatografica sul display del cromatografo), le percentuali relative di acqua Milli-Q e della soluzione di tetraborato diluito 4.7 mM. Il graduale aumento della percentuale di quest'ultima soluzione, dal 55% al 90% in cinque minuti (dal secondo al settimo minuto del metodo cromatografico), comporta un progressivo incremento della forza dell'eluente. In tali condizioni è stato ottenuto un buon compromesso tra la separazione delle specie ioniche interessate, in particolare per quelle specie che hanno tempi di ritenzione molto simili, e la durata dell'analisi chimica.

3. Lavaggio della colonna: durante questa fase, tra i minuti sette e nove del metodo, l'eluente è costituito esclusivamente dalla soluzione di tetraborato concentrato (85.4 mM). Tale elevata concentrazione è necessaria per eluire gli anioni inorganici presenti nel campione e non eluiti dalla colonna durante la fase di separazione a causa dell'impiego di un eluente molto debole.
4. Stabilizzazione della colonna: negli ultimi due minuti l'eluente è costituito da una soluzione di acqua Milli-Q (45%) e tetraborato diluito 4.7 mM (55%); durante questa fase si ha la stabilizzazione della colonna, verso le condizioni iniziali, in seguito al lavaggio effettuato con tetraborato concentrato.

### **2.6.1.5 Prestazioni metodi cromatografici**

La riproducibilità dei metodi cromatografici è stata valutata effettuando 10 determinazioni successive di uno standard di concentrazione comprese fra  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  per il Sodio e  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  per i Fluoruri. Questi valori sono stati scelti per rappresentare le concentrazioni effettivamente riscontrate nei campioni reali. I valori delle deviazioni

<b>Anioni Organici</b>	
Cromatografo	<b>DX 600</b>
Iniezione	<b>Pompa peristaltica (flusso 1.5 mL min<sup>-1</sup>)</b>
Preconcentratore	<b>TAC-2</b>
Precolonna	<b>AG 11</b>
Colonna	<b>AS 11</b>
Flusso pompa cromatografo	<b>2.00 ml/min</b>
Eluizione	<b>Gradiente di concentrazione</b>
Eluente	<b>Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 4.7 mM (diluito) H<sub>2</sub>O (Milli-Q) Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 85.4 mM (conc)</b>
Pressione N <sub>2</sub>	<b>8 psi</b>
Soppressore	<b>Elettrochimico (160 mA)</b>
Rigenerante	<b>H<sub>2</sub>O</b>
<b>Detector</b>	<b>CD 20 (conduttometrico)</b>

Tabella 2.6.3 Condizioni operative del metodo degli anioni organici.

Tempo (min)	A (%)	B (%)	C (%)	Note
0	0	55	45	Inject
1	0	55	45	Load
2	0	55	45	Inject
2 - 7	0	90	10	Gradiente
7 - 9	100	0	0	Lavaggio
9 - 11	0	55	45	Stabilizzazione

Tabella 2.6.4 Cambi di concentrazione dell'eluente nell'eluizione a gradiente degli anioni organici. Le lettere A, B e C si riferiscono rispettivamente al tetraborato di sodio concentrato (85.4 mM), al tetraborato di sodio diluito (4.7 mM) e all'acqua Milli-Q.

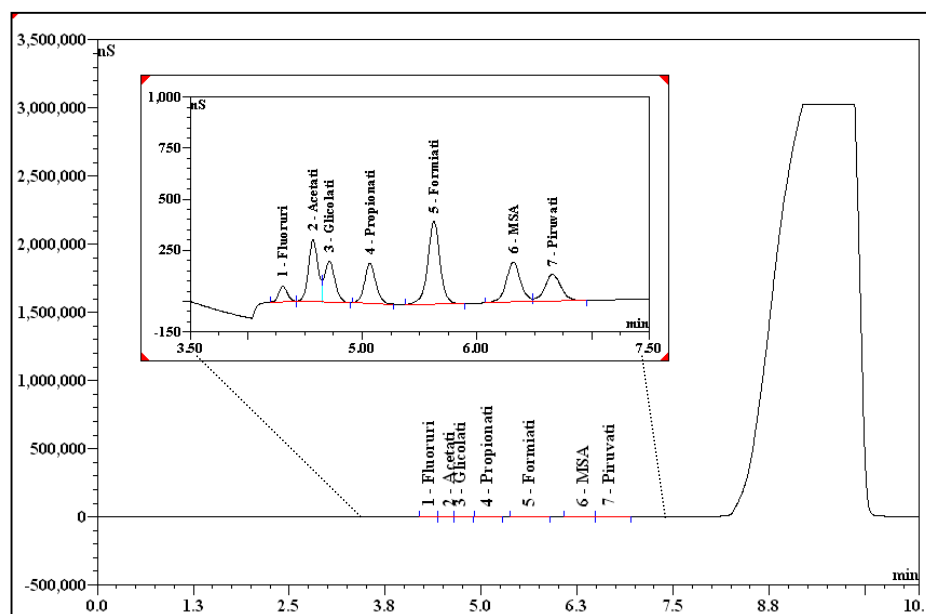


Figura 2.6.4 Esempio di cromatogramma degli anioni organici con eluizione in gradiente.

standard relative sono risultati sempre inferiori al 2% escluso per gli ioni Ossalato e Piruvato per i quali sono stati ottenuti rispettivamente valori di 2.55% e 2.60%.

Il detection limit per ogni componente è stato calcolato come tre volte la deviazione standard relativa a 10 repliche di uno standard di concentrazione  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  per i Nitrati,  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  per Sodio, Cloruri, Solfati, Acetati, Glicolati, Propionati, Formiati, MSA, Piruvati,  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  per Ammonio, Potassio, Magnesio, Calcio e  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  per Fluoruri.

L'effettivo limite di linearità è stato valutato (con curve di 15 punti di calibrazione) riportando la variazione percentuale del valore della pendenza della retta di taratura (la pendenza delle rette di calibrazione permette di valutare la sensibilità del metodo -  $\text{nS} / \mu\text{g}^{-1} \text{L}$  - per ogni anione analizzato) spostandosi progressivamente verso concentrazioni più elevate. Attribuendo il valore 100% al valore della pendenza iniziale, o alla media dei valori misurati sicuramente all'interno del campo di linearità, si definisce così limite di linearità effettivo il valore di concentrazione a partire dal quale la pendenza varia più del 10%.

Le concentrazioni dei campioni si sono rivelate all'interno dei campi di linearità dei vari analiti analizzati; per quelle specie come il Sodio, l'Ammonio, i Cloruri e l'MSA che saltuariamente hanno presentato concentrazioni maggiori del limite di linearità sono state prese in considerazione delle curve polinomiali del secondo ordine.

Le *tabelle 2.6.5, 2.6.6 e 2.6.7* mostrano le performance dei metodi cromatografici utilizzati.



<b>Ioni</b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>
Campo di linearità (µg L <sup>-1</sup> )	d.l.- 800	d.l.- 14	d.l.- 1500	d.l.- 1000	d.l.- 1300
Riproducibilità (RSD %)	0.2	0.3	0.3	0.8	0.5
Detection limit (µg L <sup>-1</sup> )	0.12	0.08	0.05	0.04	0.06

Tabella 2.6.5 Performance del metodo utilizzato per i cationi.

<b>Ioni</b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>
Campo di linearità (µg L <sup>-1</sup> )	d.l.- 600	d.l.- 2500	d.l.- 3000	d.l.- 2500	d.l.- 2000
Riproducibilità (RSD %)	0.7	0.9	0.6	0.6	2.5
Detection limit (µg L <sup>-1</sup> )	0.05	0.02	0.35	0.15	0.18

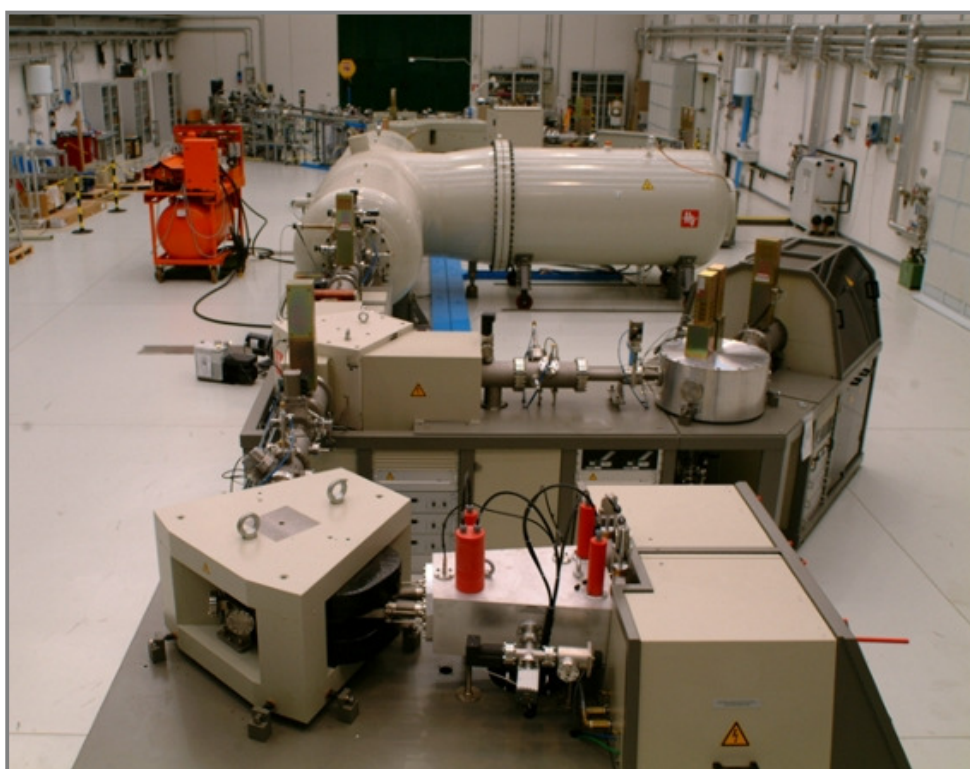
Tabella 2.6.6 Performance del metodo utilizzato per gli anioni inorganici.

<b>Ioni</b>	<b>Fluoruri</b>	<b>Acetati</b>	<b>Glicolati</b>	<b>Propionati</b>	<b>Formiati</b>	<b>MSA</b>	<b>Piruvati</b>
Campo di linearità (µg L <sup>-1</sup> )	d.l.- 200	d.l.- 150	d.l.- 150	d.l.- 150	d.l.- 150	d.l.- 200	d.l.- 250
Riproducibilità (RSD %)	1.3	1.7	1.3	1.1	1.6	1.8	2.6
Detection limit (µg L <sup>-1</sup> )	0.05	0.13	0.15	0.36	0.14	0.24	0.51

Tabella 2.6.7 Performance del metodo utilizzato per gli anioni organici.

## 2.6.2 Caratterizzazione PIXE-PIGE

Le analisi PIXE - PIGE sono state eseguite esclusivamente sui campioni di aerosol raccolti, con una risoluzione di 30 giorni, con il campionatore a medio-alto volume (“Echo Puf”); tali misurazioni sono state effettuate mediante l’acceleratore di particelle 3MV Tandetron (*figura 2.6.5*) presso il laboratorio LABEC (Laboratorio di tecniche nucleari per i Beni culturali) dell’Istituto Nazionale di Fisica Nucleare di Firenze.



*Figura 2.6.5* Acceleratore di particelle 3MV Tandetron presso il laboratorio LABEC (Laboratorio di tecniche nucleari per i Beni culturali) dell’Istituto Nazionale di Fisica Nucleare di Firenze.

### 2.6.2.1 La tecnica PIXE

La tecnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission) è una metodica analitica relativamente recente. È stata introdotta dal Lund Institute of Technology nel 1970, quando **Johansson et al.**, hanno dimostrato che il bombardamento di un campione con un fascio di protoni, di pochi MeV, genera l'emissione di raggi X caratteristici e che questo fenomeno rappresenta la base per una tecnica d'analisi molto sensibile.

Tale tecnica, basata sulla spettrometria a raggi X, permette misure dirette su filtro della frazione di polveri insolubile (senza pretrattamento dei campioni), con limiti analitici di detenzione minori di 1 ppb e presenta il vantaggio di poter eseguire contemporaneamente analisi di più elementi con un'alta sensibilità e velocità (circa 20 minuti per campione). Va inoltre sottolineato che la tecnica PIXE è una tecnica non distruttiva che permette di fare misure replicate o analisi con altre tecniche analitiche (come per esempio analisi microscopiche tipo SEM-EDX) sullo stesso campione. Infine la possibilità di analizzare e misurare il silicio, il principale costituente della crosta terrestre dopo l'Ossigeno, è una proprietà particolare e molto vantaggiosa nell'utilizzo della PIXE; nessun'altra tecnica analitica applicata al ghiaccio infatti riesce a quantificare con sufficiente sensibilità e accuratezza la concentrazione di silicio, poiché il necessario pretrattamento (i.e. digestione con acido nitrico/fluoridrico ad alta temperatura) determina perdita di Silicio. La PIXE invece è in grado di lavorare direttamente sul particolato insolubile, senza necessità di pretrattamento.

Gli elementi misurabili quantitativamente mediante questo tipo di analisi vanno dagli elementi con numero atomico 11 fino a 92 (dal Sodio all'Uranio) anche se offre il massimo di sensibilità in due principali range di numero atomico  $20 < z < 35$  e  $75 < z < 85$ . Questo studio si focalizza principalmente sui seguenti elementi: Si, Al, Fe, Ti, K, Ca, Mg, Na, i principali componenti delle particelle minerali naturali.

La minima densità di massa di campione richiesta su filtro è di  $0.1 \mu\text{g cm}^{-2}$ .

L'apparato strumentale per questo tipo di analisi è composto da:

- un acceleratore di particelle, generalmente protoni, di energia compresa tra 1 e 7 MeV circa;
- una camera di reazione, dove il fascio di particelle colpisce il campione. Tale camera di reazione può essere tenuta sotto vuoto spinto (circa  $10^{-7}$  torr) per evitare che il fascio di particelle perda energia a causa degli urti con le molecole dei gas presenti nell'aria, o a pressione ambiente (misure effettuate in aria). Le misure effettuate presso l'acceleratore in funzione all'INFN di Firenze, sono state ottenute senza fare uso di condizioni di vuoto. D'altra parte in un precedente lavoro di **Marino et al. (2008a)**, si dimostra come tale tecnica in aria sia stata implementata e resa maggiormente sensibile attraverso studi specifici con il risultato di ottenere la stessa sensibilità e accuratezza delle misure effettuate in vuoto;
- un rivelatore di raggi X, Si(Li) e di un germanio iperpuro, con risoluzione energetica tipicamente  $<180$  eV (misurata sulla riga  $K\alpha$  del manganese);
- una catena elettronica formata da un amplificatore del segnale proveniente dal rivelatore, un convertitore analogico-digitale e un analizzatore multicanale collegato a un elaboratore per il salvataggio dei dati;
- un software specializzato per l'analisi di spettri PIXE.

Un fascio di protoni, accelerato fino a raggiungere energie di 2-3 MeV, raggiunge il campione (target) e la maggior parte dei protoni incidenti interagisce con i gusci elettronici degli atomi che incontra. Il protone incidente, dotato di energia cinetica, quando colpisce un atomo espelle un suo elettrone che risiede nei gusci elettronici più profondi. Se l'elettrone espulso si trovava nello strato caratterizzato da  $n = 1$  (altrimenti detto strato K o K-shell), rimane un "buco" nello strato in questione. Uno degli elettroni più esterni si sposta per colmare questa lacuna e durante il processo l'atomo emette un fotone X caratteristico. L'elettrone di rimpiazzo può provenire dallo strato L ( $n = 2$ , L-shell) oppure da strati più esterni come M, N, O ecc. Ogni fotone X emesso viene catturato dal rivelatore di raggi X posto in prossimità del target e contribuisce a generare uno spettro di raggi X. In questo spettro si possono notare dei picchi che sono caratteristici del materiale di cui è costituito il bersaglio. Ogni fotone X presenta infatti un'energia caratteristica (KeV) a seconda del tipo di atomo da cui ha avuto origine. In generale le lacune nel k-shell causate dallo scalzo degli elettroni da parte del fascio

protonico vengono colmate da elettroni provenienti dal L-shell o dal M-shell, più raramente da elettroni provenienti da gusci elettronici più distanti. Quando la lacuna è localizzata nel k-shell e l'elettrone di rimpiazzo proviene dall'L-shell, si genera un picco con un'energia caratteristica per il tipo di atomo sollecitato che viene indicata come Ka. Se invece la lacuna nel k-shell viene colmata da un elettrone proveniente dall'M-Shell allora l'energia caratteristica sarà indicata con Kb. Infine se il buco elettronico si trova invece nello strato L o L-Shell e questa lacuna viene colmata da un elettrone proveniente dall'M-Shell, l'energia caratteristica del picco verrà indicata con La. Vale lo stesso discorso per tutti gli altri gusci elettronici. Le Ka, Kb, La, Lb, ecc. caratteristiche per ogni atomo sono state quindi ricavate sperimentalmente e sono consultabili in apposite tabelle (*tabella 2.6.8*). Consultando queste tabelle e confrontando le energie riferite ai vari picchi nello spettro dei raggi X ottenuto dall'analisi del campione è possibile definire da quali atomi esso è composto. Inoltre il rivelatore di raggi X, oltre a decifrare le energie dei raggi X emessi, conta anche il numero di fotoni X emessi per ogni energia, il quale dipende dalla quantità di atomi dello stesso tipo incontrati sul campione. Possiamo quindi, attraverso una semplice calibrazione, ricavare la quantità in massa dei singoli elementi presenti sul campione.

Siccome i target solidi devono essere esposti ad un raggio di particelle è consigliabile utilizzare piccole quantità di campione in modo da minimizzare gli effetti di matrice e rendere quindi trascurabile l'energia del raggio protonico persa e l'attenuazione dei raggi X dovuta all'assorbimento del campione stesso. Recenti studi su deposizioni di minerali standard con composizione geochimica nota e dimensione confrontabile con quella dell'aerosol antartico, ovvero con dimensioni minori di 5  $\mu\text{m}$  (**Marino et al., 2008a**), hanno dimostrato che utilizzando supporti in policarbonato e con una superficie di filtrazione di circa 1  $\text{cm}^2$ , le migliori performances analitiche vengono ottenute con depositi non superiori ai 50  $\mu\text{g}$ .

Le misure PIXE sono state calibrate mediante analisi di una serie di substrati di policarbonato ricoperti da concentrazioni note di diversi elementi, in particolare con campioni di riferimento caratterizzati da concentrazioni note di elementi quali Cu, Al e Na.

I bianchi sono stati preparati in modo da quantificare l'apporto di possibile contaminazione del campione durante le operazioni di filtrazione e conservazione precedenti la misura analitica. Le concentrazioni medie dei bianchi calcolate dall'analisi di alcuni filtri in policarbonato Nuclepore sono state sistematicamente sottratte ad ogni campione reale. Le linee elementari dovute ad impurità sul filtro ammontano comunque a non più di pochi punti percentuali del segnale totale dello stesso elemento nei campioni di aerosol.

Il conteggio dei raggi X viene registrato direttamente utilizzando un Multichannel Analyser, e gli spettri PIXE sono poi rielaborati utilizzando un software commerciale chiamato GUPIX (Gupix Software, **Maxwell et al., 1989, 1995**), che applica un algoritmo non lineare di normalizzazione ai minimi quadrati e un Chi-Square test per valutare quanto gli spettri rielaborati differiscano dai dati sperimentali. Inoltre l'algoritmo del programma utilizza un filtro digitale che rimuove i rumori di fondo. I limiti di detezione ottenuti mediante questo sistema analitico possono arrivare anche a  $1 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$  per gli elementi più pesanti, ma poiché la sensibilità varia per ogni elemento inversamente rispetto al peso atomico, la sensibilità per gli elementi di interesse al fine dello studio della composizione geochimica del dust è, come accennato, dell'ordine di  $0.1 \text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ . L'incertezza sulla concentrazione degli elementi è dell'ordine del 5-10% della concentrazione totale e dipende, ancora, dal tipo di elemento e dalla massa totale di particolato depositato sul filtro.

L'output del Gupix fornisce la densità di superficie in  $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$  per ogni elemento presente nello spettro PIXE: questi risultati vengono poi convertiti in concentrazioni ( $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-3}$  in atmosfera) tenendo conto sia dell'ampiezza del fascio del raggio incidente (ovvero del rapporto fra la superficie del fascio e la superficie del deposito), sia del volume filtrato di campione liquido (vedi dopo la parte relativa al trattamento dei campioni di aerosol antartici) e del volume di aria raccolta sul filtro originale.

### 2.6.2.2 La tecnica PIGE

La PIXE è una tecnica ottimale nelle misurazioni dirette su filtro della frazione di polveri insolubili. Ciononostante, la quantità assoluta di elementi leggeri nel campione, quali Na, Mg, Al e Si, può essere sottostimata a causa dell'auto-assorbimento dei raggi X all'interno di ogni singola particella di aerosol. Questa sottostima può essere corretta soltanto conoscendo la composizione mineralogica esatta del campione, ma questo non è il caso dei campioni di aerosol antartici, che sono costituiti da mix disomogenei di differenti minerali, di cui la maggior parte minerali argillosi.

Per valutare questo fenomeno e aumentare l'accuratezza quantitativa delle misure, analisi PIGE (Particle Induced Gamma ray Emission) sono state eseguite in accoppiamento con analisi PIXE per la determinazione dell'Al, poiché l'Al è l'elemento leggero più abbondante nel mineral dust che mostra un'elevata emissione di raggi gamma indotti dal fascio protonico. La tecnica PIGE è stata applicata simultaneamente per la determinazione dell'Al utilizzando raggi gamma da 1013 keV prodotti dalla reazione  $^{27}\text{Al}(p,p2\gamma)^{27}\text{Al}$ .

Le analisi effettuate su polvere minerale estratta da campioni di ghiaccio, così come quelle condotte sui campioni di aerosol antartici, mostrano che la quantità di materiale filtrato per ogni campione (intorno a 1-2  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  nei campioni più scarsi) è sufficiente per ottenere una buona statistica sia per le analisi PIXE che per le analisi PIGE. Le concentrazioni di alluminio sono state misurate simultaneamente attraverso analisi PIXE e PIGE su tutti i campioni e il rapporto PIXE/PIGE ottenuto ha permesso di valutare l'entità della sottostima nella concentrazione di questo elemento nei vari campioni (*figura 2.6.6*).

X-Ray Emission Lines			
No.	Elemento	Ka	Kb
3	Li	0.0543	-
4	Be	0.1085	-
5	B	0.1833	-
6	C	0.277	-
7	N	0.3924	-
8	O	0.5249	-
9	F	0.6768	-
10	Ne	0.8486	-
11	Na	1.04098	1.0711
12	Mg	1.2536	1.3022
13	Al	1.4867	1.55745
14	Si	1.73998	1.83594
15	P	2.0137	2.1391
16	S	2.30784	2.46404
17	Cl	2.62239	2.8156
18	Ar	2.9577	3.1905
19	K	3.3138	3.5896
20	Ca	3.69168	4.0127
21	Sc	4.0906	4.4605
22	Ti	4.51084	4.93181
23	V	4.9522	5.42729
24	Cr	5.41472	5.94671
25	Mn	5.89875	6.49045
26	Fe	6.40384	7.05798
27	Co	6.93032	7.64943
28	Ni	7.47815	8.26466
29	Cu	8.04778	8.90529
30	Zn	8.63886	9.572

Tabella 2.6.8 Energie di emissione dei raggi X (Kev) per i principali elementi.

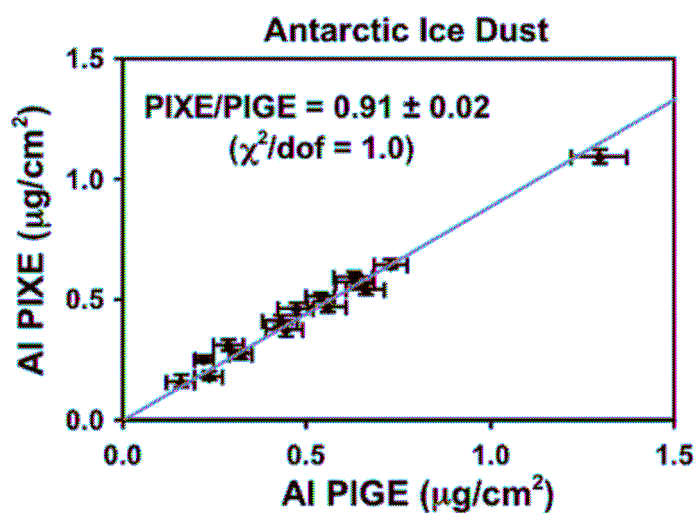


Figura 2.6.6 Retta di regressione relativa al rapporto fra l'Al calcolato con la PIXE e l'Al calcolato con la PIGE.



L'attenuazione media nei campioni Antartici per l'Alluminio risulta essere del 9% (coefficiente di attenuazione medio ottenuto dal rapporto PIXE/PIGE = 0,91); questo valore relativamente basso conferma che gli effetti dell'auto-assorbimento dei raggi X nei campioni di ghiaccio ed aerosol antartico sono moderati a causa delle piccole dimensioni delle particelle che raggiungono il Plateau Est Antartico (moda dimensionale circa 2  $\mu\text{m}$  – **Delmonte et al., 2002**). Ulteriori analisi su frazioni più grossolane di materiale utilizzato per confronti composizionali con il materiale fine dei campioni antartici (campioni di sedimento prelevati nelle possibili aree sorgenti di dust – PSA) e di standard minerali hanno dimostrato che il coefficiente di sottostima dell'Al è maggiore (40% circa) per il materiale non selezionato (bulk) mentre moderato (10%) per materiale selezionato dimensionalmente (<5  $\mu\text{m}$ ) (**Marino et al., 2008a**).

Nell'ipotesi che le polveri e i sedimenti presenti nel ghiaccio Antartico siano per la maggior parte composti da un mix di particelle minerali pure, si è tentato di usare i coefficienti di attenuazione dell'Al per valutare la dimensione effettiva di queste particelle minerali e soprattutto anche per stimare coefficienti di attenuazione anche per altri elementi leggeri. Tali misure hanno permesso di stimare l'autoassorbimento anche per Na, Mg, K e Si: le percentuali di sottostima sono risultate dell'ordine di 21, 13, 3, 8% rispettivamente, mentre è risultato non rilevabile per tutti gli elementi di massa maggiore.

### **2.6.2.3 Campionamento aerosol minerale con Echo Puf**

Uno dei campionatori dell'aerosol è stato appositamente studiato per la raccolta di aerosol minerale e per lo studio della variabilità interannuale della composizione geochimica delle polveri. Come già detto in precedenza, il problema più grande da affrontare è la concentrazione estremamente bassa delle polveri che raggiungono l'atmosfera delle aree remote antartiche. Inoltre, le attuali tecniche analitiche di caratterizzazione geochimica delle polveri necessitano di grandi quantità di materiale rispetto ad altri tipi di determinazioni (come per esempio la composizione chimica dell'aerosol solubile); questi due aspetti hanno imposto di campionare aria con un

elevato flusso di lavoro e per una elevata durata, a scapito quindi della risoluzione temporale dei campionamenti atmosferici delle polveri.

A questo proposito è stato installato a Concordia, un campionatore a medio-alto volume (Techora “Echo Puf”), specificatamente adattato a lavorare in condizioni climatiche estreme; tale apparato è stato fatto lavorare a flussi di aspirazione maggiori di 200 L min<sup>-1</sup>. Il campionatore impiegato a Concordia è stato equipaggiato con filtri in teflon, PTFE-Fluoropore, con diametro pari a 142 mm e porosità 1 µm: questo tipo di filtri ha permesso di lavorare con un flusso di 200 L min<sup>-1</sup>, corrispondenti a campionamenti di circa 8500 m<sup>3</sup> per mese. Le caratteristiche dei filtri (porosità, materiale e dimensioni) sono state scelte in modo da rendere massimo il volume di aria campionata, tenendo in considerazione questi due importanti aspetti:

- le dimensioni delle particelle di aerosol minerale riscontrate nella carota di ghiaccio EDC (EPICA Dome C) hanno un diametro medio di circa 2 µm (**Delmonte et al., 2002**);
- la necessità di poter lavorare con materiali che garantiscono bassissimi livelli di contaminazione.

Un altro aspetto molto importante per questo tipo di campionamento è stato evitare la possibile contaminazione da parte delle base. Nel caso dei campionamenti ad alto volume infatti non è stato sufficiente posizionare il campionatore nella clean area: i livelli molto bassi delle concentrazione delle polveri presenti nell’atmosfera a Dome C sono, infatti, facilmente alterati dai venti che seppur raramente portano particelle ricche in metalli pesanti (Fe, Ti, Mn, Cu, Zn), prodotte a seguito di processi di combustione, dalla base verso il campionatore. A questo proposito il campionatore a medio-alto volume è stato interfacciato con un dispositivo meteorologico (“trigger”), connesso a sua volta con un sistema di misurazione della direzione e della velocità del vento; tale apparato ha permesso così di interrompere il campionamento durante i periodi in cui si sono verificate condizioni di direzione e intensità del vento che avrebbero potuto rendere meno accurate le misure.

#### 2.6.2.4 Trattamento del campione

Differenti tipi di studi di natura geochimica possono essere effettuati sulle particelle di aerosol minerale raccolte sui filtri di teflon: questo è possibile grazie al sub-campionamento dei filtri e analizzando ogni porzione del filtro con differenti metodologie. Metà filtro è dedicata alle misure PIXE per la composizione degli elementi principali delle polveri (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Mn): la somma degli ossidi di questi nove elementi costituisce infatti il 99.90% della crosta superficiale continentale terrestre (UCC – Upper Continental Crust) e delle polveri che raggiungono le regioni polari; la somma delle masse in ossidi dei 9 elementi principali possono essere utilizzati per calcolare la massa totale delle polveri campionate (**Marino et al., 2008b – G3**). Il data-set ottenuto mediante analisi PIXE può essere utilizzato per ottenere l'impronta geochimica delle polveri che raggiungono Concordia e può essere confrontato con la composizione geochimica dei sedimenti provenienti dalle aree dell'Emisfero Sud che agiscono probabilmente come sorgenti di polveri per il Continente Antartico, fornendo importanti informazioni sui possibili cambiamenti delle aree sorgenti e dei meccanismi di trasporto nelle differenti stagioni (**Marino et al., 2008b**). Poiché la PIXE non è una tecnica distruttiva, dopo le analisi i campioni possono essere impiegati per una caratterizzazione delle particelle mediante Scanning Electron Microscopy seguita da Energy Dispersion X-ray Analysis (SEM-EDX); per poter effettuare questo tipo di caratterizzazione è però necessario ricoprire il campione con uno strato di grafite. Questa tecnica è utilizzata non solo per una caratterizzazione geochimica delle singole particelle ma può anche fornire immagini di aree significative dei filtri, per una caratterizzazione dimensionale delle particelle.

La seconda metà dei filtri in teflon è dedicata alla determinazione degli Elementi in tracce, principalmente Terre Rare (REEs – Rare Earth Elements) mediante HR-ICP-MS: il contenuto di polveri di questi elementi costituisce un importante impronta digitale per quanto riguarda la provenienza delle polveri (**Gabrielli et al., 2006**). Siccome queste tecniche analitiche richiedono il campione in differenti forme (disciolto per le misure HR-ICP-MS e depositato su un idoneo supporto per le analisi PIXE e SEM-EDX) le due metà dei filtri di teflon sono sottoposte a differenti pre-trattamenti prima delle analisi.

La completa dissoluzione della frazione insolubile per l'analisi in tracce degli elementi delle Terre Rare è ottenuta mediante digestione acida dei filtri di teflon con HNO<sub>3</sub> e HF ultra-puri ad elevate temperature: la valutazione dei livelli dei bianchi e le analisi dei primi campioni reali di aerosol minerale dell'Antartide sono attualmente in progress e non sono inclusi in questo lavoro.

Al contrario, le analisi PIXE e SEM-EDX necessitano che le particelle di polveri siano prima rimosse dal filtro di teflon e poi depositate su un substrato adatto. I migliori substrati per questi tipi di misure sulle polveri antartiche sono i filtri in policarbonato con una porosità di 0.45 µm (Marino et al., 2004), un diametro capace di trattenere la maggior parte delle particelle di polveri antartiche (moda circa 2 µm); i filtri in policarbonato sono costituiti da una superficie piana con fori ottenuti in modo random mediante l'azione di un fascio laser, dove le particelle di polveri sono depositate. Al contrario i filtri di teflon sono costituiti da una rete di fibre di teflon dove le particelle penetrano durante il pompaggio dell'aria: questa configurazione causa problemi di auto-assorbimento per le misure PIXE e rende impossibile distinguere le piccole particelle di polveri per le analisi SEM-EDX. Per queste ragioni, le particelle di aerosol minerale raccolte sui filtri di teflon sono prima ri-sospese mediante sonicazione in acqua ultra-pura Milli-Q e poi filtrate su filtri di policarbonato Nuclepore da 0.45 µm (13 mm di diametro). Le particelle sono filtrate su un apparato specificatamente progettato per questa operazione (Marino et al., 2004), che garantisce ottimi livelli di bianchi (controllati prima di ogni campione) e concentra il campione su una piccola area (minore di 1 cm<sup>2</sup>) rispetto a quella originale del filtro PTFE, aumentando la densità superficiale (ng cm<sup>-2</sup>) e conseguentemente la sensibilità strumentale per le misure PIXE e rende più facilmente individuabili le particelle al SEM. Parte dei filtri PTFE è trasferita in apposite provette e sonicata per circa 90 minuti in modo da rimuovere le particelle di aerosol dalla struttura di teflon; in seguito l'acqua è filtrata immediatamente dopo sonicazione attraverso filtri Nuclepore.

La durata dello step di sonicazione è stata ottimizzata controllando differenti tempi di sonicazione su diverse porzioni di filtri campionati per 15 giorni durante il mese di Novembre 2005; periodi di sonicazione maggiori di 90 minuti hanno rivelato che l'efficienza della sonicazione è circa 80-90%, calcolata come rapporto tra la massa delle polveri calcolata mediante analisi PIXE dei filtri di policarbonato (figura 2.6.7). Le analisi SEM-EDX hanno inoltre mostrato che la procedura di sonicazione determina il

rilascio di una quantità non trascurabile di fibre di PTFE, insieme con particelle di aerosol minerale, che tuttavia, a causa della loro natura organica, non alterano le misure PIXE, come osservato dai valori dei bianchi.

## 3. Risultati e discussione

### 3.1 Composizione dell'aerosol atmosferico a Dome C

Il contributo relativo dei componenti alle diverse frazioni è stato valutato in termini di bilanci ionici e di profili di distribuzione dimensionale. I bilanci ionici riportati sono relativi ai soli componenti (anioni e cationi) esaminati, ma possono essere considerati rappresentativi dell'effettivo contributo ionico totale dei campioni esaminati, in quanto comprendono quasi tutti gli ioni dominanti e molti degli ioni secondari o presenti a livello di tracce. Le uniche eccezioni sono rappresentate dai contributi dei carbonati e dei bicarbonati (per gli anioni) e dello ione  $H^+$  (per i cationi). Tali contributi possono essere (e spesso effettivamente lo sono) significativi ma la mancata determinazione di tali componenti è piuttosto frequente nelle misure di aerosol, pioggia e neve a causa delle incertezze che accompagnano le determinazioni analitiche. Alta infatti è la possibilità di contaminazione da parte di  $CO_2$  presente nell'ambiente di laboratorio, in grado di alterare sia il contenuto di carbonati e bicarbonati che, ovviamente, il pH in campioni a bassa forza ionica. In particolare, per l'analisi di aerosol, la concentrazione idrogenionica è di difficile interpretazione perché dipende dal volume di acqua utilizzato per sospendere il particolato catturato dai filtri. Analoghe complicazioni si verificano per l'interpretazione del contributo dei carbonati e dei bicarbonati perché attraverso il filtro, durante il campionamento, possono venire fissate quantità estremamente variabili di  $CO_2$  atmosferica in fase gassosa, a seconda del carattere acido o alcalino del particolato che via via si accumula sul filtro. Per tali ragioni, è prassi comune attribuire alla somma dei carbonati e dei bicarbonati lo squilibrio del bilancio ionico a favore dei cationi; analogamente, viene attribuito alla concentrazione di  $H^+$  lo squilibrio del bilancio ionico a favore degli anioni. Tale convenzione è stata adottata anche in questo lavoro di tesi.

I valori in  $nEq\ m^{-3}$  sono stati calcolati sulla base dei valori delle mediane; infatti la mediana, come indice di posizione, appare essere un parametro statistico più

significativo rispetto alla media, quando campioni con valori di picco o concentrazioni estremamente basse possono guidare artificialmente verso l'alto o verso il basso il valore medio.

Le specie ioniche solubili rappresentano una frazione considerevole e, in molti casi, dominante del particolato nell'aerosol troposferico. La composizione ionica di un aerosol controlla la sua acidità, influenzando la ripartizione di componenti solubili in acqua e semi-volatili tra la fase gassosa e le diverse classi dimensionali del particolato (**Fridlind and Jacobson, 2000**) e determinando la velocità di diverse reazioni chimiche che avvengono negli aerosol liquidi o nelle gocce di nube o nebbia (**Liang and Jacobson, 1999**).

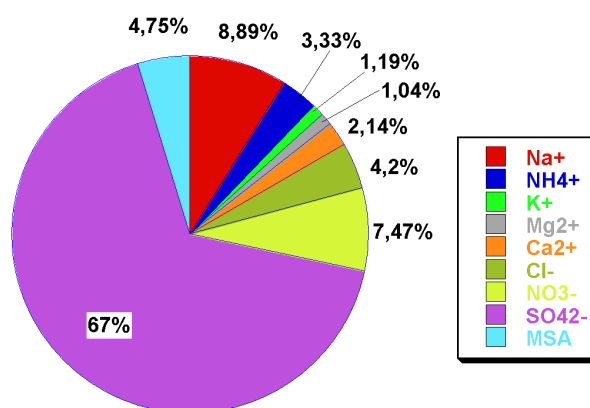
Una visione complessiva della composizione chimica dell'aerosol atmosferico campionato a Dome C, per l'intero periodo Dicembre 2004 – Gennaio 2007 e suddividendo i campioni estivi ed invernali, è fornita dallo studio dei bilanci ionici e dai diagrammi a torta, relativi alla frazione PM10 del particolato atmosferico, raffigurati nelle *figure 3.1.1 e 3.1.2*.

Dalle figure si osserva che la composizione ed il carico del PM10 sono completamente diversi nelle due stagioni: in inverno la frazione PM10 è caratterizzata da contributi dominanti dell'aerosol primario marino, come evidenziato dall'abbondanza relativa dei loro tipici marker:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ; l'estate invece, presenta un carico di aerosol doppio rispetto a quello dell'inverno ed una composizione ionica in cui prevalgono le specie di origine secondaria derivanti dall'attività biogenica marina ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{MS}^-$ ).

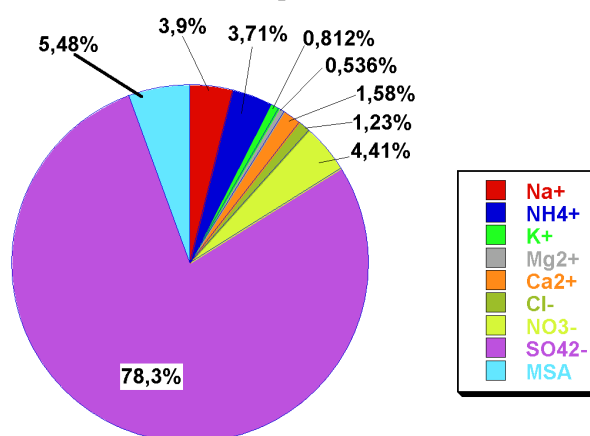
Anche per quanto riguarda le caratteristiche acido-base le due stagioni mostrano un diverso comportamento, mentre in inverno si ha un sostanziale pareggio tra i contributi anionico e cationico, evidenziando un comportamento acido-base leggermente acido, in estate il largo eccesso di anioni determina una notevole acidità dell'aerosol campionato. Questo comportamento è causato da un eccesso di acidità libera (principalmente  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) rispetto ai componenti alcalini ( $\text{NH}_3$  e polveri continentali).

$\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  rappresentano i tipici componenti della sorgente marina primaria (sea-spray), principalmente associata alla frazione grossa del particolato atmosferico. Mentre tale fonte è praticamente univoca per  $\text{Na}^+$  nell'ecosistema antartico (infatti il contributo da parte delle altre sorgenti come quello crostale può essere considerato trascurabile),  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Mg}^{2+}$  possono risultare arricchiti a causa di contributi significativi da altre fonti

### PM10 Annuale (ng m<sup>-3</sup>)



### PM10 Estate (ng m<sup>-3</sup>)



### PM10 Inverno (ng m<sup>-3</sup>)

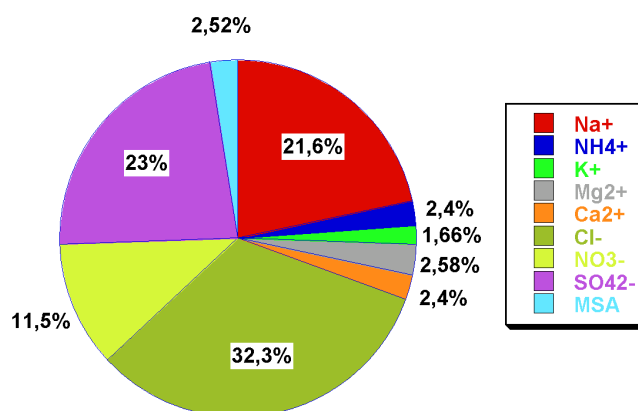


Figura 3.1.1 Contributi percentuali dei principali cationi, anioni inorganici e dell'MSA (espressi come ng m<sup>-3</sup>) durante l'intero periodo (in alto), l'estate (nel centro) e l'inverno (in basso). Le percentuali delle varie specie sono state calcolate utilizzando i valori della mediana delle concentrazioni.



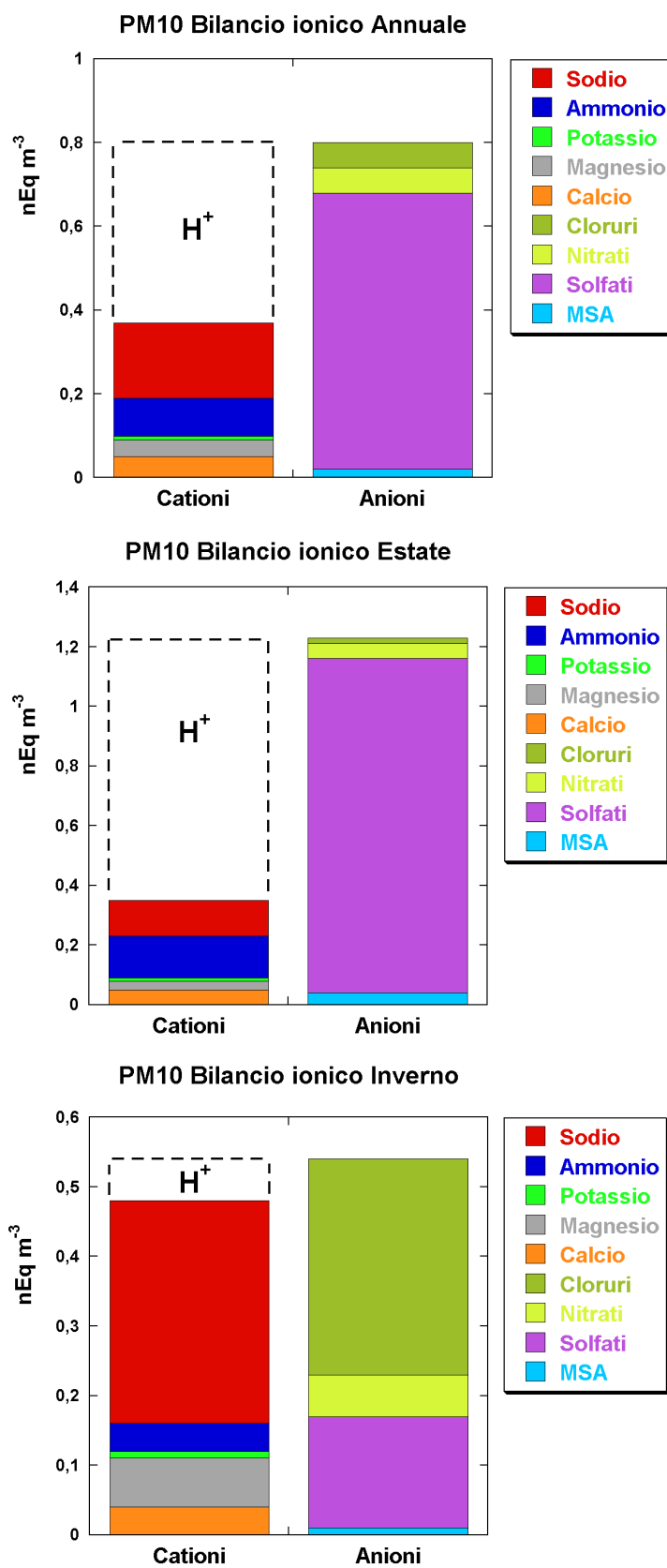


Figura 3.1.2 Bilanci ionici (espressi in nEq m<sup>-3</sup>) calcolati utilizzando i valori medi delle concentrazioni, per l'intero periodo (in alto), l'estate (nel centro) e l'inverno (in basso).

come processi di trasporto a lungo raggio ( $\text{Cl}^-$ ) e fonti crostali ( $\text{Mg}^{2+}$ ) o impoveriti da fenomeni di frazionamento indotti dall'altitudine o dalla distanza dal mare (**Traversi et al., 2004**).

Il  $\text{Na}^+$  è quindi considerato il miglior tracciante dello spray marino, per il periodo climatico attuale, per quanto riguarda l'aerosol atmosferico che raggiunge Dome C.

La *figura 3.1.3* indica livelli di concentrazione del  $\text{Na}^+$  molto bassi durante il periodo Gennaio – Aprile (al di sotto dei  $10 \text{ ng m}^{-3}$ ), un aumento nel mese di Maggio e due eventi significativi, rispettivamente nei mesi di Giugno e Settembre (in pieno periodo invernale), dove le concentrazioni dei componenti dello spray marino ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$ ) raggiungono il loro massimo; si possono notare altri eventi di spray marino, seppur di minor entità, anche nel periodo Ottobre – Novembre (corrispondente alla primavera australe). Le specie  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  mostrano andamenti stagionali molto simili a quello del  $\text{Na}^+$ . Anche in *figura 3.1.4*, dove si riportano i risultati dei campionamenti con un cut-off preselezionato PM10, si evidenziano gli stessi andamenti stagionali per tali specie.

Il rapporto  $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  (w/w) calcolato per il periodo invernale, prendendo in considerazione lo stadio 5 dell'impattore ( $1.1 - 2.1 \mu\text{m}$ ) mostra un valore ( $0.128 \text{ w/w}$ ) molto vicino al valore ottenuto nell'acqua di mare ( $0.131 \text{ w/w}$ ), indicando quindi che lo spray marino è la sorgente dominante di  $\text{Mg}^{2+}$  in questa frazione dimensionale (*figura 3.1.5, in alto*).

Anche il  $\text{Cl}^-$  mostra una buona correlazione con il  $\text{Na}^+$  in inverno (*figura 3.1.5, in basso*) e anche in questo caso il valore del rapporto  $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$  ( $1.798 \text{ w/w}$ ) ottenuto, è molto vicino al valore nell'acqua di mare ( $1.81 \text{ w/w}$ ). Il basso valore riscontrato, invece, nel periodo estivo (inferiore ad 1) rispetto all'acqua di mare, suggerisce un impoverimento del  $\text{Cl}^-$  nell'aerosol durante il periodo primavera – estate, caratterizzato da elevate concentrazioni di specie acide prodotte dalle emissioni biogeniche ( $\text{nssSO}_4^{2-}$  e MSA); l'acidità dell'aerosol che raggiunge Dome C in estate, così come quella della neve, si suppone, infatti, che possa provocare reazioni di tipo acido-base tra le particelle di NaCl e la specie gassosa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  provocando la remissione della specie volatile HCl (**Fattori et al., 2005; Udisti et al., 2004**).

Le *figure 3.1.6 e 3.1.7* mostrano, rispettivamente, i profili temporali delle specie  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  ottenuti dai campioni di aerosol raccolti con l'impattore ad 8 stadi e con il campionatore con cut-off preselezionato PM10. L'andamento stagionale dei  $\text{NO}_3^-$

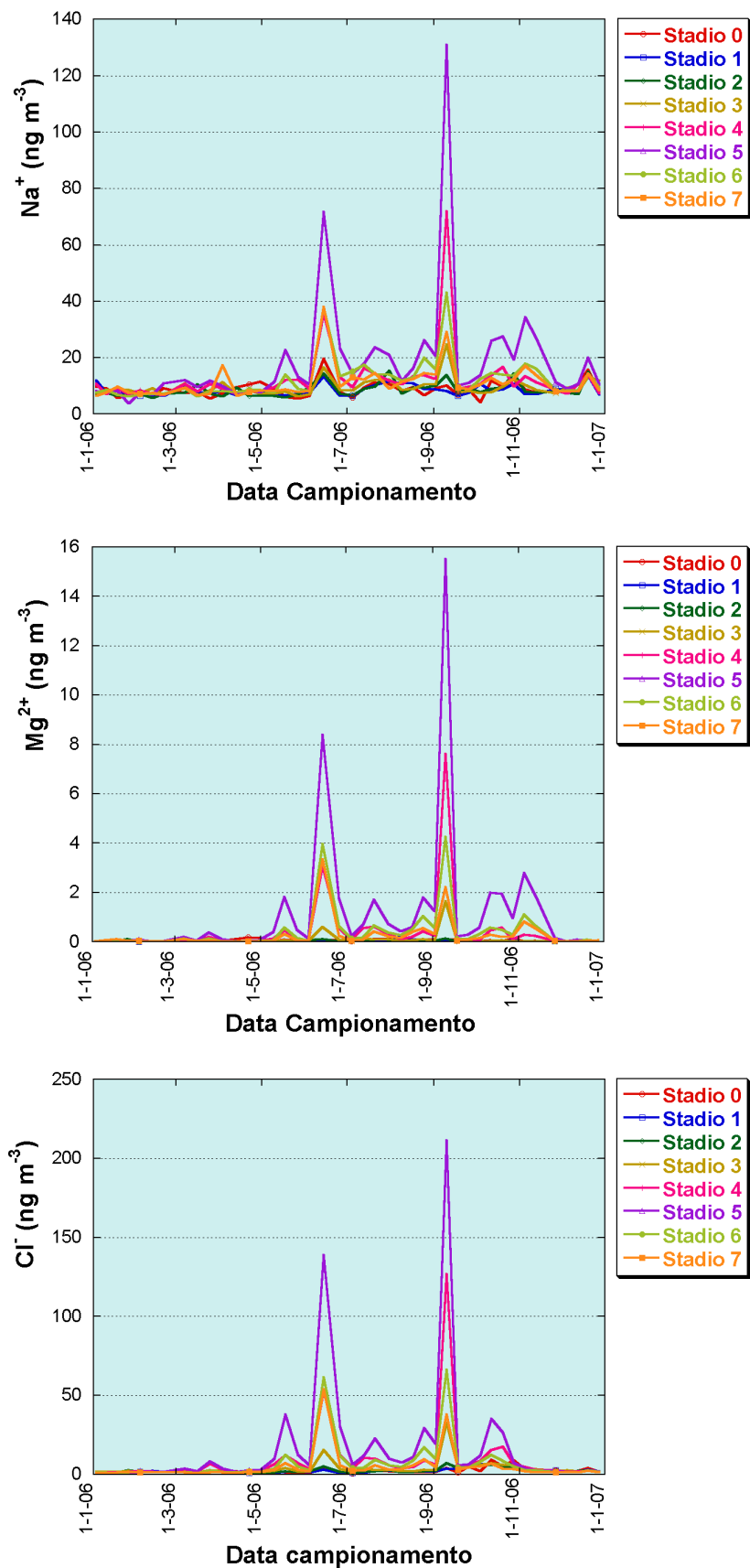


Figura 3.1.3 Profili temporali di  $\text{Na}^+$  (in alto),  $\text{Mg}^{2+}$  (nel centro) e  $\text{Cl}^-$  (in basso) ottenuti dalle analisi dei campioni raccolti con l'impatto 8 stadi per ogni stadio di impatto. Le concentrazioni sono espresse in  $\text{ng m}^{-3}$ .

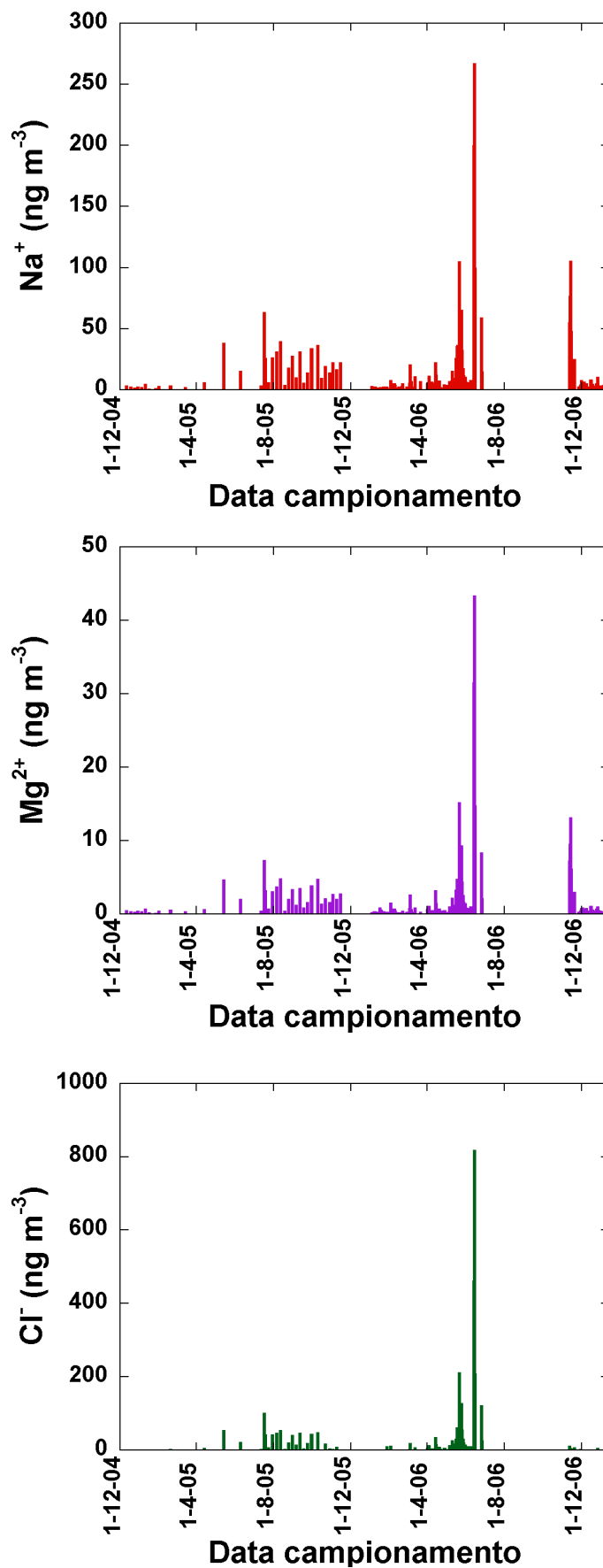
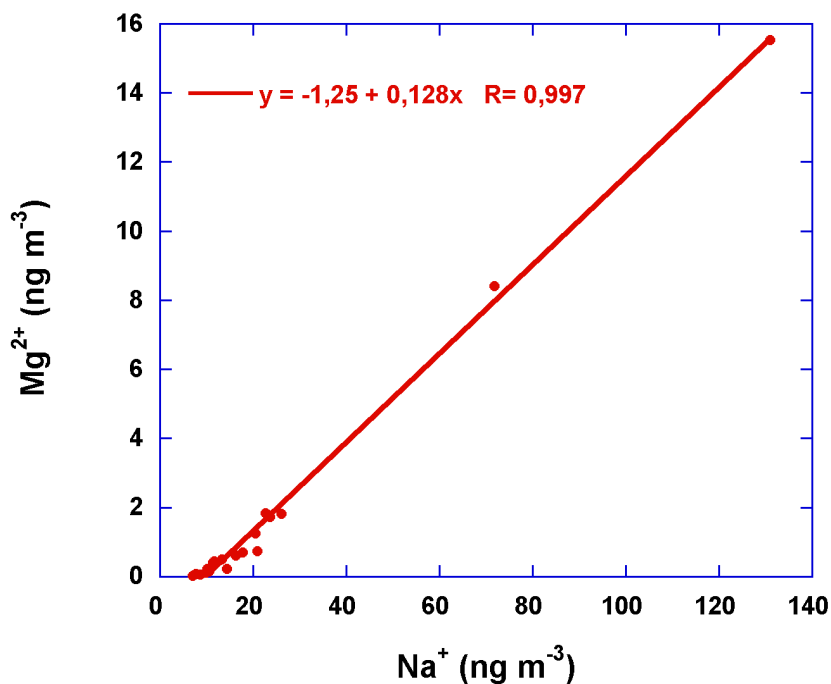


Figura 3.1.4 Profili temporali di  $\text{Na}^+$  (in alto),  $\text{Mg}^{2+}$  (nel centro) e  $\text{Cl}^-$  (in basso) ottenuti dalle analisi dei campioni di aerosol  $\text{PM}_{10}$  raccolti nel periodo Dicembre 2004 – Gennaio 2007. Le concentrazioni sono espresse in  $\text{ng m}^{-3}$ .

### Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> Stadio 5 (2,1 - 1,1 μm) Inverno



### Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> Stadio 5 (2,1 - 1,1 μm) Inverno

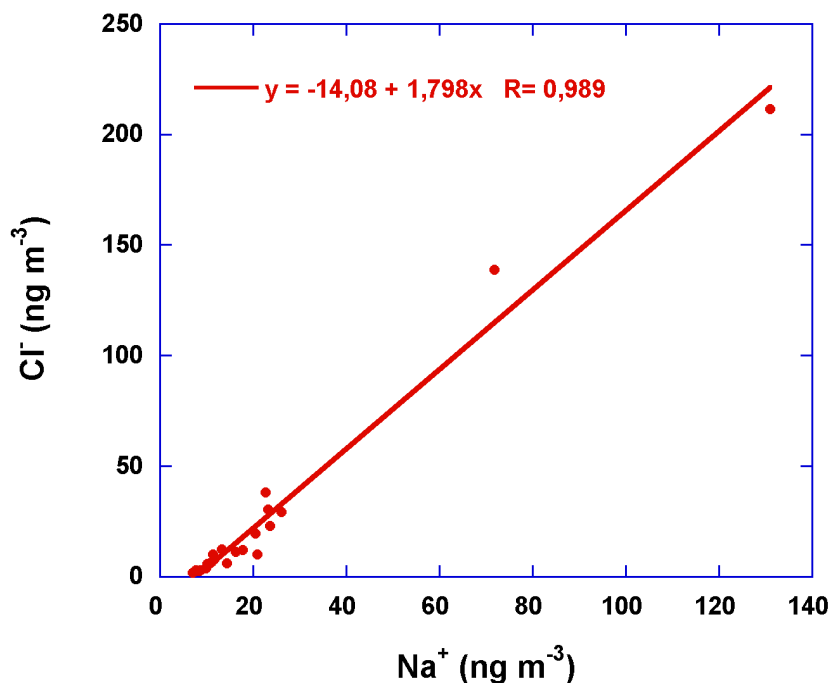


Figura 3.1.5 Curve di correlazione Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> (in alto) e Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> (in basso) nei campioni di aerosol raccolti con l'impatore 8 stadi nello stadio 5 (2.1 – 1.1 μm) nel periodo invernale.

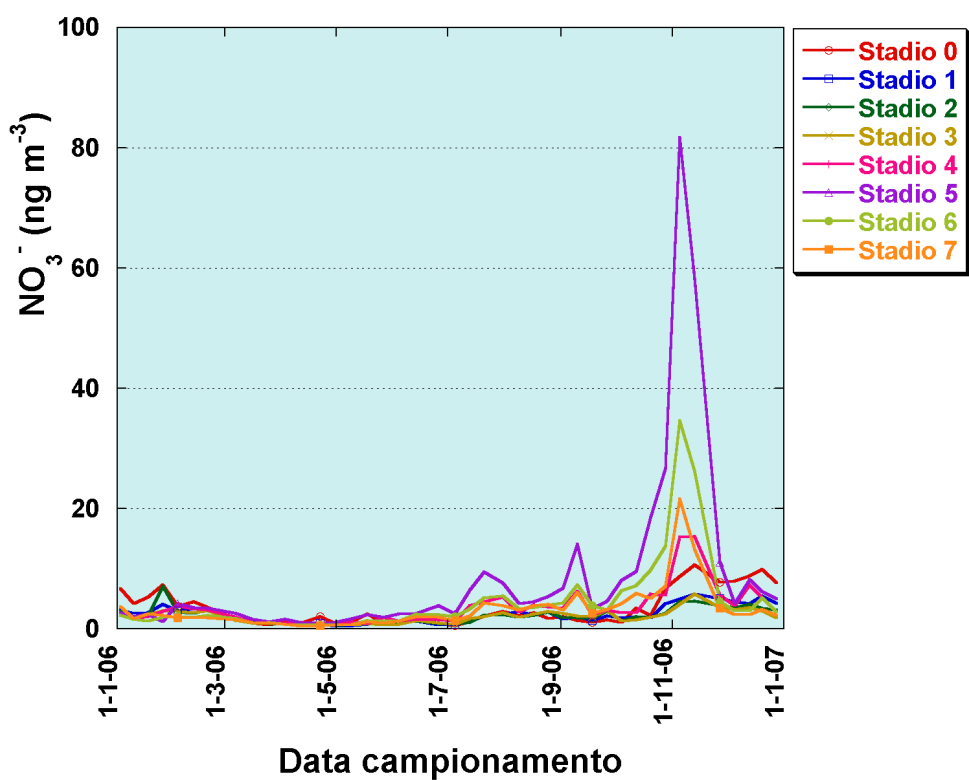
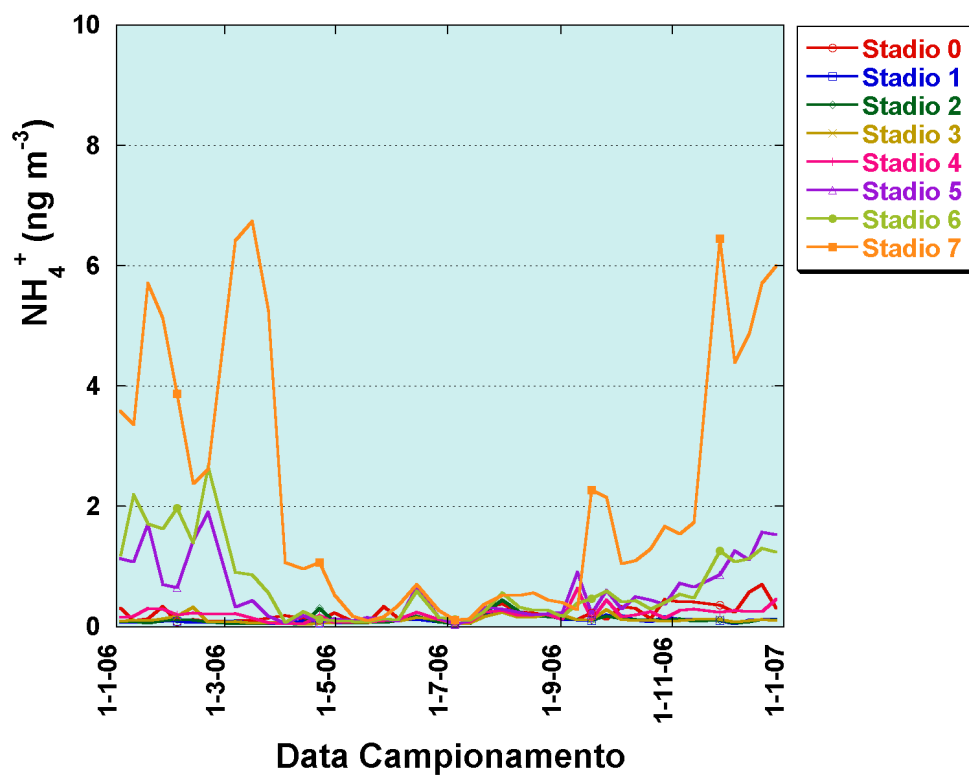


Figura 3.1.6 Profili temporali di  $\text{NH}_4^+$  (in alto), e  $\text{NO}_3^-$  (in basso) ottenuti dalle analisi dei campioni raccolti con l'impattore 8 stadi per ogni stadio di impatto. Le concentrazioni sono espresse in  $\text{ng m}^{-3}$ .

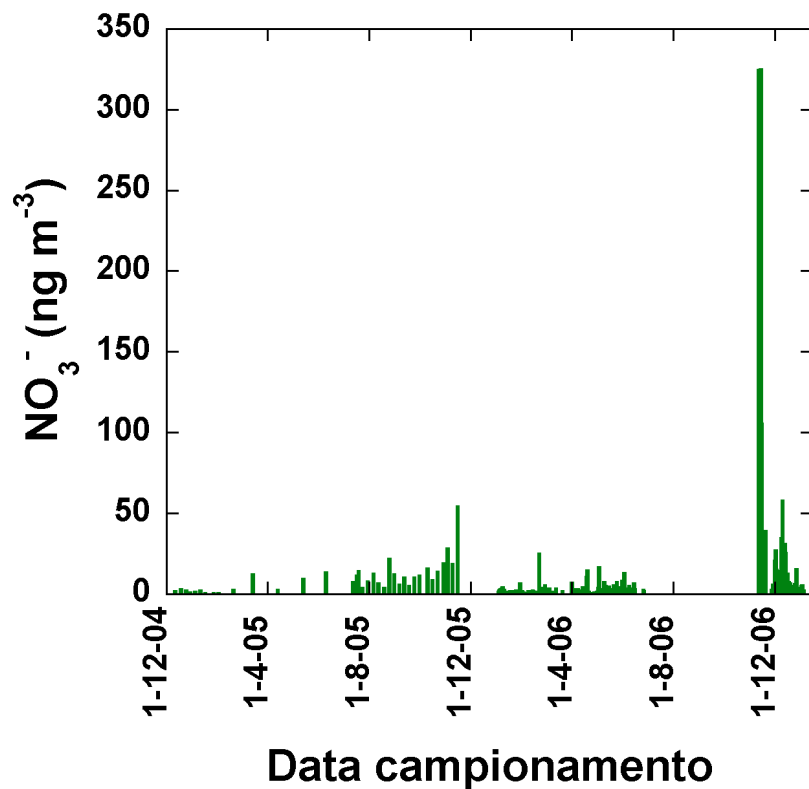
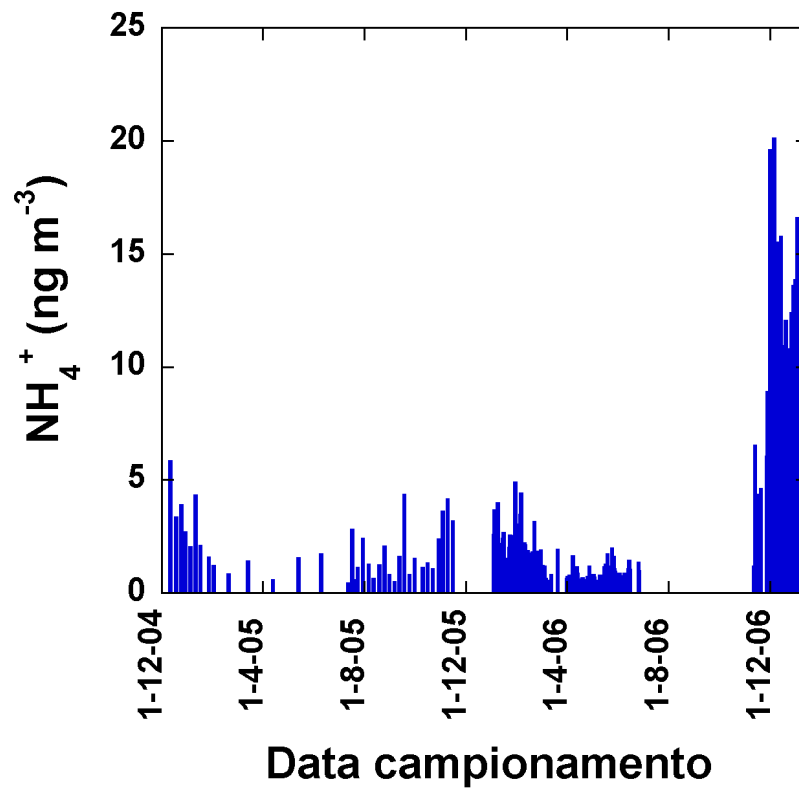


Figura 3.1.7 Profili temporali di  $\text{NH}_4^+$  (in alto) e  $\text{NO}_3^-$  (in basso) ottenuti dalle analisi dei campioni di aerosol PM10 raccolti nel periodo Dicembre 2004 – Gennaio 2007. Le concentrazioni sono espresse in  $\text{ng m}^{-3}$ .

mostra livelli di concentrazione molto bassi (al di sotto dei  $10 \text{ ng m}^{-3}$ ) nel periodo estivo e fino al mese di Giugno – Luglio quando si comincia ad osservare un piccolo aumento soprattutto per la frazione raccolta nello stadio 5 dell’impattore; i  $\text{NO}_3^-$  raggiungono il loro picco massimo (valori  $> 80 \text{ ng m}^{-3}$ ) nel periodo fine Ottobre – Novembre (primavera australe). Questo andamento è generalmente simile a quello del  $\text{Ca}^{2+}$  in siti remoti ma con elevato contributo crostale; in questi casi il  $\text{Ca}^{2+}$  è spesso associato con i  $\text{NO}_3^-$  a causa della reazione di neutralizzazione tra le particelle di  $\text{CaCO}_3$  e la specie gassosa  $\text{HNO}_3$  per formare la specie non volatile  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; questo è stato osservato anche dai dati di  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Ca}^{2+}$  nella stratigrafia delle carote di ghiaccio dove l’  $\text{NO}_3^-$  è fissato negli strati di neve nei periodi climatici in cui l’aerosol era arricchito di particelle minerali (per esempio nei periodi glaciali) (**Rothlisberger et al., 2002; Traversi et al., 2002**). Nel nostro caso i  $\text{NO}_3^-$  sembrano essere più legati alle particelle di spray marino (stesso stadio di impatto) sulle quali potrebbero essere fissati con una reazione di scambio con  $\text{NaCl}$ , con un meccanismo analogo a quello delle particelle cristalli di  $\text{CaCO}_3$ .

L’elevata acidità della neve e dell’aerosol nel periodo estivo a Dome C potrebbe spiegare la bassissima concentrazione dei  $\text{NO}_3^-$  riscontrata in questo periodo, insieme ad una minor efficienza dei meccanismi di trasporto e ad una elevata capacità ossidante da parte dell’atmosfera. In inverno ed in autunno, invece, la limitata attività fotochimica dell’atmosfera non permette la formazione di significative concentrazioni di  $\text{NO}_3^-$  in Antartide e l’isolamento del Continente antartico a causa del vortice polare limita l’arrivo delle masse d’aria a Dome C, potenzialmente arricchite di acido nitrico, dalle medie latitudini.

L’ $\text{NH}_4^+$  nelle particelle di aerosol è principalmente prodotto dalla reazione tra l’ammoniaca, che deriva da processi biologici legati alla produttività marina ed alla vita di specie superiori nelle zone costiere (colonie di pinguini, ecc.) e le specie acido solforico ed acido nitrico. Per questo motivo è principalmente presente nell’aerosol che raggiunge il plateau nel periodo Ottobre – Marzo.

La *figura 3.1.8* mostra i profili temporali delle specie  $\text{SO}_4^{2-}$  e MSA. I  $\text{SO}_4^{2-}$  mostrano, come atteso, concentrazioni massime in estate (periodo Ottobre – Marzo) principalmente in relazione con processi di formazione secondari: infatti, i  $\text{SO}_4^{2-}$  che raggiungono Dome C sono per la maggior parte di origine biogenica (circa il 95%,



Traversi et al., 2004); come già discusso in precedenza, i  $\text{SO}_4^{2-}$  sono la specie più abbondante dell'aerosol totale inorganico che raggiunge Dome C nel periodo estivo (vedi *figura 3.1.1 e 3.1.2*). L'andamento stagionale dell'MSA osservato sui campioni dell'impattore ad otto stadi, è molto simile a quello osservato per i  $\text{SO}_4^{2-}$ , con livelli elevati di concentrazione nel periodo estivo e livelli veramente bassi in inverno. Caratteristici di tale andamento sono i picchi molto alti registrati a fine Gennaio – Febbraio e nel periodo Febbraio – Marzo e soprattutto una “buca” della concentrazione in corrispondenza del periodo Dicembre – Gennaio (come è possibile osservare anche nei profili di tali specie relativi ai campioni di PM10, *figura 3.1.9*) . Diversi processi guidano tali meccanismi e saranno discussi nel paragrafo 3.3.

### 3.1.1 Studio della distribuzione dimensionale dell'aerosol a Dome C

Si riportano di seguito i principali risultati dello studio della distribuzione dimensionale dei principali cationi, anioni inorganici e dell'MSA, nei campioni di aerosol atmosferico raccolti presso la stazione Concordia mediante l'impiego dell'impattore ad 8 stadi Andersen, nel corso del 2006.

Come mostrato in *figura 3.1.10 e figura 3.1.11*,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , ovvero i componenti principali dello spray marino (i primi tre) e dell'aerosol minerale (“polveri”, il  $\text{Ca}^{2+}$ ) si trovano principalmente nella frazione super-micrometrica dell'aerosol e presentano, infatti, due modi centrati sulle classi 3.3 – 2.1  $\mu\text{m}$  e 2.1 – 1.1  $\mu\text{m}$ , corrispondenti agli stadi 4 e 5 dell'impattore.

In *figura 3.1.12* è possibile seguire gli andamenti della distribuzione dimensionale delle specie  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e MSA: mentre l'  $\text{NH}_4^+$  mostra un unico modo nella distribuzione legata alla frazione sub-micrometrica dell'aerosol, 0.7 – 0.4  $\mu\text{m}$  (corrispondente allo stadio 7 dell'impattore), i  $\text{SO}_4^{2-}$  e l'MSA presentano, invece, un andamento bimodale con picchi negli stadi 5 e 7, corrispondenti alle frazioni 2.1 – 1.1  $\mu\text{m}$  e 0.7 – 0.4  $\mu\text{m}$ , rispettivamente.

Se il picco dell'MSA e dei  $\text{SO}_4^{2-}$  nello stadio sub-micrometrico (stadio 7) è giustificato dal fatto che tali componenti si trovano nell'aerosol principalmente a causa di fenomeni di conversione gas-particella, il modo nello stadio 5 rappresenta un risultato inatteso;

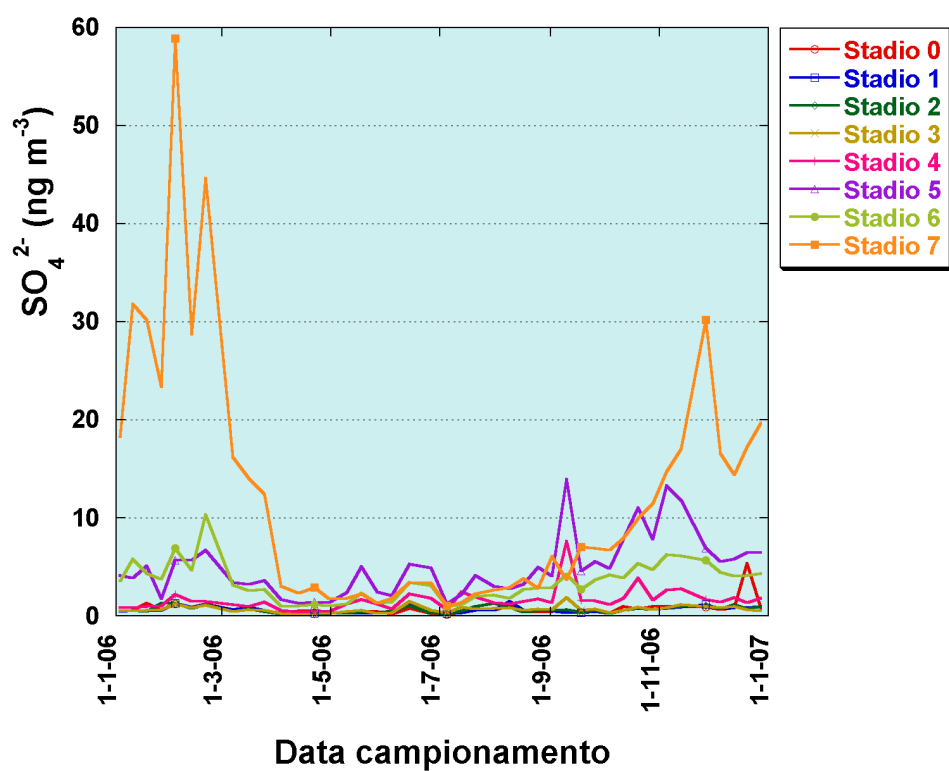
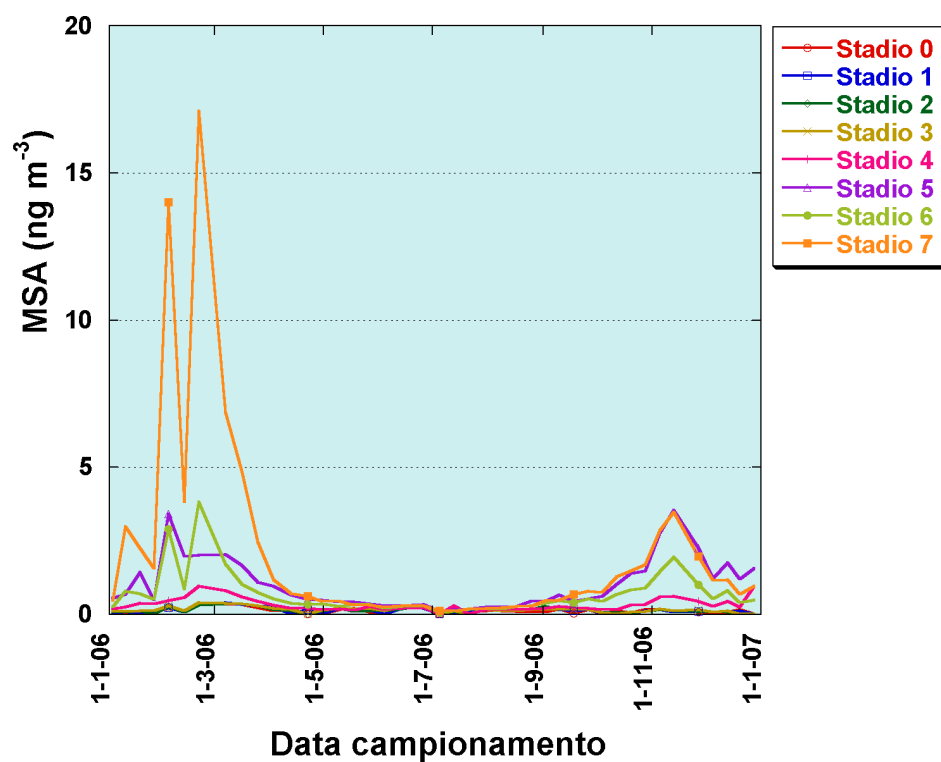
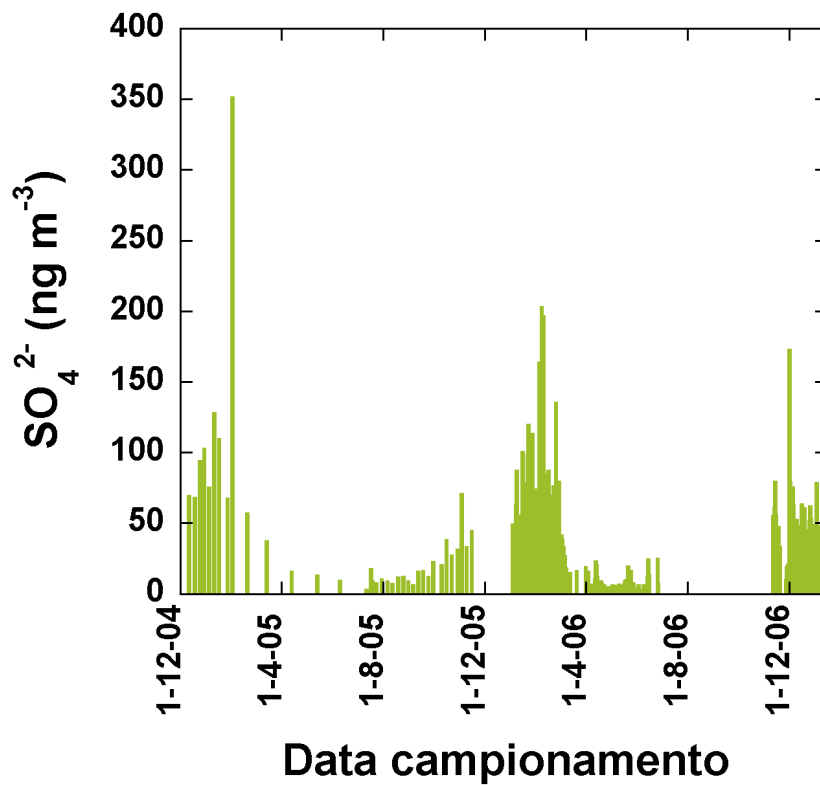
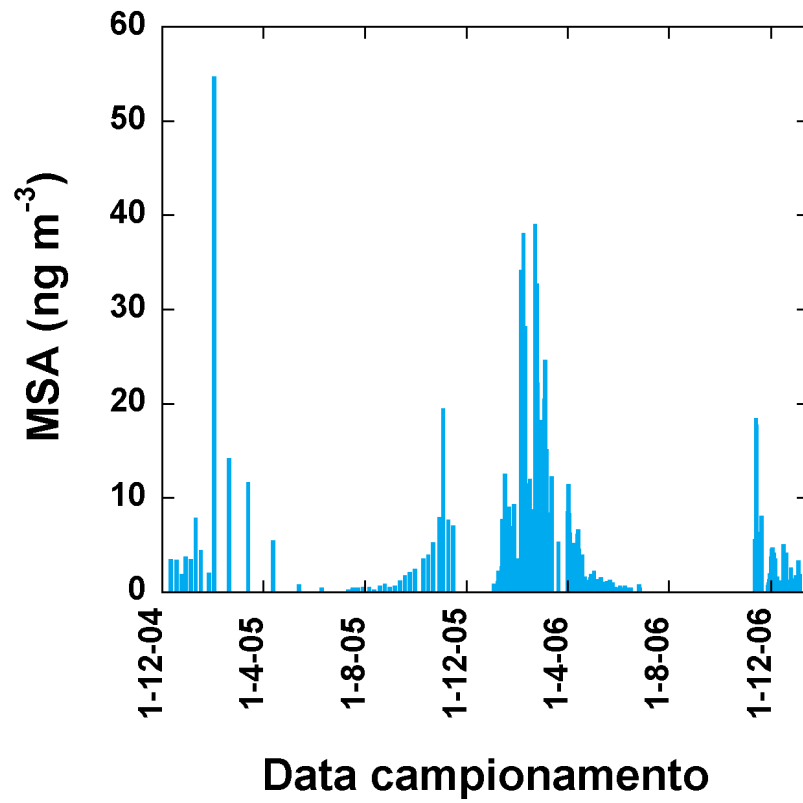
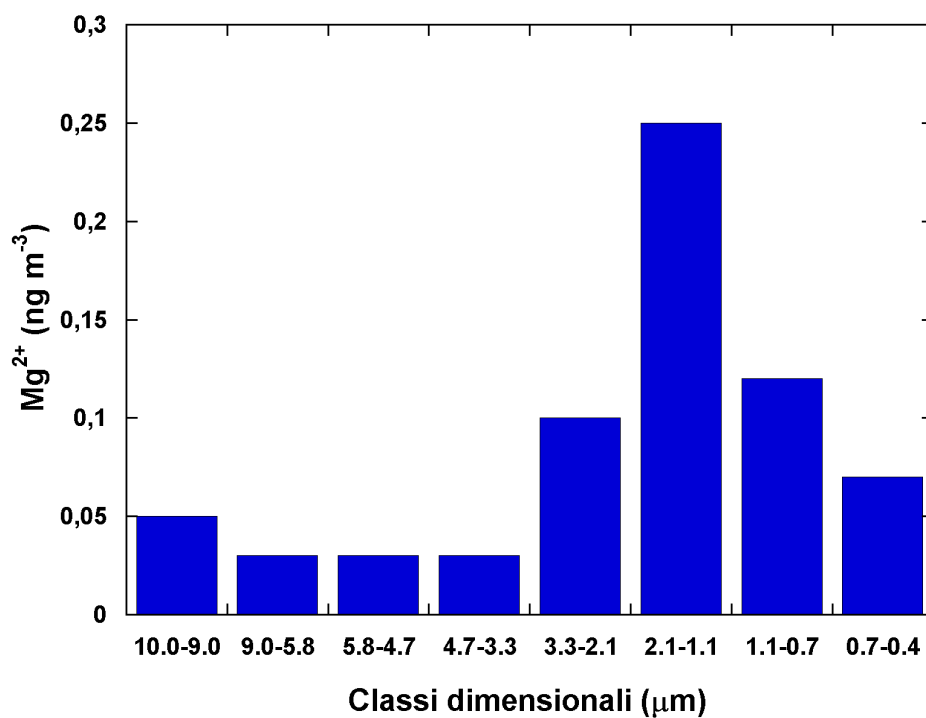
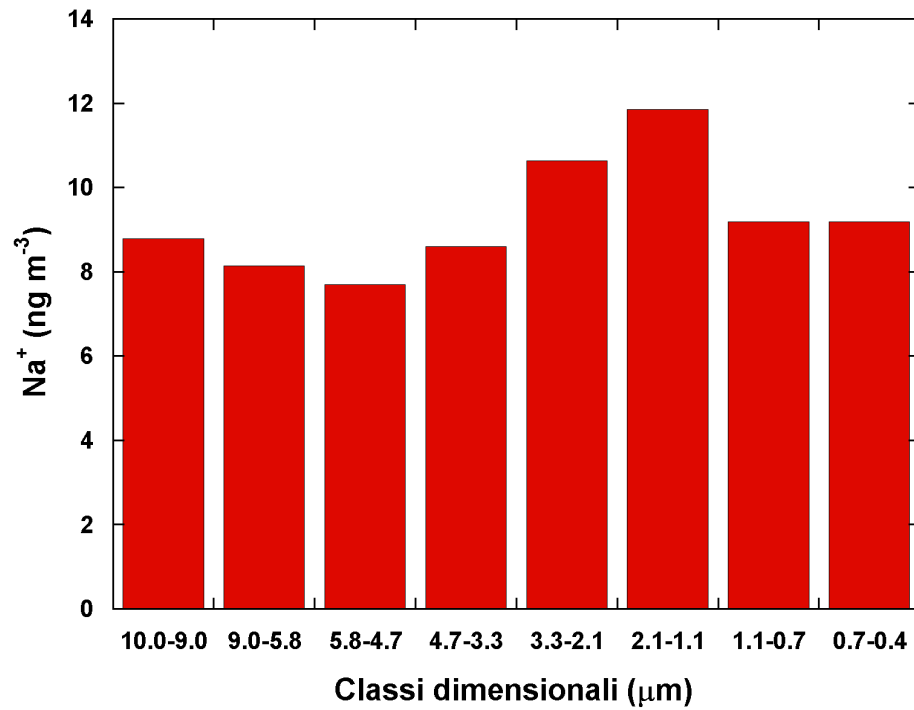


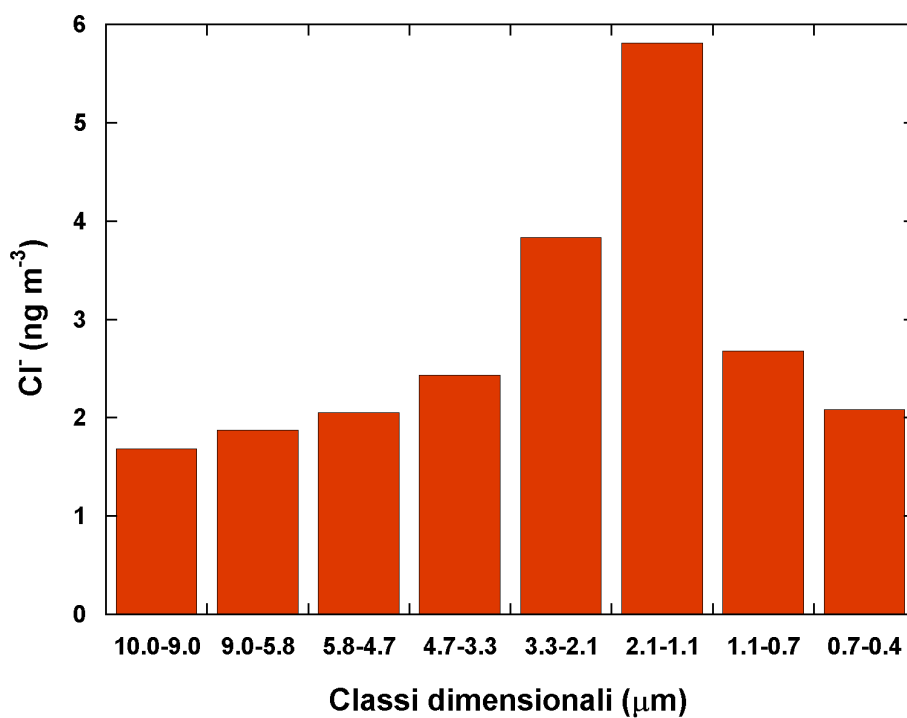
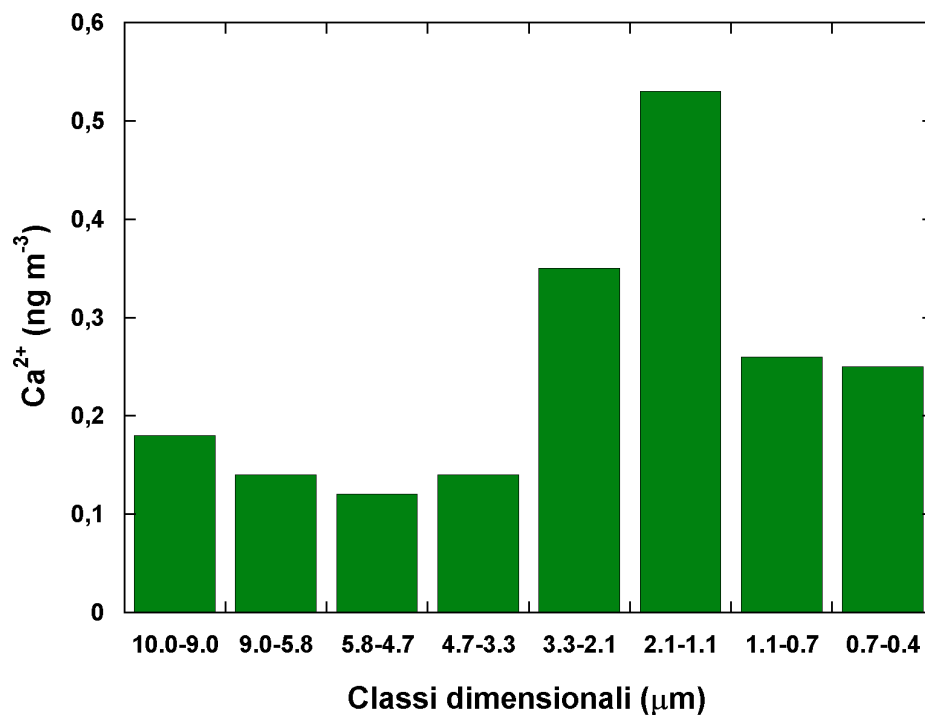
Figura 3.1.8 Profili temporali di MSA (in alto), e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (in basso) ottenuti dalle analisi dei campioni raccolti con l'impatto 8 stadi per ogni stadio di impatto. Le concentrazioni sono espresse in ng m<sup>-3</sup>.



*Figura 3.1.9* Profili temporali di MSA (in alto) e  $\text{SO}_4^{2-}$  (in basso) ottenuti dalle analisi dei campioni di aerosol PM10 raccolti nel periodo Dicembre 2004 – Gennaio 2007. Le concentrazioni sono espresse in  $\text{ng m}^{-3}$ .



*Figura 3.1.10* Distribuzione dimensionale di  $\text{Na}^+$  (in alto) e  $\text{Mg}^{2+}$  (in basso) nei campioni di aerosol raccolti con l'impattore 8 stadi durante l'intero ciclo annuale (estate+inverno). I valori riportati rappresentano la mediana delle concentrazioni (espresse in  $\text{ng m}^{-3}$ ) determinate in ogni stadio di impatto.



*Figura 3.1.11* Distribuzione dimensionale di  $\text{Ca}^{2+}$  (in alto) e  $\text{Cl}^-$  (in basso) nei campioni di aerosol raccolti con l'impatto 8 stadi durante l'intero ciclo annuale (estate+inverno). I valori riportati rappresentano la mediana delle concentrazioni (espresse in  $\text{ng m}^{-3}$ ) determinate in ogni stadio di impatto.

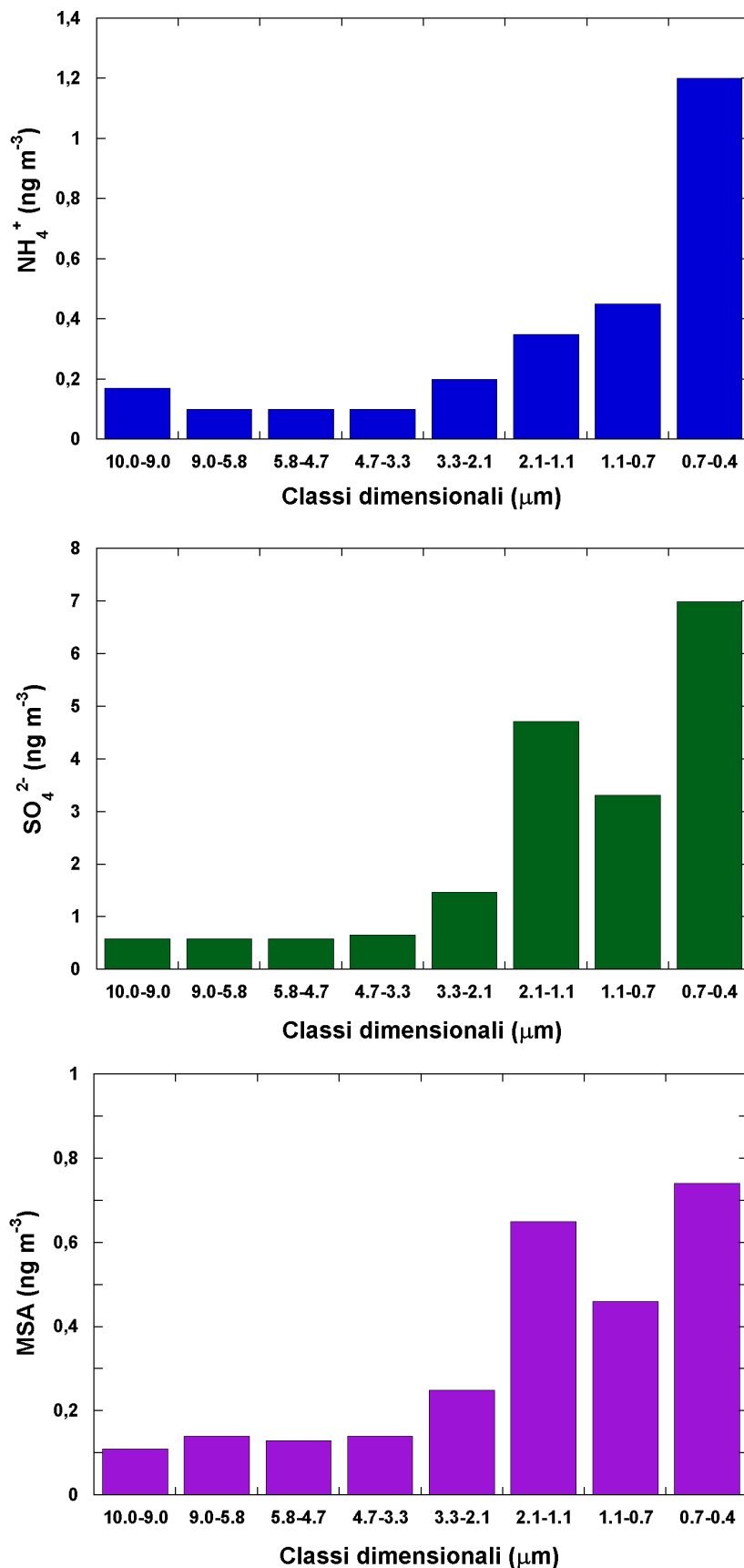


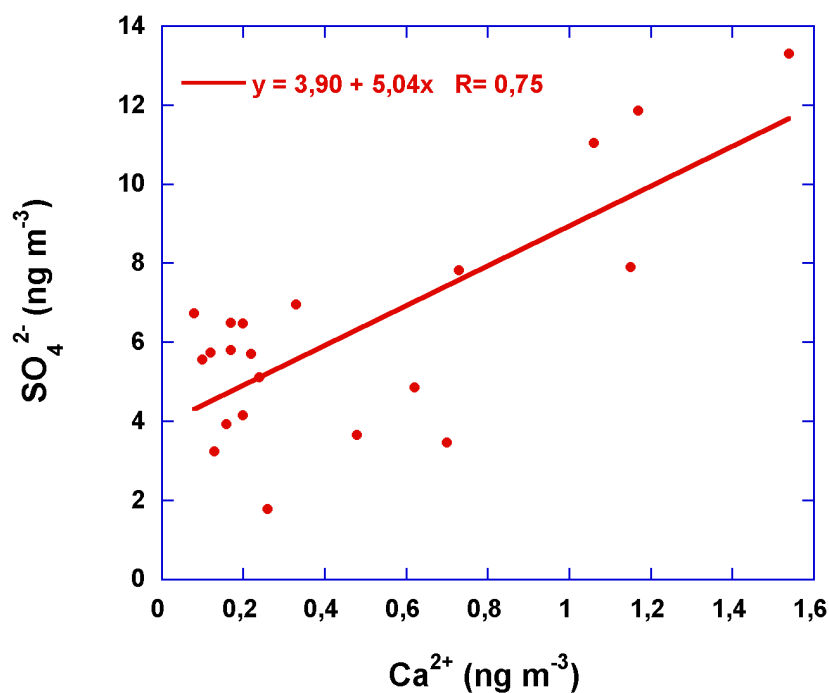
Figura 3.1.12 Distribuzione dimensionale di  $\text{NH}_4^+$  (in alto),  $\text{SO}_4^{2-}$  (al centro) e MSA (in basso) nei campioni di aerosol raccolti con l'impattore 8 stadi durante l'intero ciclo annuale (estate+inverno). I valori riportati rappresentano la mediana delle concentrazioni (espresse in ng m<sup>-3</sup>) determinate in ogni stadio di impatto.

infatti, come mostrato da recenti studi (**Jourdain et al., 2008**) e come discusso di seguito nei paragrafi 3.2 e 3.3, tali specie di origine prevalentemente biogenica sono generalmente associate alla frazione sub-micrometrica dell'aerosol.

Considerando che nello stadio 5 si osserva un modo di distribuzione sia per i tipici componenti dello spray marino ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) che per  $\text{Ca}^{2+}$ , la distribuzione bimodale di MSA e  $\text{SO}_4^{2-}$  può essere giustificata sia da comuni processi di trasporto dell'aerosol marino primario e secondario (intrusioni rapide di masse d'aria marina) e/o processi di adsorbimento e neutralizzazione acido-base delle specie acide gassose MSA e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sulle particelle di aerosol marino primario, generalmente a carattere alcalino.

Una conferma di tale processo di neutralizzazione nello stadio 5 è fornita dalla buona correlazione tra  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  riportata nella *figure 3.1.13* con coefficienti di correlazione "R" di 0.75 e 0.84 rispettivamente in estate e in inverno. I differenti valori della pendenza della correlazione lineare, 5.04 e 1.84, rispettivamente ottenuti per i campioni in estate ed in inverno, sono dovuti alla differenziazione stagionale delle fonti di solfato: dominanza della fonte biogenica in estate e del contributo da sea spray in inverno.

### SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Ca<sup>2+</sup> Stadio 5 (2,1 - 1,1 μm) Estate



### SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Ca<sup>2+</sup> Stadio 5 (2,1 - 1,1 μm) Inverno

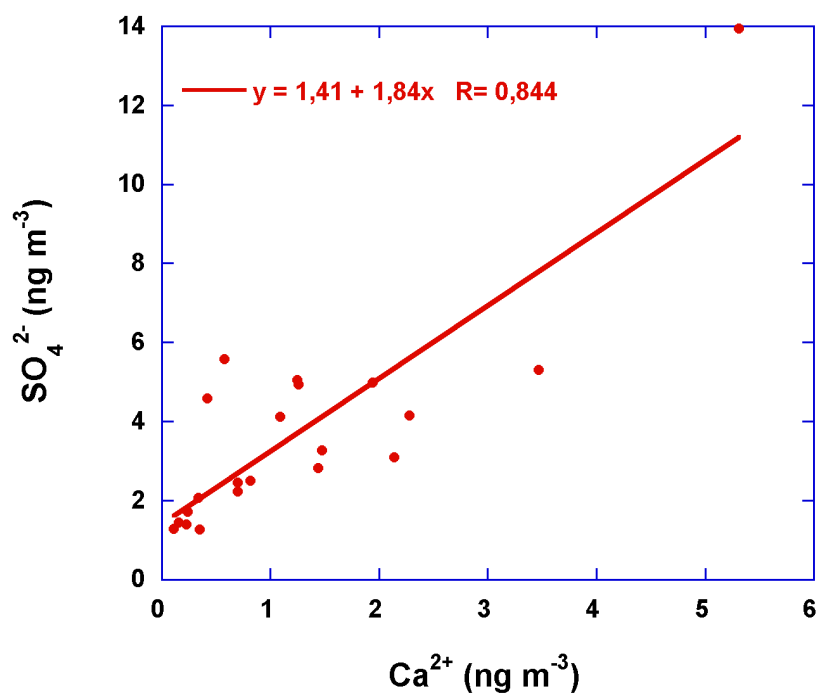


Figura 3.1.13 Correlazione lineare tra SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Ca<sup>2+</sup> (w/w) nei campioni di aerosol raccolti con l'impattore 8 stadi nello stadio 5 (2,1 - 1,1 μm) rispettivamente per il periodo estivo (in alto) e per il periodo invernale (in basso).



### 3.2 Aerosol primario: composti dello spray marino

La composizione chimica dell'aerosol dello spray marino, in particolare per quanto riguarda il rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  (w/w), varia molto in funzione dei processi di emissione e di trasporto coinvolti. Il valore di questo rapporto nell'aerosol emesso dalla superficie oceanica libera, per esempio, è simile a quello ottenuto nell'acqua di mare (0.25). Il ghiaccio marino appena formato, invece, è ricoperto da una brina con elevata concentrazione salina e spesso da fragili formazioni saline, propriamente chiamate "frost flower". Al di sotto dei  $-8^\circ\text{C}$  la "mirabilite" ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) comincia a precipitare provocando una perdita del  $\text{SO}_4^{2-}$  rispetto al  $\text{Na}^+$  nell'aerosol marino emesso dalla superficie del ghiaccio se confrontato con l'aerosol emesso dalla superficie oceanica libera.

Nei siti costieri antartici, in inverno, dove la superficie del ghiaccio marino è considerata la sorgente dominante dell'aerosol marino primario, **Wagenbach et al., (1998)**, hanno stimato che il rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  (w/w) è circa 0.07 presso la stazione di Neumayer ( $70^\circ\text{S}$ ,  $85^\circ\text{W}$ ) e 0.10 a Dumont d'Urville (DDU-  $66^\circ\text{S}$ ,  $140^\circ\text{E}$ ) basando i loro studi su campioni di aerosol integrati. Tali stime sono state eseguite prendendo in considerazione la relazione tra il contenuto di  $\text{nssSO}_4^{2-}$ , calcolati usando il rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  (w/w) nell'acqua di mare, e il contenuto di  $\text{Na}^+$ . Un approccio più diretto per quantificare l'entità del frazionamento del  $\text{SO}_4^{2-}$  nell'aerosol marino primario può essere dato dallo studio della composizione chimica dell'aerosol nelle varie classi dimensionali, raccolto con un impattore multistadio. Uno studio di questo tipo eseguito a DDU ha mostrato che lo spray marino, la cui distribuzione dimensionale presenta una moda supermicrometrica, evidenzia un frazionamento del  $\text{SO}_4^{2-}$  rispetto al  $\text{Na}^+$  ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  (w/w) = 0.13) nel periodo Maggio – Ottobre (**Jourdain e Legrand, 2002**).

Una tale dipendenza dalla sorgente, da parte della composizione chimica dell'aerosol marino primario, può essere utile per attribuire le due diverse sorgenti (ghiaccio marino o superficie oceanica libera da ghiacci) allo spray marino. Questo studio è stato condotto, per esempio, a South Pole (**Harder et al., 2000**) su un campionamento di aerosol integrato raccolto nel mese di Settembre, trovando un valore di 0.12 per il  $\text{SO}_4^{2-}$

$/\text{Na}^+$ . Un altro studio di campioni di aerosol integrato, raccolti a Dome Fuji ( $77^\circ\text{S}$ ,  $40^\circ\text{E}$ ) (Hara et al., 2004), ha suggerito un frazionamento dei composti dello spray marino ancora più grande ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+ = 0.07$ ). Infine, lo studio dei campioni di aerosol integrato condotto da Weller e Wagenbach (2007) a Kohnen Station ( $75^\circ\text{S}$ ,  $0^\circ\text{E}$ ) non ha permesso di stimare l'entità del frazionamento dei componenti dell'aerosol dello spray marino che raggiunge questo sito antartico interno.

Da questi studi basati sulla composizione di campioni di aerosol integrato, rimane tutt'oggi non molto chiaro quale è la sorgente dominante per i composti dello spray marino che raggiungono le regioni più interne dell'Antartide.

Per tale motivo, durante il corso di un'intera annualità (2006) a Concordia, sono stati effettuati campionamenti dell'aerosol atmosferico sia integrato che suddiviso in varie classi dimensionali. Infatti, campioni di aerosol integrato sono stati raccolti su filtri Gelman Zefluor (47 mm di diametro e  $0.5\ \mu\text{m}$  di porosità) aspirando aria con un flusso di lavoro pari a  $1.3\ \text{m}^3/\text{h}$  STP ( $25^\circ\text{C}$  e  $1013\ \text{hPa}$ ); tutto il materiale è stato preparato precedentemente sotto una cappa a flusso laminare presso il laboratorio di glaciologia all'interno della base Concordia. Nel periodo Gennaio – Dicembre 2006 sono stati raccolti 40 campioni con cadenza settimanale (un media di  $215\ \text{m}^3$  campionati). Nel periodo Marzo – Settembre, con una cadenza di due settimane, sono stati anche raccolti campioni di aerosol atmosferico suddiviso in classi dimensionali mediante l'impiego di un impattore multistadio a 12 stadi dotato di filtri in policarbonato (film Nuclepore, spessore  $10\ \mu\text{m}$ ) con una piccola superficie di deposito per le particelle e precedentemente ricoperti con uno strato omogeneo di grasso al toluene al fine di evitare il rimbalzo delle particelle. La determinazione di  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{MS}^-$  è stata effettuata mediante cromatografia ionica secondo le modalità descritte in precedenza e periodicamente è sempre stata valutata la bontà dei bianchi. Si riportano di seguito i principali risultati.

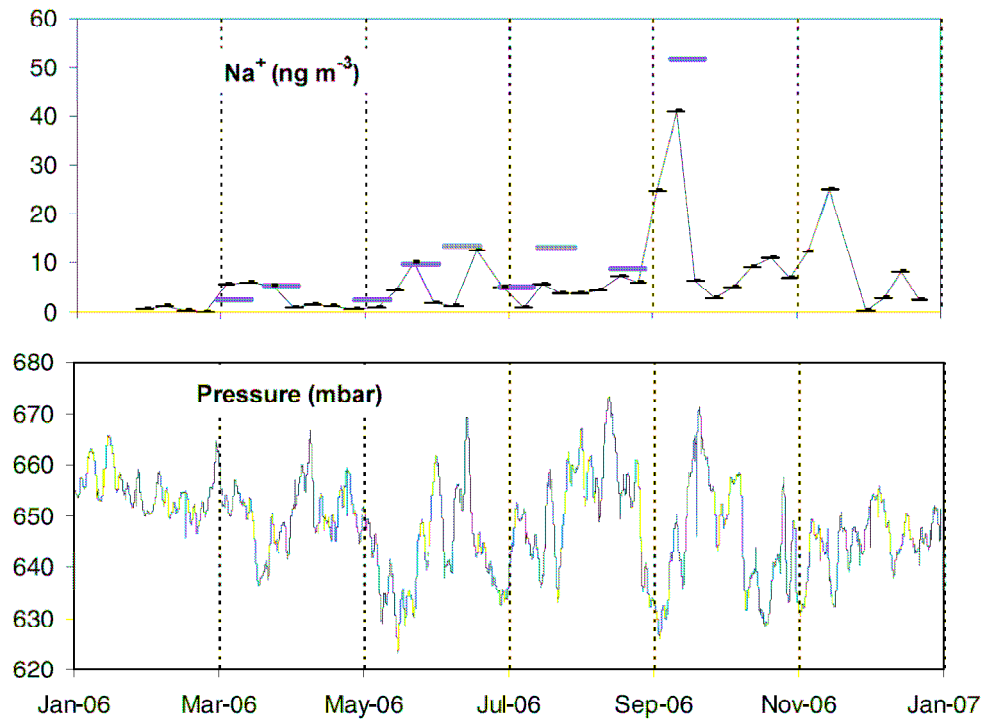
### **3.2.1 Ciclo stagionale dei composti dello spray marino a Concordia**

Nella *figura 3.2.1* sono riportate le variazioni stagionali dei livelli di concentrazione del  $\text{Na}^+$  osservati per i campionamenti in continuo dell'aerosol integrato, nel 2006 a Concordia.

Come discusso da **Legrand and Delmas (1988)** e **Rothlisberger et al., (2002)**, il  $\text{Na}^+$  presente nell'atmosfera al di sopra del plateau antartico, è per la maggior parte, secondo le condizioni climatiche attuali, legato allo spray marino: il contributo crostale continentale è infatti debole e rimane insignificante (circa il 2%). Nel periodo estivo Gennaio – Marzo, sono stati osservati livelli di concentrazione di  $\text{Na}^+$  molto bassi ( $2.4 \pm 2.3 \text{ ng m}^{-3}$ ). In questa stagione infatti il contributo dello spray marino alla massa totale dell'aerosol inorganico è  $< 10\%$  mentre si osserva una dominanza dell'aerosol da parte del  $\text{SO}_4^{2-}$ . La concentrazione del  $\text{Na}^+$  aumenta in inverno ( $9.1 \pm 9.1 \text{ ng m}^{-3}$  nel periodo Luglio – Novembre) raggiungendo un massimo di  $35 \text{ ng m}^{-3}$  nel mese di Settembre.

A causa della concomitante diminuzione del  $\text{SO}_4^{2-}$ , lo spray marino rappresenta il contributo dominante (circa 80%) della massa dell'aerosol inorganico che raggiunge Concordia in inverno. Come mostrato in *figura 3.2.1*, il picco massimo del  $\text{Na}^+$  registrato nel mese di Settembre coincide con una importante diminuzione della pressione atmosferica a Concordia, probabilmente legata ad un sistema di bassa pressione che ha richiamato masse d'aria dalle regioni oceaniche intorno all'Antartide. Sebbene meno continui, i campionamenti con l'impattore hanno mostrato variazioni temporali simili (a quelli relativi ai campioni di aerosol integrato), con livelli di concentrazione del  $\text{Na}^+$  più elevate dopo il mese di Maggio (e non prima) e con un massimo a Settembre.

Il trend stagionale dello spray marino osservato a Concordia, caratterizzato da un massimo nel periodo invernale, è in accordo con studi precedenti condotti in siti antartici più interni (*tabella 3.2.1*). Tuttavia i livelli di concentrazione atmosferica dello spray marino registrati a Concordia durante l'inverno del 2006, sono più bassi rispetto a quelli osservati negli altri siti antartici interni al Continente:  $40 \text{ ng m}^{-3}$  a Kohnen Station nel periodo 2003 – 2005 (**Weller and Wagenbach, 2007**),  $60 \text{ ng m}^{-3}$  a Dome Fuji nel 1997 (**Hara et al., 2004**). Le misure effettuate a Concordia nel 2005, mostrano valori medi nel periodo invernale di  $15 \text{ ng m}^{-3}$ . Non possono essere però fornite conclusioni definitive in quanto questi studi, effettuati prendendo in considerazione siti antartici differenti, non sono relativi agli stessi anni e, come mostrato da **Tuncel et al. (1989)**, i



**Figura 3.2.1** (Sopra) Record dei livelli di concentrazione del  $\text{Na}^+$  dai campioni di aerosol integrato (in nero) e della somma delle concentrazioni osservate nei dodici stadi dell'impatto (in grigio), per l'intero 2006; (Sotto) Pressione atmosferica locale a Concordia. Le barre orizzontali riportate nelle curve delle concentrazioni del  $\text{Na}^+$  si riferiscono all'intervallo temporale dei campionamenti (1 settimana per i filtri di aerosol integrato e 2 settimane per quelli dell'impatto). I dati della pressione sono forniti invece dall'Università del Wisconsin-Madison (Concordia Automatic Weather Station – AWS 8989), disponibili sul sito <ftp://amrc.ssec.wisc.edu/pub/aws/>. (Jourdain et al., 2008)

Site	Position Elevation Distance From the Coast	Season	$\text{Na}^+$ Level, in $\text{ng m}^{-3}$ Mean (Std. Dev)	Observed Degree of Sea-Salt Fractionation	Sampling Dates	References
South Pole	90°S 2841 m	S	5.1 (1.7)		1971, 1975–1976, 1978	Cunningham and Zoller [1981]
South Pole	1300 km	W	40 (31)		1975–1976	
South Pole		S	<11		Feb 1982	Bodhaine et al. [1986]
South Pole		W	20–60		Jun–Aug 1982	
South Pole		S	8.7 (3.2)		1979–1983	Tuncci et al. [1989]
South Pole		W	31 (14)			
South Pole		S	0–40		Jul–Dec 1992	Harder et al. [2000]
South Pole		W		R = 0.12		
South Pole		S	45		Dec 1998	Arimoto et al. [2001]
South Pole		W	n.d.			
South Pole		S	<17		Nov 2000 to Jan 2001	Arimoto et al. [2004]
South Pole		W	n.d.			
Dome Fuji	77°S 39°E 3810 m 1000 km	S	10,12		Feb–Apr and Dec 1997; Jan 1998	Hara et al. [2004]
Dome Fuji		W	62.1	R = 0.07	May–Nov 1997	
Kohnen	75°S 0°E 2892 m 520 km	S	12.0 (6.7) 2.4 (1.9) 5.9 (5.3)		Jan–Feb 2000 Jan–Feb 2001 Jan–Feb 2002	Piel et al. [2006]
Kohnen		W	n.d.			
Kohnen		S	8.7		Jan–Mar 2000–2005	Weller and Wagenbach [2007]
Kohnen		W	43.3	Not conclusive	Jun–Aug 2003–2005	
East Antarctic Plateau	78°S 139°E 2849 m 600 km	S	6.2		Dec 1990 to Jan 1991	de Mora et al. [1997]
East Antarctic Plateau		W	n.d.			
Concordia	75°S 123°E	S	4.95		Dec 2000 to Jan 2001	Udisti et al. [2004]
Concordia		W	n.d.			
Concordia	3233 m 1100 km	S	2.4 (2.4)		Jan–Mar 2006	This work
Concordia		W	6.0 (5.8)	R = 0.16–0.24 R <sup>2</sup> = 0.07–0.12 <sup>a</sup>	Jun–Aug 2006	

S, Summer; W, Winter; n.d., no data.  
<sup>a</sup>See text.

**Tabella 3.2.1** Dati aerosol dello spray marino in siti antartici interni al Continente.

valori medi in inverno misurati alla stazione di South Pole (per esempio), possono variare anche di un fattore 3 da un anno all'altro ( $20 - 60 \text{ ng m}^{-3}$ ).

Se confermato da studi condotti lungo periodi più estesi di misure, il relativo basso livello di concentrazione di spray marino che raggiunge Concordia nel periodo invernale potrebbe suggerire una minore frequenza dei processi di advezione di masse d'aria marina, prevalentemente provenienti dall'Oceano Indiano, verso Concordia. Questo risultato non è osservato negli altri due siti, entrambi influenzati dalla circolazione atmosferica del settore Atlantico. Un'altra ipotesi, sempre legata al basso contenuto di  $\text{Na}^+$  nel periodo invernale, potrebbe essere data dal fatto che l'estensione del ghiaccio marino nel settore dell'Oceano Atlantico è maggiore di quella del settore dell'Oceano Indiano.

### **3.2.2 Valutazione del frazionamento di $\text{SO}_4^{2-}$ rispetto a $\text{Na}^+$ nell'aerosol marino primario**

#### **3.2.2.1 Risultati del campionamento con impattore a dodici stadi**

La composizione dell'aerosol nelle varie classi dimensionali campionato a Concordia nel 2006 è riportata in *figura 3.2.2*. La distribuzione dimensionale dei componenti principali dello spray marino, rappresentati dal  $\text{Na}^+$ , presenta una moda nel range  $0.6 - 3 \mu\text{m}$ . La dimensione dell'aerosol marino primario che arriva a Concordia è comunque più piccola di quella registrata nei siti costieri antartici (moda centrata su  $6 - 8 \mu\text{m}$ , **Jourdain and Legrand, 2001; Hillamo et al., 1998**). Questa variazione della distribuzione dimensionale tra siti costieri e siti più interni dell'Antartide è attesa a causa della perdita delle particelle più grosse tipiche dello spray marino durante il trasporto dalla costa ai siti di plateau. Per quanto riguarda l'MSA invece, questo è presente principalmente nella frazione sub-micrometrica dell'aerosol ( $0.09 - 0.5 \mu\text{m}$ ) sia nei siti costieri che in quelli più interni (**Jourdain and Legrand, 2001; Teinila et al., 2000**).

Come mostrato in *figura 3.2.2*, il  $\text{SO}_4^{2-}$  è distribuito principalmente nella frazione sub-micrometrica in modo simile all'MSA nel mese di Marzo (*figura 3.2.2*, a sinistra) oppure presenta una doppia moda  $0.3 - 0.4 \mu\text{m}$  e  $0.9 - 1.5 \mu\text{m}$  nel mese di Settembre (*figura 3.2.2*, a destra). L'osservazione di due mode di distribuzione dimensionale per il  $\text{SO}_4^{2-}$  può essere spiegata dalla presenza di due fonti principali per questo componente nell'aerosol che raggiunge Concordia: una fonte marina primaria, associata prevalentemente a particolato super-micrometrico, e una fonte marina biogenica secondaria, principalmente legata a particelle di dimensione sub-micrometrica. La distanza tra le due mode di distribuzione (in termini di range dimensionale) risulta inferiore a Concordia rispetto ai siti costieri in quanto, a Concordia, una frazione significativa del contributo marino è presente anche nella frazione fine.

La composizione chimica delle particelle depositate negli stadi superiori dell'impattore, dominati dai componenti di origine marina primaria, indica (eccetto per il mese di Marzo) valori del rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  ("R") al di sotto dello stesso nell'acqua di mare (0.25). Settembre corrisponde invece al periodo di tempo, del 2006, nel quale sono stati registrati i livelli di concentrazione più elevati dello spray marino (*figura 3.2.1*). L'assenza di un evidente frazionamento nel mese di Marzo non è molto sorprendente, in quanto a Marzo, l'estensione del ghiaccio marino è molto limitata nelle regioni costiere; infatti, presso la stazione costiera di DDU, situata a circa 1200 km da Dome C, non è stato registrato nessun fenomeno di frazionamento (**Jourdain and Legrand, 2002**). Per quanto riguarda invece i valori del rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  più elevati rispetto a quello riscontrato nell'acqua di mare, nel mese di Marzo (*figura 3.2.2*, a sinistra), questi possono essere causati dall'ossidazione dell' $\text{SO}_2$  in fase eterogenea utilizzando le particelle di sea spray come substrato per la reazione (**Jourdain and Legrand, 2002**). L'incertezza del rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  è stata calcolata secondo l'espressione:

$$(\Delta R/R)^2 = ([\Delta \text{SO}_4^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}])^2 + ([\Delta \text{Na}^+]/[\text{Na}^+])^2$$

Nel tardo inverno è stato riscontrato, nella composizione dell'aerosol dello spray marino, un notevole impoverimento del  $\text{SO}_4^{2-}$  rispetto al  $\text{Na}^+$  ( $R = 0.16 \pm 0.01$ ) mentre a metà inverno questo è risultato molto debole o addirittura assente (a fine Luglio  $R = 0.20 \pm 0.02$  e ad inizio del mese di Luglio  $R = 0.24 \pm 0.05$ ).

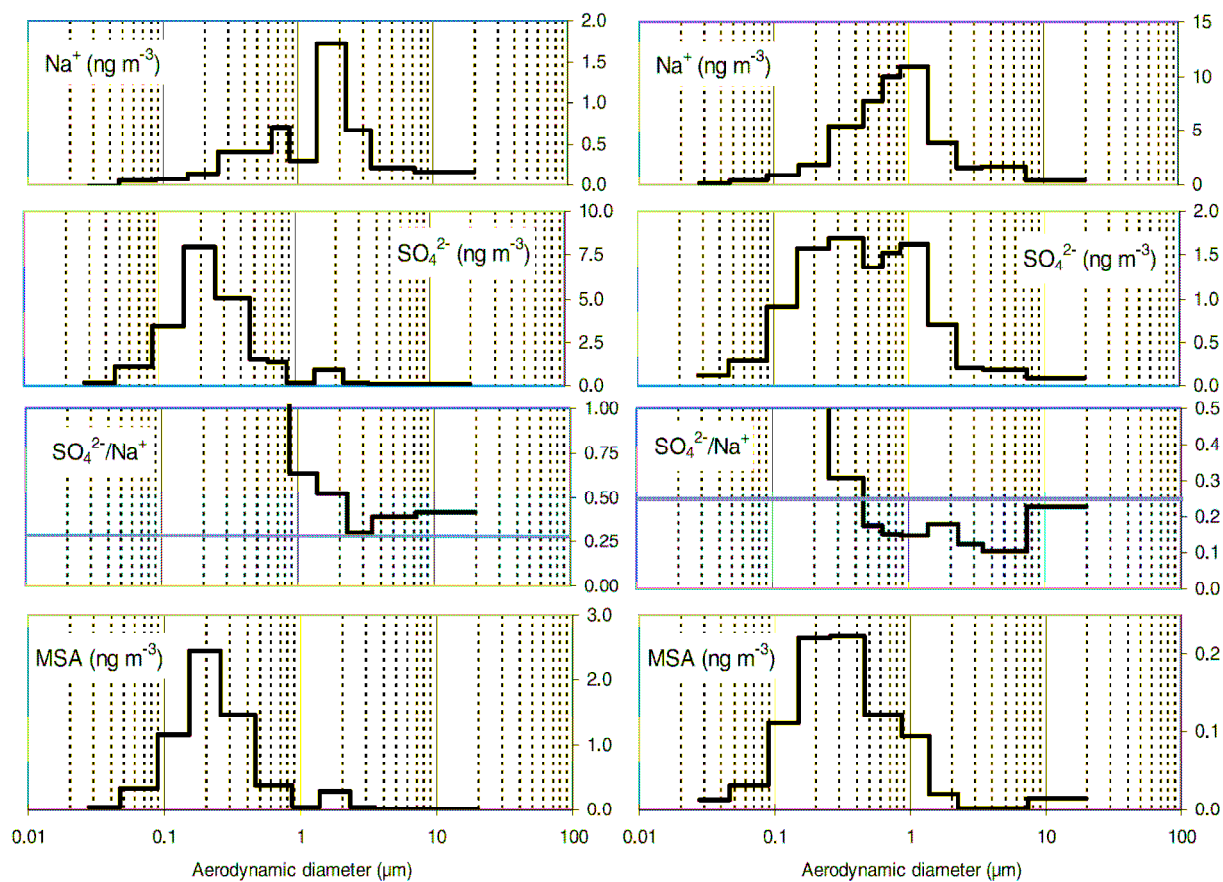


Figura 3.2.2 Curve della distribuzione dimensionale delle specie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e MSA dei campioni di aerosol raccolti a Concordia nei due periodi selezionati: 21 Marzo – 4 Aprile (sinistra) e 9 – 23 Settembre (destra). Nella figura è riportato anche il rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  calcolato per le particelle più grandi. (Jourdain et al., 2008)

Nel precedente approccio, il piccolo contributo del  $\text{SO}_4^{2-}$  biogenico presente nella frazione più grossa dell'aerosol ( $D_p > 0.46 \mu\text{m}$ ) è stato trascurato. Se la frazione di  $\text{SO}_4^{2-}$  biogenico nelle particelle  $> 0.46 \mu\text{m}$  fosse abbastanza significativa, dovrebbe aver portato ad una stima in eccesso del precedente valore di "R".

I dati ottenuti dai campionamenti con l'impattore hanno permesso di caratterizzare il contributo biogenico verificando l'MSA e il  $\text{SO}_4^{2-}$  nelle particelle di dimensioni  $< 0.46 \mu\text{m}$  dove il contributo marino primario è debole. Per ogni campionamento effettuato con l'impattore è stata esaminata la relazione lineare tra l'MSA e il  $\text{SO}_4^{2-}$  presenti nei 5 stadi più bassi corrispondenti alle particelle con dimensioni  $< 0.46 \mu\text{m}$ : ciò è stato fatto per ricavare il rapporto  $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-}$  (w/w) e relativa variabilità, espressa dalla sua deviazione standard. La concentrazione di  $\text{SO}_4^{2-}$  biogenico è stata poi calcolata per l'intera distribuzione dimensionale usando questo rapporto che è stato poi sottratto dal contenuto del  $\text{SO}_4^{2-}$  totale in modo da avere una stima della concentrazione del  $\text{SO}_4^{2-}$  di origine marina per poter determinare il rapporto  $(\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{seasalt}}$ .

È stato assunto quindi che MSA e  $\text{SO}_4^{2-}$  biogenico abbiano la stessa distribuzione dimensionale e che il rapporto  $\text{MSA}/\text{nssSO}_4^{2-}$  sia costante per l'intera distribuzione dimensionale.

Per esempio, prendendo in considerazione il campionamento effettuato con l'impattore nel mese di Marzo (2006) e tenendo in considerazione tutti e 12 gli stadi, è stata ottenuta una buona relazione lineare:

$$[\text{MSA}] = 0.31 [\text{SO}_4^{2-}] - 0.014 \quad \text{con} \quad r^2 = 0.99$$

E' stato considerato il mese di Marzo in quanto il contributo dello spray marino in questo periodo è veramente basso ( $5 \text{ ng m}^{-3}$  di  $\text{Na}^+$ ) ed apporta solo il 5% del  $\text{SO}_4^{2-}$  totale.

Una relazione simile è stata ottenuta anche quando sono stati presi in considerazione solamente gli stadi con particelle di dimensioni  $> 0.46 \mu\text{m}$ :

$$[\text{MSA}] = 0.28 [\text{SO}_4^{2-}] - 0.005 \quad \text{con} \quad r^2 = 0.98$$



Nel tardo inverno, quando invece il contributo dello spray marino diventa più importante, è stato ristretto il nostro studio della relazione tra MSA e  $\text{SO}_4^{2-}$  agli stadi con particelle  $< 0.46 \mu\text{m}$ .

Nel periodo che va dalla metà del mese di Maggio al tardo Agosto è stata osservata una buona relazione per un set di 21 dati ottenuti dal campionamento dell'impattore:

$$[\text{MSA}] = 0.06 [\text{SO}_4^{2-}] - 0.003 \quad \text{con} \quad r^2 = 0.87$$

Nel mese di Settembre invece si osserva un aumento del rapporto  $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-}$  nei 5 stadi più bassi degli impattori (*figura 3.2.2*, a destra) probabilmente legato ad un inizio delle emissioni biogeniche da parte dell'Oceano Australe:

$$[\text{MSA}] = 0.14 [\text{SO}_4^{2-}] - 0.006 \quad \text{con} \quad r^2 = 0.99$$

Il potenziale contributo dello spray marino che rimane nella frazione  $0.26 - 0.46 \mu\text{m}$  è sembrato debole vista la simile relazione osservata nei 4 stadi più bassi dell'impattore:

$$[\text{MSA}] = 0.14 [\text{SO}_4^{2-}] - 0.007 \quad \text{con} \quad r^2 = 0.99$$

Le precedenti correlazioni tra MSA e  $\text{SO}_4^{2-}$  hanno mostrato una variazione della pendenza della correlazione a livello stagionale. Variazioni del rapporto  $\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-}$  in funzione della stagionalità sono stati osservati anche in siti costieri (**Legrand and Pasteur, 1998; Jourdain and Legrand, 2002**).

Sulla base delle precedenti discussioni, il rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  attribuito allo spray marino ( $R'$ ) è stato così stimato:

$$R' = ([\text{SO}_4^{2-}] - [\text{MSA}]/R_{(\text{MSA}/\text{SO}_4^{2-})_{D_p < 0.46 \mu\text{m}}})/[\text{Na}^+]$$

I valori di  $R'$  (e la relativa incertezza) sono riportati in *figura 3.2.3* per i campionamenti effettuati con l'impattore durante il mese di Settembre.

I valori di  $R'$  ottenuti sono circa 2 volte più bassi dei valori di  $R$  ottenuti in origine: per l'aerosol totale integrato con particelle  $> 0.46 \mu\text{m}$ ,  $R' = 0.073 \pm 0.024$  invece di  $0.157 \pm 0.013$  senza tenere in considerazione il contributo biogenico (in quanto trascurabile per

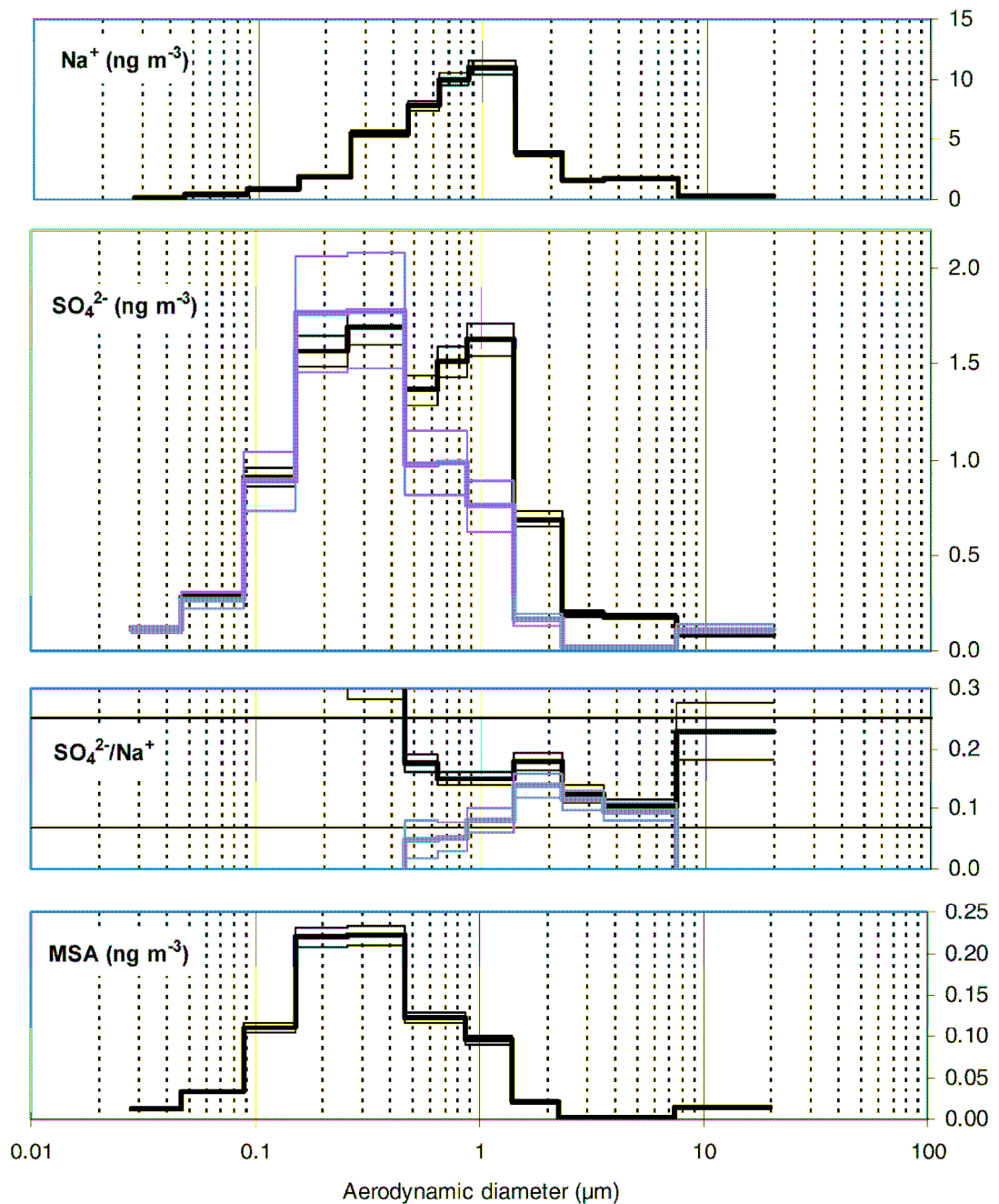


Figura 3.2.3 Curve della distribuzione dimensionale delle specie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e MSA dei campioni di aerosol raccolti a Concordia dal 9 al 23 Settembre 2006. Nella figura è riportato anche il rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  calcolato per le particelle più grandi. Per i livelli di concentrazione dei  $\text{SO}_4^{2-}$  e per il rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ , le curve in grigio si riferiscono rispettivamente alla frazione di  $\text{SO}_4^{2-}$  biogenico stimata dall'MSA (vedi paragrafo 3.2.2) e al rapporto  $R'$  (vedi testo) corretto per questa frazione biogenica.  
**(Jourdain et al., 2008)**

le particelle > 0.46 µm). Gli stessi calcoli applicati ad altri campioni invernali hanno fornito:  $0.12 \pm 0.084$  agli inizi del mese di Luglio (invece di  $0.243 \pm 0.049$ ) e  $0.095 \pm 0.057$  a fine Luglio (invece di  $0.199 \pm 0.022$ ).

Pur evidenziando la presenza di un'incertezza non trascurabile, questi calcoli mostrano che i valori di R ottenuti inizialmente rappresentano un limite superiore e possono così sottostimare il frazionamento dei sali dello spray marino anche di un fattore 2.

### 3.2.2.2 Confronto con altri siti antartici costieri e di plateau

Nei siti antartici costieri, il frazionamento dell'aerosol di origine marina può essere valutato esaminando la composizione chimica dei filtri di aerosol integrato. A tale scopo, **Wagenbach et al., (1998)** hanno esaminato la relazione lineare tra la concentrazione di  $\text{nssSO}_4^{2-}$ , calcolati utilizzando il rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  nell'acqua di mare (0.25) secondo l'espressione:

$$[\text{nssSO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.25 [\text{Na}^+]$$

e di  $\text{Na}^+$ . Aggiungendo il valore negativo della pendenza di questa correlazione lineare al rapporto teorico  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  nell'acqua di mare è possibile quindi stimare il rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  nelle particelle di spray marino. Questo tipo di approccio è stato seguito da **Jourdain and Legrand (2002)** nel sito costiero di DDU mostrando valori simili di  $(\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{seasalt}}$  a quelli ricavati dai dati dell'impattore.

Il buon accordo tra i due tipi di approccio è dato dal fatto che nel sito di DDU in inverno, anche se presente, il  $\text{SO}_4^{2-}$  biogenico è di gran lunga meno abbondante del  $\text{SO}_4^{2-}$  presente nell'aerosol marino primario.

Il più basso contenuto di particelle derivanti dallo spray marino osservato nei siti antartici più interni rispetto ai siti costieri, rende la valutazione del grado di frazionamento del  $\text{SO}_4^{2-}$  rispetto al  $\text{Na}^+$  effettuata mediante una misura diretta della composizione dei filtri di aerosol integrato, meno accurata.

La *tabella 3.2.1* mostra come i risultati di precedenti studi condotti in zone più interne dell'Antartide siano fortemente dipendenti dal sito. Per esempio, presso il sito di Dome

Fuji, **Hara et al.**, (2004) hanno stimato un rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  dell'aerosol marino primario pari a 0.07: tuttavia questo valore è guidato da due campioni contenenti un elevato livello di concentrazione di  $\text{Na}^+$  (circa  $800 \text{ ng m}^{-3}$ ); scartando questi due valori estremi, la pendenza della relazione tra  $\text{SO}_4^{2-}$  (calcolato usando il rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  nell'acqua di mare) e  $\text{Na}^+$  scende a  $-0.11$  portando ad un nuovo rapporto  $(\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{ss}}$  di 0.14 (e non più 0.07).

Al contrario **Weller and Wagenbach** (2007), non sono stati in grado di quantificare il grado di frazionamento dei componenti di origine marina nel sito di Kohnen Station a causa di livelli troppo bassi di spray marino e troppo elevati di aerosol di origine biogenica.

Le analisi dei filtri di aerosol integrato raccolti a Concordia non mostrano valori negativi dei  $\text{nssSO}_4^{2-}$  calcolati usando il rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  nell'acqua di mare (0.25) confermando la generale predominanza dei  $\text{nssSO}_4^{2-}$  rispetto ai  $\text{SO}_4^{2-}$  di origine marina, in questo sito.

### **3.2.2.3 Interpretazione degli effetti di frazionamento mediante lo studio di retro-traiettorie**

L'analisi dell'aerosol nella varie classi dimensionali discusso nel *paragrafo 3.2.2*, suggerisce che i componenti dello spray marino che raggiungono Concordia sono fortemente frazionati in particolare nel mese di Settembre. A Luglio, per esempio, il frazionamento del  $\text{SO}_4^{2-}$  rispetto al  $\text{Na}^+$  sembra essere mediamente molto più debole.

Per comprendere meglio l'origine dell'aerosol marino che raggiunge Concordia nei periodi di campionamento considerati (15 – 30 Luglio e 9 – 23 Settembre), sono state ricostruite le relative retro-traiettorie delle masse d'aria a differenti altitudini (3250, 3500 e 4000 metri s.l.m. ovvero 20, 270 e 770 metri al di sopra del livello di Concordia) utilizzando il modello HYSPLIT (R. R. Draxler and G. D. Rolph, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, Maryland, 2003, available at <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplita.html>).

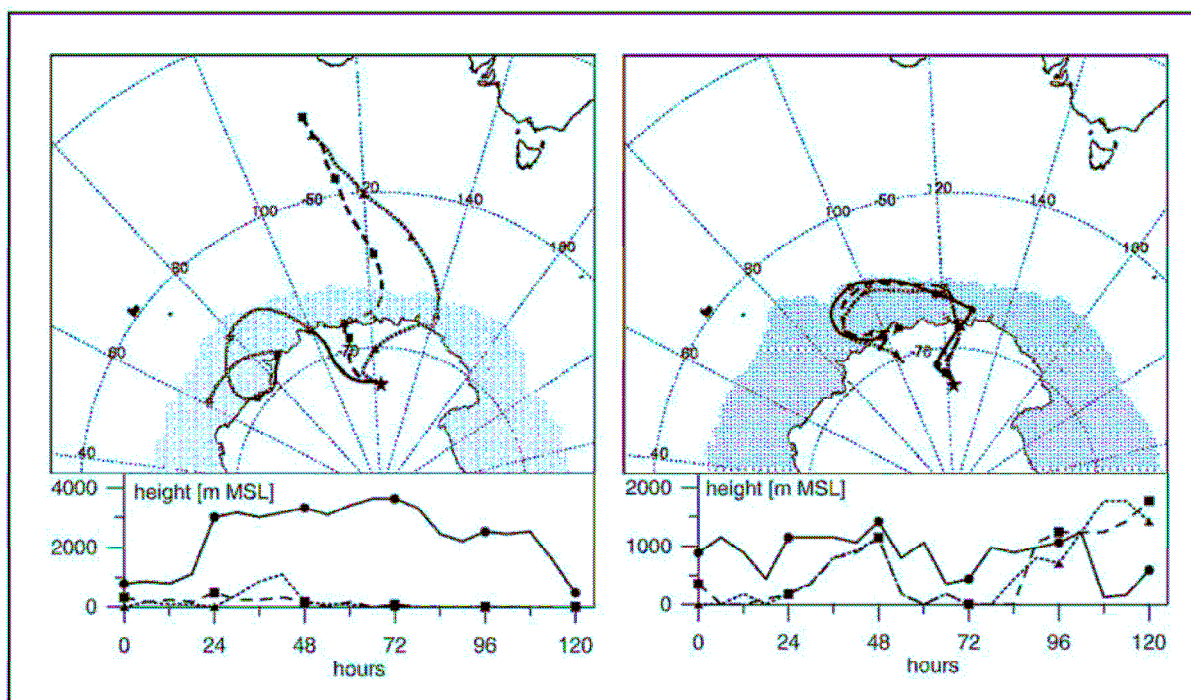
Durante il mese di Luglio molte delle retrotraiettorie mostrano masse d'aria che hanno attraversato l'Antartide Continentale in un periodo di 5 giorni. Solamente 3 giorni alla

fine del periodo di campionamento si osserva l'advezione di masse d'aria provenienti da aree marine. Alcune masse d'aria sono state per più di 2 giorni al di sopra dell'Oceano Atlantico ma a quote di 1000 – 3000 metri s.l.m. Altre traiettorie, ad esempio quelle del 27 Luglio, indicano che le masse d'aria sono provenute dal “boundary layer” di aree oceaniche a più basse latitudini (*figura 3.2.4*, sinistra).

Nel mese di Settembre la situazione è più controversa: mentre all'inizio e alla fine del periodo di campionamento le masse d'aria sono state 5 giorni al di sopra di aree continentali prima di raggiungere Concordia, tra il 12 e il 17 Settembre, la maggior parte delle masse d'aria sono provenute dalle regioni costiere. Le retrotraiettorie di 5 giorni indicano un trasporto al di sopra delle regioni oceaniche che è durato da qualche ora fino a diversi giorni, ad altezze comprese tra il livello del mare e 1000 metri, attraversando aree di ghiaccio marino (*figura 3.2.4*, destra).

Il più basso contenuto di  $\text{Na}^+$  nel mese di Luglio rispetto a quanto misurato nel mese di Settembre è in accordo con la persistenza, nel mese di Settembre a Concordia, delle masse d'aria provenienti dalle aree marine. Inoltre, il forte frazionamento del  $\text{SO}_4^{2-}$  rispetto al  $\text{Na}^+$  osservato nel mese di Settembre è in buon accordo con il lungo tempo che le masse d'aria hanno trascorso al di sopra del ghiaccio marino. Durante il mese di Luglio, sebbene l'estensione del ghiaccio marino sia simile a quella del mese di Settembre, il contatto delle masse d'aria con lo strato limite marino è avvenuto sia nelle aree oceaniche libere che nelle aree oceaniche ricoperte dal ghiaccio marino.

Per comprendere meglio la relazione tra il frazionamento dei componenti dello spray marino e il ghiaccio marino è stata esaminata l'evoluzione temporale dell'estensione del ghiaccio marino nel periodo in cui le masse d'aria campionate a Dome C nel mese di Settembre attraversano le aree oceaniche costiere. Tale ricostruzione ha evidenziato una significativa riduzione dell'estensione dell'area costiera non ricoperta da ghiaccio marino (a causa di processi di congelamento) confermando la presenza di ghiaccio marino di nuova formazione, in concomitanza con il passaggio delle masse d'aria dirette verso il plateau. Questi risultati appaiono quindi in accordo con recenti studi che propongono come sorgente principale dell'aerosol marino primario che raggiunge i siti antartici di plateau, la superficie del ghiaccio marino (**Wagenbach et al., 1998; Rankin et al., 2002**).



*Figura 3.2.4* Esempio di retro-traiettorie eseguite per i periodi selezionati, tardo Luglio (sinistra) e metà Settembre (destra), quando è stato osservato, rispettivamente, un moderato ed un forte frazionamento del  $\text{SO}_4^{2-}$  rispetto al  $\text{Na}^+$  nei campioni di aerosol raccolti a Concordia. Le aree colorate in grigio si riferiscono all'estensione del ghiaccio marino. I punti marcati indicano la posizione di ogni giorno.  
**(Jourdain et al., 2008)**

### 3.3 Aerosol biogenico: composti dello zolfo

In questo paragrafo sono presentati i risultati ottenuti dall'analisi chimica di campioni di aerosol prelevati nel 2006 presso la base italo-francese Concordia (Antartide, 75° S, 123° E a circa 3300 metri s.l.m. e a 1100 Km dalla costa più vicina). Campioni di aerosol integrato sono stati raccolti su filtri Gelman Zefluor (47 mm di diametro, 0.5 µm porosità) aspirando aria a circa 3 metri dalla superficie nevosa e con un flusso di lavoro di 1.3 m<sup>3</sup>/h a 25°C e 1013 hPa (STP). I filtri e tutto il materiale per il campionamento sono stati precedentemente preparati sotto una cappa a flusso laminare e portati nel luogo di campionamento all'interno tubolari in polietilene chiusi mediante saldatura. In seguito al campionamento i filtri sono stati stoccati e mantenuti a -25°C fino al momento dell'estrazione.

Nel periodo che va dal 17 Gennaio al 27 Dicembre 2006 sono stati raccolti 40 campioni con cadenza settimanale (con un volume medio di aria campionata di 215 m<sup>3</sup>, per campione, alle condizioni prima citate). Sempre durante questo periodo sono stati ottenuti regolarmente i bianchi. Na<sup>+</sup>, MS<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sono stati analizzati mediante cromatografia ionica.

I campionamenti e le analisi di DMS a Concordia sono iniziate nel Dicembre 2006 e sono state portate avanti fino al dicembre 2007 utilizzando un metodo simile a quello impiegato a Dumont d'Urville (DDU – base francese costiera) fin dal 1998 (**Jourdain e Legrand, 2001, Preunkert et al., 2007**). Generalmente sono stati ottenuti ed analizzati campioni di DMS ogni settimana escluso per il periodo che va dal 15 Marzo al 20 Aprile a causa della rottura dell'analizzatore. I campioni sono stati analizzati utilizzando un gas-cromatografo con un detector a fiamma (HP6890, 393 nm) presso i laboratori dell'LGGE (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement).

#### 3.3.1 Stagionalità del DMS: confronto Antartide Centrale vs Antartide Costiera

In *figura 3.3.1* è riportato l'andamento della concentrazione atmosferica del DMS: si può osservare che durante il periodo Dicembre 2006 – Gennaio 2007 sono stati riscontrati livelli di DMS nell'atmosfera al di sotto del detection limit (0.5 pptv nelle condizioni di campionamento: volume di aria aspirata > di 100 L), eccetto che per il giorno 24 Gennaio. Nei mesi di Febbraio e Marzo il DMS ha iniziato ad essere rilevabile raggiungendo comunque valori di pochi pptv. Durante la prima parte dell'inverno (fine Aprile – Luglio) la concentrazione del DMS nell'aria ha raggiunto i valori massimi (fino a 11 pptv) mentre nella seconda parte dell'inverno, è gradualmente diminuita passando dai 4.5 pptv (osservati a fine Luglio) a 1 pptv (Settembre) fino a raggiungere valori inferiori a 0.5 pptv nel tardo Novembre. I valori veramente bassi registrati a metà estate a Concordia sono in accordo con quelli ottenuti durante le campagne ISCAT 1998 – 2000 a South Pole (**Davis et al., 2004**) dove dal 12 Novembre al 31 Dicembre sono stati registrati livelli di concentrazione di DMS (determinato mediante tecnica GC-MS) al di sotto del detection limit (2 pptv), raggiungendo 2.4 pptv il 12 Gennaio e 7.3 pptv il 1 Febbraio (**Swanson et al., 2004**).

E' da notare che i dati del DMS ottenuti per l'intera durata del periodo invernale a Concordia, sono fino adesso "unici" per l'Antartide Centrale.

Il ciclo stagionale del DMS a Concordia, caratterizzato da valori minimi durante l'estate, si differenzia da quello osservato nel sito costiero di Dumont d'Urville (*figura 3.3.1*). C'è anche da notare che le concentrazioni misurate a DDU nel 2007 sono notevolmente più basse se comparate con quelle dei precedenti periodi estivi. Una variabilità interannuale così forte dei livelli atmosferici del DMS nei siti costieri antartici è da attribuire principalmente alle variazioni stagionali delle concentrazioni di DMS prodotte dall'attività biogenica marina (**Preunkert et al., 2007**). Considerando il valore medio della concentrazione di DMS nei due siti e dato il suo tempo di vita nell'atmosfera di 1.2 giorni nel mese di Gennaio e considerando solamente le reazioni di ossidazione da parte dell' OH, sarebbe necessario un trasporto delle masse d'aria della durata di 7 giorni dalle zone antartiche costiere alle zone più interne del continente, perché i livelli di DMS di 40 pptv osservati a DDU (*figura 3.3.1*) cadano al di sotto del detection limit a Concordia. Questo è in accordo con un tipico trasporto delle masse d'aria dai siti costieri ai siti più interni dell'Antartide, di circa 9 giorni (**Swanson et al., 2004**). Se si considerasse anche la reazione con la specie BrO, (oltre a quella con l'OH), il tempo di vita del DMS dovrebbe essere addirittura più breve (0.7 giorni). In Aprile il



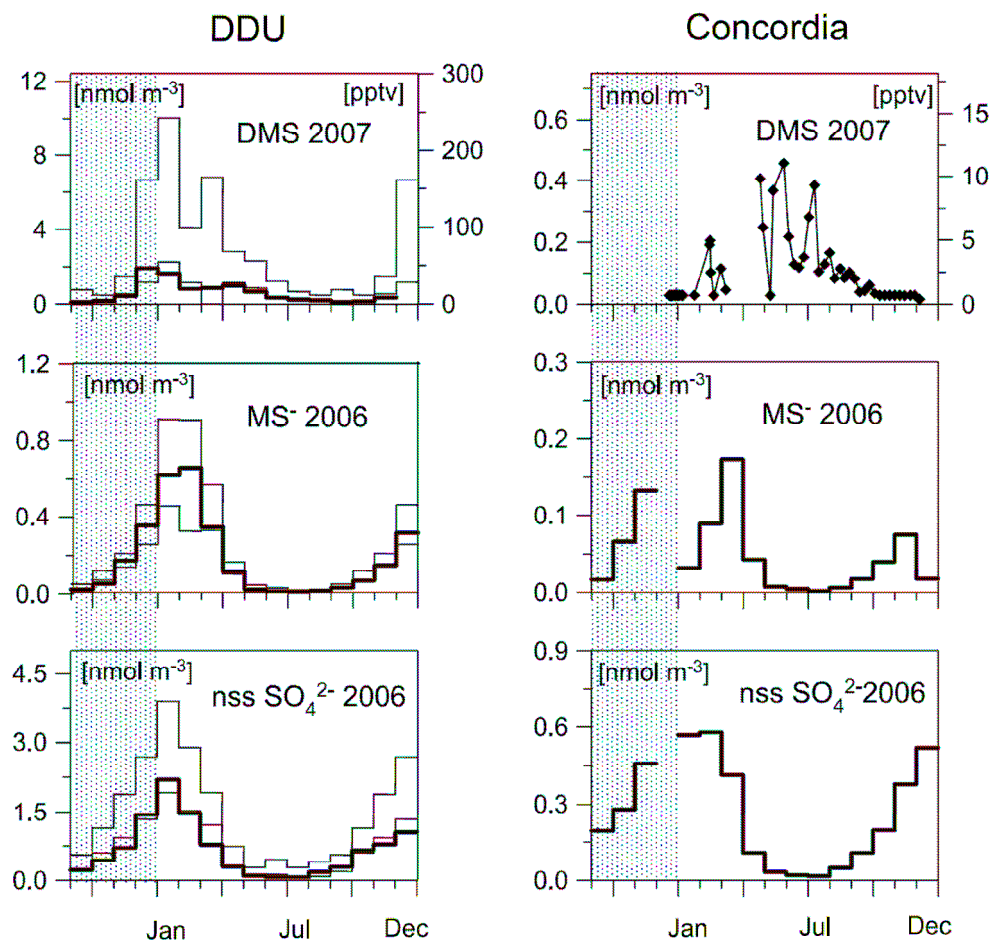


Figura 3.3.1 Valori di concentrazione medi mensili del DMS (nel 2007) e delle specie  $MS^-$  e  $nssSO_4^{2-}$  (nel 2006) a Concordia (destra) e a Dumont d'Urville (DDU, sinistra).

Per quanto riguarda i dati registrati alla stazione di DDU, le linee sottili indicano la variabilità interannuale delle medie mensili (media  $\pm$  deviazione standard) per il periodo 1999-2006. l'area evidenziata in grigio si riferisce invece alla fine del 2006 per i dati del DMS e alla fine del 2005 per gli aerosol. (Preunkert et al., 2008)

tempo di vita del DMS rispetto alle reazioni con l'OH diventa più lungo (6 giorni per i siti costieri e 12 giorni per quelli di plateau) e i 24 pptv riscontrati a DDU dovrebbero scendere a 9 pptv a Concordia per un transito delle masse d'aria sempre di 9 giorni. Sebbene ci sia un'incertezza, questi calcoli mostrano chiaramente che il recupero del DMS a Concordia alla fine dell'estate è in relazione al fatto che si osserva un aumento del tempo di vita dello stesso, dovuto ad una diminuzione dei livelli di ossidanti nell'atmosfera, che contrasta la riduzione delle concentrazioni di DMS al di sopra dell'Oceano Antartico. Nel tardo inverno l'andamento del livello del DMS registrato nel sito costiero antartico è in buon accordo con quello registrato a Concordia (*figura 3.3.2*). In inverno (Aprile – Settembre) diminuisce il rapporto della quantità di DMS passando dai siti costieri a quelli antartici più interni e resta al di sotto di un fattore 2.6. Questa “relativamente” piccola differenza tra la concentrazione del DMS presente nello strato limite marino (marine boundary layer) e nell'atmosfera al di sopra dell'Antartide Centrale, suggerisce che in quel momento dell'anno, la fotochimica che interessa la specie DMS resta molto debole. Sicuramente il tempo di vita del DMS rispetto alle reazioni con l'OH è maggiore in questa stagione (per esempio a Maggio il tempo di vita è 60 giorni) ma devono essere prese in considerazione anche le reazioni con il radicale NO<sub>3</sub>. Ad oggi non esiste un data set di misure di questa specie per l'atmosfera antartica: l'unica informazione disponibile è che le concentrazioni di NO<sub>3</sub> restano al di sotto di 2 pptv nei siti costieri anche durante il periodo invernale (**Jones et al., 2007**). Il modello di trasporto chimico (IMAGE) simula per l'NO<sub>3</sub> una concentrazione massima a DDU nel mese di Luglio, pari a 0.06 pptv (**Pham et al., 1995**). La costante di velocità della reazione tra DMS e NO<sub>3</sub> ( $1.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 230 K, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>) porterebbe ad un tempo di vita del DMS in Luglio pari a 4 giorni. Così, i dati di DMS da DDU a Concordia tenderebbero a suggerire che la concentrazione di 0.06 pptv per la specie NO<sub>3</sub> in Antartide nel periodo invernale rappresenta il limite massimo. C'è da notare anche che un tempo di vita del DMS della durata di pochi giorni in inverno dovrebbe suggerire anche un basso livello della specie BrO (cioè minore di 0.1 pptv per un tempo di vita di 4 giorni). Una così bassa concentrazione di BrO a metà inverno è in buon accordo con le osservazioni effettuate nelle regioni antartiche costiere.

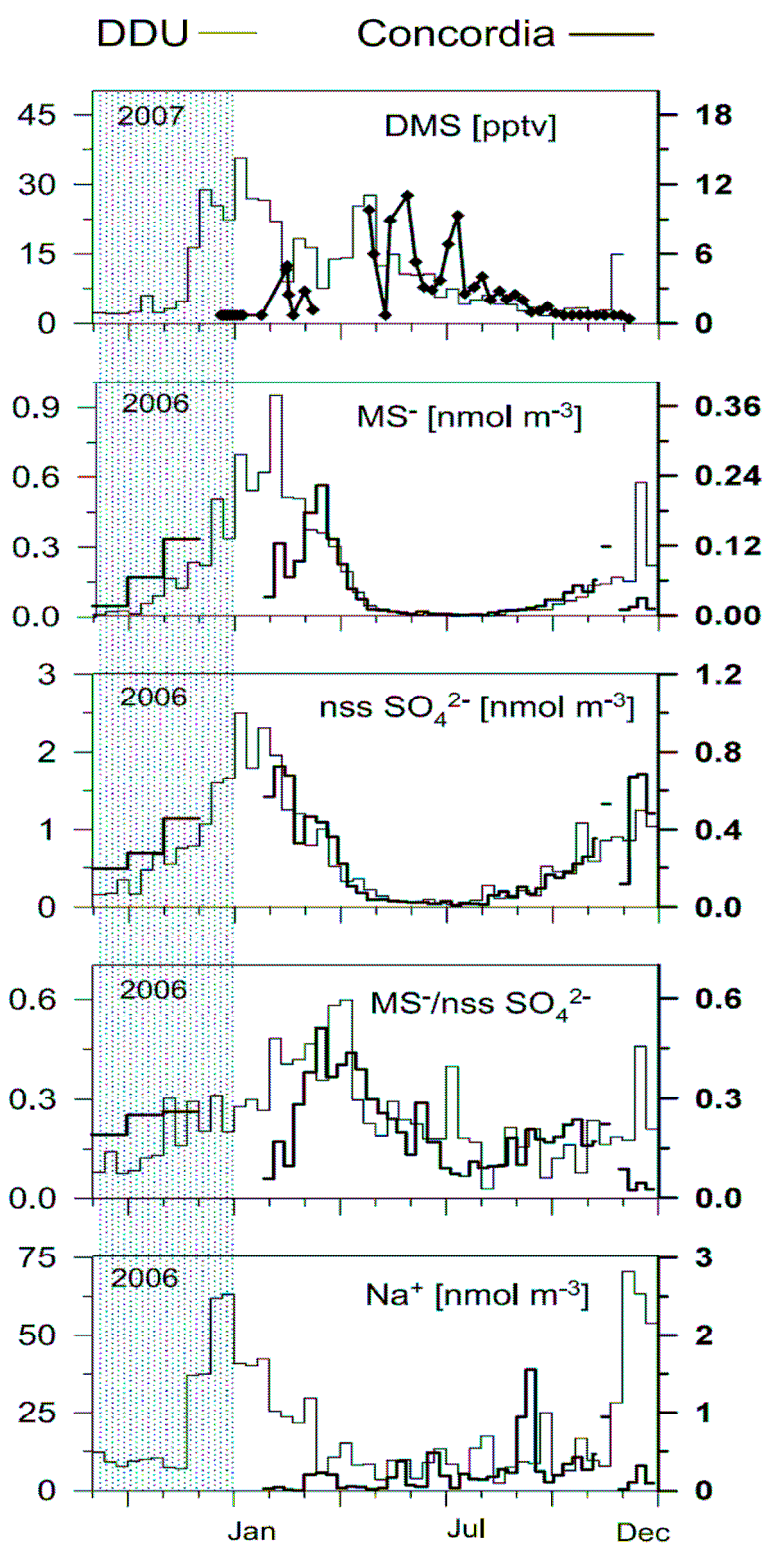


Figura 3.3.2 Confronto delle concentrazioni delle specie DMS (dalla fine del 2006 al 2007), MS<sup>-</sup>, nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Na<sup>+</sup> (dalla fine del 2005 al 2006) e del rapporto MS<sup>-</sup>/nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (w/w, dalla fine del 2005 al 2006) a DDU (linea sottile) e a Concordia (linea marcata). (Preunkert et al., 2008)

### 3.3.2 Stagionalità degli aerosol dello zolfo in Antartide Centrale

Il livello della concentrazione del  $\text{Na}^+$  osservato a Concordia resta sempre basso ( $0.5 \text{ nmol m}^{-3}$  in inverno e minore durante il periodo estivo) eccetto che per la fine del mese di Settembre (*figura 3.3.2*): anche se debole è stato considerato il contributo dello spray marino al  $\text{SO}_4^{2-}$ . Lo studio della composizione dell'aerosol, nelle varie classi dimensionali, condotto nel 2006 a Concordia, ha mostrato una riduzione del rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  nello spray marino durante il periodo invernale (valori del rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  w/w di 0.11 ottenuti durante la metà dell'inverno, scendono fino a 0.07 nel mese di Settembre comparati con il valore 0.25 nell'acqua di mare) (**Jourdain et al., 2008**). Questi valori del rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  sono stati utilizzati per calcolare i livelli di concentrazione dei  $\text{nssSO}_4^{2-}$ . Comunque, per un livello medio di solfati in pieno inverno pari a  $0.056 \text{ nmol m}^{-3}$ , il contributo da parte dello spray marino resta debole ( $5 \times 10^{-3} \text{ nmol m}^{-3}$  e  $0.01 \text{ nmol m}^{-3}$  considerando un rapporto  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$  rispettivamente di 0.11 e 0.25 nell'aerosol marino primario). Le concentrazioni dei  $\text{nssSO}_4^{2-}$  mostrano un minimo in Luglio ( $0.02 \text{ nmol m}^{-3}$ ), un graduale aumento durante la primavera e un massimo in Gennaio – Febbraio ( $0.6 \text{ nmol m}^{-3}$ ). La concentrazione della specie  $\text{MS}^-$ , anche se minima nel mese di Luglio ( $10^{-3} \text{ nmol m}^{-3}$ ), mostra un primo incremento nel periodo tra Settembre e Novembre, una netta diminuzione in Dicembre – Gennaio e un nuovo incremento in Marzo, raggiungendo un massimo di  $0.17 \text{ nmol m}^{-3}$ . Come conseguenza il rapporto  $\text{MS}^-/\text{nssSO}_4^{2-}$  (r) mostra un primo picco in Novembre (20%), uno più pronunciato in Marzo – Aprile (40%) mentre rimane relativamente basso in Dicembre – Gennaio (10%) (*figura 3.3.2*). Sono stati condotti molti studi relativi alle specie  $\text{MS}^-$  e  $\text{nssSO}_4^{2-}$  determinate simultaneamente in siti antartici più interni del Continente antartico ma sono in grado di coprire solamente il periodo estivo (cioè Novembre – Gennaio) (*tabella 3.3.1*). Tuttavia essi indicano valori relativamente bassi di  $\text{MS}^-$  rispetto a quelli dei  $\text{nssSO}_4^{2-}$ , con valori di “r” risultanti nel range 3 – 20%.

### 3.3.2.1 Aerosol dello zolfo in Antartide Centrale e in siti costieri

I livelli delle concentrazioni atmosferiche di  $\text{MS}^-$  e  $\text{nssSO}_4^{2-}$  nei siti costieri di DDU, Neumayer ( $70^\circ \text{ S}$ ,  $8^\circ \text{ W}$ ) e Halley ( $75^\circ \text{ S}$ ,  $26^\circ \text{ W}$ ) sono già stati discussi da **Minikin et al., (1998)** i quali hanno osservato che i massimi registrati in tutti e tre i siti durante il mese di Gennaio sono guidati principalmente dalla sorgente biogenica marina (DMS) che segue la riduzione dell'estensione del ghiaccio marino. In accordo con i dati precedentemente presentati da **Jourdain and Legrand (2002)** dal 1991 al 2001 e **Preunkert et al., (2007)** dal 1999 al 2003, si osserva un massimo in estate sia per l' $\text{MS}^-$  che per i  $\text{nssSO}_4^{2-}$ . Sono stati osservati valori minimi (medi) in inverno durante il periodo Maggio - Settembre di  $0.02 \pm 0.01 \text{ nmol m}^{-3}$  per l' $\text{MS}^-$  e  $0.25 \pm 0.12 \text{ nmol m}^{-3}$  per i  $\text{nssSO}_4^{2-}$ , mentre in Gennaio i valori massimi per i  $\text{nssSO}_4^{2-}$  nel range 1.9 – 3.9  $\text{nmol m}^{-3}$  e 0.45 – 0.9  $\text{nmol m}^{-3}$  per l' $\text{MS}^-$ . Nel periodo Aprile – Settembre è stata riscontrata una diminuzione della concentrazione tra i siti costieri e i siti antartici più interni di un fattore 2.6 per i  $\text{nssSO}_4^{2-}$  e 2.9 per l' $\text{MS}^-$ . Entrambe le specie sono presenti principalmente nella frazione submicrometrica dell'aerosol (0.1 – 0.5  $\mu\text{m}$ ) sia nei siti costieri (**Jourdain and Legrand, 2002**) che a Concordia (**Jourdain et al., 2008**). **Harder et al. (2000)**, hanno stimato che il tempo di vita dei  $\text{nssSO}_4^{2-}$  è maggiore di 12 giorni a South Pole durante il periodo estivo. Le condizioni più secche caratteristiche del periodo invernale dovrebbero, infatti, ridurre la deposizione dell'aerosol (come deposizione secca) e portare ad un maggior tempo di vita dei  $\text{nssSO}_4^{2-}$  nell'atmosfera. Di conseguenza il fattore di diminuzione dei livelli di concentrazione degli aerosol dello zolfo tra i siti costieri e quelli più interni dell'Antartide in inverno dovrebbe essere principalmente controllato dal grado di diluizione delle masse d'aria che dalle zone costiere raggiungono le zone di plateau come Concordia. C'è da notare che la netta diminuzione del  $\text{Na}^+$  (di un fattore 25, *figura 3.3.2*), osservata confrontando il sito costiero e quello più interno, è causata dal contributo significativo (80 – 90% della massa totale) delle particelle di sale marino supermicrometriche nei siti costieri (**Jourdain and Legrand, 2002**), risultante in un tempo di vita più breve nell'atmosfera. Se si considera solo la frazione submicrometrica del  $\text{Na}^+$  a DDU (cioè la massa totale divisa per un fattore 5 – 10) il fattore di diminuzione dei livelli di  $\text{Na}^+$  tra i siti di DDU e

Concordia diventa più vicino (3 – 6) a quello trovato per l' $\text{MS}^-$  e per i  $\text{nssSO}_4^{2-}$ . Prendendo in esame il periodo Primavera – Estate – Autunno è stato osservato (*figura 3.3.2*) che: in Primavera (Settembre – Novembre) e in Autunno (Marzo – Aprile) i valori di  $\text{MS}^-$  e  $\text{nssSO}_4^{2-}$  a Concordia sono approssimativamente ancora 2.5 – 3 volte più bassi rispetto a quelli riscontrati a DDU, invece, in estate (Dicembre – Febbraio), si registra un comportamento completamente diverso. Mentre i livelli di concentrazione dei  $\text{nssSO}_4^{2-}$  mostrano un andamento temporale simile per i due siti DDU e Concordia, con un fattore 2.5 più basso nel sito di Concordia rispetto a DDU, i valori dei livelli di concentrazione dell' $\text{MS}^-$  a Concordia si abbassano di un fattore 5 rispetto a quelli osservati in Primavera e Autunno, nonostante le concentrazioni dell' $\text{MS}^-$  a DDU continuino ad aumentare dalla Primavera all'Estate, raggiungendo i valori massimi nei mesi di Gennaio e Febbraio. La diminuzione dell' $\text{MS}^-$  a Concordia durante le condizioni estive potrebbe essere in relazione alla sua distruzione fotochimica o durante il processo di trasporto a lungo raggio o nel sito stesso di Concordia. In fase acquosa la specie  $\text{MS}^-$  è ossidata (vedi costante di velocità in *tabella 3.3.2*) a  $\text{SO}_4^{2-}$  dalla specie radicalica OH. Come discusso da **Hermann et al. (2000)**, l'OH presente in fase acquosa nelle aree marine proviene principalmente dal suo traferimento dalla fase gassosa. **Barnes et al. (2006)**, considerando una tipica concentrazione di OH in fase acquosa nelle aree marine pari a  $6 \times 10^{-13}$  M (corrispondente ad una concentrazione in fase gassosa di  $10^6$  radicali  $\text{cm}^{-3}$ ) e che l'aerosol rimane per circa 3 ore al giorno nelle gocce all'interno delle nubi nello strato limite marino (**Katoshevski et al., 1999**), stimano che il tempo di vita dell' $\text{MS}^-$  a 295 K sia di circa 14 giorni. Lo stesso calcolo fatto per un trasporto al di sopra delle regioni dell'Antartide più interne porta ad un tempo di vita maggiore di 200 giorni rispetto alle reazioni con la specie OH in fase acquosa. Considerando l'elevata concentrazione di ossidanti che è presente a Concordia durante la presenza di un basso strato di inversione ed assumendo che gli aerosol restano per 24 ore al giorno nelle goccioline di acqua, il calcolo del tempo di vita dell' $\text{MS}^-$  scende a soli 4 giorni. Data però la scarsa presenza di nubi al di sopra dei siti antartici più interni al Continente, possiamo escludere che la diminuzione dell' $\text{MS}^-$  in Gennaio a Concordia sia legata alla sua ossidazione a  $\text{SO}_4^{2-}$  in fase acquosa.

Il livello degli aerosol dello zolfo presenti nelle masse d'aria che raggiungono le parti più interne dell'Antartide dovrebbe essere dipendente dai processi ai quali sono sottoposte queste masse d'aria e dalla chimica durante il loro trasporto dalle regioni

Site	MS <sup>-</sup> , nmol m <sup>-3</sup>	nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , nmol m <sup>-3</sup>	MS <sup>-</sup> /nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Mass Ratio)	Month	Reference
South Pole	0.05	1.0	0.08	Nov 2000/Jan 2001	<i>Arimoto et al.</i> [2004]
	0.1	2.2	0.06	Dec 1998/Jan 1999	<i>Arimoto et al.</i> [2001]
East Antarctic Plateau (78°S, 139°E)	0.2	0.9	0.19	Dec 1990/Jan 1991	<i>de Mora et al.</i> [1997]
EDML (75°S, 0°E)	0.6	3.7	0.16	Jan/Feb 2000	<i>Piel et al.</i> [2006]
	0.2	1.7	0.10	Jan/Feb 2001	
	0.8	3.3	0.20	Jan/Feb 2002	
Concordia (75°S, 123°E)	0.03	1.1	0.03	Dec 2000/Jan 2001	<i>Udisti et al.</i> [2004]
	0.3	2.6	0.09	Jan 2000	<i>Piel et al.</i> [2006]
	0.07	1.5	0.05	Dec 2000/Jan 2001	
	0.48	3.2	0.15	Dec 2001/Jan 2002	
	0.06	0.6	0.15	Jan/Feb 2006	
	0.02	0.5	0.04	Dec 2006	

**Tabella 3.3.1** Valori medi delle concentrazioni di MS<sup>-</sup> e nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e del rapporto MS<sup>-</sup>/nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> osservati durante il periodo estivo in diversi siti antartici di plateau. (Preunkert et al., 2008)

Reaction	Rate Constant and Branching Ratios	References
DMS + OH	$K_1 = 1.12 \cdot 10^{-11} e^{-250/T}$	<a href="http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/">http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/</a>
DMS + OH	$K_2 = (9.5 \cdot 10^{-39} [O_2] e^{5270/T}) / (1 + 7.5 \cdot 10^{-29} [O_2] e^{5610/T})$	<a href="http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/">http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/</a>
DMS + BrO	$K_6 = 1.5 \cdot 10^{-14} e^{1600/T}$	<a href="http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/">http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/</a>
DMSO + OH	$K_3 = 6.1 \cdot 10^{-12} e^{800/T}$	<a href="http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/">http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/</a>
SO <sub>2</sub> + OH	$K_4 = (K_0 / (1 + K_0 / K_{inf})) \cdot 0.525^{(1 + \text{Log}(K_0 / K_{inf})) \cdot 2} - 1$ with $K_0 = 4.5 \cdot 10^{-31} [M] (300/T)^{3.9}$ $K_{inf} = 1.3 \cdot 10^{-12} (300/T)^{0.7}$	<a href="http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/">http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/</a>
(HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + O <sub>3</sub> ) <sub>aq</sub>	$K_{5(aq)} = 3.7 \cdot 10^5 e^{-5530(1/T - 1/298)}$	[Seinfeld and Pandis, 1998]
(MS <sup>-</sup> + OH) <sub>aq</sub>	$8.8 \cdot 10^{10} e^{-2630/T}$	[Zhu et al., 2003]
$\beta_1$	1	<a href="http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/">http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/</a>
$\beta_2$	0	<a href="http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/">http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/</a>
$\beta_3$	$1 + 0.0123 (T - 320)$ ( $\beta_3 = 0$ for $T < 239$ K)	estimated from [Arsene et al., 1999]
$\beta_4$	$-0.0123 (T - 320)$ ( $\beta_4 = 0$ for $T > 320$ K)	estimated from [Arsene et al., 1999]

<sup>a</sup>Gaseous phase reactions are measured in cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> and aqueous reactions are measured in M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

**Tabella 3.3.2** Valori delle costanti delle reazioni in fase gassosa (in cm<sup>3</sup> molecole<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) ed acquosa (in M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) utilizzati nel modello di calcolo 0-D Box. (Preunkert et al., 2008)

oceaniche verso quelle di plateau. Una massa d'aria in contatto con lo strato limite marino sarà quindi ricca degli aerosol che si sono appena formati in questo strato. Lasciando lo strato limite queste masse d'aria saranno miscelate nello strato atmosferico soprastante, chiamato "buffer layer" (Davis et al., 1998). Infine le masse durante il loro viaggio verso l'Antartide più interna saranno sottoposte alle condizioni presenti nella troposfera antartica.

Una possibile spiegazione dell'inatteso e molto diverso comportamento dell' $MS^-$  rispetto a  $nssSO_4^{2-}$  durante il periodo che va dagli equinozi a metà estate a Concordia, potrebbe essere legata al debole contributo delle masse d'aria provenienti dallo strato limite marino e dal buffer layer in estate rispetto agli equinozi. Sicuramente da Marzo a Novembre a Concordia, la concentrazione dei componenti dello spray marino è 5 –10 volte superiore rispetto ai mesi estivi. Se questo è corretto si deve spiegare perché i livelli di  $nssSO_4^{2-}$  non seguono la diminuzione del trend dell' $MS^-$ . Una ragione potrebbe essere il fatto che la diminuzione dei  $nssSO_4^{2-}$  risultante da un indebolimento dell'avvezione di aerosol marina è controbilanciata dalla presenza di  $SO_4^{2-}$  (e non di  $MS^-$ ) nel buffer layer e/o nella troposfera libera antartica durante l'estate.

### 3.3.2.2 Indebolimento dell'avvezione marina in estate

Per cercare di caratterizzare le masse d'aria che raggiungono Concordia sono state effettuate delle retro traiettorie (12 giorni) utilizzando il modello HYSPLIT (Hybrid-Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) alle quote 20 e 270 metri al di sopra del livello di Concordia (ovvero 3250 e 3500 metri s.l.m.). Per questo tipo di studio sono stati scelti i periodi 26 Gennaio – 2 Febbraio e 11 – 18 Marzo a causa dei diversi valori delle concentrazioni osservati per  $MS^-$  e  $Na^+$ . In *figura 3.3.3* sono riportate le retro traiettorie tipiche per i due periodi selezionati.

Nel periodo 26 Gennaio – 2 Febbraio le retro-traiettorie hanno indicato che le masse d'aria che hanno raggiunto Concordia sono state a scarso contatto con la superficie oceanica. In totale, solamente il 15% delle masse d'aria che sono arrivate a Concordia tra il 26 Gennaio e il 2 Febbraio sono state in contatto (cioè al di sotto dei 1500 metri s.l.m.) con le regioni oceaniche per più di 12 ore, e per il 6% di queste il contatto è



avvenuto a latitudini maggiori di 60° S. Per il periodo 11 –18 Marzo, ancora per la maggior parte del tempo (50%) le masse d'aria che hanno raggiunto Concordia sono state a contatto con il Continente Antartico (12 giorni al di sopra del Continente), tuttavia durante questo periodo le masse che sono passate al di sopra dell'oceano hanno viaggiato a quote più basse rispetto a quanto fatto nel mese di Gennaio (*figura 3.3.3*). Riassumendo sull'intero periodo, nel 42% dei casi le masse d'aria sono state in contatto con l'oceano aperto (quindi a meno di 1500 metri s.l.m.) per più di 12 ore. Le retro traiettorie hanno indicato una frequenza di contatti significativi con le aree oceaniche 3 volte maggiori durante il mese di Marzo rispetto al mese di Gennaio. Questo è qualitativamente in accordo con i più grandi valori di MS<sup>-</sup> e Na<sup>+</sup> riscontrati nel mese di Marzo rispetto a Gennaio nel sito di Concordia. Queste conclusioni restano valide per l'intero 2005, sottolineando come carattere generale che nel mese di Gennaio le frequenze dei contatti con le aree oceaniche delle masse d'aria che raggiungono Concordia sono più deboli rispetto a quanto avviene nel mese di Marzo.

### **3.3.3 Chimica dello zolfo nel buffer layer (e sopra) nei mesi di Gennaio e Marzo**

Come già discusso, a causa del suo lungo tempo di vita in atmosfera, il DMS sopravvive nei mesi invernali durante il suo trasporto dalle regioni costiere antartiche a quelle più interne. In contrasto, i valori di DMS molto bassi osservati a Concordia durante il periodo estivo chiaramente suggeriscono che per questa stagione le cose sono differenti. Come discusso da **Davis et al. (1998)**, quando il sistema frontale viaggia al di sopra dell'Oceano Antartico, un rapido moto verticale porta il DMS (che è un gas non molto solubile in acqua) dallo strato limite marino al buffer layer dove sarà successivamente ossidato. Essi hanno stimato che al sito costiero antartico di Palmer l'intervallo temporale tra due iniezioni di DMS nel buffer layer dovrebbe essere di 6 giorni, quindi il buffer layer dovrebbe periodicamente arricchirsi di DMS.

### 3.3.3.1 Vari ossidanti del DMS in Antartide

Gli ossidanti atmosferici più efficienti per il DMS sono le specie OH, BrO, e NO<sub>3</sub> mentre le specie Cl, IO ed O<sub>3</sub> sono più deboli (**Barnes et al., 2006**). Per quanto riguarda le regioni antartiche costiere, sono disponibili dati e informazioni della specie OH sia da misure effettuate in campo che da simulazioni con modelli. **Jefferson et al. (1998)**, hanno osservato in estate, nel sito costiero di Palmer, concentrazioni della specie OH nel range  $1 - 2 \times 10^5$  radicali cm<sup>-3</sup>. Nel sito costiero di Halley, **Bloss et al. (2007)**, hanno indicato valori medi di concentrazione dell'OH pari a  $4 \times 10^5$  radicali cm<sup>-3</sup>. Per quanto riguarda DDU non sono disponibili misure ma le concentrazioni della specie OH nel mese di Gennaio sono state simulate mediante il modello IMAGE indicando valori di circa  $2 \times 10^5$  radicali cm<sup>-3</sup> (**Pham et al., 1995**). Come discusso da **Davis et al. (1998)**, la concentrazione di OH dovrebbe essere generalmente doppia nel buffer layer rispetto allo strato limite a seguito di un aumento dei livelli di radiazione UV, dell'O<sub>3</sub> e della specie NO.

È stato recentemente mostrato (**Davis et al., 2004**) che la reazione di fotolisi dell'acido nitrico presente negli strati superficiali della neve è responsabile degli elevati livelli di concentrazione della specie NO (qualche centinaia di ppbv) osservati nello strato limite dell'atmosfera delle regioni dell'Antartide Centrale nei periodi estivi. Tuttavia le 24 ore di irraggiamento solare continuo non dovrebbero permettere livelli significativi di NO<sub>3</sub> a causa della sua rapida fotolisi.

La concentrazione di BrO è stata recentemente studiata per un intero anno da **Saiz-Lopez et al. (2007)**, nello strato limite del sito costiero antartico di Halley. La concentrazione di BrO mostra un massimo di 7 pptv in Ottobre, livelli medi di 3 pptv durante il periodo Gennaio – Marzo e scende ben al di sotto di 1 pptv tra i mesi di Maggio e Agosto.

Valori così elevati di BrO in estate fanno sì che la reazione di ossidazione del DMS da parte del BrO per dare DMSO (Dimetilsolfossido) è più veloce di quella che avviene con la specie OH. È comunque difficile affermare che cosa avviene veramente negli altri siti antartici. **Wagener et al. (2007)**, hanno mostrato che i livelli di concentrazione del BrO, che ha un tempo di vita di poche ore nello strato limite marino, dipendono fortemente dal tempo di contatto che le masse d'aria hanno avuto con il ghiaccio

marino. Poiché c'è meno ghiaccio marino nel settore dell'Oceano Indiano che si affaccia su DDU rispetto al settore dell'Oceano Atlantico che si affaccia su Halley e Neumayer, sono attesi livelli di concentrazione di BrO più bassi nello strato limite marino del settore Indiano. La differenza tra i due siti è evidenziata nella *figura 3.3.4*, in quanto gli eventi usuali di impoverimento dell'ozono, caratterizzati da un'improvvisa caduta della concentrazione di O<sub>3</sub> da 30 a 5 ppbv collegata agli eventi di BrO a Neumayer in Ottobre, non sono rilevati a DDU (**Frieß et al., 2004**). In estate il ghiaccio marino è quasi assente nel settore oceanico che si affaccia su DDU, mentre è ben presente nel sito di Halley nel mese di Gennaio (circa 600 Km). Possiamo quindi aspettarci concentrazioni di BrO di gran lunga inferiori nello strato limite marino in estate a DDU rispetto ai 3 pptv misurati ad Halley.

Come mostrano **Simpson et al. (2007)**, rapidi trasporti di tipo verticale possono portare masse d'aria dello strato limite, ricche di BrO, verso la libera troposfera contribuendo alla concentrazione media di 1 pptv di BrO come risultato da misure effettuate da satellite nella libera troposfera al di fuori delle regioni polari. Questo valore è stato utilizzato come limite superiore nei nostri calcoli per valutare l'impatto di BrO nei confronti della fotochimica del DMS nel buffer layer durante il periodo estivo.

### 3.3.3.2 Calcoli

È stato utilizzato un modello 0-D box semplificato basato sugli studi di **Davis et al., 1998**, (*figura 3.3.5*) per esaminare l'influenza della chimica dell'OH nello strato limite su un periodo di pochi giorni. Tipiche concentrazioni di  $4 \times 10^5$  radicali cm<sup>-3</sup> e  $1.5 \times 10^5$  radicali cm<sup>-3</sup> (ovvero due volte il valore simulato dal modello IMAGE per lo strato limite a DDU) sono state assunte rispettivamente per il mese di Gennaio e Marzo. Dopo questi calcoli è stato fatto un test molto sensibile per valutare il possibile ruolo del BrO, assumendo una concentrazione di 1 pptv ( $2.5 \times 10^7$  molecole cm<sup>-3</sup>) per entrambi i mesi. Come è possibile vedere nelle *figura 3.3.5*, il DMS è ossidato dai radicali OH sia nel processo di addizione che nel processo di sottrazione. I dettagli utilizzati in questi calcoli sono schematizzati nella *tabella 3.3.2*. Come è possibile vedere dalla *figura 3.3.5*, il processo di sottrazione porta al solo prodotto SO<sub>2</sub> mentre il processo di

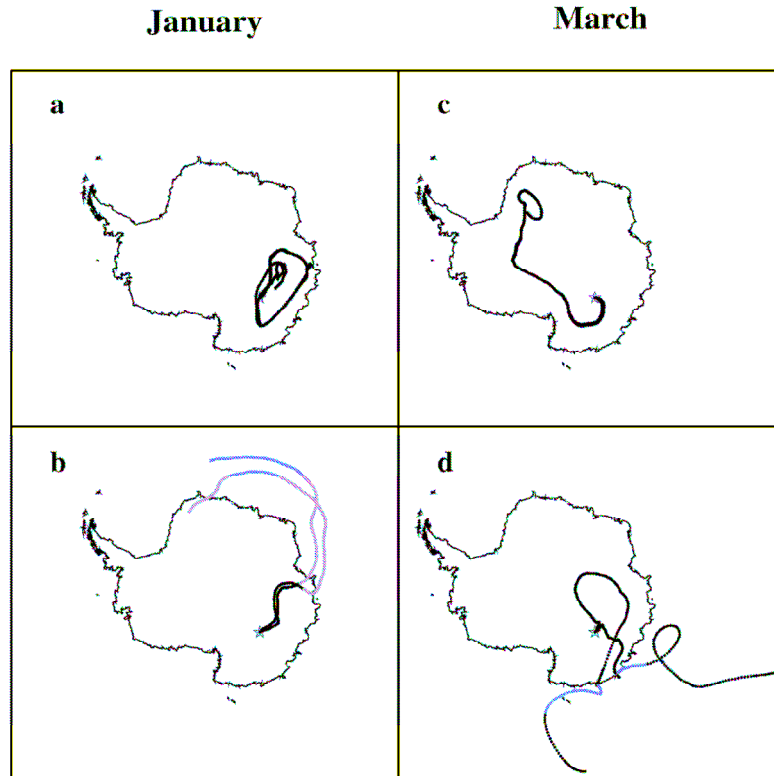


Figura 3.3.3 Retro-traiettorie di dodici giorni per i periodi 26 Gennaio – 2 Febbraio (a e b) e 11 – 18 Marzo (c e d). Le figure 3a e 3c si riferiscono alle condizioni in cui le masse d'aria rimangono al di sopra del Continente antartico, mentre le figure 3b e 3d mostrano masse d'aria che provengono dalle regioni oceaniche. Le linee nere e le linee grigie indicano, rispettivamente, un percorso delle masse d'aria ad altezze inferiori e superiori ai 1500 metri s.l.m. (Preunkert et al., 2008)

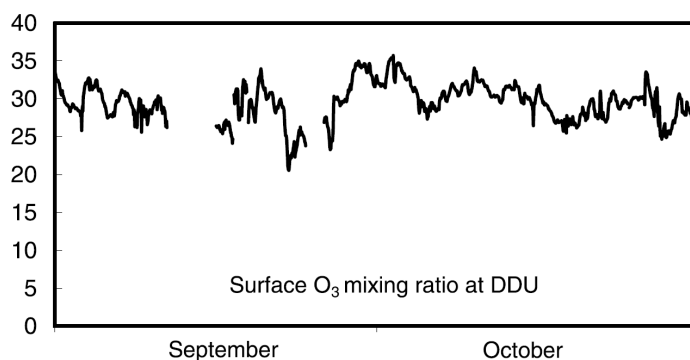


Figura 3.3.4 Concentrazione di Ozono superficiale (in ppbv) osservata a DDU nei mesi di Settembre e Ottobre (medie orarie). (Preunkert et al., 2008)

aggiunta porta sia al DMSO che all'SO<sub>2</sub>. Il DMSO è ulteriormente ossidato dalla specie OH sia in fase gassosa, che in fase acquosa che nell'aerosol. Pochi studi sul campo hanno suggerito (**Sciare et al., 2000; Jefferson et al., 1998**) ed infine mostrato (**Legrand et al., 2001**) che l'ossidazione eterogenea del DMSO produce in modo efficiente l'MS<sup>-</sup> nello strato limite marino; l'efficienza di questi processi è stata anche confermata da studi di tipo cinetico (**Bardouki et al., 2002**).

Nello strato limite marino abbastanza frequentemente si osserva la presenza di nubi che potrebbero rendere questi processi di gran lunga più efficienti rispetto all'ossidazione in fase gassosa del DMSO. Come discusso da **Barnes et al. (2006)**, anche in assenza di nubi e in presenza di un basso contenuto di acqua liquida nell'aerosol marino primario, la reazione del DMSO con l'OH in fase acquosa è ancora confrontabile, come importanza, con la reazione in fase gassosa. Quando si lascia lo strato limite marino per il buffer layer, è chiaro che l'ossidazione del DMSO segue processi differenti. Questo è confermato da osservazioni fatte in campo da **Davis et al. (1998)**, nel sito di Palmer, che hanno mostrato un rapido aumento del DMSO (da 2 a 20 pptv) quando un rapido trasporto verticale ha portato masse d'aria dal buffer layer allo strato limite. Queste osservazioni implicano un maggior tempo di vita del DMSO nel buffer layer rispetto allo strato limite, a seguito di un forte indebolimento della reazione eterogenea del DMSO causata da una disponibilità di gran lunga minore di aerosol (e acqua liquida). Nei nostri calcoli abbiamo tuttavia considerato trascurabile la chimica eterogenea del DMSO rispetto alla chimica in fase gassosa nel buffer layer.

Nel buffer layer il DMSO è ossidato dalla specie OH in fase gassosa per produrre MS<sup>-</sup> o SO<sub>2</sub>. Alla temperatura di 298 K, l'SO<sub>2</sub> sembra essere il prodotto principale dell'ossidazione in fase gassosa del DMSO attraverso una produzione intermedia di MSIA (acido metansolfonico) (**Arsene et al., 2002; Kukui et al., 2003**).

**Arsene et al. (1999)**, hanno studiato i vari meccanismi di reazione, che portano ai diversi prodotti riassunti nella *figura 3.3.5*, a tre differenti temperature: a seguito di tali esperimenti hanno potuto affermare che per le temperature osservate in Antartide, l'SO<sub>2</sub> è il principale prodotto della reazione tra DMSO ed OH ( $\beta_3 = 0$  al di sotto di 239 K, vedere *figura 3.3.5 e tabella 3.3.2*). Infine l'SO<sub>2</sub> è convertita in acido solforico in fase gassosa per reazione con l'OH.

### 3.3.3.3 Risultati e discussione

I calcoli relativi alla fotochimica sono stati eseguiti nei 2 periodi selezionati durante il corso del 2006. Il primo periodo, 26 Gennaio – 2 Febbraio, è stato scelto a causa dei bassi valori di  $MS^-$  registrati a Concordia ed il secondo, 11 – 18 Marzo, in quanto i livelli di concentrazione dell' $MS^-$  raggiungono il loro massimo. I calcoli sono stati eseguiti tenendo in considerazione le condizioni di pressione e temperatura presenti nei periodi prescelti (640 mbar, 243 – 253 K in Gennaio e 233 – 243 K in Marzo) e considerando solo la chimica in fase gassosa nel buffer layer in seguito ad una singola iniezione di DMS; i risultati sono riassunti nella *tabella 3.3.3*.

Qualunque sia il periodo di tempo, dopo 10 giorni, il DMS è efficientemente ossidato dall'OH nel buffer layer e l' $SO_2$  è il principale prodotto di ossidazione del DMSO.

Nel mese di Marzo l'ossidazione di  $SO_2$  in fase gassosa da parte dell'OH ha prodotto 5.5 pptv di  $SO_4^{2-}$  (ovvero  $0.24 \text{ nmol m}^{-3}$ ) e 1.5 pptv di  $MS^-$  (ovvero  $0.06 \text{ nmol m}^{-3}$ ). Come mostrato nella *tabella 3.3.4*, il rapporto  $MS^-/nssSO_4^{2-}$  ( $r$ ) calcolato nel buffer layer (0.25) è più basso dello stesso misurato nello strato limite marino. Un mescolamento tra lo strato limite marino ed il buffer layer porta ad aerosol dello zolfo con un valore di "r" intermedio (0.25 – 0.4). Successivamente, durante il trasporto verso le regioni più interne alle più elevate altitudini, "r" può variare a causa della presenza dell' $SO_2$  che è presente, infatti, sia nell'interfaccia strato limite/buffer layer che nella porzione immediatamente al di sopra, a causa del fatto che il buffer layer è un sistema turbolento. Tuttavia la presenza di  $SO_2$  non modifica troppo il valore di  $r$  in quanto la velocità della reazione di ossidazione ad  $H_2SO_4$  è veramente bassa in questo periodo dell'anno. C'è da notare come il tempo di vita dell' $SO_2$ , nei confronti della sua reazione di ossidazione in fase gassosa, è di 70 giorni per i siti costieri 150 giorni per i siti antartici di plateau durante il mese di Marzo.

Nel mese di Gennaio, a seguito della reazione di ossidazione in fase gassosa della specie  $SO_2$ , sono prodotti dopo 10 giorni  $1 \text{ nmol m}^{-3}$  di  $SO_4^{2-}$  e  $0.4 \text{ nmol m}^{-3}$  di  $MS^-$ . Il valore di  $r$  calcolato per il buffer layer (0.40) è simile a quello misurato nello strato limite marino (0.46). C'è da notare che questo non è in conflitto con quanto riportato sopra circa il meccanismo di ossidazione che porta preferenzialmente al prodotto  $SO_2$  nel

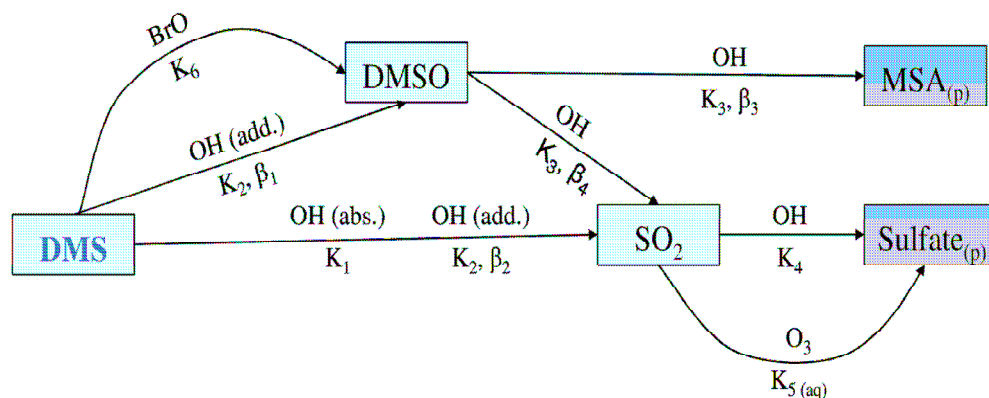


Figura 3.3.5 Schema semplificato delle reazioni di ossidazione del DMS, per il buffer layer, utilizzate nei calcoli fotochimici presentati nel paragrafo 3.3.3.2. (Preunkert et al., 2008)

	26 January to 2 February		11 to 18 March	
	<i>Input Parameters</i>			
DMS (pptv) <sup>b</sup>	100		60	
OH (molecule cm <sup>-3</sup> ) <sup>c</sup>	4.0 × 10 <sup>5</sup>		1.5 × 10 <sup>5</sup>	
Temperature range	243–253 K		233–243 K	
Pressure	640 mbar		640 mbar	
BrO (molecule cm <sup>-3</sup> )	0	2.5 × 10 <sup>7</sup>	0	2.5 × 10 <sup>7</sup>
	<i>Mixing Ratios After 5 Days</i>			
DMS (pptv)	0.8–2.1	0.00–0.01	8.4–10	0.00–0.01
SO <sub>2</sub> (pptv)	80–71	82–72	47–43	57–49
MS <sup>-</sup> (pptv)	4.5–14	5–16	0–2	0–3
Sulfate (pptv)	12–9	13–11	2–1.7	3.3–2.8
	<i>Mixing Ratios After 10 Days</i>			
DMS (pptv)	0.01–0.04	0.00–0.00	1.2–1.6	0.00–0.00
SO <sub>2</sub> (pptv)	68–62	68–61	51.6–49	53–50
MS <sup>-</sup> (pptv)	4.5–14.3	5.0–16.4	0–2.6	0–3
Sulfate (pptv)	25–21	27–22	5.7–4.9	7.3–6.4

<sup>a</sup>Only gas phase reactions are considered.

<sup>b</sup>Level observed at DDU in 2006.

<sup>c</sup>Daily mean OH values taken as twice those simulated by the IMAGE model at DDU [Pham et al., 1995].

Tabella 3.3.3 Sommario dei calcoli fatti per la composizione chimica del “buffer layer” in seguito ad una iniezione di DMS in Antartide Centrale. (Preunkert et al., 2008)

		Boundary Layer (nmol m <sup>-3</sup> )	Buffer Layer (nmol m <sup>-3</sup> )
End of January	nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.2	1
	MS <sup>-</sup>	0.6	0.4
	r	27%	40%
Mid-March	nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.75	0.24
	MS <sup>-</sup>	0.35	0.06
	r	46%	25%

Tabella 3.3.4 Confronto della composizione dello strato limite marino (Marine Boundary Layer) a DDU e la composizione chimica “simulata” del buffer layer in seguito ad una iniezione di 100 pptv di DMS. (Preunkert et al., 2008)

buffer layer. Infatti, come discusso da **Davis et al. (1998)**, succede, a volte, che porzioni del buffer layer siano trascinate all'interno dello strato limite e così le successive iniezioni di  $\text{SO}_2$  controlleranno il livello di concentrazione del  $\text{SO}_4^{2-}$  nello strato limite. In assenza di questi meccanismi di trasporto verso il basso ci aspetteremmo valori di  $r$  di gran lunga superiori nello strato limite.

In contrasto con quanto avviene nel mese di Marzo,  $r$  può variare significativamente durante il trasporto in aree più interne dell'Antartide a maggiori altitudini, poiché una volta raggiunti i 1500 metri di quota, l' $\text{SO}_2$  presente continua a produrre efficacemente  $\text{SO}_4^{2-}$ .

In conclusione, i differenti cicli stagionali di  $\text{MS}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  riscontrati nei siti costieri e di di plateau antartici possono essere originati da:

1. un più debole input degli aerosol dello zolfo che provengono dalle aree marine (strato limite e buffer layer) nel mese di Gennaio rispetto a quanto avviene nel mese di Marzo;
2. dalla fotochimica del DMS che a causa della specie OH, da sola, o insieme con il BrO, favorisce la formazione del prodotto  $\text{SO}_2$  (e la sua successiva ossidazione a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) rispetto all'MSA, durante il viaggio delle masse d'aria dalle regioni costiere verso le regioni più interne dell'Antartide.

### **3.3.4 Implicazioni nell'interpretazione dei segnali chimici dell'MSA e dei Solfati nelle carote di ghiaccio**

Anche in regioni non interessate dalle emissioni di  $\text{SO}_2$  di origine antropica, i  $\text{nssSO}_4^{2-}$  possono avere diverse altre sorgenti come l'attività biogenica marina, le eruzioni vulcaniche e fonti terrestri mentre l' $\text{MS}^-$  è esclusivamente formato dall'ossidazione del DMS emesso dall'attività fitoplanctonica. Questo ha stimolato i primi studi dell' $\text{MS}^-$  nelle carote di ghiaccio antartiche (**Saigne and Legrand 1987**) per cercare di ricostruire le emissioni biogeniche nel passato. Prendendo in considerazione i dati racchiusi nelle carote di ghiaccio relativi all'Olocene, uno dei maggiori risultati è stato che il valore di



“r” ottenuto nella neve dei siti antartici più interni (5 – 20%) è più basso di quello ottenuto nella neve dei siti antartici costieri (25 – 35%) (**Legrand et al., 1992**). Precedenti spiegazioni per tali variazioni spaziali di r, in letteratura, si riferivano ad un più corto tempo di vita dell’MS<sup>-</sup> rispetto ai nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a causa delle maggiori dimensioni degli aerosol dell’MS<sup>-</sup> rispetto a quelle dei nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Tuttavia studi sull’aerosol nelle varie classi dimensionali condotti a DDU e a Concordia, non hanno evidenziato grandi differenze tra queste due specie, entrambe presenti principalmente nella frazione fine dell’aerosol (circa 0.3 μm) (**Jourdain et al., 2008**).

Una ipotesi più recente per spiegare queste differenze tra i due siti suggerisce la perdita della specie MS<sup>-</sup> nei siti più interni dell’Antartide, caratterizzati da un basso tasso di accumulo nevoso (**Wagnon et al., 1999**), a causa degli effetti post-deposizionali.

Le analisi dei dati atmosferici mostrano valori medi di “r” per il periodo Ottobre – Marzo, del 17% rispetto al 30% osservato a DDU; solamente per il periodo Marzo – Novembre i due siti mostrano un valore medio di “r” simile. Così, almeno una parte della diminuzione osservata per il valore di “r”, passando dalla neve raccolta nei siti costieri a quella dei siti più interni dell’Antartide, è legata alla diversa composizione atmosferica stagionale degli aerosol dello zolfo.

**Preunkert et al. (2007)**, hanno mostrato che in siti antartici costieri l’MS<sup>-</sup> varia in accordo con le emissioni di DMS a sud di 62° S mentre il SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> è influenzato dalle emissioni di DMS che ricoprono una scala più ampia (> 58° S). Quindi, pensando che gli effetti post-deposizionali non sono efficienti nei siti costieri, ci aspettiamo che i dati delle carote di ghiaccio costiere siano molto buoni per quanto riguarda le emissioni da parte del biota marino alle elevate latitudini. In altre parole, la relazione tra i record dell’MS<sup>-</sup> nel ghiaccio in siti antartici interni e le emissioni di DMS sembra essere di gran lunga più debole rispetto alla precedente ipotesi poiché la perdita di MS<sup>-</sup> a causa degli effetti post-deposizionali agisce in modo significativo per quei siti dove l’accumulo della neve è < 100 Kg m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> (**Weller et al., 2004**). Tale effetto è probabilmente un processo chiave a Concordia dove il tasso di accumulo nevoso è molto basso (20 – 30 Kg m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) permettendo un lungo tempo di esposizione della neve fresca superficiale; tuttavia come questi processi avvengono non è ancora del tutto chiaro (distruzione fotochimica dell’MS<sup>-</sup> negli strati di firn e/o remissione dell’MSA dagli strati di firn nell’atmosfera).

In ogni caso, la debole correlazione tra i livelli di concentrazione di  $MS^-$  e  $nssSO_4^{2-}$  durante il periodo Primavera – Estate – Autunno, causata da una diversa chimica tra le aree marine e quelle più interne, complica significativamente la relazione tra l' $MS^-$  ed il suo precursore gassoso, DMS.

Inoltre studi isotopici dello zolfo hanno mostrato che, eccetto per sporadici input di origine vulcanica, il  $SO_4^{2-}$  è principalmente di origine biogenica (**Patris et al., 2000**) e sembra così essere il miglior tracciante delle emissioni biogeniche marine di DMS dell'Oceano Australe secondo le attuali condizioni atmosferiche. Rimane però ancora estremamente difficile estrapolare questa affermazione per le condizioni climatiche glaciali. Per esempio, il significato dei record atmosferici delle specie dello zolfo nelle carote di ghiaccio, che hanno mostrato un grande incremento di  $MS^-$  ma non dei  $nssSO_4^{2-}$  durante le ere glaciali, comparato con le condizioni climatiche attuali, rimane ancora non del tutto spiegato (**Legrand et al., 1991**). Diversi fattori possono aver contribuito a queste differenze:

- aumento delle emissioni biogeniche marine di DMS;
- perdita di  $MS^-$  più limitata;
- chimica eterogenea di gran lunga più efficiente durante le ere glaciali che agisce sul buffer layer portando ad una produzione più rapida di MSA rispetto alla formazione dell' $SO_2$  dal DMSO a causa di un elevato incremento delle polveri e dello spray marino.

### **3.4 Studio dei pattern di trasporto di aerosol minerali dalle aree sorgenti dell'Emisfero Sud al Plateau Antartico.**

L'aerosol minerale, comunemente indicato con il termine dust, è uno dei più studiati proxy paleo-climatici fra i molti archiviati nelle carote di ghiaccio. Infatti molte informazioni possono essere ottenute dallo studio delle stratigrafie dei flussi di dust depositi, dalle variazioni della dimensione delle polveri, nonché da variazioni della loro composizione isotopica, geochimica e mineralogica. In particolare, le variazioni di massa deposta nei differenti regimi climatici mostrano una forte anticorrelazione con la temperatura atmosferica (**Petit et al., 1999**) e possono essere messe in relazione con variazioni dell'intensità del trasporto atmosferico e dell'aridità alle fonti continentali (**Delmonte et al., 2004**). Per questa ragione, inoltre, brusche variazioni della concentrazione di polveri, quali ad esempio sono registrate durante periodi interstadiali quale il MIS3 (30000-60000 anni fa), possono essere utilizzate come markers per la sincronizzazione di differenti carote di ghiaccio Antartiche (**Ruth et al., 2007**). La dimensione media (moda) delle particelle di dust è un'importante parametro per lo studio di variazioni dell'intensità e dei pattern di trasporto atmosferico (**Delmonte et al., 2002**). Infine lo studio della composizione isotopica (**Delmonte et al., 2008**), geochimica (**Marino et al., 2008; Gabrielli et al., 2006**) e mineralogica (**Sala et al., 2008**) delle polveri permettono di ottenere informazioni riguardo alle aree sorgenti di polveri e conseguentemente delle condizioni paleo-ambientali nelle aree continentali. Quest'ultimo punto è di particolare interesse, in quanto, nonostante negli ultimi anni siano state prodotte numerose pubblicazioni a riguardo, rimangono ancora molti interrogativi sull'effettivo ruolo delle principali aree sorgenti di polvere nel budget totale di polvere depositata sul continente Antartico. E' interessante anche notare che, nonostante lo sviluppo tecnologico che ha contraddistinto gli ultimi decenni, rimangono maggiori incertezze riguardanti la produzione di dust a present day e durante il periodo Olocenico che non riguardo ai passati periodi glaciali. Per quanto riguarda i periodi freddi, infatti, tutti gli studi basati su differenti indicatori misurati direttamente nei campioni di ghiaccio, convergono con i risultati dei modelli di circolazione atmosferica ed indicano le regioni più meridionali del Continente Sud-Americano (principalmente

Patagonia, Pampas, Puna Altipiano Plateau) come fonte principale di dust per l'intero continente Antartico (**Delmonte et al., 2008; Lunt and Valdes, 2002**). Al contrario, i più recenti lavori indicano che la polvere che raggiunge il continente Antartico potrebbe essere un mix di particelle minerali provenienti da diverse fonti, con un ruolo preponderante della fonte Australiana, e con differenze geografiche all'interno del continente (**Revel-Rolland et al., 2006; Marino et al., 2008**). La *figura 3.4.1*, riprodotta dal lavoro di **Li et al. (2008)**, presenta i risultati di un modello di circolazione e deposizione di polveri a present day, evidenziando il ruolo delle possibili aree sorgenti nelle diverse regioni del continente Antartico.

La ragione principale per cui il Sud America è la sorgente principale di polveri durante i periodi glaciali è fondamentalmente dovuta a variazioni ambientali alla sorgente delle polveri, più che a variazioni della circolazione atmosferica; infatti modelli indicano che durante l'LGM le regioni meridionali del Sud America erano caratterizzate da minore copertura vegetale (**Lunt and Valdes et al., 2002**), ed in secondo luogo da minori livelli di precipitazioni (per altro estremamente limitati anche a present day). Inoltre l'LGM è caratterizzato da una maggiore attività dei ghiacciai andini, che operano come produttore primario di materiale particellare grossolano per erosione delle rocce sottostanti costituenti le parete rocciose montane (**Delmonte et al., 2008**). Infine il possibile ruolo della maggiore estensione del continente Sud Americano durante l'LGM per effetto del minore livello del mare (circa 120 m durante il massimo globale) è ancora dibattuto (**Wolff et al., 2006**).

La ragione, invece, per cui ci sono maggiori informazioni riguardanti le sorgenti di polveri durante i periodi glaciali rispetto al periodo olocenico dipende dal fatto che i flussi di polveri durante i periodi freddi sono diverse decine di volte più alti rispetto ai periodi interglaciali (**Delmonte et al., 2004**); questo permette di raccogliere maggiori quantità di polveri per la caratterizzazione geochimica con una minore risoluzione temporale. In questo modo si ottengono determinazioni analitiche più affidabili ed informazioni relative anche ad elementi presenti a livelli di tracce nel particolato minerale (**Ruth et al., 2008**).

I bassi livelli di polvere presenti nell'atmosfera dell'Emisfero Sud nelle attuali condizioni climatiche è anche la ragione per cui ci sono grandi incertezze riguardo alle fonti principali di polvere per il plateau antartico. Numerosi studi sono stati pubblicati recentemente riguardo questa tematica, senza ancora raggiungere conclusioni definitive.

Infatti le più moderne tecnologie di osservazioni satellitari (Total Ozone Mapping Spectrometer - TOMS) hanno permesso di identificare con elevata esattezza le principali aree di produzione di polveri nell'Emisfero Sud (*figura 3.4.2 a-c* - **Prospero et al., 2002**), ma non permettono di ottenere altrettanto dettagliate informazioni riguardo ai pattern di trasporto da tali regioni al plateau antartico.

Il recente lavoro di **Gassò and Stein (2007)** ha mostrato come, mediante integrazione di numerose osservazioni satellitari accoppiate con modelli di trasporto atmosferico (HYSPLIT), sia possibile seguire il percorso di singoli eventi di emissione di polvere dall'area sorgente fino alle alte latitudini Sud dell'Oceano Atlantico, ovvero fino alle regioni peri-antartiche (*figure 3.4.3 e 3.4.4*). D'altra parte non è possibile ottenere informazioni riguardo al trasporto da queste regioni fino al plateau, a causa dell'elevata e persistente copertura nuvolosa presente nelle aree costiere antartiche e peri-antartiche ed a causa della minore affidabilità dei modelli per la costruzione delle forward-trajectories, se tali osservazioni satellitari e modelli non sono accoppiati ad osservazioni e campionamenti di aerosol al sito di deposizione.

Al fine, quindi, di ottenere più dettagliate informazioni riguardo ai processi di trasporto di polveri dalle aree sorgenti al Plateau Est Antartico, nell'arco dei 3 anni coperti da questo progetto di dottorato sono stati effettuati campionamenti di aerosol dedicati nella stazione di Dome Concordia ed è stata attivata una collaborazione con il Dr. Santiago Gassò (NASA – USA). I risultati preliminari di tali attività sono di seguito descritti.

### **3.4.1 Campioni di aerosol e marker utilizzati per lo studio del trasporto di polveri continentali.**

Allo scopo di studiare il problema del trasporto e deposizione di polveri a Dome C nelle attuali condizioni climatiche sono stati utilizzati due tipi di campioni di aerosol.

I campioni prelevati mediante campionatore alto-volume Echo-Puf, integrati di un mese di deposizioni di aerosol, sono dedicati allo studio della composizione geochimica del particolato minerale. Il trattamento dei campioni precedente alla determinazione analitica, già ampiamente discusso nel capitolo relativo alla metodologia analitica, è tale

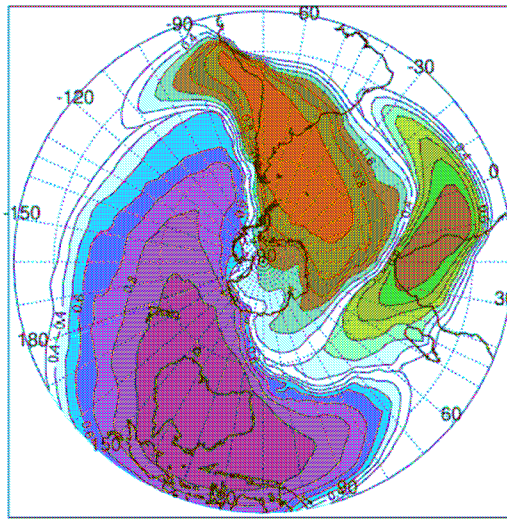
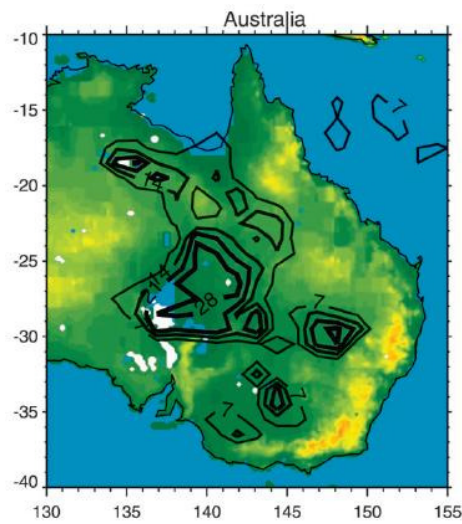
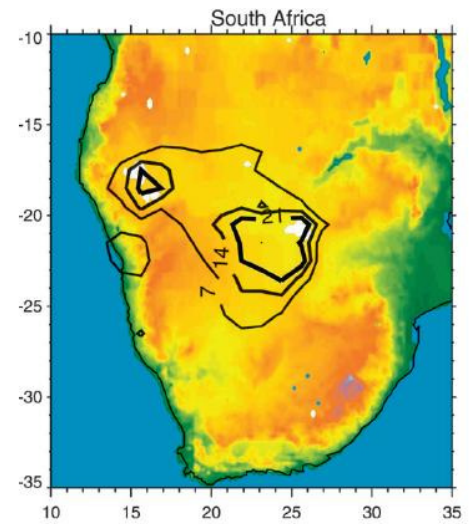


Figura 3.4.1 Contributo relativo da parte delle tre sorgenti dell'Emisfero Sud alla deposizione di polveri nelle regioni alle elevate latitudini. Sono riportati solamente i contributi maggiori del 30% e in rosso, blu e verde rispettivamente il contributo da parte del Sud America, Australia e Sud Africa.

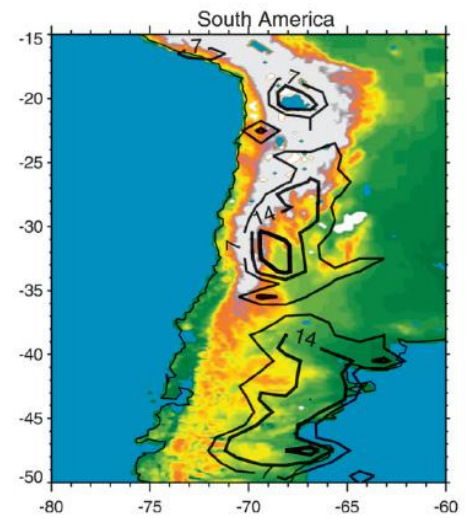


(a)



(b)

Figura 3.4.2 Principali sorgenti di polveri dell'Emisfero Sud da immagini TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer); (a) Australia, (b) Sud Africa e (c) Sud America.



(c)

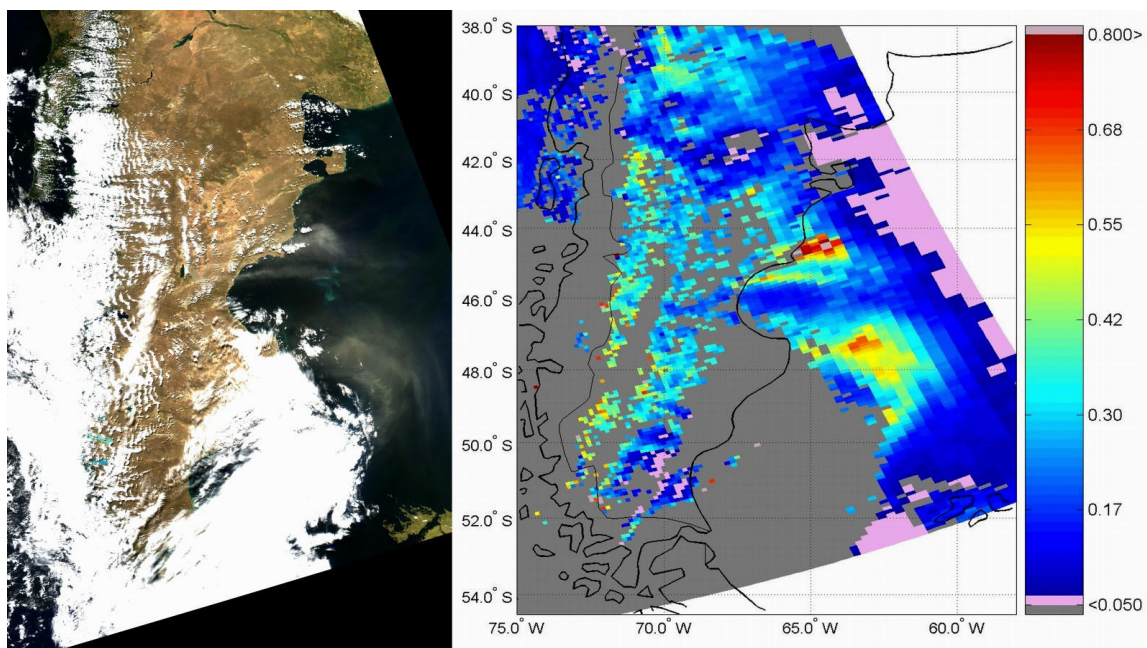


Figura 3.4.3 Immagine da satellite e profondità ottica (a destra) di un evento di polveri in Patagonia osservato in tarda estate; le immagini sono state ottenute mediante satellite MODIS.

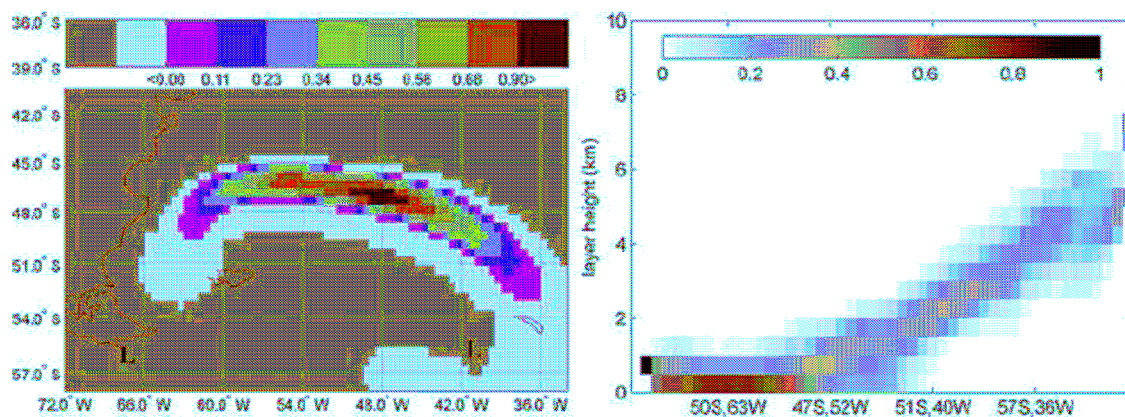


Figura 3.4.4 Pattern di trasporto di un evento di polveri (dalla Patagonia alle regioni peri-antartiche, Aprile 2006) ottenuto da modello HYSPLIT: a sinistra è mostrata la distribuzione geografica della concentrazione delle polveri mentre a destra la distribuzione verticale della concentrazione degli aerosol.

da permettere l'analisi della sola componente minerale insolubile. A causa dei bassi livelli di polvere campionati e recuperati con questa strategia, le uniche analisi effettuate al momento su tali campioni riguardano gli elementi maggiori che compongono la matrice silicatica delle polveri (Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na, K, Mn - **Marino et al., 2008**) mediante tecniche di Ion Beam Analysis (PIXE-PIGE); viceversa non sono state ancora effettuate analisi relative alla composizione di elementi in tracce (ad esempio Terre Rare), che necessitano di un accurato lavoro di studio dei livelli di bianco relativi alle fasi di digestione completa della matrice silicatica.

Le indagini relative al contenuto di polveri minerali in campioni a maggiore risoluzione temporale e con separazione granulometrica, quali campioni di aerosol ottenuti mediante impattori inerziali (4 e 8 stadi, PM10 e PM2.5), sono invece effettuate studiando i profili temporali di markers del contenuto di polveri. Infatti in tali campioni i livelli di polveri minerali sono troppo esigui per effettuare determinazioni della composizione elementare del particolato insolubile. In particolare sono stati presi in considerazione i profili di  $nssCa^{2+}$ , ovvero la componente non marina del Ca solubile, utilizzata in numerosi lavori come proxy di polvere minerale (**Wolff et al., 2006**; **Fischer et al., 2007**). La concentrazione di  $nssCa^{2+}$  è dovuta alla dissoluzione dei componenti solubili del dust (quali solfati, carbonati, bicarbonati etc.) e non può essere utilizzata allo scopo del riconoscimento delle aree sorgenti di polveri, mentre è un utilissimo tracciante per le variazioni del carico solido atmosferico e per evidenziare rapidi eventi di intrusioni di masse d'aria cariche di polveri.

Nei prossimi paragrafi sono riportate le principali informazioni riguardanti il trasporto di polveri minerali ottenute dal preliminare studio di entrambi i data set.

### **3.4.2 Studio dei pattern di trasporto di singoli eventi di polveri dalle aree sorgenti a Dome C.**

La *figura 3.4.5* riporta il profilo del  $nssCa^{2+}$  misurato nei filtri campionati mediante impattore a 8 stadi durante la prima campagna Antartica winter-over 2004-2005. Per semplicità di rappresentazione è riportato l'andamento della concentrazione totale sulle 8 classi dimensionali campionate, come somma delle concentrazioni dei singoli stadi



(punti arancioni). Come già ampiamente discusso nel Capitolo 2, la risoluzione media di tali campionamenti è settimanale, a parte rari casi in cui i campionamenti si sono protratti per periodi più brevi. Il tipico intervallo di risoluzione è indicato da una freccia orizzontale nera (riportata per semplicità solo per un campionamento effettuato a circa metà giugno).

Nello stesso grafico sono riportate altre due serie temporali utili per l'interpretazione dei profili di deposizione di  $\text{nssCa}^{2+}$ :

1. i quadrati verdi rappresentano dati di flussi orizzontali di polveri prelevate mediante campionatori passivi posizionati in alcuni siti lungo la costa Atlantica della Patagonia, come detto, una delle principali aree sorgenti di polveri per l'emisfero Sud. I dati sono stati forniti dal Prof. Diego Gaiero, dell'Università di Cordoba (Argentina), nell'ambito di un progetto di collaborazione bilaterale fra l'Università Argentina e l'Università di Firenze. In particolare tali dati sono relativi a prelievi effettuati nelle località di Trelew, San Julian e Rio Grande (vedi *figura 3.4.6*); i campionamenti hanno una minore risoluzione temporale (mediamente 15 giorni, come indicato dalla relativa freccia nera orizzontale) e sono distribuiti meno omogeneamente nel tempo rispetto ai campionamenti effettuati a Dome C. A causa della presenza di venti prevalenti che soffiano dalla catena montuosa delle Ande verso l'Oceano Atlantico, tali dati permettono di avere esaustive informazioni riguardo ad eventi di dust storm avvenuti in Argentina.
2. Le barre grigie rappresentano livelli dell'indice di visibilità e sono stati forniti dal Dr. Santiago Gassò, della NASA - USA. L'indice di visibilità è un parametro definito in base al numero di osservazioni di polverosità atmosferica, principalmente fornite dagli osservatori meteo dei vari aeroporti argentini al fine di individuare condizioni di possibile pericolosità durante le fasi di atterraggio e decollo. Si tratta, quindi, di dati caratterizzati da elevata soggettività, senza un'uniforme copertura geografica, a causa delle lunghe distanze fra aree popolate che caratterizzano soprattutto la Patagonia Argentina, e anche da parziale copertura temporale, in quanto tali osservazioni riguardano soltanto le fasce diurne, in cui avvengono i voli interni nella regione. Si tratta comunque, anche in questo caso, di interessanti informazioni riguardo alle condizioni alla sorgente del particolato. Tale parametro varia arbitrariamente fra 1 e 5 (5 livelli

di polverosità) ed è riportato moltiplicato per 5 per motivi di scala in *figura 3.4.5*.

Dall'osservazione della figura composita, risulta immediatamente chiaro che, sebbene ci siano vari eventi di bassa visibilità o elevati flussi orizzontali di polveri misurati sulla costa Atlantica (quale, ad esempio, l'evento del 12 Gennaio, misurato a San Julian) che non sono registrati come eventi di deposizione a Dome C, il principale evento di deposizione di  $nssCa^{2+}$  misurato nella stazione antartica il 9 Marzo 2005, è consistente con la data del maggiore evento di ridotta visibilità misurato nell'intero periodo (livello 5, registrato il 4 Marzo 2005) e con il secondo più alto flusso orizzontale di polvere, relativo al periodo  $09.03.05 \pm 7$  gg, e misurato a Rio Grande. L'insieme dei dati relativi all'area sorgente indicano come il periodo fine Febbraio - inizio Marzo 2005 sia stato caratterizzato da intensi eventi di sollevamento di polvere in atmosfera.

La contemporaneità di tali eventi ha spinto la collaborazione con i due ricercatori stranieri al fine di caratterizzare in modo più completo l'evento di deposizione del 9 Marzo, mediante ulteriori osservazioni satellitari e la produzione di modelli di trasporto dalla sorgente di polveri a Dome C; i risultati di questo studio sono ancora non definitivi, ma già ad uno stadio avanzato, tanto che è in programma la sottomissione di un articolo scientifico sull'argomento. Qui di seguito sono riportati i principali risultati di tale studio.

Innanzitutto è importante definire esattamente i dati relativi al campionamento in esame, e cioè durata del campionamento e condizioni meteorologiche al momento del campionamento. A questo proposito una particolarità di tale campionamento è che, a differenza dei normali prelievi effettuati con impattore a 8 stadi che hanno durata settimanale, la durata del campionamento è stato di circa 24 ore, a causa di un blocco dell'alimentazione del sistema dei campionatori. Per tale ragione il campionamento è cominciato per l'esattezza intorno alle 15 dell'8 Marzo per terminare intorno alla stessa ora del giorno dopo. In tale lasso di tempo i venti a Dome C spiravano con un'intensità media di 14 nodi e direzione prevalente da Sud-Ovest.

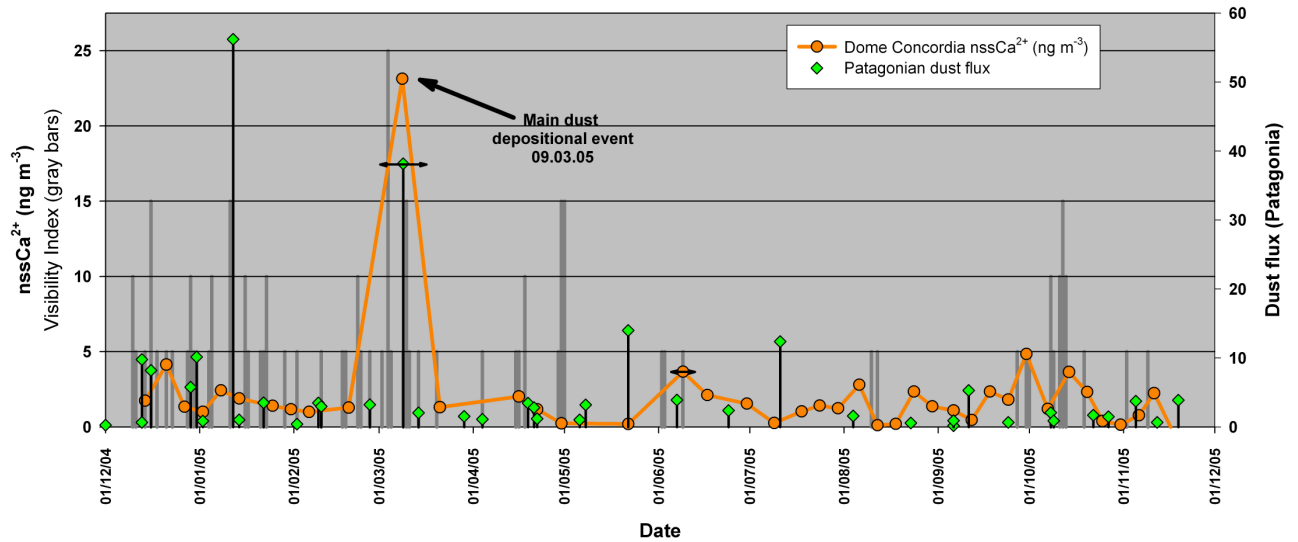


Figura 3.4.5 Profilo del  $nssCa^{2+}$  (in arancione) ottenuto da campionamento con impattore 8 stadi, andamenti dei flussi orizzontali di polveri (punti verdi) prelevate nei siti di Trelew, S. Julian e Rio Grande, e livelli dell'indice di visibilità (bande grigie).

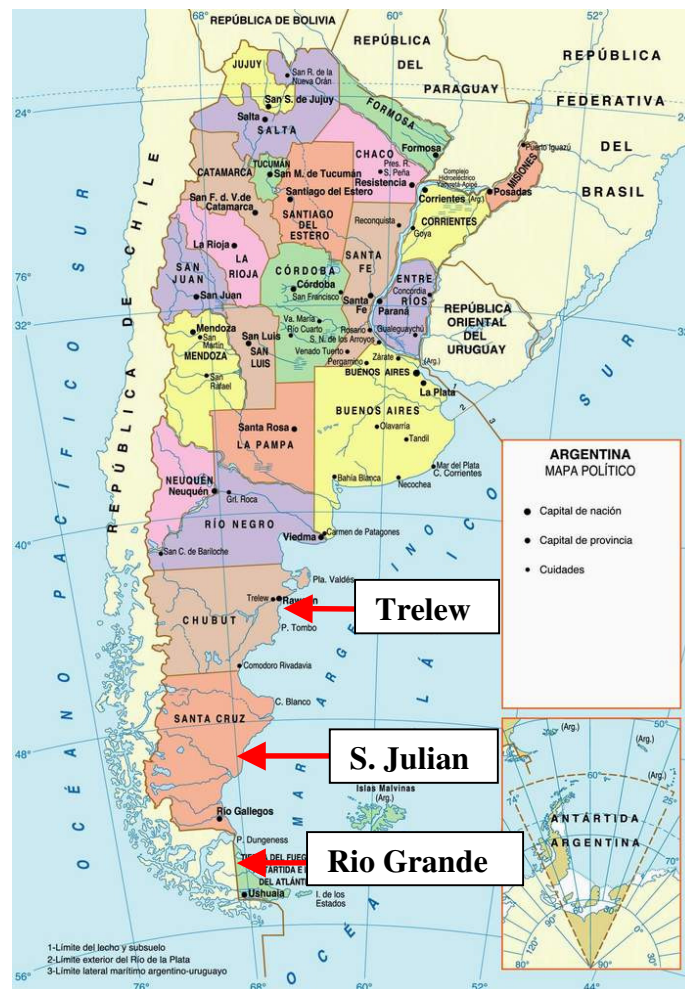


Figura 3.4.6 Mappa politica dell'Argentina. I tre riquadri in evidenza rappresentano i siti di prelievo delle polveri mediante campionatori passivi.

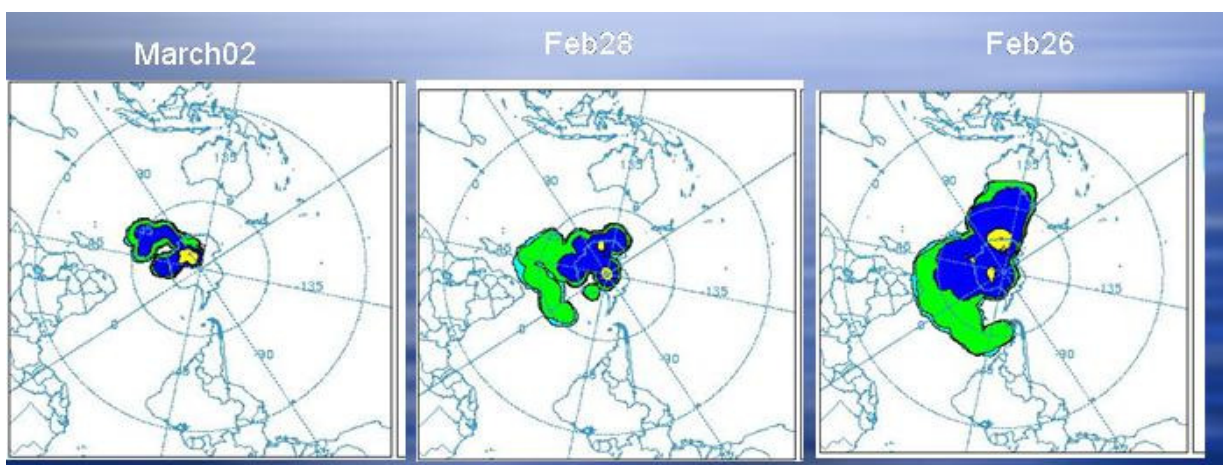
I risultati del modello che produce le back-trajectories da Dome C per il giorno 9 Marzo 2005 sono riportati in *figura 3.4.7*; i diagrammi indicano come l'output del modello sia in accordo con l'eventuale partenza di polveri dalla zona meridionale della Patagonia (Terra del Fuoco) intorno al giorno 26 Febbraio 2005. Il modello indica anche che nei giorni successivi al 26 Febbraio, la presunta massa d'aria carica di polveri è passata anche nelle vicinanze del Sud-Africa e sopra le zone meridionali dell'Australia (le altre due principali possibili aree sorgenti di polveri per l'Emisfero Sud). I risultati di tali modelli indicano quindi che il tempo necessario per il trasporto delle polveri dalla Patagonia a Dome C è stato in questo caso di circa 12 giorni, e sebbene il giorno di partenza non sia esattamente in linea con le date degli intensi eventi di scarsa visibilità e flusso orizzontale di polveri riportati nella precedente *figura 3.4.5*, è in linea con le condizioni di intensa polverosità nel periodo fine Febbraio – inizio Marzo.

Per validare i risultati di tale modello è stata fatta un'indagine delle immagini provenienti da satellite, al fine di evidenziare l'effettivo avvenimento di eventi di sollevamento di polveri nella Patagonia meridionale nel giorno 26 Febbraio. La *figura 3.4.8* presenta due immagini da satellite (satellite AQUA/MODIS della NASA) di un evento di polveri localizzato nell'area intorno a Rio Grande (Terra del Fuoco), caratterizzato da un livello di concentrazioni moderatamente elevato, ma estremamente persistente, con un plume di particolato visibile per circa 500 km.

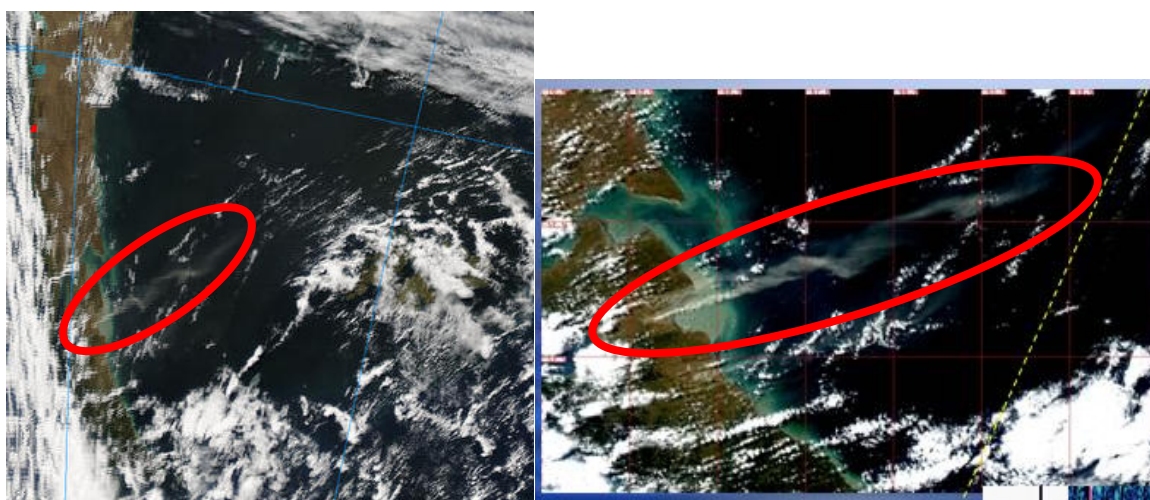
Analoghe indagini relative alle aree Sud Africane ed Australiane, interessate dal passaggio delle masse di aria modellate dal modello di back-trajectory, non hanno permesso l'individuazione di eventi di emissione di polveri nel periodo 26 Febbraio – 9 Marzo consistenti con la deposizione di polveri oggetto di studio. L'unico altro evento di polveri osservato nel periodo di interesse, avvenuto il 3 Marzo in Australia, è stato modellato in maniera analoga all'evento del 26 Febbraio, indicando che anch'esso è stato trasportato fino alla costa Antartica, ma solo in data successiva al 9 Marzo, e non ha comunque raggiunto il sito di Dome C.

E' interessante notare che l'osservazione di varie immagini da satellite relative ad i giorni seguenti, in particolare già dal 1 Marzo, non permettono di identificare segnali di presenza di dust in atmosfera; questo è principalmente dovuto ad effetti di diluizione in atmosfera e l'intensa nuvolosità tipica delle elevate latitudini.

Come ulteriore conferma dell'arrivo a Dome C delle polveri emesse durante l'evento del 26 Febbraio in Terra del Fuoco, è stato fatto girare un analogo modello di forward-



*Figura 3.4.7* Immagini delle retro-traiettorie (alcuni step), da Dome C, ottenute mediante l'utilizzo del modello HYSPLIT, per l'evento di polveri osservato a Concordia il giorno 9 Marzo 2005.



*Figura 3.4.8* Immagini da satellite (satellite AQUA/MODIS della NASA) dell'evento di polveri, del giorno 26 Febbraio 2006, localizzato nell'area intorno a Rio Grande (Terra del Fuoco), con un plume di particolato (evidenziato in rosso) visibile per circa 500 km.

trajectory, ovvero un modello che indica il percorso della massa di polvere fissando le coordinate del punto di origine. I risultati di questo secondo modello, riportate in *figura 3.4.9*, confermano l'arrivo su tutto il Plateau Est Antartico delle masse d'aria in partenza dalla zona di Rio Grande.

Dal modello si ottengono inoltre, come ulteriore output, le quote a cui viaggiano le particelle di aerosol durante il tragitto dalla sorgente a Dome C. La *figura 3.4.10* mostra come le masse d'aria si vengano a trovare a quote gradualmente più elevate durante il tragitto e, una volta arrivate sulla costa Antartica, viaggiano a quote di circa 7 km, ovvero al limite della troposfera polare.

Quando utilizzando i risultati ottenuti dagli output di tali modelli si ricostruiscono le deposizioni, ovvero le concentrazioni alla superficie per il sito di Dome C, si ottengono risultati in ottimo accordo con i dati sperimentali ottenuti dal campionamento di aerosol (*figura 3.4.11*), ovvero un picco di concentrazione centrato nelle giornate dell'8 e 9 di Marzo.

Il buon accordo fra tutti questi risultati permette di ipotizzare con elevata confidenza la relazione fra l'emissione di polveri in Terra del Fuoco e la deposizione a Dome C, fornendo interessanti informazioni circa i meccanismi di trasporto di tali masse d'aria ricche di particolato minerale dalle aree continentali dell'Emisfero Sud all'Antartide.

### **3.4.3 Preliminari risultati riguardanti la caratterizzazione geochimica di dust atmosferico prelevato in Antartide.**

A differenza dei campionamenti effettuati mediante impattori inerziali descritti e discussi nella sezione precedente, i campioni prelevati mediante campionamento mensile con campionatore alto-volume Echo-Puf non permettono di seguire eventi rapidi di trasporto di polveri, a causa della risoluzione di campionamento mensile. Il vantaggio dei campionamenti mensili dedicati allo studio delle polveri minerali è però quello di permettere la raccolta di una quantità di materiale particolato idonea ad effettuare una caratterizzazione geochimica del materiale campionato. Al contrario, i campioni prelevati con risoluzioni temporali più elevate permettono solo l'analisi della componente solubile del particolato e l'ottenimento di informazioni circa il carico

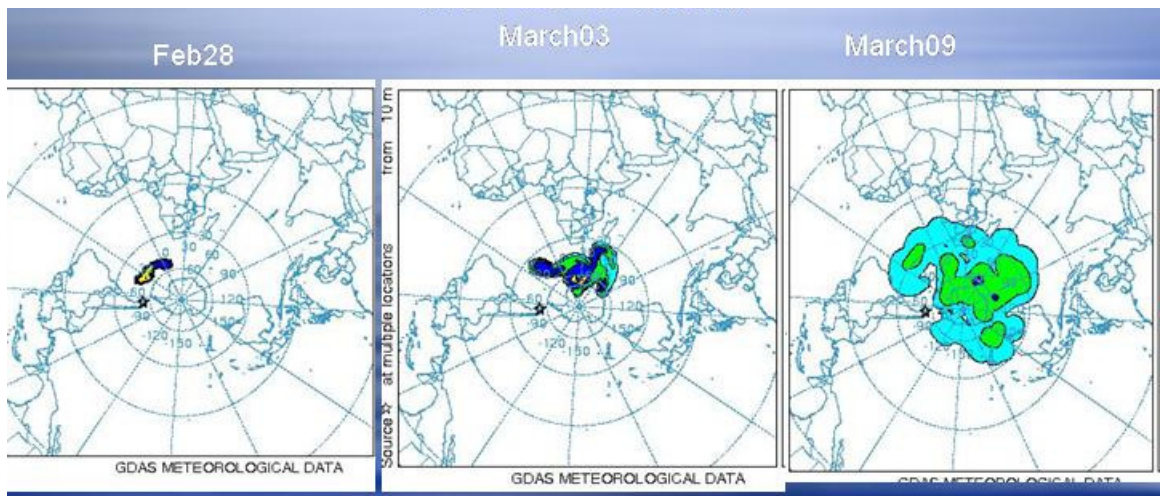


Figura 3.4.9 Immagini del percorso atmosferico delle polveri dalla Patagonia a Dome C, come output da modello delle forward-trajectory, per l'evento di polveri osservato a Concordia il 9 Marzo 2005.

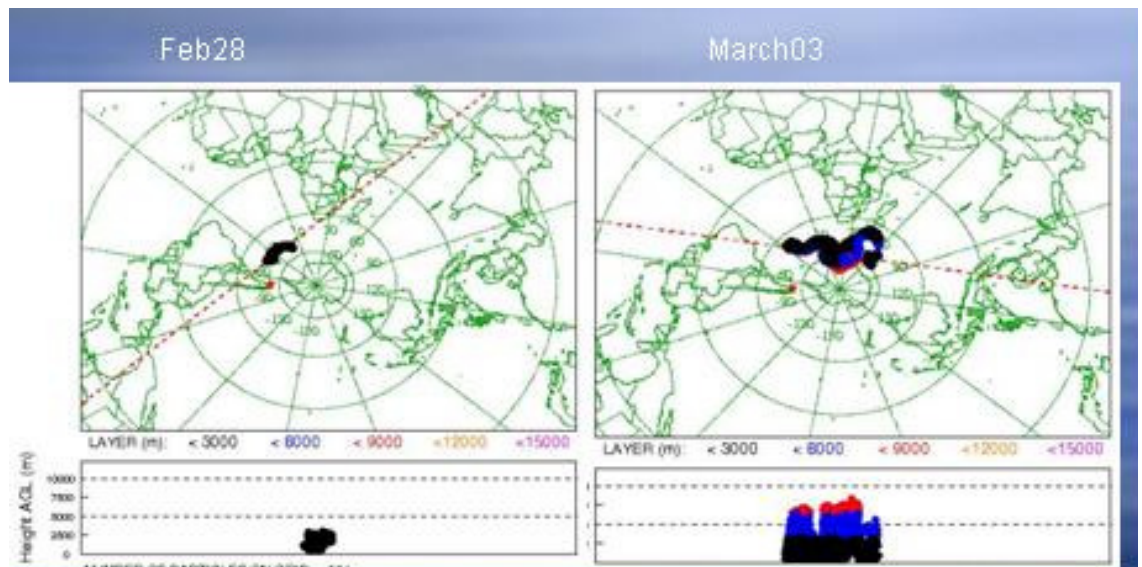
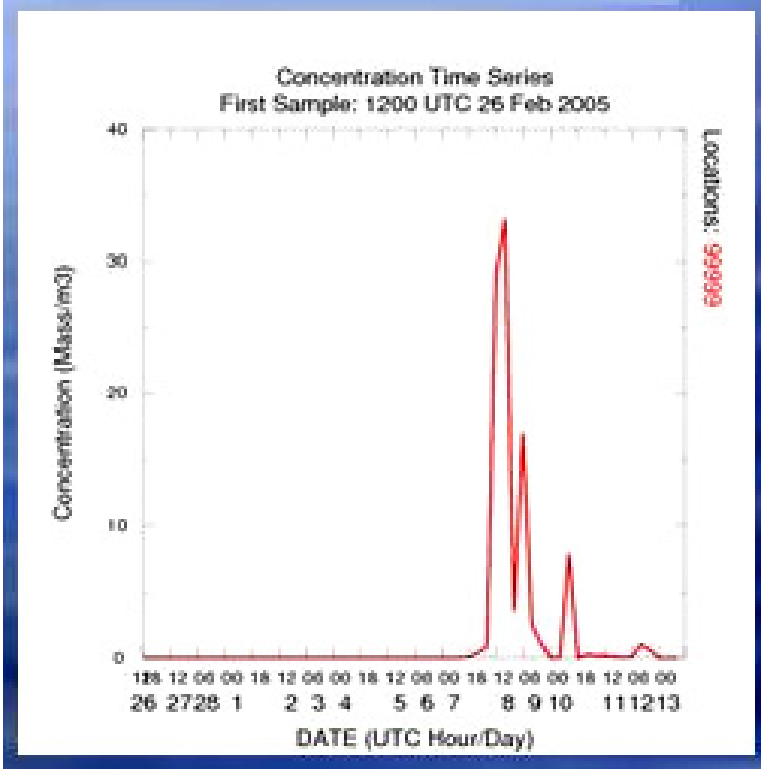


Figura 3.4.10 Immagini da modello delle forward-trajectory. Sono riportate le quote alle quali viaggiano le particelle dalla sorgente (Patagonia) a Dome C: l'immagine a sinistra mostra particelle che viaggiano al di sotto dei 5000 metri mentre quella a destra particelle al di sopra dei 7000 metri.

## Surface Concentration Time Series At Concordia



*Figura 3.4.11* Profilo temporale della deposizione a Dome C dell'evento di polveri, osservato in Patagonia il giorno 26 Febbraio 2005, calcolato da modello.



atmosferico di polveri dai profili di  $\text{nssCa}^{2+}$ , un proxy ricalcolato matematicamente dalle concentrazioni di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ , del carico di polveri. Tali campionamenti, però, non permettono di ottenere affidabili informazioni composizionali sulle particelle minerali, utili per l'individuazione delle aree sorgenti di polveri, offrendo informazioni solo parziali circa il carico atmosferico di dust; infatti la relazione quantitativa fra concentrazione di  $\text{nssCa}^{2+}$  e polveri non è ben definita, e dipende dalla mineralogia del particolato (**Ruth et al., 2008; Bigler et al., 2006**).

I primi dati ottenuti dall'analisi della composizione geochimica (elementi maggiori) del particolato campionato a Dome C con risoluzione mensile sono qui di seguito riportati; tali dati hanno permesso di valutare per la prima volta la concentrazione di aerosol minerali nell'atmosfera del Plateau Antartico, nonché di evidenziare possibili differenze nella sorgente di dust in differenti periodi dell'anno. I dati che vengono discussi in questa sezione si riferiscono ai campionamenti effettuati durante tutto l'arco dell'anno 2006 a Concordia Station.

### **3.4.3.1 Determinazione del carico atmosferico di polveri minerali nel Plateau Antartico.**

Come accennato nelle sezioni precedenti, le determinazioni effettuate mediante PIXE e PIGE sui campioni mensili integrati permettono la quantificazione dei principali elementi che compongono l'aerosol minerale; infatti, Si, Al, Fe, Ti, Mg, Na, K e Ca, insieme all'Ossigeno, costituiscono più del 99% della composizione in massa della Crosta Terrestre Superficiale (Upper Continental Crust – UCC – **Hawkesworth and Kemp, 2006**). Dall'analisi di tali elementi nella sola componente insolubile dell'aerosol atmosferico è quindi possibile derivare la massa totale di aerosol minerale sommando le concentrazioni atmosferiche dei vari elementi espressi come ossidi; il confronto fra i valori di massa di polveri intrappolati nel ghiaccio polare proveniente dalle due perforazioni EPICA (EDC e EDML) ottenuti con questo metodo e i dati di massa ottenuti mediante analisi Coulter Counter (**Delmonte et al., 2002**) hanno evidenziato che i due risultati sono consistenti a meno del 10-20% (**Marino et al., 2008; Ruth et al., 2008**). La metodologia di trattamento dei filtri campionati precedente all'analisi PIXE-PIGE, consistente, come precedentemente descritto, in una fase di sonicazione in

acqua e successiva concentrazione del particolato su un filtro in policarbonato a superficie ridotta rispetto al filtro iniziale (vedi sezione metodologica) è tale da assicurare l'analisi della sola frazione insolubile (e quindi minerale, considerata la locazione estremamente remota del sito di campionamento), in quanto la frazione solubile viene disciolta durante la sonicazione e successivamente eliminata mediante filtrazione. Al fine di ottenere informazioni sul carico atmosferico di polveri minerali è però importante anche conoscere la percentuale di recupero di particelle minerali durante le fasi di sonicazione e successiva filtrazione; a questo riguardo sono stati effettuati test di sonicazione multipla dedicati alla valutazione della percentuale di recupero. In particolare due filtri reali (campionamenti di Gennaio ed Ottobre 2006) sono stati sottoposti a 3 sonicazioni successive di 2 ore l'una. Dopo ognuna delle fasi di sonicazione la sospensione acquosa è stata filtrata su filtro in policarbonato. L'analisi dei 3 filtri ottenuti per filtrazioni successive permette di stimare la percentuale di recupero di polveri mediante sonicazione e successiva filtrazione. La *figura 3.4.12* riporta le concentrazioni superficiali (espresse in  $\text{ng cm}^{-2}$ ) dei tre principali componenti del dust minerale, cioè Si, Al e Fe.

In entrambi i casi tutti gli elementi considerati mostrano un netto decadimento del segnale fra la prima e la seconda sonicazione ed una leggera diminuzione fra la seconda e la terza sonicazione. Considerando la diminuzione media delle concentrazioni dei 3 elementi nei due casi, si può stimare che il trattamento di sonicazione (per 2 ore in acqua ultra-pura) seguita da filtrazione su filtro in policarbonato permette un recupero fra l'80 ed il 90% delle particelle intrappolate nella struttura di teflon intrecciato. Questa informazione permette di ottenere affidabili informazioni circa il carico atmosferico di polveri a Dome Concordia, una volta effettuata una correzione per la percentuale di recupero del particolato; a questo riguardo è importante anche sottolineare che, a differenza della stima del carico atmosferico, la caratterizzazione geochimica delle polveri è indipendente dalla percentuale di recupero di particolato, in quanto l'informazione che si vuole ottenere è la composizione relativa dei singoli elementi nella matrice minerale.

La *figura 3.4.13* presenta la variazione della concentrazione atmosferica di polveri minerali a Dome Concordia nell'arco dell'anno 2006.

L'andamento del carico atmosferico è caratterizzato da bassi valori nel periodo Gennaio-Agosto (con valori medi di concentrazione di circa  $0.2 \text{ ng m}^{-3}$ ), ed un marcato

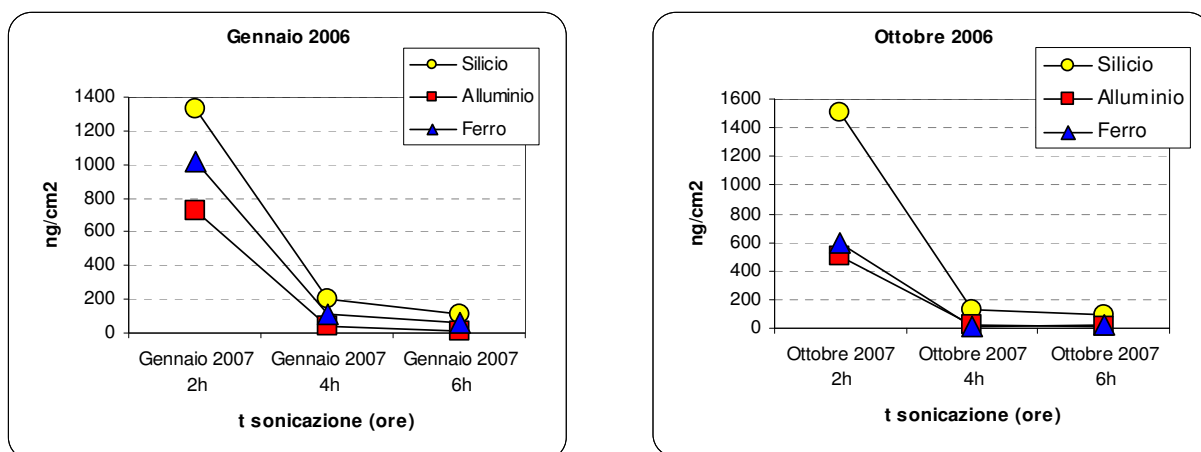


Figura 3.4.12 Concentrazioni superficiali (espresse in  $\text{ng cm}^{-2}$ ) dei tre principali componenti del dust minerale, cioè Si, Al e Fe, in seguito a test di sonicazione multipla per i filtri campionati nel mese di Gennaio e Ottobre 2006.

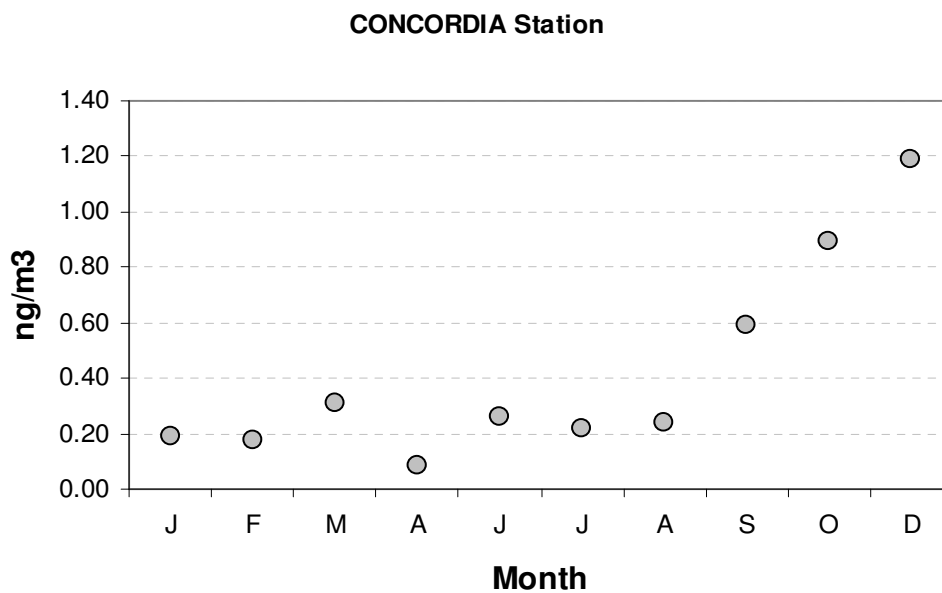


Figura 3.4.13 Variazione della concentrazione atmosferica (in  $\text{ng m}^{-3}$ ) di polveri minerali a Dome Concordia nell'arco dell'anno 2006.

aumento progressivo delle concentrazioni nel periodo Settembre-Dicembre; in tale periodo il carico atmosferico aumenta fino a quasi un ordine di grandezza rispetto alla prima parte dell'anno, con un valore massimo di concentrazione di polvere di circa  $1.2 \text{ ng m}^{-3}$  a Dicembre 2006.

E' interessante sottolineare in questa sede che la figura presenta i primi dati disponibili in letteratura di concentrazione di polveri minerali nel Plateau Antartico. Gli unici dati presenti in letteratura relativi alle concentrazioni atmosferiche di polveri in Antartide si riferiscono a due siti costieri, Palmer Station, localizzato nella penisola Antartica (coordinate  $64.77^\circ \text{ S}$ ,  $64.05^\circ \text{ W}$ ) e Mawson, localizzato nel settore Indiano del continente Antartico (coordinate  $67.60^\circ \text{ S}$ ,  $62.50^\circ \text{ E}$ ); dei due siti, il secondo è posto lungo la traiettoria di trasporto di polveri minerali dal Sud America all'Antartide. I dati relativi a tale stazione, presentati nel lavoro di **Li et al. (2008)** ma relativi a dati di concentrazione degli anni '90, sono presentati in *figura 3.4.14*; in particolare la figura presenta dati sperimentali di concentrazione atmosferica (asterischi) e i dati ottenuti dal modello di **Li et al. (2008)** per la ricostruzione dei pattern di polveri all'interno del continente Antartico.

E' interessante notare come il modello fornisca informazioni in buon accordo con i dati relativi al periodo centrale dell'anno, mentre fallisce nella ricostruzione delle concentrazioni di polveri nel periodo Ottobre-Febbraio, evidenziando la difficoltà degli attuali modelli di circolazione nel ricostruire le dinamiche delle polveri minerali in Antartide (a causa, soprattutto, della scarsità di dati a disposizione). Inoltre i dati relativi al periodo Ottobre-Febbraio a Mawson mostrano un'elevata variabilità, indicativa, probabilmente, del fatto che il periodo è caratterizzato dall'arrivo al sito di campionamento di eventi discreti di masse d'aria cariche di polveri minerali.

I risultati relativi ai campionamenti effettuati nella stazione di Mawson sono in buon accordo con quelli ottenuti a Dome Concordia, con l'eccezione dei bassi livelli di concentrazione da noi misurati in Gennaio e Febbraio; in particolare è interessante notare come i due siti mostrino netti aumenti di concentrazione nel periodo estivo australe. Tale dato è consistente con i periodi di massima attività di emissione e trasporto di polvere sia dalla sorgente Sud Americana (**Gassò and Stein, 2007**) che della sorgente Australiana (**Revel-Rolland et al., 2006**).

Un altro interessante dato si può ottenere dal confronto delle concentrazioni assolute nei due siti Antartici. Le concentrazioni atmosferiche di polveri a Mawson variano fra un

minimo di circa 30-40 ng m<sup>-3</sup> nei periodi centrali dell'anno fino a valori medi di circa 250 ng m<sup>-3</sup>; come presentato in *figura 3.4.15*, tali valori sono fra i più bassi dell'intero pianeta, fino a circa 4 ordini di grandezza inferiori rispetto ai valori massimi caratteristici di zone quali le estese aree desertiche dell'Emisfero Nord (deserti del Sahara e del Gobi) o l'Outback Australiano.

I dati di concentrazione di polveri a Dome Concordia variano invece fra un minimo di 0.2 ad un massimo di circa 1.2 ng m<sup>-3</sup>, cioè 2 ordini di grandezza inferiori rispetto ai valori di concentrazione misurati sulla costa antartica e circa 6 ordini di grandezza inferiori rispetto alle aree continentali desertiche, evidenziando le dinamiche selettive di circolazione atmosferica al trasporto meridionale delle masse di aerosol minerale verso il Plateau Antartico. Questi primi dati di carico atmosferico di polveri nel Plateau Antartico costituiscono dei preziosi input per i modelli di ricostruzione dei pattern di distribuzione delle polveri a livello globale, nonché per l'interpretazione delle paleoinformazioni provenienti dall'analisi delle carote di ghiaccio, in quanto costituiscono l'estremo inferiore dei dati sperimentali attualmente a disposizione.

### **3.4.3.2 Caratterizzazione geochemica delle polveri minerali.**

Le analisi PIXE-PIGE effettuate sui campioni di aerosol insolubile antartico (polveri minerali) a Dome Concordia nell'arco dell'anno 2006, hanno permesso di osservare come Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K e Ti risultano essere i maggiori costituenti del particolato minerale analizzato, in accordo con la loro origine continentale e con precedenti studi geochemici (**Marino et al., 2008**) e mineralogici (e.g. **Gaudichet et al., 1988**) effettuati su polveri minerali archiviate in campioni di ghiaccio antartico a Dome C e Vostok. Infatti, come riportato da studi precedenti, l'aerosol atmosferico insolubile trasportato a lunga distanza e deposto nel ghiaccio antartico è composto prevalentemente da un mix di minerali silicati e fillosilicati come i minerali argillosi, il quarzo, i feldspati a cui si aggiunge un contributo minore di pirosseni, anfiboli, ossidi metallici e vetri vulcanici (**Grousset et al., 1992**). Gli elementi maggiori, strettamente connessi alla composizione mineralogica del particolato (**Pye, 1987**) costituiscono, come già più volte ricordato, circa il 99.90% della composizione della Crosta Continentale Superficiale (Upper Continental Crust, UCC) insieme all'ossigeno

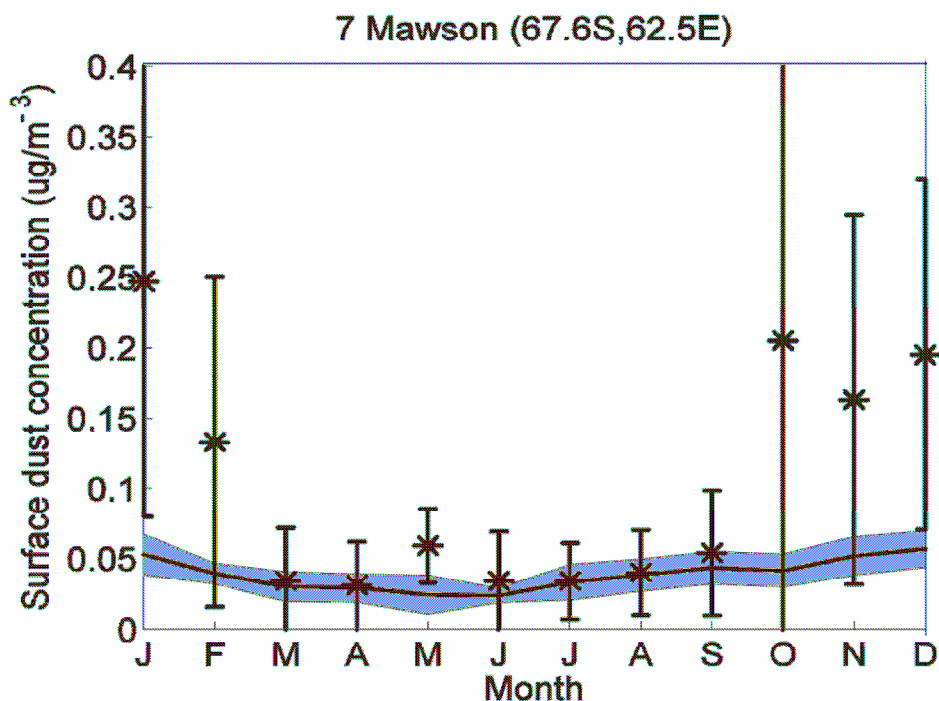


Figura 3.4.14 Concentrazioni medie mensili di polveri (espresse in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) simulate da modello (linea marcata) ed osservate (asterischi) nel sito costiero antartico di Mawson ( $67.60^\circ\text{S}$ ,  $62.50^\circ\text{E}$ ). Le barre verticali e l'area in grigio rappresentano le due deviazioni standard, rispettivamente, delle concentrazioni osservate e simulate.

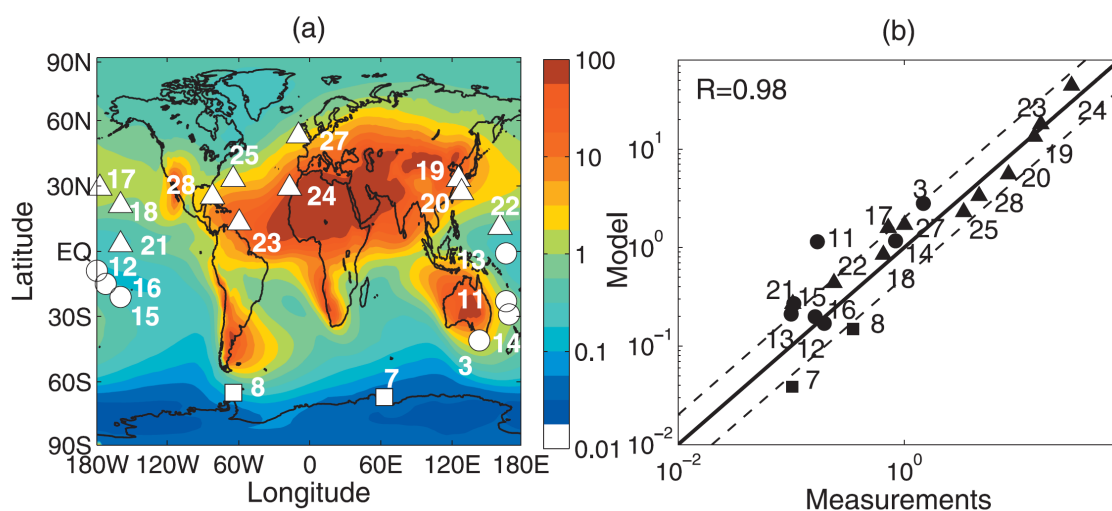
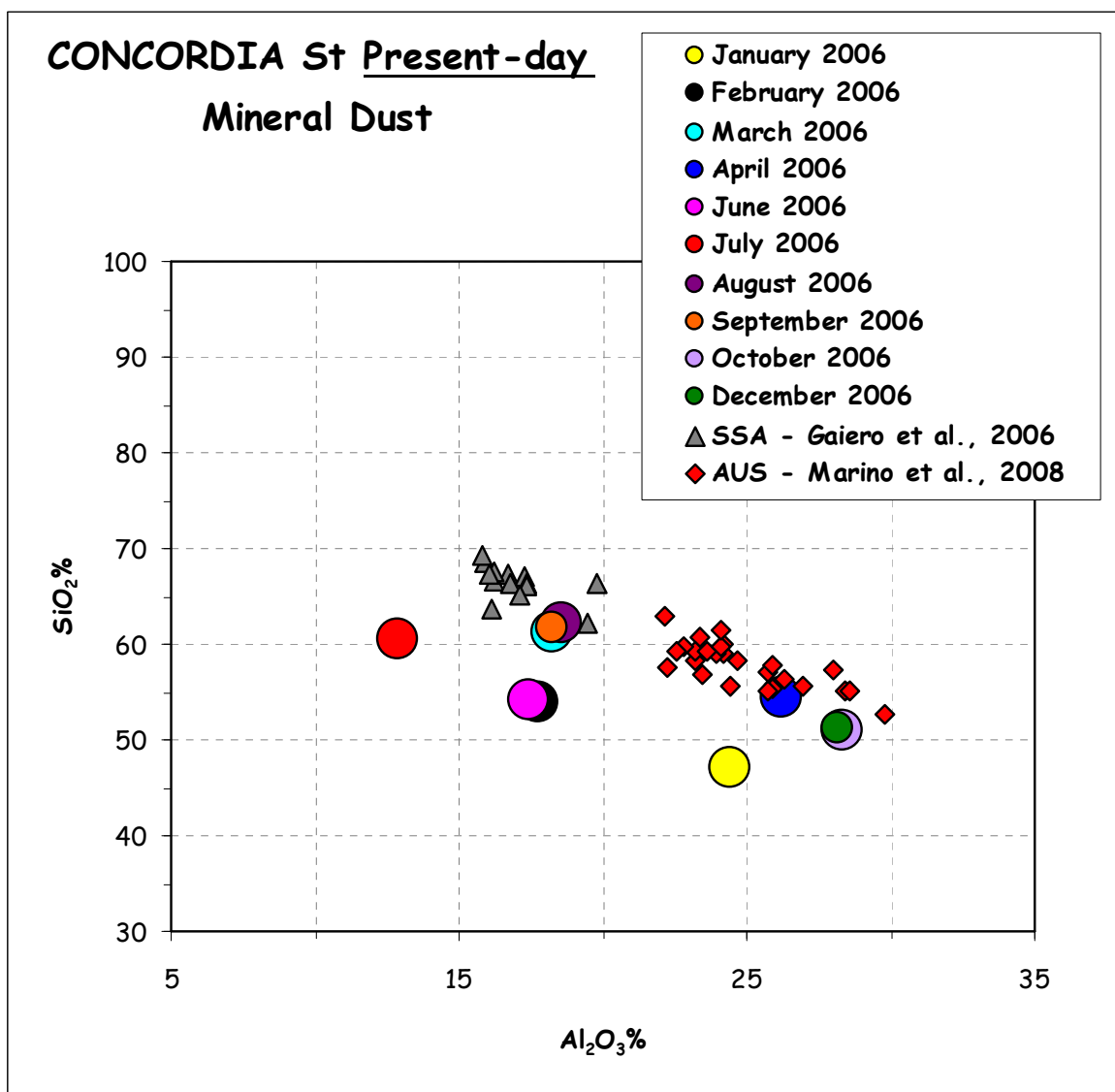


Figura 3.4.15 (a) Concentrazioni annuali di polveri simulate da modello AM2 alla superficie, nel periodo (1979-1998) espresse in  $\mu\text{g m}^{-3}$ , con indicata la posizione di 20 siti gestiti dall'Università di Miami; (b) confronto con le concentrazioni medie annuali di polveri (espresse in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) simulate e osservate nei 20 siti nel 1988.

(**Hawkesworth and Kemp, 2006**), pertanto la somma delle loro masse espresse in forma di ossidi ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ ) rappresenta circa il totale del contenuto in massa delle polveri atmosferiche minerali campionate su filtro (vedi anche paragrafo precedente). Il data set PIXE-PIGE qui ottenuto ha permesso quindi di discriminare il contributo di ciascun ossido alla massa totale, nei diversi campioni analizzati rappresentativi dei diversi mesi dell'anno 2006 investigato. In altre parole, è stato possibile calcolare la percentuale relativa di ogni elemento (espresso come ossido) e confrontare i dati ottenuti con i dati geochimici presenti in letteratura relativi alle potenziali aree sorgenti di polveri trasportate fino al sito di Concordia (vedi paragrafo 3.4.1). In particolare, in *figura 3.4.16* vengono presentati i risultati relativi ai due componenti principali  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  che quindi contribuiscono in percentuale maggiore alla composizione totale. In *figura 3.4.16* sono presentati anche i dati composizionali relativi alle due aree principali candidate come sorgenti di polveri (Sud America e Australia) trasportate a lunga distanza ed attualmente indicate come le maggiori sorgenti di emissione del dust nell'Emisfero Australe (**Propsero et al., 2002; Li et al., 2008**).

I risultati ottenuti sembrano evidenziare come i campioni analizzati nei vari mesi dell'anno 2006 siano caratterizzati da composizioni leggermente differenti nelle due stagioni invernale ed estiva australe; in particolare i mesi estivi (ottobre, dicembre, gennaio) risultano caratterizzati da un maggiore contributo in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con percentuali uguali o maggiori al 25%, mentre i mesi autunnali ed invernali (febbraio, marzo, giugno, luglio, agosto, settembre) hanno contributi tipicamente inferiori al 20% dello stesso ossido e percentuali maggiori di  $\text{SiO}_2$ . Il mese di aprile (autunnale) non rispetta però questa apparente distribuzione andando a cadere nell'area composizionale più tipica dei mesi estivi. E' tuttavia importante osservare che anche le due potenziali sorgenti Sud America ed Australia si ripartiscono nel grafico in figura secondo due composizioni ben distinte dove i sedimenti australiani appaiono tipicamente caratterizzati da alti contenuti in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in accordo a quanto già osservato in **Marino et al., 2008**. Ad oggi, i nostri risultati sembrerebbero inoltre suggerire come le polveri trasportate a Dome C e sul Plateau Antartico presentino una marcata stagionalità in più corrispondente alle diverse composizioni caratterizzanti i sedimenti australiani e sud americani: infatti, i mesi estivi presentano abbondanze in elementi maggiori molto



*Figura 3.4.16* Confronto tra la composizione geochimica (SiO<sub>2</sub> vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) delle polveri depositate a Dome C nel 2006 e sedimenti eolici dalle possibili aree sorgenti di polveri (Australia e Sud America).



simili a quelle tipicamente osservate nei campioni australiani e viceversa i mesi invernali sembrano corrispondere alle composizioni dei sedimenti sud americani.

In questa ipotesi interpretativa, i dati ottenuti sembrerebbero inoltre confermare anche alcuni eventi riportati recentemente in letteratura, sebbene relativi ad anni precedenti: in particolare l'evento riportato da **Gassò e Stein 2007** relativo al marzo 2005 e già presentato in questo capitolo, per il sud america ed il noto dust event australiano registrato nel mese di ottobre 2002 (**McTainsh et al., 2005; Shao et al., 2007**).

E' doveroso ricordare che i risultati qui presentati sulle analisi geochimiche dei campioni antartici rappresentano l'unico data set composizionale ad oggi disponibile su campioni di aerosol campionati direttamente in atmosfera, è bene però sottolineare che proprio per la loro unicità si tratta di dati preliminari che potranno essere meglio interpretati quando nuovi campioni provenienti dai successivi campionamenti (2007 e 2008) saranno disponibili.

## 3.5 Studio delle interazioni atmosfera/neve

La comprensione dei processi di scambio atmosfera-neve e lo studio dei processi post-deposizionali di componenti chimici del manto nevoso potrà permettere la valutazione di affidabili funzioni di trasferimento atmosfera-neve di componenti chimici utilizzabili come marker di processi climatici ed ambientali a Dome C. Queste conoscenze sono fondamentali per una migliore comprensione dei dati paleoclimatici e paleoambientali ottenuti dalla carota di ghiaccio profonda (ice-core) estratta a Dome C.

### 3.5.1 Risultati analisi neve da trincea

I dati chimici ottenuti dall'analisi di trincee forniscono informazioni a grande dettaglio temporale sui processi di scambio suolo/atmosfera/mare/neve che riguardano le fonti di aerosol primario e secondario, i processi di trasporto e rimozione atmosferica, l'entità e la frequenza delle deposizioni nevose (**Legrand et al., 1997; Legrand et al., 1999**).

L'analisi chimica ad elevata risoluzione (circa 3 cm) di trincee di piccola e media profondità ha consentito di studiare le variazioni cicliche di marker stagionali nelle deposizioni nevose e la presenza di gradualità o improvvisi aumenti di concentrazione di particolari componenti, in occasione di eventi di importanza locale, regionale o globale (**Legrand et al., 1999; Mayewski et al., 1996**).

In questo lavoro sono presentati i risultati dell'analisi chimica effettuata, con elevata risoluzione temporale (133 campioni, per una risoluzione di circa 3 cm), su una trincea di 4 metri campionata a Dome C durante la campagna estiva 2005-2006. Tali analisi hanno permesso di determinare i profili concentrazione vs profondità di Fluoruri, MSA, Cloruri, Nitrati e Solfati ottenendo così circa 600 segnali chimici. Sono stati così ottenuti profili stratigrafici di parametri chimici utilizzati come marker di processi climatici ed ambientali presenti nella composizione delle paleo-atmosfere.

In *figura 3.5.1* sono mostrati i profili concentrazione/profondità dei vari marker. L'MSA è il prodotto di ossidazione del DMS che è prodotto dall'attività biogenica marina. Il profilo dell'MSA mostra un andamento oscillante con una graduale

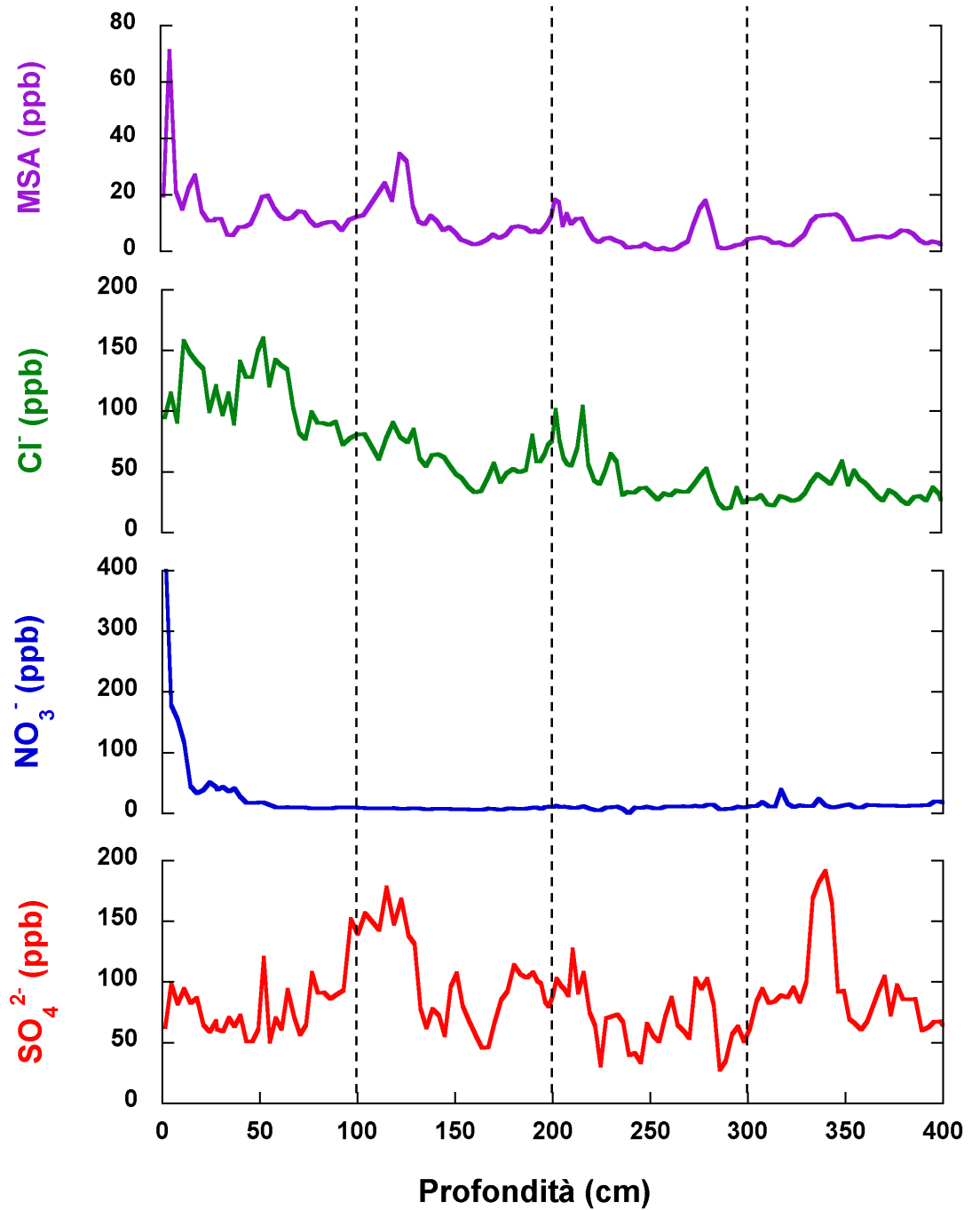


Figura 3.5.1 Profili concentrazione/profondità della trincea estratta ed analizzata durante l'ultima campagna antartica.

diminuzione all'aumentare della profondità, ciò è dovuto ad effetti di remissione, di fotossidazione e di diffusione negli strati nevosi. Questi effetti si notano nella stazione di Dome C a causa del basso accumulo nevoso annuo, che permette un ampio periodo di contatto fra deposizioni nevose, atmosfera e radiazioni solari.

Il profilo dei Nitrati mostra una drastica diminuzione di concentrazione già nei primi strati a causa di una forte interazione fra i nitrati e l'acidità dell'aria che tende a allontanare i nitrati depositati sottoforma di acido nitrico gassoso; si è stimata una perdita di concentrazione circa il 90%. In siti a basso accumulo nevoso, infatti, i nitrati sono soggetti a fenomeni di riemissione post-deposizionale dovuti alla bassa tensione di vapore dell' $\text{HNO}_3$  che tende ad andare nella fase gassosa dopo la deposizione. Solo l'elevato accumulo, che riduce il tempo di contatto della neve fresca e porosa con l'atmosfera, e precipitazioni ricche di componenti cristalline, che fissano i nitrati come sali non volatili, sono in grado di impedire la riemissione dei nitrati.

Un effetto post deposizionale, simile a quello dei nitrati, si nota anche per i Cloruri anche se con una intensità minore, dovuto alla minor volatilità dell'acido cloridrico rispetto al nitrico. Per i Cloruri si è stimata una perdita di concentrazione di circa l'80%, non molto lontana da quella stimata tramite la carota profonda di DomeC (70%) e molto simile a quella calcolata con la carota profonda prelevata a Vostok (80%).

Infine il profilo dei Solfati, che mostrano invece un carattere conservativo negli strati nevosi. Si è preso in considerazione la concentrazione totale dei Solfati, in quanto in siti interni di plateau, come nel nostro caso, il contributo marino è inferiore al 5% del totale, mentre in altri siti, come quello costiero di Hercules Névé e quello di semi-plateau di Talos Dome, il contributo del non sea salt Solfato è rispettivamente 75% e 87% del Solfato totale (**Traversi et al., 2004**).

Il profilo dei Solfati è stato utilizzato per la stima dell'accumulo nevoso grazie al riconoscimento di eventi vulcanici. Le eruzioni vulcaniche emettono gas nella stratosfera, che possono percorrere lunghe distanze prima di depositarsi al suolo, in particolare l' $\text{SO}_2$  emesso viene ossidato in atmosfera ad  $\text{SO}_4^{2-}$ , poi depositato sugli strati nevosi sottoforma di acido e di solfati. Nel profilo solfati/profondità si notano un picco a circa 340 cm di profondità che può essere attribuito all'eruzione vulcanica del Agung (Indonesia, 1963) e un doppio picco a 115 cm associato a due eventi vulcanici Pinatubo (Filippine, 1991) e Cerro Hudson (Cile, 1991). Grazie a questi eventi databili e il valore di densità media della neve ( $0.35 \text{ g cm}^{-3}$ ) si può calcolare un accumulo medio annuo di

precipitazioni nevose di  $2.8 \text{ g cm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ , che è simile al valore calcolato precedentemente di  $2.70 \text{ g cm}^{-2}\text{yr}^{-1}$  sui primi 360 m della carota di Dome C che corrispondono all'attuale periodo interglaciale (Holocene).

## 4. Conclusioni

L'Antartide, grazie alla sua posizione geografica, risulta essere il Continente che presenta i più bassi livelli di contaminazione di tutto il pianeta, e questa caratteristica ne fa il luogo ideale per lo studio dei fenomeni naturali di trasporto e formazione del particolato atmosferico.

Lo studio delle sorgenti dell'aerosol atmosferico nelle aree remote polari, e in particolare nel plateau antartico, riveste particolare importanza sia ai fini della comprensione delle complesse interazioni aerosol-clima che per una migliore interpretazione dei record di concentrazione di marker atmosferici nelle carote di ghiaccio.

Questa Tesi di Dottorato si inserisce nell'ambito del Programma Italo-Francese "Station Concordia", un programma congiunto per il coordinamento delle attività scientifiche nella stazione Concordia a Dome C (Antartide Orientale, 3233 m s.l.m, circa 1100 km dalla costa).

Parte dell'attività di Dottorato si è svolta nel corso della XXI Spedizione Italiana in Antartide (estate australe 2005-2006) e seguente Campagna invernale (winterover 2006), durante le quali sono stati condotti campionamenti di neve e cristalli di ghiaccio superficiali (hoar), neve da trincea e campioni di aerosol atmosferico impiegando diversi dispositivi, con una diversa risoluzione dimensionale e temporale. Sui campioni raccolti sono state effettuate analisi chimiche direttamente in situ, durante la Campagna Antartica, presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze, anche in collaborazione con gruppi di ricerca del Laboratoire de Glaciologie et Geophysique de l'Environnement (LGGE – Grenoble).

L'analisi chimica per cromatografia ionica (anioni e cationi inorganici, selezionati anioni organici) dei campioni di aerosol raccolti ha permesso di ottenere il primo set di dati di composizione chimica dell'aerosol nell'intero arco annuale per il plateau antartico e di caratterizzare il comportamento stagionale e la distribuzione dimensionale del particolato

primario e secondario originato da sorgenti naturali, con particolare riguardo all'attività biologica oceanica, alla formazione di spray marino e al trasporto di polveri dalle regioni continentali dell'Emisfero Meridionale (Sud America e Australia).

Alcuni marker specifici sono stati utilizzati per l'identificazione e la quantificazione delle sorgenti principali di aerosol primario e secondario: spray marino ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e, parzialmente,  $\text{Cl}^-$ ), polveri continentali ( $\text{Ca}^{2+}$ ), emissioni biogeniche marine (acido metansolfonico-MSA e solfati) e emissioni di composti del ciclo dell'azoto (ammonio e nitrati).

Lo studio della composizione chimica della frazione PM10 del particolato atmosferico, ha permesso di evidenziare comportamenti stagionali ed eventi improvvisi e di breve durata.

In estate, il carico atmosferico dell'aerosol a Dome C è circa doppio rispetto a quello misurato in inverno e la composizione chimica è dominata dal particolato di origine secondaria, distribuito nelle frazioni più fini (sub-micrometriche), principalmente originato dall'ossidazione atmosferica di precursori gassosi emessi da processi metabolici fitoplanctonici oceanici (composti del ciclo dello zolfo). Dopo la fine della stagione estiva, si assiste ad un aumento della concentrazione dei marker dello spray marino dovuto a variazioni della circolazione atmosferica che causano la rapida avvezione di masse d'aria dalle regioni costiere. A differenza dell'aerosol estivo, caratterizzato dalla predominanza di specie acide (specialmente  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ ), il particolato raccolto nei mesi invernali è praticamente a causa dei rilevanti contributi di spray marino e di polveri continentali (soprattutto nelle frazioni super-micrometriche).

Particolare attenzione è stata dedicata ai composti del ciclo dello zolfo che svolgono un ruolo fondamentale nel sistema climatico intervenendo sul bilancio radiativo terrestre sia direttamente (attenuazione della radiazione solare incidente) che indirettamente (sorgente principale dei nuclei di condensazione delle nubi e conseguente influenza sull'albedo). Tra questi composti, MSA e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sono considerati marker dell'attività biogenica marina data la loro origine da processi di ossidazione atmosferica del dimetilsolfuro (DMS), emesso dal fitoplancton oceanico. MSA è stato finora ritenuto il miglior tracciante della produttività marina in quanto deriva unicamente da questi processi, a differenza di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , per il quale le fonti naturali sono molteplici (es. emissioni vulcaniche,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  da trasporti a lungo raggio). I risultati dell'analisi di queste specie nell'aerosol di Dome C hanno permesso di

approfondire la conoscenza del legame di MSA e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con il loro precursore DMS durante l'intero ciclo annuale e hanno evidenziato il ruolo fondamentale della fotochimica atmosferica nel controllo delle costanti di formazione dei due prodotti di ossidazione. In particolare, il differente trend dei valori estivi per i due componenti è stato attribuito alla variazione dell'attività fotochimica nel periodo di massimo irraggiamento che, a causa della formazione di specie OH. (e/o di BrO.), favorisce la formazione di  $\text{SO}_2$  e sua successiva ossidazione a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rispetto a MSA durante il trasporto delle masse d'aria dalle regioni costiere verso le regioni dell'Antartide.

Dal campionamento di aerosol su diverse classi dimensionali, mediante un impattore a 12 stadi, e dall'analisi delle retro-traiettorie delle masse d'aria che raggiungono Dome C, è stato possibile valutare il contributo delle due potenziali sorgenti di  $\text{Na}^+$ : emissione di spray marino dalla superficie oceanica libera o da formazioni saline cristallizzate ("frost flowers") sulla superficie di ghiaccio marino neo-formato che presentano un impoverimento di  $\text{SO}_4^{2-}$  rispetto a  $\text{Na}^+$ . Il contributo di quest'ultima sorgente si è rivelato significativo in inverno e in particolare nel mese di Settembre, quando si verificano processi di trasporto favorevoli: rapide intrusioni di masse d'aria dalle regioni costiere che, nei giorni precedenti al campionamenti di aerosol, hanno attraversato a bassa quota aree coperte da ghiaccio marino in formazione.

Inoltre, i dati ottenuti dalle analisi dei campioni prelevati con impattore multi-stadio e mediante campionamenti mensili integrati, dedicati alle determinazioni geochimiche, hanno permesso di ottenere utili informazioni circa i meccanismi e le traiettorie seguite dalle polveri dalle aree sorgenti continentali dell'Emisfero Sud fino a Dome C.

Il confronto fra eventi di elevata concentrazione atmosferica di  $\text{Ca}^{2+}$  (usato come marker di polvere minerale) a Dome C, dati di deposizioni di polveri e visibilità atmosferica in Patagonia, osservazioni da satellite e analisi di retro-traiettorie delle masse d'aria, ha permesso di collegare eventi di concentrazione di  $\text{Ca}^{2+}$  a Dome C nell'intero periodo studiato con eventi di immissione atmosferica di polveri in Terra del Fuoco, indicando un tempo di trasporto fra la sorgente ed il Plateau Antartico di circa 12 giorni.

Tali informazioni costituiscono un prezioso contributo per l'interpretazione dei profili temporali di solfati (marker più affidabile della produttività biogenica marina), sodio (indicatore dell'estensione del ghiaccio marino o dell'intensità dei processi di trasporto



dalla costa verso il plateau) e Ca (indicatore di polveri continentali) ottenuti dall'analisi di carote di ghiaccio e in particolare della carota profonda (3270 m) prelevata a Dome C nell'ambito del Progetto EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica).

Altri componenti ionici ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ) determinati nelle carote di ghiaccio potenzialmente utilizzabili come marker di sorgenti o processi di trasporto dell'aerosol atmosferico a Dome C, sono risultati essere gravati da processi che ne alterano l'originale concentrazione negli strati nevosi dopo la deposizione. Per valutare l'entità di tali processi sono stati studiati i profili concentrazione/profondità di  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$

in campioni da trincea (profondità di 4 metri) prelevati a Dome C durante la campagna estiva 2005-06.

Tali profili hanno mostrato una diminuzione della concentrazione in funzione della profondità attribuita a processi di riemissione post-deposizionale di HCl e  $\text{HNO}_3$ , depositati in questa forma negli strati nevosi o formatisi dalle rispettive forme saline per reazione di scambio con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La velocità e l'entità della ri-emissione sono maggiori per  $\text{HNO}_3$ , per il quale si osserva una perdita del 90% già nei primi 70 cm di deposizione nevosa, rispetto ad HCl, (meno volatile di  $\text{HNO}_3$ ) che mostra una perdita dell'80% intorno ai 3 m di profondità.

## 5. Bibliografia

- Arsene, C., I. Barnes, and K. H. Becker (1999), FT-IR product study of the photo-oxidation of dimethyl sulfide: Temperature and O<sub>2</sub> partial pressure dependence, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 5463–5470, doi:10.1039/a907211j.
- Arsene, C., I. Barnes, K. H. Becker, W. F. Schneider, T. T. Wallington, N. Mihalopoulos, and I. V. Patroescu-Klotz (2002), Formation of methane sulfinic acid in the gas-phase OH-radical initiated oxidation of dimethyl sulfoxide, *Environ. Sci. Technol.*, 36(23), 5155 – 5163, doi:10.1021/es020035u.
- Bardouki, H., M. Barcellos da Rosa, N. Mihalopoulos, W.-U. Palm, and C. Zetzsch (2002), Kinetics and mechanism of the oxidation of dimethylsulfoxide (DMSO) and methanesulfinic acid (MSI) by OH radicals in aqueous medium, *Atmos. Environ.*, 36, 4627 – 4634, doi:10.1016/S1352-2310(02)00460-0.
- Barnes, I., J. Hjorth, and N. Mihalopoulos (2006), Dimethyl sulphide and dimethyl sulfoxide and their oxidation in the atmosphere, *Chem. Rev.*, 106, 940– 975, doi:10.1021/cr020529+.
- Bigler, M., et al. (2006), Aerosol deposited in East Antarctica over the last glacial cycle: Detailed apportionment of continental and sea-salt contributions, *J. Geophys. Res.*, 111, D08205, doi:10.1029/2005JD006469.
- Bizjak M., Grgic I., Hudnik V. 1999. The role of aerosol composition in the chemical processes in the atmosphere. *Chemosphere*, 38, 1233-1240.
- Bloss, W. J., J. D. Lee, D. E. Heard, R. A. Salmon, S.-J.-B. Bauguitte, H. K. Roscoe, and A. E. Jones (2007), Observations of OH and HO<sub>2</sub> radicals in coastal Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4171– 4185.
- Bodhaine, B. A., J. J. Deluisi, J. M. Harris, P. Houmère, and S. Bauman (1986), Aerosol measurements at the South Pole, *Tellus*, 38B, 223– 235.
- Brimblecombe, P. “Air Composition and Chemistry”, Cambridge University Press, 1996.

- Cachier H., 1995, In NATO ASI Series “Ice core studies of global biogeochemical cycles”, R. Delmas ed., Springer-Verlag, 313-346.
- Cosme E., Hourdin F., Genthon C. and Marinierie P., 2005 “Origin of dimethylsulfide, non-sea-salt sulphate and methansulfonic acid in Eastern Antarctica”, *J. Geophys. Res.*, 110, D03302, doi: 10.129/2004JD004881.
- Davis D., Chen G., Kasibhatla P., Jefferson A., Tanner D., Eisele F., Lenschow D., Neff W. and Berresheim H., 1998, “DMS oxidation in the Antarctic marine boundary layer: Comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO, DMSO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g), MSA(g) and MSA(p)”, *J. Geophys. Res.*, 103, 1657-1678.
- Davis, D. D., et al. (2004), An overview of ISCAT 2000, *Atmos. Environ.*, 38, 5363-5373, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.05.037.
- Delmonte B., P. S. Andersson, M. Hansson, H. Schoberg, J. R. Petit, I. Basile-Doelsch, and V. Maggi. Aeolian dust in East Antarctica (EPICA-Dome C and Vostok): Provenance during glacial ages over the last 800 kyr. *Geophysical Research Letters*, VOL. 35, L07703, doi:10.1029/2008GL033382, 2008.
- Delmonte, B., I. Basile-Doelsch, J. R. Petit, V. Maggi, M. Rolland-Revel, A. Michard, E. Jagoutz, and F. Grousset (2004), Comparing the EPICA and Vostok dust records during the last 220,000 years: Stratigraphical correlation and origin in glacial periods, *Earth Sci. Rev.*, 66, 63–87.
- Delmonte, B., Jean-R. Petit and V. Maggi. 2002. Glacial to Holocene implications of the new 27000-year dust record from the EPICA Dome C (East Antarctica) ice core. *Climate Dyn.*, 18(8), 647-660. (10.1007/s00382-001-0193-9.)
- Dzubay T.H., Hines L.E., Stevens R.K. 1976. Particle bounce in cascade impactors. *Environmental Science and Technology*, 32, 1392-1395.
- Fattori, I., Becagli S., Bellandi S., Castellano E., Innocenti M., Mannini A., Severi M., Vitale V. and Udisti R., 2005, “Chemical composition and physical features of summer aerosol at Terra Nova Bay and Dome C, Antarctica”, *J. Environ. Monit.* 7, 1265-1274.
- Fischer H., F. Fundel, U. Ruth, B. Twarloh, A. Wegner, R. Udisti, S. Becagli, E. Castellano, A. Morganti, M. Severi, E. Wolff, G. Littot, R. Röthlisberger, R. Mulvaney, M. A. Hutterli, P. Kaufmann, U. Federer, F. Lambert, M. Bigler, M. Hansson, U. Jonsell, M. de Angelis, P. Gabrielli, C. Boutron, M. Siggaard-Andersen, J. Peder Steffensen, C. Barbante, V. Gaspari, D. Wagenbach. Reconstruction of millennial changes in dust emission, transport and regional sea ice coverage using the deep EPICA ice core from the Atlantic and Indian Ocean

sector of Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 260, Issues 1-2, 340-354, 2007.

Fridlind A.M., Jacobson M.Z., 2000, "A study of gas-aerosol equilibrium and aerosol pH in the remote marine boundary layer during the First Aerosol Characterization Experiment", *Journal of Geophysical Research*, 105, 17325-17340.

Frieß, U., J. Hollwedel, G. König-Langlo, T. Wagner, and U. Platt (2004), Dynamics and chemistry of tropospheric bromine explosion events in the Antarctic coastal regions, *J. Geophys. Res.*, 109, D06305, doi:10.1029/2003JD004133.

Gabrielli P., J. M.C. Plane, C. F. Boutron, S. Hong, G. Cozzi, P. Cescon, C. Ferrari, P. J. Crutzen, J. R. Petit, V. Y. Lipenkov, C. Barbante, A climatic control on the accretion of meteoric and super-chondritic iridium–platinum to the Antarctic ice cap. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 250, Issues 3-4, 30 October 2006, Pages 459-469.

Gasso S. and A. F. Stein. Does dust from Patagonia reach the sub-Antarctic Atlantic Ocean? *Geophysical Research Letters*, vol. 34, L01801, doi:10.1029/2006GL027693, 2007

Gaudichet, A., M. De Angelis, R. Lefevre, J. R. Petit, Y. S. Korotkevitch, and V. N. Petrov (1988), Mineralogy of Insoluble Particles in the Vostok Antarctic Ice Core Over the Last Climatic Cycle (150 kyr), *Geophys. Res. Lett.*, 15(13), 1471– 1474.

Grousset, F. E., et al. (1992), Antarctic (Dome C) ice-core dust at 18 k.y. B. P.: Isotopic constraints and origins, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 111, 175– 182.

Hara, K., K. Osada, M. Kido, M. Hayashi, K. Matsunaga, Y. Iwasaka, T. Yamanouchi, G. Hashida, and T. Fukatsu (2004), Chemistry of sea-salt particles and inorganic halogen species in Antarctic regions: Compositional differences between coastal and inland stations, *J. Geophys. Res.*, 109, D20208, doi:10.1029/2004JD004713.

Harder, S., S. G. Warren, and R. J. Charlson (2000), Sulfate in air and snow at the South Pole: Implications for transport and deposition at sites with low snow accumulation, *J. Geophys. Res.*, 105(D18), 22,825–22,832.

Hawkesworth C.J., A.I.S. Kemp. The differentiation and rates of generation of the continental crust *Chemical Geology*, Volume 226, Issues 3-4, 28 February 2006, Pages 134-143.

Heintzenberg, J. 1989. Fine particles in the global troposphere. *Tellus*, 41B, 149-160.

- Herrmann, H., B. Ervens, H.-W. Jacobi, R. Wolke, P. Novaki, and R. Zellner (2000), CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry, *J. Atmos. Chem.*, 36, 231 – 284, doi:10.1023/A:1006318622743.
- Hidy George M. 1984 , *Aerosol An Industrial and Environmental Science*
- Hillamo, R., I. Allegrini, R. Sparapani, and V.-M. Kerminen (1998), Mass size distributions and precursor gas concentrations of major inorganic ions in Antarctic aerosol, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 71(3 – 4), 353– 372.
- Jaenicke, R. Physical characterization of aerosols, in S. D. Lee, T. Schneider, L. D. Grant, and P.J. Verkerk, (Eds), *Aerosols: Research, Risk Assessment and Control Strategies*, Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1986.
- Jefferson, A., D. J. Taner, F. L. Eisele, D. D. Davis, G. Chen, J. Crawford, J. W. Huey, A. L. Torres, and H. Berresheim (1998), OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 103, 1647– 1656, doi:10.1029/97JD02376.
- Johansson T.B., R. Akselsson, S.A.E. Johansson. X-ray analysis: Elemental trace analysis at the 10–12 g level. *Nuclear Instruments and Methods*, Volume 84, Issue1,1July1970,Pages141-143.
- Jones, A. E., et al. (2007), The multi-seasonal NO<sub>y</sub> budget in coastal Antarctica and its link with surface snow and ice core nitrate: Results from the CHABLIS campaign, *Atmos.Chem. Phys.Discuss.*, 7, 4127–4163.
- Jourdain B., S. Preunkert, O. Cerri, H. Castebrunet, R. Udisti, M. Legrand. Year round record of size-segregated aerosol composition in central Antarctica (Concordia station): implication for the degree of fractionation of sea-salt particles. *J. Geophys. Res.*, 2008, 113, D14308, doi: 10.1029/2007JD009584.
- Jourdain, B., and M. Legrand (2001), Seasonal variations of dimethyl sulfide, dimethyl sulfoxide, sulfur dioxide, methanesulfonate, and nonseasalt sulfate aerosols at Dumont d'Urville (December 1998 – July 1999), *J. Geophys. Res.*, 106(D13), 14,391–14,408.
- Jourdain, B., and M. Legrand (2002), Year-round records of bulk and sizesegregated aerosol composition and HCl and HNO<sub>3</sub> levels in the Dumont d'Urville (coastal Antarctica) atmosphere: Implications for sea-salt aerosol in the winter and summer, *J. Geophys. Res.*, 107(D22), 4645, doi:10.1029/2002JD002471.
- Katoshevski, D., A. Nenes, and J. H. Seinfeld (1999), A study of processes that govern the maintenance of aerosols in the marine boundary layer, *J. Aerosol Sci.*, 30, 503– 532, doi:10.1016/S0021-8502(98)00740-X.

- Kukui, A., D. Borissenko, G. Laverdet, and G. LeBras (2003), Gas-Phase reactions of OH radicals with dimethyl sulfoxide and methane sulfinic acid using turbulent flow reactor and chemical ionization mass spectrometry, *J. Phys. Chem. A*, 107, 5732– 5742, doi:10.1021/jp0276911.
- Lambert G., B.Ardouin and J Sanak 1990. Atmospheric transport of trace elements toward Antarctica. *Tellus*, 42B, 76-83.
- Legrand M. and R.J. Delmas. 1988. Soluble impurities in four Antarctic ice cores over the last 30,000 yr. *Ann. Glaciol.*, 10, 116-120.
- Legrand M., Wolff E. and Wagenbach D., 1999, “Antarctic aerosol and snowfall chemistry: implications for deep Antarctic ice core chemistry”, *Ann. Glaciol.*, 29, 66-72.
- Legrand, M., and E. C. Pasteur (1998), Methane sulfonic acid to non-seasalt sulfate ratio in coastal Antarctic aerosol and surface snow, *J. Geophys. Res.*, 103(D9), 10,991–11,006
- Legrand, M., and P. Mayewski (1997), Glaciochemistry of polar ice cores: A review, *Rev. Geophys.*, 35, 219–243, doi:10.1029/96RG03527.
- Legrand, M., and R. J. Delmas (1984), The ionic balance of Antarctic snow: A 10-year detailed record, *Atmos. Environ.*, 18, 1867– 1874.
- Legrand, M., C. Feniet-Saigne, E. S. Saltzman, and C. Germain (1992), Spatial and temporal variations of methanesulfonic acid and non sea salt sulfate in Antarctic ice, *J. Atmos. Chem.*, 14, 245 – 260, doi:10.1007/BF00115237.
- Legrand, M., C. Feniet-Saigne, E. S. Saltzman, C. Germain, N. I. Barkov, and V. N. Petrov (1991), An ice core record of oceanic emissions of dimethylsulfide during the last climatic cycle, *Nature*, 350, 144 – 146, doi:10.1038/350144a0.
- Legrand, M., J. Sciare, B. Jourdain, and C. Genthon (2001), Daily variations of dimethyl sulfide, dimethyl sulfoxide, methanesulfonate, and nonsea-salt sulfate aerosols at Dumont d’Urville (December 1998–March 1999), *J. Geophys. Res.*, 106, 14,409 – 14,422, doi:10.1029/2000JD900840.
- Li Fuyu, Paul Ginoux, and V. Ramaswamy. Distribution, transport, and deposition of mineral dust in the Southern Ocean and Antarctica: Contribution of major sources. *Journal Of Geophysical Research*, VOL. 113, D10207, doi:10.1029/2007JD009190, 2008.
- Liang J., Jacobson M.Z., 1999, “A study of sulphur oxidation pathways over a range of liquid water contents, pH values, and temperatures”, *Journal of Geophysical Research* 104, 13749-13769.

- Lunt D.J., Valdes P.J. 2001. Dust transport to Dome C, Antarctica, at the Last Glacial Maximum and present day. *Geophys. Res. Lett.* 28, 295-298.
- Lunt, D. J., and P. J. Valdes (2002), Dust deposition and provenance at the Last Glacial Maximum and present day, *Geophys. Res. Lett.*, 29(22), 2085, doi:10.1029/2002GL015656.
- Luo, C., N. Mahowald, and J. del Corral (2003), Sensitivity study of meteorological parameters on mineral aerosol mobilization, transport, and distribution, *J. Geophys. Res.*, 108(D15), 4447, doi:10.1029/2003JD003483.
- Marino F., G. Calzolari, S. Caporali, E. Castellano, M. Chiari, F. Lucarelli, V. Maggi, S. Nava, M. Sala, R. Udisti. PIXE and PIGE techniques for the analysis of Antarctic ice dust and continental sediments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 2396–2400.
- Marino F., V. Maggi, B. Delmonte, G. Ghermandi, J.R. Petit, Elemental composition (Si, Fe, Ti) of atmospheric dust over the last 220 kyr from the EPICA ice core (Dome C, Antarctica), *Ann.Glaciol.* 39 (2004) 110.
- Martin, J., 1990. Glacial–interglacial CO<sub>2</sub> change: the iron hypothesis. *Paleoceanography* 5, 1–13.
- Maxwell J.A., J.L. Campbell and W.J. Teesdale. The Guelph PIXE software package. *Nucl. Instr. and Meth. B* 43 (1989), p. 218.
- Maxwell J.A., W.J. Teesdale, J.L. Campbell, The Guelph PIXE software package II. *Nucl. Instr. and Meth. B* 95 (1995) 407.
- Mayewski and others “, *Science*, 272, (1996) 1636-1638.
- McTainsh Grant, Yiu-chung Chan, Hamish McGowan, John Leys, Kenn Tews The 23rd October 2002 dust storm in eastern Australia: characteristics and meteorological conditions. *Atmospheric Environment*, Volume 39, Issue 7, March 2005, Pages 1227-1236
- Minikin A., Legrand M., Hall J., Wagenbach D., Kleefeld C., Wolff., Pasteur C. and Ducroz F., 1998, “Sulfur-containing species (sulfate and methansulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation”, *J. Geophys. Res.*, 103, 10,975-10,990.
- Pak S.S, Liu B.Y.H., Rubow K.L. 1992. Effect of coating thickness on particle bounce in inertial impactors. *Aerosol Science and Technology*, 16, 141-150.

- Patris, N., R. J. Delmas, and J. Jouzel (2000), Isotopic signatures of sulfur in shallow Antarctic ice cores, *J. Geophys. Res.*, 105, 7071 – 7078, doi:10.1029/1999JD900974.
- 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., M. Stievenard. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399 (1999) 429.
- Pham, M., J. F. Muller, G. Brasseur, C. Granier, and G. Me'gie (1995), A three-dimensional study of tropospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, 100, 26,061–26,092, doi:10.1029/95JD02095.
- Preunkert S., B. Jourdain, M. Legrand, R. Udisti, S. Becagli and O. Cerri. Seasonality of sulfur species (dimethyl sulfide, sulfate, and methanesulfonate) in Antarctica: Inland versus coastal regions. *Journal Of Geophysical Research*, vol. 113, D15302, doi:10.1029/2008JD009937, 2008
- Preunkert, S., M. Legrand, B. Jourdain, C. Moulin, S. Belviso, N. Kasamatsu, M. Fukuchi, and T. Hirawake (2007), Interannual variability of dimethylsulfide in air and seawater and its atmospheric oxidation by-products (methanesulfonate and sulfate) at Dumont d'Urville, coastal Antarctica (1999 – 2003), *J. Geophys. Res.*, 112, D06306, doi:10.1029/2006JD007585.
- Prospero, J. M., P. Ginoux, O. Torres, and S. Nicholson (2002), Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust derived from the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product, *Rev. Geophys.*, 40(1), 1002, doi:10.1029/2000RG000095.
- Pueschel R. F. 1996. Stratospheric aerosols: formation, properties, effect. *Journal of Aerosol Science*, 27, 383-402.
- Pye, K. (1987), *Aeolian Dust and Dust Deposits*, 334 pp., Academic, London.
- Rabin S., Stillian J., Baretto V., Friedman K., Toofan M., New membrane-based electrolytic suppressor device for suppressed conductivity detection in ion chromatography. *J. Chromatogr.* 640 (1993) 97.
- Rankin, A.M., E.W. Wolff and S. Martin. 2002. Frost flowers: implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation. *J. Geophys. Res.*, 107(D23), 4683, doi:10.1029/2002JD002492.



- Reader, M. C., and N. McFarlane (2003), Sea-salt aerosol distribution during the Last Glacial Maximum and its implications for mineral dust, *J. Geophys. Res.*, 108(D8), 4253, doi:10.1029/2002JD002063.
- Revel-Rolland, M., P. De Deckker, B. Delmonte, P. P. Hesse, J. W. Magee, I. Basile-Doelsch, F. Grousset, and D. Bosch (2006), Eastern Australia: A possible source of dust in East Antarctica interglacial ice, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 249, 1–13.
- Röthlisberger, R., R. Mulvaney, E. W. Wolff, M. A. Hutterli, M. Bigler, S. Sommer, and J. Jouzel. 2002. Dust and sea salt variability in central East Antarctica (Dome C) over the last 45 kyrs and its implications for southern high-latitude climate, *Geophys. Res. Lett.*, 29(20), 1963, doi:10.1029/2002GL015186.
- Ruth U., J.-M. Barnola, J. Beer, M. Bigler, T. Blunier, E. Castellano, H. Fischer, F. Fundel, P. Huybrechts, P. Kaufmann, S. Kipfstuhl, A. Lambrecht, A. Morganti, H. Oerter, F. Parrenin, O. Rybak, M. Severi, R. Udisti, F. Wilhelms, and E. Wolff. "EDML1": a chronology for the EPICA deep ice core from Dronning Maud Land, Antarctica, over the last 150 000 years. *Clim.Past.* - Volume 3, Number 3, pp. 475-484, 2007.
- Ruth Urs, Carlo Barbante, Matthias Bigler, Barbara Delmonte, Hubertus Fischer, Paolo Gabrielli, Vania Gaspari, Patrik Kaufmann, Fabrice Lambert, Valter Maggi, Federica Marino, Jean-Robert Petit, Roberto Udisti, Dietmar Wagenbach, Anna Wegner and Eric W. Wolff. Proxies and Measurement Techniques for Mineral Dust in Antarctic Ice Cores. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42 (15), pp 5675–5681 DOI: 10.1021/es703078z.
- Saigne, C., and M. Legrand (1987), Measurements of methanesulphonic acid in Antarctic ice, *Nature*, 330, 240–242, doi:10.1038/330240a0.
- Saiz-Lopez, A., A. S. Mahajan, R. A. Salmon, S.-J.-B. Bauguitte, A. E. Jones, H. K. Roscoe, and J. M. C. Plane (2007), Boundary layer halogens in coastal Antarctica, *Science*, 317, 348–351, doi:10.1126/science.1141408.
- Sala M., B. Delmonte, M. Frezzotti, M. Proposito, C. Scarchilli, V. Maggi, G. Artioli, M. Dapiaggi, F. Marino, P.C. Ricci, G. De Giudici. 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*, Volume 271, Issues 1-4, 15 July 2008, Pages 43-52.
- Schwartz S. E. 1996. The whitehouse effect-shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: an overview. *Journal Aerosol Science*, 27, 359-382.
- Schwerdtfeger W. 1984. *Weather and climate of the Antarctic*. Elsevier, New York.

- Sciare, J., M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos (2000), Diurnal and seasonal variation of atmospheric dimethylsulfoxide (DMSO) at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, 105, 17,257–17,266, doi:10.1029/1999JD901186.
- Simpson, W. R., et al. (2007), Halogens and their role in polar boundary layer ozone depletion, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4375–4418.
- Swanson, A. L., et al. (2004), Organic trace gases of oceanic origin observed at South Pole during ISCAT 2000, *Atmos. Environ.*, 38, 5463–5472, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.03.072.
- Teinila, K., V.-M. Kerminen, and R. Hillamo (2000), A study of size-segregated aerosol chemistry in the Antarctic atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 105(D3), 3893–3904.
- Traversi R., S. Becagli, E. Castellano, A. Migliori, M. Severi, R. Udisti, High-resolution fast ion chromatography (FIC) measurements of chloride, nitrate and sulphate along the EPICA Dome C ice core. *Ann. Glaciol.* 35, (2002), 291.
- Traversi R., S. Becagli, E. Castellano, O. Largiuni, A. Migliori, M. Severi, R. Udisti. “Spatial and temporal distribution of environmental markers from coastal to plateau areas in Antarctica by firn core analysis.” (2004) *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 84, 457–470.
- Tuncel G., Aras N.K. and W.H. Zoller. 1989. Temporal variations and Sources of Elements in the South Pole Atmosphere 1. Nonenriched and Moderately Enriched Elements. *J. Geophys. Res.*, 94 (D19), 13, 025-13, 038.
- Turner J.R., Hering S.V. 1987. Greased and oiled substrates as bounce-free impaction surfaces. *Journal of Aerosol Science*, 18, 215-244.
- Udisti R., Bellandi S., and Piccardi G.. Analysis of snow from Antarctica: a critical approach to ion chromatography methods. *Fresenius J Anal. Chem.*, 349, (1994) 289-293.
- Udisti R., E. Barbolani, G. Piccardi, Determination of some organic and inorganic substances present at ppb level in Antarctic snow and ice by ion chromatography. *Annali di Chimica (Rome)*, 1991, 81, 325-341.
- Udisti, R., Becagli S., Benassai S., Castellano E., Fattori I., Innocenti M., Migliori A., Traversi R., 2004, “Atmosphere - snow interaction by a comparison between aerosol and uppermost snow layers composition at Dome C (East Antarctica)”, *Ann. Glaciol.*, 39, 53-61.
- Wagenbach D. 1996. Coastal Antarctica: atmospheric chemical composition and atmospheric transport. In: *NATO ASI Series - Chemical exchange between the*

- atmosphere and polar snow. E.W. Wolff and R.C. Bales eds., Heidelberg, I 43, 173-199.
- Wagenbach, D., F. Ducroz, R. Mulvaney, L. Keck, A. Minikin, M. Legrand, J.S. Hall and E.W. Wolff. 1998. Sea-salt aerosol in coastal Antarctic regions. *J. Geophys. Res.*, 103(D9), 10,961-10,974.
- Wagner, T., O. Ibrahim, R. Sinreich, U. Frieß, R. von Glasow, and U. Platt (2007), Enhanced tropospheric BrO over Antarctic sea ice in mid winter observed by MAX-DOAS on board the research vessel Polarstern, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3129–3142.
- Wagnon, P., R. Delmas, and M. Legrand (1999), Loss of volatile acid species from upper firn layers at Vostok, *J. Geophys. Res.*, 104, 3423–3431, doi:10.1029/98JD02855.
- Wang H.C., John W. 1987a. Comparative bounce properties of particle materials. *Aerosol Science and Technology*, 7, 285-299.
- Weller, R., and D. Wagenbach (2007), Year-round chemical aerosol records in continental Antarctica obtained by automatic sampling, *Tellus*, 59B,755– 765.
- Weller, R., F. Traufetter, H. Fischer, H. Oerter, C. Piel, and H. Miller (2004), post depositional losses of methane sulfonate, nitrate, and chloride at the EPICA deep-drilling site in Droning Maud land, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 109, D07301, doi:10.1029/2003JD004189.
- Wesolowski J.J., John W., Devor W., Cahill T.A., Feeny P.J., Wolfe G., Flocchini R. 1977. Collection surface of cascade impactors. In: Dzubay, T. (Ed.), *X-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 121-131.
- Whitby K.J. 1978. The physical characteristics of sulfur aerosol. 1998. *Atmospheric Environment*, 12, 135-159.
- Wolff E. W., H. Fischer, F. Fundel, U. Ruth, B. Twarloh, G. C. Littot, R. Mulvaney, R. Röthlisberger, M. de Angelis, C. F. Boutron, M. Hansson, U. Jonsell, M. A. Hutterli, F. Lambert, P. Kaufmann, B. Stauffer, T. F. Stocker, J. P. Steffensen, M. Bigler, M. L. Siggaard-Andersen, R. Udisti, S. Becagli, E. Castellano, M. Severi, D. Wagenbach, C. Barbante, P. Gabrielli, V. Gaspari, Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. *Nature* 440 (23) (2006) 491.

Wolff E.W., A.M. Rankin, R. Röthlisberger. 2003. An ice core indicator of Antarctic sea ice production? *Geophys. Res. Lett.*, 30 (22), 2158, doi:10.1029/2003GL018454.