

ALMA MATER STUDIORUM

UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di laurea in Scienze Ambientali

**Ricostruzione del ghiaccio marino in Cape Hallet  
(Mare di Ross, Antartide) durante gli ultimi 300 anni  
tramite traccianti organici**

Tesi di laurea in Struttura e dinamica dell'atmosfera e dell'oceano

Relatore:

Prof. Nadia Pinardi

Correlatore:

Dott. Tommaso Tesi

Presentata da:

Camilla Gianini

Sessione Unica Anno Accademico 2020/2021



# **Indice**

<b>Abstract.....</b>	<b>III</b>
----------------------	------------

## **Capitolo 1**

<b>1. Introduzione.....</b>	<b>1</b>
1.1. Sea-ice e Fast-ice.....	1
1.2. Proxy biochimici.....	6
1.3. Scopo dello studio.....	14

## **Capitolo 2**

<b>2. Materiali e metodi.....</b>	<b>16</b>
2.1. Area di studio.....	16
2.2. Campionamento.....	19
2.3. Bulk Analysis.....	20
2.4. Metodi analitici.....	21
2.4.1. Standard.....	21
2.4.2. Estrazione HBIs.....	22
2.4.3. Purificazione.....	23
2.5. Quantificazione HBIs e calcolo PIPSO <sub>25</sub> .....	23
2.5.1. Gascromatografia – Spettrometria di massa (GC-MS).....	24
2.5.2. Identificazione e quantificazione.....	24
2.5.3. Calcolo dell'indice PIPSO <sub>25</sub> .....	27

## Capitolo 3

<b>3. Risultati e discussione.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1. Risultati IPSO<sub>25</sub>.....</b>	<b>29</b>
3.1.1. Descrizione lamine mediante risultati bulk analysis.....	29
3.1.2. Descrizione lamine mediante risultati IPSO <sub>25</sub> .....	31
3.1.3. Discussione e comparazione risultati.....	33
<b>3.2. Risultati HBI triene III.....</b>	<b>38</b>
3.2.1. Descrizione lamine mediante risultati HBI triene IIIa e triene IIIb.....	38
3.2.2. Discussione e comparazione risultati HBI triene IIIa e triene IIIb.....	41
3.2.3. Discussione e comparazione con IPSO <sub>25</sub> .....	43
<b>3.3. Risultati P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub>.....</b>	<b>47</b>
3.3.1. Descrizione lamine mediante risultati P <sub>Z</sub> IPSO <sub>25</sub> .....	47
3.3.2. Discussione risultati.....	49
3.3.3. P <sub>Z</sub> IPSO <sub>25</sub> : un nuovo fattore di bilanciamento?.....	53

## Capitolo 4

<b>4. Conclusioni e spunti per future ricerche.....</b>	<b>59</b>
4.1. Conclusioni.....	59
4.2. Spunti per future ricerche.....	61
4.2.1. Possibili ricerche sui campioni esaminati.....	61
4.2.2. Mare di Ross: future ricerche.....	62
4.2.3. Ricerche di approfondimento nell'Oceano Antartico.....	62
<b>Bibliografia.....</b>	<b>64</b>
<b>Ringraziamenti.....</b>	<b>71</b>

## ABSTRACT

Negli ultimi decenni gli eventi che hanno causato cambiamenti nell'estensione del sea-ice antartico, hanno portato alla nascita di nuovi metodi di analisi, quale l'uso di metaboliti secondari come marcatori biochimici, che una volta validati, potrebbero risultare un ottimo strumento per la paleoricostruzione del ciclo di formazione del sea-ice. L'utilizzo degli HBIs (isoprenoidi altamente ramificati) come biomarcatori risulta ancora poco sviluppato in Antartide a differenza che in Artico.

In questo studio, si analizzano diversi campioni derivanti da una carota di matrice sedimentaria, il cui materiale racchiude una deposizione avvenuta negli ultimi 300 anni; la carota è stata prelevata in Edisto Inlet, nella baia di Cape Hallet. Nella loro analisi, ci si è focalizzati sull'utilizzo dei nuovi HBIs, prodotti dalle comunità simpagiche associate al fast-ice (evidenziate dall'indice IPSO<sub>25</sub>) e dal fitoplancton pelagico (HBI triene III), ed è stato inoltre calcolato il proxy PIPSO<sub>25</sub>, la cui applicazione, pur risultando ancora del tutto nuova, porterebbe ad una puntuale descrizione dell'estensione del sea-ice, anche su lunghe scale temporali. Si propone infine il calcolo di quest'ultimo indice mediante l'utilizzo di un diverso fattore di bilanciamento, calcolato sulla base delle concentrazioni degli HBIs ottenute nei campioni esaminati.

I risultati sono stati suddivisi in tre diverse sezioni che rispecchiano i marcatori applicati nell'analisi, che oltre a concordare parzialmente nell'andamento con la laminazione che caratterizza la carota, hanno permesso di ipotizzare i diversi processi che hanno influenzato la chiusura della baia, risultandone una descrizione di particolare dinamicità nell'estensione del fast-ice. Tali considerazioni, oltre a sottolineare l'importanza che questa componente ha nell'Oceano Antartico, comportano la necessità di maggiori approfondimenti nell'utilizzo dei proxy biochimici e di un più accurato sviluppo nella loro applicazione in Antartico.



# CAPITOLO UNO

## 1 - Introduzione

Il sea-ice è una componente critica del sistema climatico e della criosfera nel suo insieme: le variazioni hanno effetti su fenomeni quali l'albedo, la stratificazione delle acque superficiali, così come della formazione delle "deepwater", sulla componente biologica e sull'innalzamento del livello del mare. Tali variazioni sono ricollegate ai cambiamenti climatici che negli ultimi decenni hanno richiamato l'attenzione della maggior parte dei ricercatori, il cui scopo è principalmente quello di ottenere il maggior numero di informazioni per poter costruire modelli climatici su più piccola o più grande scala spaziale e temporale, in grado di poter predire le future modifiche del sistema climatico terrestre.

La nascita di marcatori biochimici, abbinata al loro utilizzo, soprattutto in Artico rispetto all'Antartico, ha rivoluzionato lo studio della criosfera polare e sub-polare, potendosi approfondire le dinamiche che influenzano tali regioni, nonché come le componenti di queste a loro volta modificano il sistema nel suo insieme. I risultati, meno approfonditi in Antartico sull'utilizzo dei proxy biochimici, comportano una necessità di maggiori ricerche nell'Oceano Meridionale.

I primi due paragrafi di questo capitolo tratteranno delle principali tematiche la cui conoscenza risulta necessaria ai fini di questo studio:

1. Il sea-ice e il fast-ice, in una discussione generale sulle loro caratteristiche comuni nelle varie regioni polari, oltre che su informazioni specifiche inserite nel contesto antartico;
2. I biomarcatori, e il motivo per cui il loro utilizzo potrebbe risultare una grande risorsa a discapito di altri metodi più dispendiosi o più limitati, che, tuttavia, ad oggi devono essere ancora utilizzati per validare gli studi dei proxy biochimici e per arricchirne i risultati.

Nell'ultimo paragrafo sarà infine trattata la ragione per cui l'oggetto di questa tesi risulta rilevante ai fini della conoscenza scientifica, rivelando quale sia il suo fondamentale scopo.

### 1.1 - Sea-ice e Fast-ice

L'importanza del ruolo che il sea-ice riveste nell'influenzare fenomeni e processi naturali su larga scala negli ultimi decenni ha affascinato diversi ricercatori e motivato diversi studi, per via soprattutto dell'insieme di conoscenze sullo stesso ancora relativamente limitate. Queste,

infatti, risultano sempre di più di fondamentale importanza, dal momento che sono alla base dei modelli rappresentativi del sistema climatico. Tali modelli divengono necessari dal momento che senza di loro non risulta possibile ricostruire il clima passato e futuro, né soppesare la significatività delle attività antropiche nell'alterazione dello stato del sistema climatico. Perciò, essendo il sea-ice di significativa importanza nel sistema-terra, risulta essenziale studiarlo attraverso le dinamiche dei processi climatologici ed ecologici in cui esso è implicato **(Dieckmann e Hellmer, 2009<sup>1</sup>)**.

Il sea-ice si forma a partire dal congelamento dell'acqua marina, ancorandosi per la maggior parte alle ice shelves polari o trasportate lungo la superficie oceanica dalle correnti e dai venti. Le due regioni, l'Artico e l'Antartico, pur presentando entrambe il sea-ice, si differenziano nelle dinamiche che influenzano il ciclo di formazione del ghiaccio. e tale differenza deriva principalmente dalla loro localizzazione geografica: l'Artico è infatti un oceano circondato da continenti, mentre l'Antartide è un continente circondato dall'oceano. Nel complesso, il sea-ice ricopre all'incirca il 6% della superficie globale e, in particolare, nell'oceano antartico varia stagionalmente nella sua copertura areale da circa  $3 \times 10^6$  km<sup>2</sup> a circa  $19-20 \times 10^6$  km<sup>2</sup> **(Reid et al. 2020<sup>2</sup>)**. Una volta formatosi, il sea-ice viene profondamente influenzato e modificato dalle interazioni di processi biologici, fisici e chimici, andando a formare una matrice estremamente eterogenea. Riconosciuto come una delle componenti principali della Terra, esso rientra infatti in diversi fenomeni che dominano il sistema climatico. Tra i principali, per via del suo effetto albedo, la regolazione della radiazione solare in entrata nel sistema terrestre, e dunque della sua temperatura alla superficie. Strettamente collegato anche ai processi dinamici e termodinamici nell'oceano e nell'atmosfera, il sea-ice ha la potenzialità di influenzare la formazione delle *Bottom Water* e *Deep Water* antartiche, andando a modificare la densità dell'acqua. In questo senso, infatti, il ciclo di genesi del sea-ice comporta l'esclusione del sale nella fase di formazione, derivandone un aumento della densità nelle acque circostanti; al contrario, nella fase di fusione del sea-ice vi è una diluizione delle acque circostanti, la quale provoca una minor concentrazione di sale. Inoltre, la sua distribuzione influenza processi di scambio di calore e di gas, quali la CO<sub>2</sub>, nell'interfaccia atmosfera-oceano. Per queste ragioni, il sea-ice ha la facoltà di influenzare la circolazione termoalina e conseguentemente la distribuzione latitudinale del calore. Mostrandosi come un anello continuo attorno al continente Antartico, costituisce per

---

<sup>1</sup> Capitolo 1 “*The importance of sea ice: an overview*” in “*Sea Ice: An Introduction to its Physics, Chemistry, Biology and Geology*” di Thomas e Dieckmann (2009).

<sup>2</sup> Reid, P., S. Stammerjohn, R. A. Massom, S. Barreira, T. Scambos, and J. L. Lieser, 2020: *Sea ice extent, concentration, and seasonality*, in “*State of the Climate in 2019*”, Bull. Amer. Meteor. Soc., 101 (8), S304–S306.

buona parte una barriera protettiva per la calotta polare. Come visto per la ice shelf Wilkins (**Massom et al. 2018**) e confermato in altre regioni, vi è una corrispondenza tra la riduzione del sea-ice e la diminuzione della calotta poiché, in conseguenza di tale fenomeno, quest'ultima viene sottoposta all'azione della corrente oceanica. Il ruolo del sea-ice quale barriera per la calotta polare si manifesta anche contro l'azione delle onde, contribuendo esso alla preservazione della massa ghiacciata. Non solo: oltre che barriera protettiva, il sea-ice si comporta anche come un "mastiche", riuscendo nello sforzo di mantenere uniti i margini frammentati, costituendo così una matrice eterogenea e compatta.

La formazione e la variabilità nella copertura sono dovute fondamentalmente alle anomalie distribuite lungo la costa antartica per via dell'azione della corrente circumpolare antartica, la quale risulta tuttavia essere a sua volta legata a fenomeni che si espandono ben al di là delle regioni antartiche, come ad esempio El Niño e, più in generale, il fenomeno ENSO (*El Niño Southern Oscillation*). Quanto appena riportato indica una ulteriore differenza rispetto alle regioni artiche, in cui il sea-ice viene influenzato maggiormente da fenomeni che si collocano su una più piccola scala spaziale e temporale (**Vaughan et al., 2013**<sup>3</sup>).

Nel tempo, l'insieme di tutti questi fattori ha mostrato un trend positivo sia nella copertura del sea-ice, sia per quanto concerne il suo spessore: tali risultati parevano tuttavia porsi in controtendenza rispetto alle previsioni conseguenti al cambiamento climatico. In contrapposizione al trend che negli ultimi decenni ha caratterizzato l'Artico, infatti, fino al 2016 l'Antartico non ha subito delle forti modifiche e questo ovviamente ha attirato la curiosità di molti. Ad ogni modo, a seguito dei record di minima estensione negli ultimi mesi del 2016, il 2017 ha dato il via anche per l'Antartico alla riduzione graduale della copertura del sea-ice. L'estensione netta del sea-ice (SIE – *Sea-ice Extent*) nei primi quattro mesi del 2017 è risultata nettamente inferiore alla media calcolata nel periodo di riferimento tra il 1990 e il 2010. Il primo marzo del 2017 fu registrato il dato giornaliero più basso mai osservato dagli studi satellitari ( $2.1 * 10^6 \text{ km}^2$ , prima vi fu nel 27 febbraio 1997 di  $2.3 * 10^6 \text{ km}^2$ ) (**Reid et al. 2017**<sup>4</sup>). Nel 2019 e il 2020 il trend si è mantenuto coerente con il declino degli anni precedenti, raggiungendo dati minimi anche in termini di durata annuale della persistenza della copertura ghiacciata (ISD – *Ice season duration*) (**Reid et al. 2020**) (vedi Figure 1.1 e 1.2).

---

<sup>3</sup> *Observations: Cryosphere*, in: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

<sup>4</sup> *Sea ice extent, concentration, and seasonality*, in "State of the Climate in 2017", Bull. Amer. Meteor. Soc., 99 (8), S183-S185.

Ai fini di questo studio risulta tuttavia di particolare interesse una specifica porzione/tipologia di sea-ice, ossia il landfast sea-ice (più comunemente definito fast-ice). Si tratta di sea-ice che, una volta formatosi, rimane ancorato agli elementi vicini e lungo la costa. Il fast-ice si può generare a partire dall'acqua salata o dal congelamento del pack-ice con la costa della calotta, e raggiunge una estensione variabile, da un minimo di alcuni metri fino anche a diverse centinaia di chilometri<sup>5</sup>.

Il fast-ice assume un ruolo rilevante nelle dinamiche oceanografiche e climatiche, antartiche e globali, per un insieme di fattori (come riportato in modo approfondito da **Fraser et al. 2011**<sup>6</sup>), che ne determinano una decisiva importanza fisica. Innanzitutto, esso risulta essere una rilevante interfaccia tra la calotta antartica e il pack-ice/oceano, influenzando non solo la persistenza degli iceberg non ancorati, ma, come mostrato da recenti studi, anche la stabilità meccanica delle lingue di ghiaccio galleggianti e delle ice shelves, ritardando il fenomeno di calving<sup>7</sup> e influenzando sulla massa ghiacciata, dunque anche sull'innalzamento del livello del mare. Quanto appena riportato, insieme al fatto che la sua estensione risponde in modo estremamente rapido ai forzanti atmosferici e oceanici, porta il fast-ice ad essere un probabile indicatore del cambiamento climatico, che per questa ragione dovrebbe essere presente come variabile negli attuali modelli, con riferimento sia a quelli climatici, sia a quelli delineanti la relazione ghiaccio-oceano-atmosfera.

Pur se sono stati condotti, anche di recente, alcuni studi riguardanti i cicli di formazione e la distribuzione spaziale del fast-ice (**Pringle et al., 2007; Giles et al., 2008; Fraser et al., 2012; Fraser et al. 2019; Arndt, 2020**), si sa ancora relativamente poco sia su quali siano i fattori che lo influenzano, sia su come la sua variabilità possa essere collegata al sistema climatico nel suo insieme: per tale motivo, sono necessari maggiori studi che approfondiscano non solo la variabilità della sua copertura, ma soprattutto le dinamiche che ne influenzano la presenza.

Un ulteriore rilievo riguardo l'importanza del sea-ice, e dunque del fast-ice, è legato al fatto che esso rappresenta, insieme al pack-ice, un importante habitat per la popolazione di microorganismi antartici, così come per altri livelli tropicali. La presenza di comunità simpagiche

---

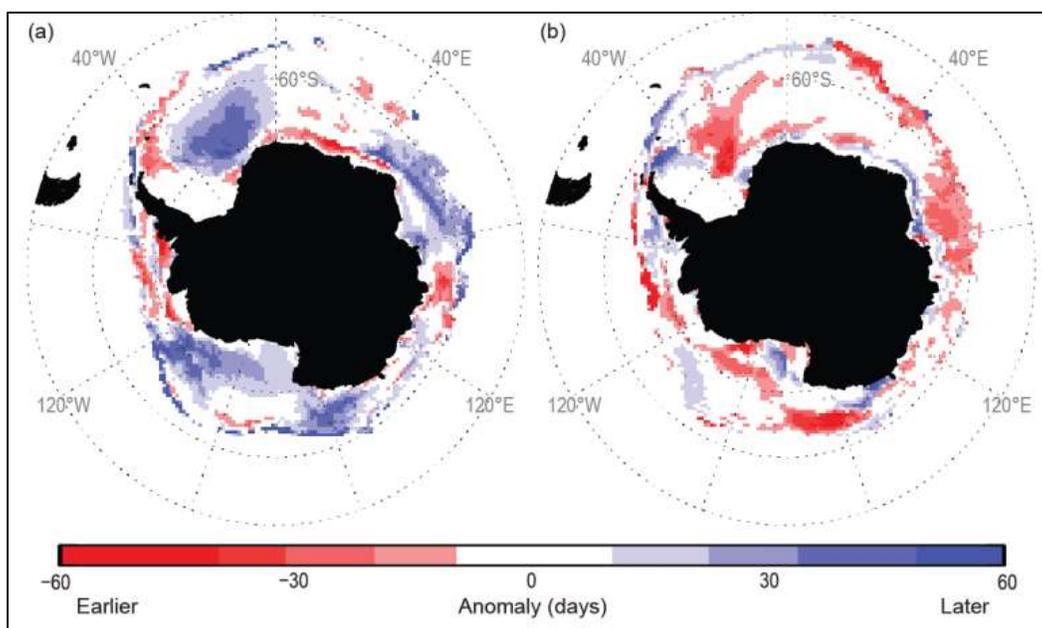
<sup>5</sup> *WMO sea-ice nomenclature terminology* - Volume I, WMO/OMM/BMO - No.259, Edition 1970 – 2014 Linguistic equivalents

<sup>6</sup> Per ulteriori approfondimenti, si vedano anche: **Arrigo et al., 1993; McMinn et al., 2000; Massom et al. 2003; Massom et al., 2009; Massom et al., 2010.**

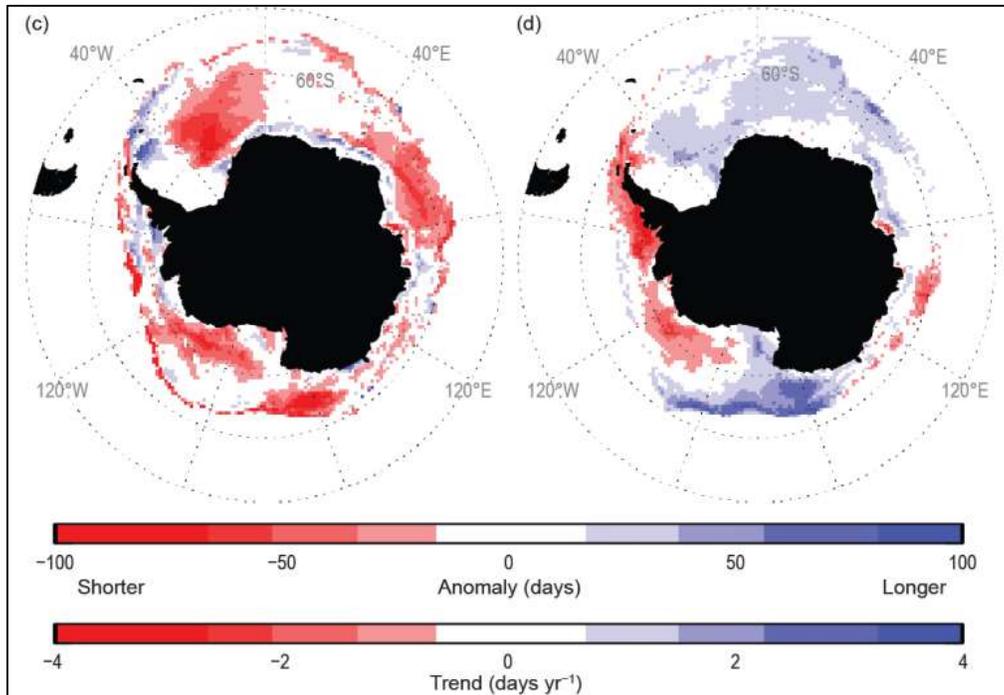
<sup>7</sup> Fenomeno che precede la fusione, con il distacco lento lungo le fratture di pezzi di ghiaccio (iceberg).

nel sea-ice è stata sfruttata per lo studio del suo ciclo di formazione e scioglimento, cercando di ricostruire come la sua espansione sia variata nel tempo.

Infine, uno degli impatti derivanti dallo scioglimento del sea-ice, durante la primavera, è il rilascio di nutrienti che, quando combinati con la formazione di una stratificazione superficiale della colonna d'acqua e con l'aumento della luce e della temperatura, spesso risulta in una forte produzione da parte di specie pelagiche di fitoplancton (specie libere lungo la colonna d'acqua), soprattutto nella regione caratterizzata dal ritiro del sea-ice definita MIZ (*marginal ice zone*)<sup>10</sup> (Smith and Nelson, 1986; McMinn et al. 2000; Arrigo and Thomas, 2004; Perette et al. 2011). Come verrà approfondito nel prossimo paragrafo, le relazioni che le comunità di diatomee e quelle pelagiche di fitoplancton instaurano con il fast-ice sono poste alla base di nuovi studi focalizzati su tale importante componente della criosfera antartica.



**Figura 1.1** Sea-ice antartico: mappa delle anomalie giornaliere nel 2019 (a) dell'avanzamento (b) del ritiro; BAMS 2019



*Figura 1.2* Sea-ice antartico: mappa delle anomalie giornaliere nel 2019 (c) della persistenza totale (d) trend della durata; BAMS 2019.

## 1.2 - Proxy biochimici

Gran parte delle conoscenze che oggi si hanno riguardo all'estensione del sea-ice derivano dagli studi satellitari. Risalendo nelle banche dati fino agli anni '70, le immagini satellitari sono diventate uno strumento altamente efficace per monitorare le condizioni del sea-ice. È stato rilevato nel tempo un generale trend di aumento dell'estensione del sea-ice, almeno fino al 2014 circa (Parkinson and Cavalieri, 2012; Comiso et al., 2016), per poi invertire tale tendenza, manifestando una progressiva riduzione nel 2016, e raggiungendo i suoi più bassi record nel 2017 e nel 2018 (Parkinson, 2019).

Come è stato tuttavia dimostrato da quest'ultimo studio e in Parkinson and Cavalieri (2012)<sup>8</sup>, la variabilità, soprattutto nell'Antartide, è piuttosto elevata anche tra diverse regioni. Fino a questo momento, gli studi che si sono susseguiti per indagare la natura dei diversi meccanismi che regolano la distribuzione del sea-ice si sono tendenzialmente limitati a un lasso temporale di alcune decine di anni, escludendo una più approfondita indagine con riferimento a periodi precedenti. Per tale motivo, le ricostruzioni paleoclimatiche dell'estensione del sea-ice

<sup>8</sup> Si noti il contrasto tra i trend negativi dei Mari Bellingshausen/Amundsen Seas e quelli positivi nel Mare di Ross e nell'Oceano Indiano.

crescono di interesse per il loro fondamentale ruolo nei modelli climatici, nonché per una predizione circa le drammatiche conseguenze che il cambiamento climatico apporta nelle regioni polari e in generale nel resto del pianeta. Per riuscire a risalire a scale temporali ben più vaste, e svelare così l'intricato rapporto tra il sea-ice e il cambiamento climatico, si rendono necessari strumenti ulteriori rispetto a quelli satellitari.

Le sostanziali e diversificate modifiche che il sea-ice ha subito hanno portato le ricerche a focalizzare la propria attenzione sullo studio delle interazioni che ne influenzano la sua copertura: ciò è stato in parte possibile grazie al notevole contributo apportato dai proxy biochimici, la cui validità è legata principalmente al forte legame che vi è tra il ghiaccio marino e l'ecosistema di questi ambienti, che ne influenza i vari equilibri biologici (**Thomas, 2001; Thomas and Dieckman, 2002; Leventer et al., 2008 e fonti**), tra cui anche la produttività primaria degli organismi che lo abitano<sup>9</sup>.

Un gran numero di ricostruzioni paleo-climatiche vede l'analisi di resti organici nei sedimenti marini, tra cui microfossili quali resti di diatomee, foraminiferi, cisti dinoflagellate o ostracodi (**Leventer, 2008; Armand and Leventer, 2010; Stein et al. 2012**). Le diatomee risultano alla base del metodo identificativo delle modificazioni del sea-ice più efficace, in quanto la loro distribuzione, oltre a dipendere da una serie di fattori ambientali, dipende proprio dal sea-ice, che in particolare ne influenza la produzione primaria e la sopravvivenza. Come riportato da **Belt et al. (2018)**, peraltro, gran parte degli studi hanno riguardato specie che crescono in habitat associati ad acque aperte, come anche la zona MIZ (*marginal ice zone*)<sup>10</sup>, piuttosto che al sea-ice in sé. Tale fattore è dovuto dal fatto che, seppure le comunità simpagiche rappresentino un proxy molto diretto per la misura del sea-ice a cui sono associate, i loro resti sono spesso presenti in quantità esigue nei records sedimentari, per via da un lato della loro minor abbondanza rispetto a quelle pelagiche, dall'altro del fatto che sono spesso suscettibili di degradazione, sia nel corso della deposizione lungo la colonna d'acqua, sia una volta che si sono depositati nel sedimento. Rimane comunque un approccio comune la ricostruzione della

---

<sup>9</sup> In **Stein et al., 2012**, si propone uno schema esemplificativo di come la produttività e il flusso di carbonio vengono modificati, durante le diverse stagioni nella ice zone, in relazione al variare della disponibilità di luce e nutrienti.

<sup>10</sup> Vista la varietà di caratteristiche che questa zona può assumere, può risultare utile tale definizione (**Wadhams, 1986**): “[...] *that part of the ice cover, which is close enough to the open ocean boundary to be affected by its present*”. Per alcune regioni questa area è approssimabile alla posizione della massima estensione in inverno e in estate del sea-ice, pur se questi sono spesso variabili annualmente. In altre regioni, le dinamiche del sea-ice possono essere ancora meno pronunciate, anche durante lo stesso anno, con rapide fluttuazioni della copertura.

copertura ghiacciata nell'Oceano Antartico basata sullo studio dei resti di diatomee associate al sea-ice presenti nei sedimenti (**Leventer et al. 2008; Herroy et al. 2008; Minzoni et al. 2015**).

Oltre alle tecniche tassonomiche sulla rilevazione delle particolari specie che popolano gli habitat polari, un recente metodo di ricostruzione paleoclimatica, in entrambe le regioni polari, risulta legato all'uso di proxy biochimici (**Muller et al. 2011; Massé et al. 2011; Smik et al. 2016b; Vorrath et al. 2019; Tesi et al. 2020**). Mentre uno studio tassonomico dei resti degli organismi presenti nei sedimenti può risultare dispendioso in termini di costi e soprattutto di tempo, lo studio e la determinazione di marcatori della presenza di alghe simpagiche può risultare un ottimo indicatore della presenza o assenza del sea-ice, così come per la ricostruzione del ciclo di formazione del fast-ice.

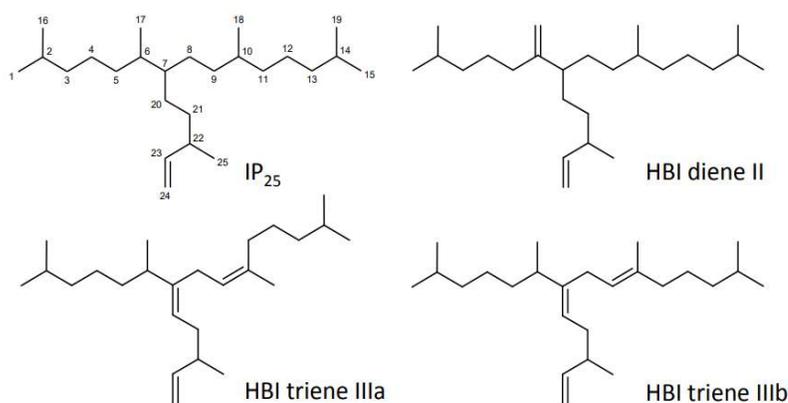
Gli svantaggi nell'identificazione e nell'utilizzo tassonomico delle diatomee per le ricostruzioni paleoambientali hanno pertanto portato, nel tempo, allo sviluppo di marcatori aggiuntivi e/o complementari sia per l'Artico che per l'Antartico. Possono essere ricondotti a tutti i livelli tassonomici e distinti in diverse classi biologiche, come ad esempio i lipidi, su cui questo lavoro verte. Negli ultimi decenni sono nate diverse applicazioni di questi marcatori nel campo della paleoclimatologia (**Brassell et al. 1986; Kim et al. 2008; Muller et al. 2009**).

Tra i biomarcatori di più specifica origine vi sono gli HBIs (Isoprenoidi altamente ramificati), metaboliti secondari, che sono biosintetizzati da un numero relativamente basso di specie di diatomee durante il periodo di fioritura algale, ossia nei mesi di aprile e maggio (**Belt, 1996; Volkman, 2003; Kaiser 2016; Smik et al. 2016b**). Gli HBIs si presentano con catene di carbonio da 20, 25 e 30 atomi (C<sub>20</sub>, C<sub>25</sub> e C<sub>30</sub>) e sono ampiamente distribuiti nei sedimenti marini. Gli studi riguardo le sorgenti e le strutture di questi biomarcatori ne hanno rilevato in particolare il numero, la posizione e la stechiometria dei doppi legami, informazioni essenziali per la loro identificazione. Tuttavia, la loro funzione negli organismi rimane ancora piuttosto sconosciuta, pur se rimane chiaro che la loro natura specifica e origine selettiva rende gli HBIs dei potenziali biomarcatori, sfruttabili per gli studi paleoambientali. Le ricerche basate sull'utilizzo degli HBIs sono state affiancate da altrettanti studi che hanno avuto lo scopo di elaborare, integrare e validare tali tipi di marcatori. Deve tuttavia notarsi come, fino a ora, soltanto pochi studi hanno investigato sull'utilizzo degli HBIs come potenziale proxy per la paleo-ricostruzione del sea-ice nell'Oceano Antartico <sup>11</sup>.

---

<sup>11</sup> **Belt et al. 2018**, come riportato nelle tabelle 1 e 2, che riassumono rispettivamente una le ricerche riguardanti la ricerca degli HBIs e altri marcatori per lo sviluppo di proxy biochimici, mentre la seconda le ricerche in specifiche aree e archi temporali in cui sono state condotte analisi sulla validità dei proxy biochimici.

Un esempio di questa categoria di marcatori è IP<sub>25</sub> (*Ice Proxy*, composto da una catena di 25 carboni) (Figura 1.3), che è stato recentemente utilizzato per la paleo-ricostruzione dell'espansione del sea-ice artico (**Belt et al. 2007**), sia come singolo proxy sia combinato con altri marcatori, inclusi quelli derivanti da specie libere di fitoplancton (**Massé et al. 2008; Muller et al. 2009; Stein et al. 2012**). Un particolare del IP<sub>25</sub> che si manifestò evidente già dai primi studi riguardava la relazione tra la sua relativa abbondanza nei sedimenti e la presenza o assenza di un ciclo di copertura regionale del sea-ice: esso risultava assente in sedimenti di regioni con una copertura stagionale permanente del sea-ice (caratteristica che non permette lo sviluppo di colonie di diatomee simbiotiche), mentre, al contrario, risultava in quantità particolarmente abbondanti, seppur variabili, in regioni dove il sea-ice subiva cambiamenti stagionali nella sua copertura, permettendo una miglior penetrazione della luce e dei nutrienti (si veda **Muller et al., 2009**).



**Figura 1.3** Strutture molecolari degli HBIs a 25 carboni.

Tuttavia, fu ben presto evidente che la validità di tale proxy dipendeva anche dalla regione studiata, potendo esso subire notevoli influenze dalle complesse interazioni tra il sea-ice e il contesto ambientale circostante, compreso il grosso afflusso di acque apportate dai fiumi che scorrono a ridosso di tali regioni.

In un ambiente simile, seppur con delle notevoli differenze come quello dell'Antartico, l'IP<sub>25</sub> non risulta al contrario un valido marcatore, poiché è assente sia nei sedimenti marini sia nel sea-ice, particolare che riflette una notevole differenza nelle comunità presenti in tale ecosistema. Invero, in questa regione risultare maggiormente proficuo l'utilizzo di un altro lipide, simile strutturalmente al IP<sub>25</sub>, ma presente in relativa abbondanza nell'Antartico: HBI diene II (HBI di-insaturo) (Figura 1.3). La sua produzione non è limitata all'ambiente antartico, ma viene coprodotto insieme al IP<sub>25</sub> anche dalle diatomee artiche e, quando quantificato, presenta una notevole correlazione positiva con tale marcatore. Tuttavia, in assenza di altri

lipidi, l'HBI II si presenta come un potenziale sostituto per la ricostruzione paleoambientale nell'Oceano Settentrionale, seppur ad oggi è stato meno sfruttato. Fu ritrovato per la prima volta come prodotto biosintetizzato da diatomee legate al ghiaccio, simpagiche, in campioni di sea-ice e nei sedimenti antartici circa 30 anni fa (Nichols et al. 1988, 1989, 1993) e, successivamente, uno studio del contenuto isotopico di queste molecole ne ricondusse l'origine alla diatomea *Berkeleya adeliensis* (Belt et al. 2016).

Nell'ultimo decennio, tali isoprenoidi altamente ramificati (HBIs) sono emersi come nuovi possibili marcatori per il ghiaccio marino artico e antartico (Masse et al., 2011; Belt e Muller, 2013; Collins et al., 2013; Belt, 2018, 2019; Vorrath et al., 2019).

Di particolare importanza è lo studio di Massè et al. (2011)<sup>12</sup> che ne dimostrò la presenza in campioni provenienti da diverse regioni antartiche, accertando come si trattasse dell'unico isomero HBI sufficientemente abbondante per poter essere utilizzato. Inoltre, egli analizzò l'abbondanza isomerica del  $\delta^{13}\text{C}$  nella catena del lipide, caratterizzandolo per range di specifici valori che lo distinguono da quelli di altri isoprenoidi, sintetizzati in condizioni ambientali totalmente diverse: tale analisi è stata alla base per l'identificazione del HBI II nei lavori successivi. Pertanto, la presenza del HBI diene II nei sedimenti antartici, la sua assenza in condizioni di acque aperte e la composizione isotopica e relativa abbondanza del  $^{13}\text{C}$  in diverse regioni antartiche hanno portato questo studio a proporre tale proxy come indicatore di apporto di materia organica, con origine dalle diatomee simpagiche del sea-ice antartico.

Così come per IP<sub>25</sub>, HBI diene II rappresenta una nuova proposta di marcatore, con un suo possibile utilizzo nella ricostruzione della distribuzione del ghiaccio marino. Viene similmente

---

<sup>12</sup> Il suo studio è di particolare importanza in quanto presenta una comparazione non solo di due differenti regioni, validando l'utilizzo del marcatore per condizioni relativamente diverse, ma inoltre presenta una riflessione sulla validità del HBI diene II rispetto ad altri tipi di HBI poli-insaturi. Dall'analisi dei campioni di fitoplancton raccolti in acque aperte nell'Antartico durante la fioritura algale, l'HBI diene II è risultato assente. Tuttavia, erano presenti isomeri del HBI, tri- o penta- insaturi con valori di  $^{13}\text{C}$  considerabilmente bassi (da -38 ‰ a -41 ‰), indice di condizioni ambientali ricche in CO<sub>2</sub>.

Mentre, attraverso l'analisi di campioni provenienti da sedimenti superficiali, pur se erano sempre presenti diversi isomeri del HBI, il Diene II era particolarmente evidente in siti con storie pregresse di presenza di landfast ice per la maggior parte dell'anno; confermato dal fatto che nell'unico sito in cui tale isomero non era presente, i dati satellitari hanno confermato un'assenza lungo tutto l'arco dell'anno di copertura ghiacciata. La composizione in  $^{13}\text{C}$  del HBI diene II è stata trovata essere di  $-17.8 \pm 1.0\text{‰}$ , diversa da quella trovata nei campioni provenienti dal sea-ice e in particolare leggermente più bassi. Questo dato è stato interpretato come conseguenza del fatto che l'HBI diene II nei sedimenti antartici viene sintetizzato da diatomee del sea-ice nei periodi sia di scioglimento del ghiaccio (quando il ghiaccio è più permeabile alla CO<sub>2</sub> e i nutrienti più disponibili) sia durante le prime fasi, quando vi è il picco di crescita algale e limitata reperibilità di CO<sub>2</sub>.

usato come proxy come IP<sub>25</sub><sup>13</sup> e quantificato, tramite GC-MS, facendo poi uso dell'equazione riportata nello studio **Smik et al. (2016b)** (Formula 1.1).

Formula 1.1:

$$\text{HBI } (\mu\text{g g}^{-1} \text{ dry sediment}) - \text{IPSO}_{25} = \frac{\frac{P_A \text{HBI}}{P_A \text{IS}} * RF}{m \text{ dry sediment}} * m \text{ IS } (\mu\text{g})$$

Perciò, nell'Oceano Antartico l'HBI diene II ha costituito la base per la costruzione di un proxy denominato IPSO<sub>25</sub> ("Ice Proxy for the Southern Ocean" con 25 atomi di carbonio), che è stato suggerito come biomarcatore di sea-ice, in particolare di fast-ice (**Belt, 2018**)<sup>14</sup>. **Vorrath et al. (2019)** ha tuttavia successivamente concluso che un numero di diversi fattori devono essere considerati quando si utilizza l'indice IPSO<sub>25</sub> (e i biomarcatori su cui si basa la costruzione di tale proxy) per la paleoricostruzione del ghiaccio marino, soprattutto data la natura complessa del mare antartico, arricchita dalle dinamiche che il sea-ice regola. Sembra pertanto probabile che la ricerca di un possibile suo utilizzo come proxy debba affiancarsi a quella riguardo allo stretto legame che i produttori primari di questi marcatori (diatomee) hanno con il sea-ice<sup>15</sup>. Poiché IPSO<sub>25</sub> è ancora un proxy relativamente nuovo, il suo uso viene spesso affiancato a dati ottenuti mediante l'utilizzo di diverse tecniche, quali dati satellitari, analisi di assemblaggi di diatomee o di parametri litologici che comprendono la composizione isotopica stabile del carbonio organico, la composizione elementare inorganica e misure della granulometria (**Smik et al., 2016b; Vorrath et al., 2019; Lamping et al., 2019; Tesi et al., 2020**), e ci sono ancora numerosi aspetti che dovranno essere affrontati prima che tale proxy possa essere validato e interpretato con notevole confidenza<sup>16</sup>.

---

<sup>13</sup> Il calcolo per la quantificazione del proxy IP<sub>25</sub> tramite GC-MS è adeguatamente riportato nello studio Belt et al. 2012, che tiene conto come internal standards (P<sub>is</sub>) di due molecole sintetizzate in laboratorio e selezionate in quanto entrambe idrocarburi a 25 atomi di carbonio; esse sono 7-HND e 9-OHD, e vengono utilizzate anche nel calcolo del HBI diene II.

<sup>14</sup> Occorre però notare che la specificità delle sorgenti dei marcatori utilizzati nella costruzione del proxy IPSO<sub>25</sub> non è paragonabile a quella del IP<sub>25</sub>, giacché questi HBIs (II) sono stati identificati anche in ambienti ben diversi da quello antartico. Va comunque sottolineata una peculiare caratteristica del HBI II nell'Antartico, che lo rende distintamente riconoscibile: la composizione relativa del <sup>13</sup>C, con valori compresi nel range tra circa -5.7‰ e -8.5‰ nei campioni di sea-ice (**Massé et al., 2011**), con altrettanto importanti concentrazioni nei sedimenti (**Massé et al. 2011; Belt et al. 2016**) e nelle acque prossime ai margini di scioglimento del ghiaccio (**Schmidt et al. 2018**).

<sup>15</sup> Nello studio **Belt et al. (2016)** è stato suggerito che la presenza del IPSO<sub>25</sub> fosse dipendente dalla distribuzione della sorgente primaria di questo proxy, cioè la *B. adeliensis*, che ha la tendenza a proliferare nel platelet-ice, ritrovatosi comunemente in regioni vicine alla costa coperte da fast-ice. Perciò sarebbe logico pensare che maggiori concentrazioni di IPSO<sub>25</sub> possano essere trovate in zone vicine all'ice-shelf, dal momento che il suo scioglimento basale è il primo fattore per la formazione del platelet-ice.

<sup>16</sup> **Belt et al. (2018)** suggerisce come criteri da seguire per validare tale proxy:

1) aumento nelle misure e nelle applicazioni di questo marcatore, con informazioni provenienti da più regioni antartiche con diverse condizioni ambientali e climatologiche;

Nell'Artico, analisi quantitative del IP<sub>25</sub> nei sedimenti sono state generalmente affiancate a quelle di alcuni fitosteroli (per esempio brassicasterolo) di origine fitoplanctonica, per provare la presenza di condizioni di assenza della copertura ghiacciata, specialmente in regioni regolarmente sottoposte a cicli variabili di formazione e scioglimento del sea-ice. Considerando sia IP<sub>25</sub> sia i marcatori fitoplanctonici, vi è la possibilità di distinguere tra condizioni di acque libere dal sea-ice e di copertura permanente, oltre che di integrare le informazioni riguardanti la produzione primaria della regione e come questa venga strettamente influenzata dalle condizioni del sea-ice (**Stein et al. 2012**). Un esempio del loro utilizzo combinato riguarda l'identificazione della presenza della MIZ, la cui variabilità rende la ricerca di biomarcatori nei record paleosedimentari ancora più necessaria, oltre che complessa (**Smik et al. 2016b; Belt et al. 2018**).

**Muller et al. (2011)** combinò i dati dei marcatori IP<sub>25</sub> e quelli di origine fitoplanctonica, ottenuti da campioni di sedimenti superficiali lungo i margini continentali della Groenlandia-Est e in West Spitsbergen, per dare alla luce un nuovo proxy biochimico: PIP<sub>25</sub> (Formula 1.2), capace di poter fornire dati più precisi e completi sulle condizioni del sea-ice artico e fornire supporto alla costruzione di modelli climatici.

Formula 1.2:

$$PIP_{25} = \frac{IP_{25}}{(IP_{25} + (\text{phytoplankton biomarker} * c))}$$

Dove *c* è il fattore di bilanciamento, che serve per compensare la maggiore concentrazione dei biomarcatori planctonici rispetto al IP<sub>25</sub> nei sedimenti; per tale ragione, esso deve essere ricalcolato per le diverse regioni dell'Oceano Artico. Tale proxy risulta nel suo stesso studio più preciso rispetto al marcatore IP<sub>25</sub> preso singolarmente<sup>17</sup>, correlandosi ai dati satellitari ottenuti per la copertura del sea-ice: ciò costituisce una prova del fatto che l'uso del IP<sub>25</sub>, insieme a un marcatore fitoplanctonico può risultare un metodo più affidabile<sup>18</sup>.

---

2) combinazione dei risultati del IPSO<sub>25</sub> con quelli di altri marcatori;

3) determinazione di altre possibili fonti (se esistono) per la costruzione del proxy;

4) determinazione di fattori diagenetici che possano influenzare il profilo sedimentario.

<sup>17</sup> Infatti le concentrazioni di IP<sub>25</sub> si correlano positivamente con i dati satellitari di copertura del sea-ice; tuttavia, questa correlazione sottolinea come le concentrazioni di tale proxy siano relativamente basse non solo in condizioni di copertura minima, ma anche nel caso contrario. Considerando dall'altra parte la correlazione tra il proxy PIP<sub>25</sub> e i dati satellitari, si può notare come la correlazione sia più stretta e verificata, che con il solo utilizzo del singolo proxy IP<sub>25</sub>.

<sup>18</sup> Un buon riassunto delle applicazioni e delle perplessità nell'utilizzo di questo marcatore sono disponibile in **Belt et al. (2013)**.

Tuttavia, come detto precedentemente, l'indice IP<sub>25</sub> non è funzionale in ambienti antartici, in quanto assente nei sedimenti e nel sea-ice. Per tale ragione, l'indagine sulla raccolta dei dati del HBI II viene spesso affiancata a quella di un altro lipide, cioè HBI triene III (Figura 1.3), che viene presumibilmente sintetizzato dal fitoplancton e che perciò può risultare efficace come biomarcatore della presenza di quest'ultimo. Questo rilievo portò **Massé et al. (2011)** a proporre la concentrazione relativa del HBI II e del HBI IIIa come indicatore rappresentativo del contributo di materia organica al sedimento antartico, rispettivamente dalle diatomee associate al sea-ice e dal fitoplancton. Mentre infatti HBI diene II è stato utilizzato generalmente come proxy della variabilità nell'estensione nel passato del sea-ice antartico, è stato dimostrato come HBI triene IIIa rappresenti condizioni di acque libere dal ghiaccio e/o possibili cambiamenti nella stagionalità del ciclo di formazione del sea-ice (**Collins et al., 2013**).

**Collins et al. (2013)** suggerì tuttavia che HBI III potrebbe riflettere la produttività fitoplanctonica nella zona margine del sea-ice (MIZ); tale ipotesi è stata rafforzata dai risultati ottenuti da **Smik et al. (2016a)**, che hanno rilevato sue elevate concentrazioni nell'Antartico orientale, nello strato superficiale della zona MIZ. Organismi riconosciuti come sorgente degli HBI trieni (isomeri E e Z) sono ad esempio le specie diatomee *Rhizosolenia setigera* (**Belt et al. 2017**) e *Pleurosigma intermedium* (**Belt et al. 2000**).

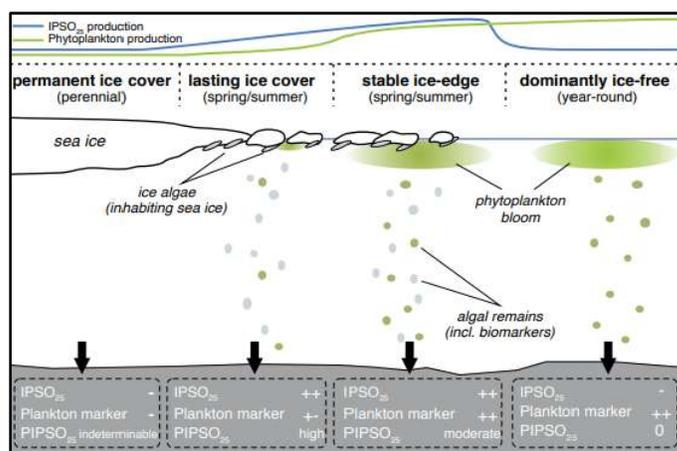
**Vorrath et al. (2019)** fu il primo ad introdurre e discutere dell'uso di un altro proxy, chiamato PIPSO<sub>25</sub> (phytoplankton-IPSO<sub>25</sub> index), sulla falsariga del PIP<sub>25</sub> costruito da **Muller et al. (2011)**, come possibile alternativa per la paleoricostruzione antartica, in grado di tenere conto anche del HBI triene da sorgenti fitoplanctoniche (Formula 1.3) (Figura 1.4).

Formula 1.3:

$$PIPSO_{25} = \frac{IPSO_{25}}{IPSO_{25} + (c * \text{phytoplankton marker})}$$

Il fattore di bilanciamento ( $c = IPSO_{25} \text{ medio} / \text{marcatore fitoplanctonico medio}$ ) viene calcolato in base alla più alta tra le differenze tra IPSO<sub>25</sub> e il biomarcatore nella regione di studio (**Muller et al. 2011, Belt and Muller, 2013; Smik et al. 2016b**). Dato che le concentrazioni del IPSO<sub>25</sub> e del HBI triene sono generalmente nello stesso range, il fattore viene spesso posto pari a uno (come **Smik et al. 2016b**).

Pur se negli ultimi decenni vi è stato un notevole aumento degli studi che vedono l'applicazione di proxy biochimici, è tuttavia da notarsi come le ricerche in Antartico siano molto meno avanzate rispetto alle corrispondenti in Artico; perciò, risulta di grande importanza una più ricca indagine, volta alla quantificazione di questi indicatori nei sedimenti di diverse regioni ai margini del continente antartico e lungo la colonna d'acqua, in modo da poter delinearne meglio limiti e punti di forza come indicatore del sea-ice. In questo modo, sarà possibile dare luogo a una sua più ampia applicazione nella ricostruzione paleoambientale e nelle costruzioni di modelli climatici e oceanografici.



**Figura 1.4** Biomarcatori usati per determinare PIPSO<sub>25</sub>, indicativi delle diatomee simpagiche (IPSO<sub>25</sub>) e del fitoplancton pelagico (HBI Z- e E- triene); Vorrath et al. 2018

### 1.3 – Scopo dello studio

Il presente studio, inizialmente svolto in laboratorio presso l'Istituto di Scienze Polari del CNR di Bologna, ha il fine di ottenere maggiori informazioni sull'utilizzo di proxy biochimici nell'Antartico e di discuterne la validità.

Come esposto in precedenza, la scarsità di studi sulla distribuzione del HBI diene II e del HBI triene III nell'Oceano Meridionale, così come sulla loro relazione con le comunità rispettivamente simpagiche e pelagiche che abitano i mari antartici, comportano che l'utilizzo dei proxy IPSO<sub>25</sub> e PIPSO<sub>25</sub> sia stato poco sfruttato nel contesto antartico, a differenza che in quello artico. Ad oggi non si hanno ancora sufficienti informazioni per un suo possibile utilizzo nei modelli climatici regionali e su più ampia scala spaziale, oltre che temporale, per poter essere sfruttato nella paleoricostruzione del sea-ice antartico.

Per contribuire al progresso delle conoscenze in questo campo, stante la limitata quantità di studi al momento disponibili, sono stati analizzati diversi campioni provenienti dal Mare di Ross, Cape Hallett, la cui relativa concentrazione dei biomarcatori è stata esaminata per il

calcolo dei proxy IPSO<sub>25</sub> e PIPSO<sub>25</sub>, che ha permesso uno studio composizionale e comparativo delle lamine caratterizzanti la carota sedimentaria, la cui deposizione è stata calcolata ricoprire un periodo di circa 300 anni. L'obiettivo principale è stato quello di ricostruire un possibile ciclo di formazione del fast-ice nel sito di campionamento e di sottolinearne la sua dinamicità. Saranno, infine, valutati eventuali limiti nell'utilizzo degli indici biochimici nelle regioni antartiche e ulteriori spunti per future ricerche.

## CAPITOLO DUE

### 2 – Materiali e metodi

Lo sviluppo di metodi analitici per l'analisi e il calcolo di proxy biochimici in Antartico è stato meno evidente che in Artico, a causa del minor numero di ricerche oltre che di una più ridotta distribuzione spaziale dei siti di campionamento per questo tipo di studi, non avendo ancora raggiunto la stessa conoscenza nella variabilità dell'applicazione di tali indici rispetto all'Oceano Artico.

Gran parte delle applicazioni di metodi biochimici per lo studio delle carote sedimentarie e/o di sea-ice, così come di campioni marini, è stata il frutto di un'attenta ed equilibrata modifica rispetto a quelli utilizzati in Artico. Tale correzione è stata basata, ovviamente, su una dissimile dinamica delle regioni polari che ne influenza le caratteristiche, sulla diversa ecologia, tra cui le diverse popolazioni di microorganismi che le abitano, e, di conseguenza, una natura e una concentrazione divergente dei biomarcatori utilizzabili.

In questo capitolo, dapprima verranno descritte l'area di studio in cui è avvenuto il carotaggio e le dinamiche che la caratterizzano, oltre che le prime fasi che hanno seguito l'estrazione, con il campionamento e le successive analisi generiche condotte in laboratorio.

In seguito, verranno discussi i metodi analitici sfruttati per l'estrazione degli HBIs e la preparazione dei campioni alla successiva fase d'identificazione e di quantificazione dei biomarcatori, condotta tramite gas-cromatografia a spettrometria di massa (GC-MS), di cui saranno descritte le specifiche impostazioni utilizzate per l'analisi.

Infine, saranno riportati i calcoli effettuati per l'ottenimento dei proxy biochimici IPSO<sub>25</sub> e PIPSO<sub>25</sub>, con annessi degli esempi esplicativi dei risultati ottenuti.

#### 2.1 – Area di studio

I campioni su cui sono state effettuate le analisi provengono da una carota di sedimento marino, raccolta con la spedizione HLF17-02, nella baia di Cape Hallet, nel Mare di Ross, Antartico (Figura 2.1a). Maggiori informazioni concernenti caratteristiche climatologiche, oceanografiche ed ecologiche del Mare di Ross sono approfondite in diversi articoli (si vedano, tra tutti: **Smith et al., 2000; Dinniman, 2003; Smith et al., 2008; Ainley, 2010; Ballard et al., 2011; Smith et al., 2012; Smith et al., 2013; Bolinesi et al. 2020**).

In breve, l'Oceano Meridionale è un sistema eterogeneo composto da un'alta varietà di regimi ambientali, ciascuno con le proprie caratteristiche chimiche, biologiche, e fisiche. Il Mare di Ross, normalmente definito come l'acqua sopra la calotta continentale da Cape Adare (71° 17' S, 170° 14' E) a Cape Colbeck (77° 07' S, 157° 54' W), è la regione antartica tra le meno influenzate dalla presenza antropica (Ainley, 2010), con maggior produttività, con una blanda circolazione e dominata dai cicli di formazione delle polinie (Dinniman et al., 2003). Infatti, pur comprendendo solo il 2% circa dell'Oceano Meridionale, racchiude uno degli ecosistemi più ricchi della piattaforma antartica, caratterizzato da un alto tasso di produzione primaria, stimata come il 28% di tutta la produzione primaria al di sotto dei 50° nell'Oceano Meridionale, nonostante la diffusa presenza di specie di predatori: il che porta all'ipotesi per cui alla base della catena trofica di questa regione vi sia una grande quantità di fitoplancton (Ballard et al., 2011; Smith et al., 2013).

La produzione in questa regione, tuttavia, risulta essere influenzata da una serie di caratteristiche fisiche che coinvolgono il Mare di Ross (Smith et al., 2000; Smith et al., 2008; Bolinesi et al., 2020), tra cui la *Deep Water* circumpolare (CDW). La CDW è una corrente relativamente calda, salata e ricca in nutrienti, la cui azione è influenzata dalla particolare topografia del territorio, che modella la presenza del sea-ice; mantiene lo strato superficiale relativamente caldo, così garantendo la sopravvivenza di alcune specie animali marine, essendo essa la maggior sorgente di calore; fornisce poi nutrienti a sufficienza per azionare la produzione primaria, regolando anche la concentrazione salina; infine, regola altresì lo scioglimento basale della *Ross Ice Shelf* (Dinniman et al., 2003). La formazione delle CDW è determinata dall'acqua di richiamo densa, che è a sua volta influenzata dal ciclo annuale di formazione del sea-ice e risulta un fattore cruciale che regola la circolazione antartica e mondiale, oltre che il sistema climatico nel suo insieme (Smith et al., 2013).

Il fitoplancton in questa regione non è solo legato al ciclo di formazione del sea-ice, ma contribuisce ad assimilare CO<sub>2</sub> atmosferica: nel ruolo che l'Oceano Meridionale ha nell'essere il maggior pozzo per la cattura della CO<sub>2</sub> antropogenica, il suo assorbimento nel Mare di Ross è regolato principalmente dalla produzione del fitoplancton (Smith et al., 2013; Rivaro et al., 2019).

Come riportato da Smith et al. (2013), due sono i fattori più importanti che influenzano le dinamiche climatiche caratterizzanti il Mare di Ross. Il primo è che risulta tra le più attive regioni ciclogetiche nel mondo, ed è perciò spesso soggetto a forti episodi temporaleschi. In

secondo luogo, la topografia della regione influenza la generazione di forti venti catabatici<sup>19</sup> provenienti dalla calotta e diretti verso l'oceano<sup>20</sup>. Da un punto di vista oceanografico, il maggior input proviene dal vortice di Ross della salata e calda ( $> 1^{\circ}\text{C}$ ) CDW, pur se parte delle acque superficiali antartiche (*Antarctic Surface Waters* - ASW) entrano nella parte orientale del Mare di Ross, vicino Cape Colbeck. Il raffreddamento atmosferico sostiene la formazione del sea-ice durante l'inverno e soprattutto quella delle polinie, le quali contribuiscono alla formazione di acque salate, dense e superficiali, che riempiono gran parte delle depressioni della *Ross Shelf* e delle zone sottostanti la calotta galleggiante. La miscela di acque provenienti dal disgelo della base della *Ross Shelf* e l'acqua che circola sotto la calotta produce la *Ice Shelf Water* (ISW), meno salata e con temperature al di sotto del punto di congelamento ( $< -2^{\circ}\text{C}$ ); la ISW è di estrema importanza per la produzione della MCDW (*Modified Circumpolar Deep Water*) (Dinniman et al., 2003; Smith et al., 2013).

Per quanto riguarda l'estensione della copertura del sea-ice, il Mare di Ross è stato spesso oggetto di studio e comparazione con altre regioni antartiche, per via del suo trend tendenzialmente positivo, anche durante il periodo di svolta e cambiamento della copertura ghiacciata antartica (periodo 2015-2016) e fino anche al 2019 (Parkinson e Cavalieri, 2012; Meredith et al. 2019<sup>21</sup>).

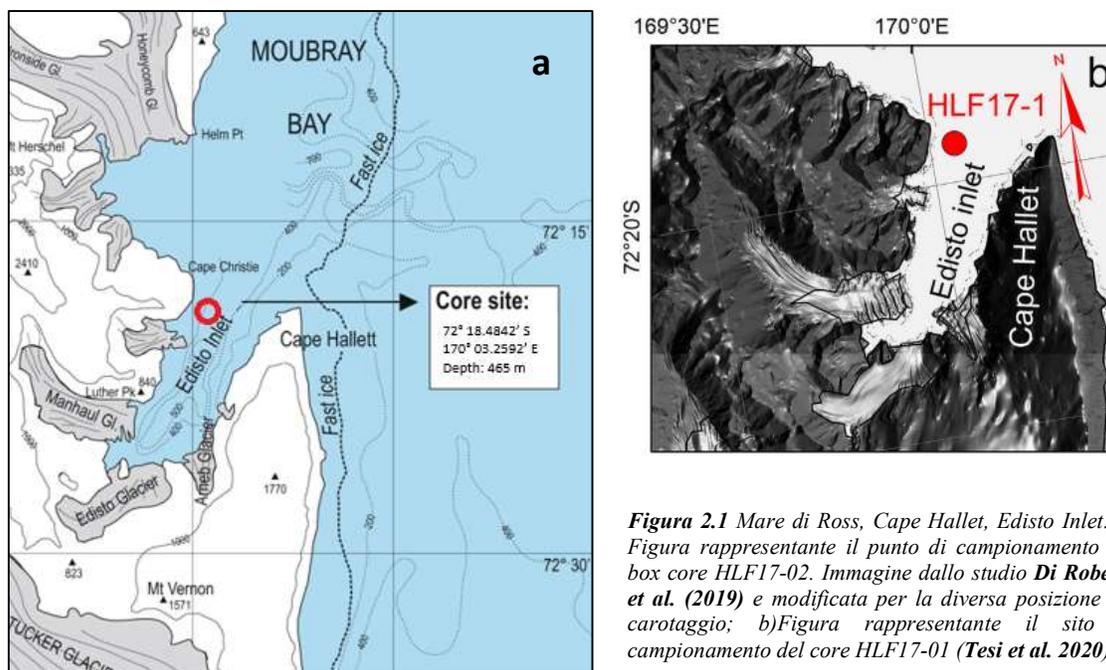
I campioni sono stati raccolti nella baia di Cape Hallet, nello specifico a Edisto Inlet (Figura 2.1a): un piccolo fiordo ricco in ghiaccio, soggetto a formazione di fast-ice, allungato nella direzione NNE-SSW. È situato dietro Cape Hallet, tra la costa della Victoria Land e la penisola di Hallet, nel Mare di Ross nord-orientale. Il fiordo misura approssimativamente 15 km in lunghezza e 4 km in larghezza, con una profondità massima che tocca circa i 500 m e un esteso fondale roccioso alla profondità di circa 400 m, che divide il fiordo a nord da Moubray Bay. Dati geofisici acquisiti durante la spedizione italiana 2005 PNRA (*National Antarctic Research Program*) hanno evidenziato che le carote sono state acquisite da sedimenti con origine nell'Olocene, caratterizzati da una sequenza laminare di origine biogena (Tesi et al., 2020).

---

<sup>19</sup> Si tratta di venti causati dall'abbassamento di grandi masse d'aria densa per azione della gravità, la cui densità è influenzata dal raffreddamento causato dalle masse di ghiaccio antartiche.

<sup>20</sup> Per un approfondimento riguardante la RAS (*Ross Ice Shelf air stream*) si veda Parish et al. (2006).

<sup>21</sup> Meredith, M., M. Sommerkorn, S. Cassotta, C. Derksen, A. Ekaykin, A. Hollowed, G. Kofinas, A. Mackintosh, J. Melbourne-Thomas, M.M.C. Muelbert, G. Ottersen, H. Pritchard, and E.A.G. Schuur, 2019: Polar Regions. In: *IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate*



**Figura 2.1** Mare di Ross, Cape Hallett, Edisto Inlet: a) Figura rappresentante il punto di campionamento del box core HLF17-02. Immagine dallo studio **Di Roberto et al. (2019)** e modificata per la diversa posizione del carotaggio; b) Figura rappresentante il sito di campionamento del core HLF17-01 (**Tesi et al. 2020**).

## 2.2 Campionamento

La carota HLF17-02 (72° 18.4842' S – 170° 03.2592' E; 465 m in profondità) è stata prelevata a Edisto Inlet nel 2017, a bordo della R/V *Italica*. Il box core analizzato in questo studio (circa 58 cm) è stato raccolto e conservato a 4°C. In laboratorio, la sezione aperta della carota è stata analizzata tramite lo scanner AVAATECH per l'acquisizione di immagini ad alta risoluzione e per l'applicazione di spettrofotometria XRF (*X-Ray Fluorescence Spectrometry*). I sedimenti sono stati campionati per ogni 0.5 cm di intervallo e i vari campioni sono stati congelati e crioessiccati prima dell'analisi.

Nello stesso sito, il carotaggio HLF17-01 (Figura 2.1b) ha fornito campioni di sedimento sui quali sono state in precedenza condotte approfondite analisi, delle quali, per attinenza a questo studio, saranno in seguito citati i metodi utilizzati (Paragrafo 2.3), riproposti per l'analisi del box core HLF17-02 avvenute antecedentemente all'estrazione degli HBIs, nello specifico, quelli riguardanti: la porosità (percentuale in acqua), il contenuto isotopico del carbonio, la misura del carbonio organico totale e, infine, la datazione degli orizzonti laminari della carota raccolta, mediante l'utilizzo del radionuclide  $^{210}\text{Pb}$  (**Tesi et al. 2020**).

Il box core HLF17-02 si presenta con un aspetto fortemente laminare (figura 2.2); perciò, esso è caratterizzato da un'alternanza tra lamine chiare (rappresentate da un colore scuro nel risultato spettrometrico a raggi X; figura 2.3), e lamine scure (al contrario, rappresentate di colore chiaro

nella figura della radiografia; figura 2.3). La presenza di tali lamine, con diversa composizione e granulometria, rispecchia il sistema dinamico del fast-ice, sottoposto all'influenza di numerosi forzanti climatici. La composizione e le caratteristiche delineanti la diversa natura di queste lamine verrà discussa in seguito.

### 2.3 Bulk Analysis

I campioni liofilizzati sono stati macinati e omogenizzati in un mortaio. I sedimenti, una volta acidificati (1.5 M HCl) sono stati analizzati usando un *Thermo Fisher Elemental Analyser* (FLASH, 2000 CHNS/O), insieme a un *Thermo Finnigan Delta plus*, cioè uno spettrometro di massa isotopica (IRMS – *Isotope ratio mass spectrometry*), per l'analisi del contenuto in carbonio organico (OC; wt.%) e degli isotopi stabili del carbonio ( $\delta C^{13}$ , ‰) (Tesi et al. 2012; Tesi et al. 2020).

La datazione delle lamine nel box core è stata stimata tramite l'utilizzo del radionuclide a corta vita media  $^{210}Pb$ . La sua attività è stata derivata dal nuclide figlio,  $^{210}Po$ , mediante spettrometria alfa.

Per maggiori approfondimenti riguardo i metodi utilizzati per le analisi precedentemente citate, nonché per altre ricerche condotte sui campioni del HLF17-01, si veda Tesi et al. (2020).

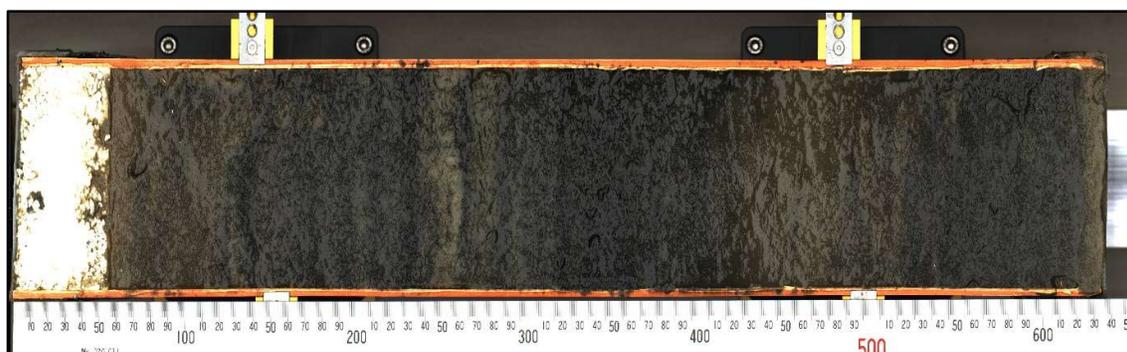


Figura 2.2 Sezione box core HLF17-02.

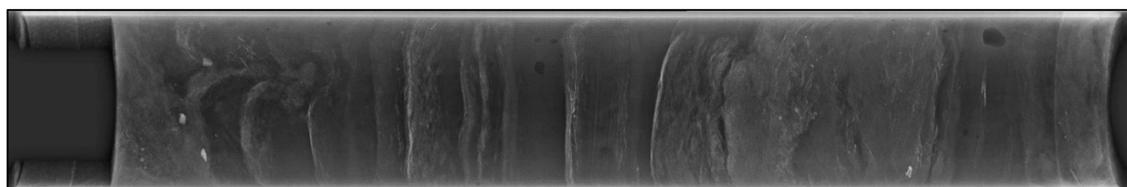


Figura 2.3 Radiografia a raggi X del box core HLF17-02.

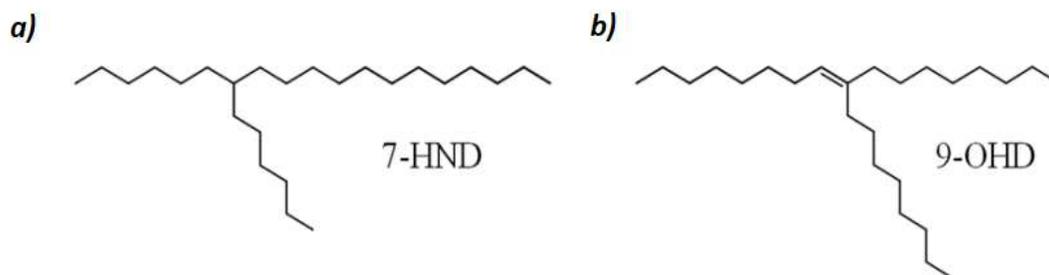
## 2.4 Metodi analitici

In questo paragrafo verranno discussi i metodi analitici adottati per la preparazione, l'estrazione e purificazione dei campioni oggetto di studio, propedeutici alla successiva fase di quantificazione e analisi in GC-MS<sup>22</sup>.

Il metodo utilizzato deriva dal metodo descritto da **Smik et al. (2016b)** e da **Belt et al. (2019)**, opportunamente modificato, come già presentato anche in **Tesi et al. (2020)**.

### 2.4.1 Standard

Per permettere la quantificazione, mediante l'utilizzo della GC-MS, degli HBIs estratti (nel caso specifico di questo studio, del HBI diene II e del HBI triene III), sono stati aggiunti degli standard interni all'inizio della procedura analitica di estrazione. Tali standard sono stati selezionati per il loro utilizzo poiché entrambi sono idrocarburi ramificati composti da una catena di 25 atomi di carbonio e non presenti normalmente nei sedimenti: pertanto, la loro concentrazione non interferisce con molecole nei campioni. Essi sono il 7-esilnonadecano (7-HND; 1  $\mu$ L, 0.0137 – 0.0114  $\mu$ g/ $\mu$ L; Fig.2.1a) e il 9-octileptadecano-8-ene (9-OHD; 1  $\mu$ L, 0.0179 – 0.0149  $\mu$ g/ $\mu$ L; Fig. 2.1b): il loro metodo di preparazione è riportato nello studio di **Belt et al. (2012)**.



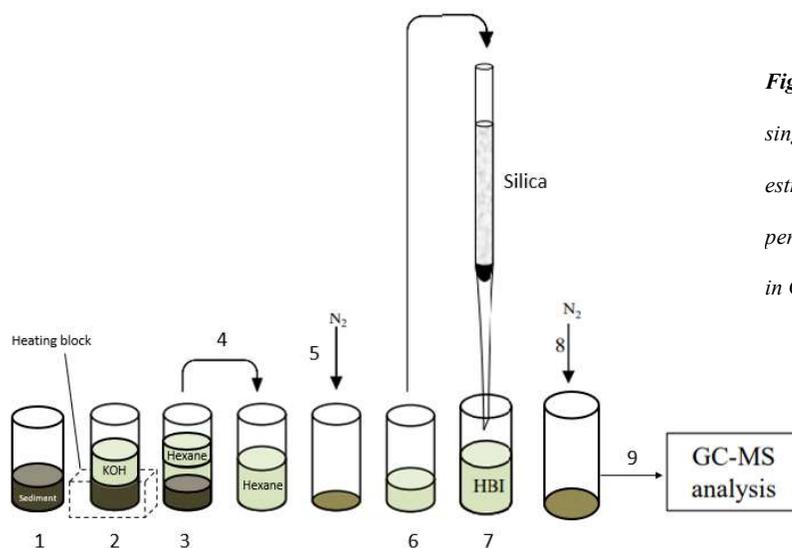
**Figura 2.4** Strutture chimiche degli standard interni utilizzati per la quantificazione dei biomarcatori: a) 7-esilnonadecano (7-HND); b) 9-octileptadecano-8-ene (9-OHD).

<sup>22</sup> Abbreviazione per gas-cromatografia attraverso spettrometria di massa. Nel caso di tale studio è stato utilizzato come metodo di acquisizione il SIM (*Selected Ion Monitoring*), dato il rapporto m/z (massa/carica dello ione) noto.

## 2.4.2 Estrazione HBI

A seguito della loro macinazione tramite l'ausilio di un mortaio, i campioni sono stati pesati e posti in delle fiale, etichettate con riferimento al nome della crociera del carotaggio e al numero identificativo, con circa 0.5-1 g di sedimento per ciascun livello di profondità, ognuno rappresentante circa 0.5 cm della carota di provenienza; sono stati poi aggiunti gli standard: circa 0.01 µg per ciascun tipo di standard (7-HND e 9-OHD), per permettere la quantificazione dei lipidi in fase di GC-MS.

I sedimenti sono stati in seguito saponificati con circa 3 mL di metanolo KOH (KOH, 5%; MeOH/H<sub>2</sub>O, 9:1), e comunque con una dose sufficiente a ricoprire il campione con un eccesso di circa 1 mL sopra la superficie di sedimento. Una volta chiusa la fiala, i campioni sono stati mescolati nel vortex per circa 10 s e sono stati posti nel forno per l'essiccazione a 70 °C per 1 h (Figura 2.5, punto 2).



**Figura 2.5** Schematizzazione delle singole tappe del procedimento di estrazione degli HBIs e purificazione per l'analisi dei campioni sedimentari in GC-MS.

I lipidi non saponificabili (NSL: *non-saponifiable lipids*), inclusi gli HBIs, sono stati estratti attraverso l'utilizzo di un solvente organico (esano; ca 2 mL), poi mescolati nel vortex (ca 20 s) e successivamente posti in centrifuga per 2 minuti a 2500 rpm (Figura 2.5, punto 3). A questo punto il solvente e la componente NSL, estratti dalla restante parte sedimentata, sono stati separati con una delicata procedura attraverso l'utilizzo di una pipetta di vetro e trasferiti in una provetta (una per ciascun campione), prestando attenzione che non vi fossero residui del deposito (Figura 2.5, punto 4). Quest'ultima fase, cioè a partire dall'aggiunta di esano fino alla separazione del surnatante, è stata ripetuta altre due volte, trasferendo la porzione di volta in volta estratta con gli HBIs e collezionandola nelle stesse provette delle precedenti estrazioni.

È stato infine rimosso il solvente tramite l'azione di un leggero flusso di azoto (a ca. 25 °C), prestando attenzione ad evitare una qualsiasi perdita degli HBIs, rimuovendo le provette immediatamente dopo l'evaporazione del solvente (Figura 2.5, punto 5).

### **2.4.3 Purificazione**

I lipidi non saponificabili, nel nostro caso gli HBIs, sono stati parzialmente purificati prima della analisi in GC-MS, per rimuovere altri composti chimici complessi che avrebbero potuto interferire con i lipidi in interesse.

A seguito dell'ultima fase precedentemente descritta (rimozione del solvente con N<sub>2</sub>), gli HBIs sono stati nuovamente dissolti con esano (ca 0.5 mL) e miscelati in vortex. Successivamente, essi sono stati trasferiti in una colonna cromatografica a piccola scala, composta da una pipetta di vetro contenente un piccolo tappo di cotone (una pallina di piccole dimensioni) e silice deattivata per cromatografia (ca 0.5 g; 60-200µm). Prima dell'aggiunta degli HBIs, le colonne sono state pretrattate con l'esano (ca 3mL) per omogenizzare la fase stazionaria della silice, in modo tale che essa agisse meglio nella purificazione della soluzione estratta.

Gli idrocarburi, una volta trasferiti nella colonna, sono stati diluiti con esano (ca 6 mL) e gli HBIs così estratti e purificati sono stati raccolti in piccole fiale di vetro (ca. 7mL), preparate precedentemente, adeguate alla utilizzazione nella macchina per la GC-MS (Figura 2.5, punto 6-7).

Il solvente è stato poi nuovamente rimosso tramite l'azione di un leggero flusso di azoto (a ca. 25 °C), prestando sempre attenzione a non sottoporre i campioni all'evaporazione per un eccessivo periodo di tempo (Figura 2.5, punto 8).

## **2.5 Quantificazione HBIs e calcolo PIPSO<sub>25</sub>**

In questo paragrafo saranno discussi i metodi utilizzati per l'analisi in gascromatografia, così come dei risultati ottenuti da quest'ultima, necessari per il calcolo degli indici IPSO<sub>25</sub> e PIPSO<sub>25</sub>.

Successivamente al metodo analitico descritto nel precedente paragrafo, i campioni sedimentari oggetto dello studio sono stati sottoposti a gascromatografia, mediante la modalità spettrometria di massa (GC-MS), e di seguito verranno descritte le condizioni poste per l'analisi.

Ne segue un sottoparagrafo riguardo all'identificazione degli HBIs, dunque ai parametri necessari per riconoscere tali molecole in base ai risultati ottenuti dalla GC-MS, e alla

quantificazione degli stessi, calcolandone la concentrazione in funzione della quantità di sedimento e di standard aggiunto; a tale scopo, verrà illustrato il calcolo dell'indice IPSO<sub>25</sub>.

Infine, ottenuti i risultati della quantificazione degli HBIs dei diversi campioni sedimentari, verrà descritto il metodo di calcolo dell'indice PIPSO<sub>25</sub>.

### 2.5.1 Gascromatografia-Spettrometria di massa (GC-MS)

Prima dell'analisi gascromatografica, i campioni contenenti gli analiti di interesse sono stati concentrati con una quantità nota di esano (ca. 100 µL).

Gli HBIs sono stati quantificati usando un cromatografo *Agilent 7820°* dotato di una colonna J&W DB5-MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm), insieme ad un rivelatore selettivo di massa (MSD) 5977b. Nel forno la temperatura di rampa è stata programmata con un riscaldamento da 55 °C a 300 °C a 10 °C min<sup>-1</sup>. Durante il funzionamento, l'MSD ha operato in modalità SIM (*Selective Ion Monitoring*), per la sua maggior selettività e sensibilità, conoscendo i rapporti m/z dei composti di interesse, precedentemente determinati<sup>23</sup> (**Belt et al. 2012; Smik et al. 2016b; Belt et al. 2018**).

### 2.5.2 Identificazione e quantificazione

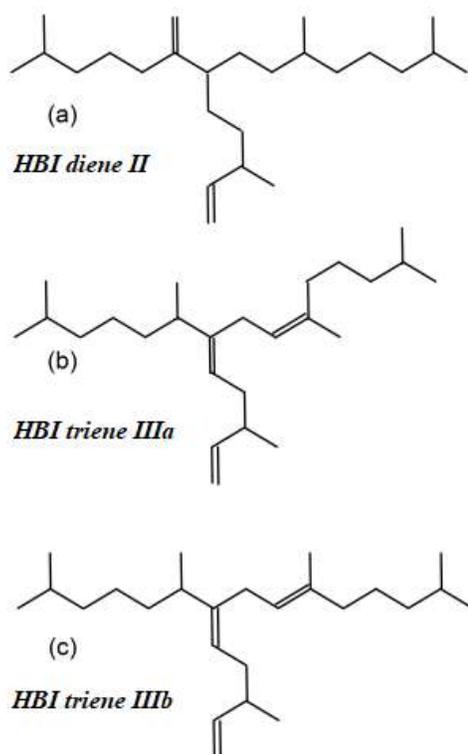
Tutti i dati rilevati dal GC-MS sono stati elaborati e analizzati attraverso l'utilizzo del software *Agilent Chemstation*<sup>24</sup>.

Il proxy biochimico IPSO<sub>25</sub> è stato calcolato a partire dalla quantificazione del HBI diene II (HBI II), prodotto dalle diatomee associate al sea-ice, e la medesima formula è stata utilizzata per la quantificazione del biomarcatore HBI triene III (HBI III), originato da diatomee presenti in acque libere dalla copertura ghiacciata. Tali marcatori sono stati identificati tramite la comparazione della loro spettrometria di massa con i risultati precedentemente ottenuti. Sono stati analizzati due stereoisomeri di HBI triene III, già descritti nello studio di **Vorrath et al. (2019)** come le due forme isomeriche HBI Z-triene e HBI E-triene. In questo studio ci si riferirà a essi con i nomi di HBI triene IIIa (HBI IIIa) e HBI triene IIIb (HBI IIIb), così come si rinviene in **Smik et al. (2016b)**.

---

<sup>23</sup> È stata adoperata la tecnica TIC (Total Ion Chromatogram), che permette una “descrizione” completa, pur se con meno precisione, del contenuto del campione in analisi.

<sup>24</sup> Un pacchetto di software per il controllo dei dati ottenuti da diversi metodi di analisi, tra cui la gascromatografia, per il sistema operativo Windows. Per maggiori dettagli, si visiti il website della casa sviluppatrice: <https://www.agilent.com/>



**Figura 2.6** Le strutture molecolari degli HBIs: a) Diene II; b) Triene IIIa; c) Triene IIIb

Nello specifico, ciascun lipide è stato identificato mediante: lo ione molecolare ( $M^+$ ; HBI diene II  $m/z = 348.3$ ; HBI triene IIIa e IIIb  $m/z = 346.3$ ), la loro caratteristica spettrometria di massa e gli indici di ritenzione<sup>25</sup> (HBI II: 2082; HBI IIIa: 2047; HBI IIIb: 2094). La quantificazione degli HBIs è stata ottenuta mediante integrazione, e successiva normalizzazione, dell'area del picco di segnale dello ione molecolare di ciascun analita, con l'area di picco corrispondente agli standard interni (9-OHD  $m/z = 350.3$ ; 7-HND  $m/z = 99.0$ ).

Successivamente, i dati riguardanti l'efficienza di estrazione, la massa del sedimento usato per l'estrazione, così come la quantità di IS (*internal standard*) e il fattore di risposta RF (*response factor*) sono stati utilizzati per il calcolo della formula 2.1.

Formula 2.1:

$$\text{HBI } (\mu\text{g g}^{-1} \text{ dry sediment}) - \text{IPSO}_{25} \text{ (per HBI II)} = \frac{\frac{P_A \text{HBI}}{P_A \text{IS}} * RF}{m \text{ dry sediments (g)}} * m \text{ IS } (\mu\text{g})$$

<sup>25</sup> Calcolati in precedenti studi grazie al tempo di ritenzione degli n-alcani adiacenti (nC20 e nC21), in quanto gli HBIs, compreso l'IP25, ricadono sempre tra i due nella sequenza di alcani. Per approfondimenti sul procedimento seguito e formule adoperate, si consulti: **Belt et al. (2012)**.

Dove  $P_A$  è l'area del picco di ciascun lipide ( $P_{AHBI}$ ) e degli standard ( $P_{AIS}$ ), come risultato dai cromatogrammi del GC-MS.

Il rapporto tra l'area di picco del HBI e quella dello standard interno viene moltiplicato per un fattore, chiamato fattore di risposta RF, per bilanciare le due differenti risposte nello spettro di massa. Perciò, il rapporto modificato tra i picchi viene diviso per la massa (g) di sedimento secco precedentemente pesato, e poi moltiplicato per la massa ( $\mu\text{g}$ ) di standard aggiunto ai campioni prima dell'estrazione degli HBIs. L'RF considerato nel calcolo è stato ricavato da **Smik et al. (2016b)** per ciascun tipo di lipide.

Nella Tabella 2.1 vengono riportati degli esempi di calcolo del proxy IPSO<sub>25</sub> (HBI II) e per i due tipi di HBI III analizzati, prendendo come dati di riferimento per lo standard quelli ottenuti con il 9-OHD.

HBI	$P_{AHBI}$	$P_{AIS}$	RF	$\frac{P_{AHBI}}{P_{AIS}} * RF$	$\frac{\frac{P_{AHBI}}{P_{AIS}} * RF}{m \text{ dry sediments (g)}}$	$\frac{\frac{P_{AHBI}}{P_{AIS}} * RF}{m \text{ dry sediments (g)}} * mIS (\mu\text{g})$
<b>HBI diene II</b>	1908	378.4	11.49	57.92	120.2	1.646
<b>HBI triene IIIa</b>	44.12	378.4	1.82	0.212	0.440	0.006
<b>HBI Triene IIIb</b>	27.73	378.4	1.82	0.133	0.277	0.004

**Tabella 2.1** Esempio di calcolo per quantificare la concentrazione di HBIs nel sedimento, usando la formula 2.1. L'esempio mostra i risultati ricavati dal campione 80.1 HLF17-02. RF= fattore di risposta; massa sedimento = 0.482 g; massa standard interno (9-OHD)= 0.0137 $\mu\text{g}$

### 2.5.3 Calcolo dell'indice PIPSO<sub>25</sub>

L'indice PIPSO<sub>25</sub> è stato calcolato usando le concentrazioni (IPSO<sub>25</sub>) del lipide HBI II e del lipide HBI III, calcolate mediante il procedimento appena descritto.

La formula qui utilizzata deriva da quella adoperata nello studio di **Vorrath et al. (2019)**, come modifica rispetto a quella utilizzata per il calcolo del PIP<sub>25</sub> in **Muller et al. (2011)**.

Formula 2.2:

$$PIP_{SO_{25}} = \frac{IPSO_{25}}{IPSO_{25} + (c * \text{phytoplankton marker})}$$

Formula 2.3

$$c = \frac{\text{mean } IPSO_{25}}{\text{mean phytoplankton marker}}$$

Il fattore di bilanciamento *c* viene calcolato mediante il rapporto tra i valori medi degli indici IPSO<sub>25</sub> e HBI III, calcolati nei sedimenti analizzati. È stato utilizzato un fattore *c* di bilanciamento pari a 1, come nel procedimento seguito da **Smik et al. (2016b)**. L'indice PIPSO<sub>25</sub> è stato calcolato mediante l'utilizzo di entrambi i marcatori fitoplanctonici analizzati in questo studio, ricavando perciò il PIPSO<sub>25</sub> sia con HBI triene IIIa, sia con HBI triene IIIb.

Nella tabella 2.2 vengono riportati degli esempi di calcolo dell'indice PIPSO<sub>25</sub> per i due tipi di marcatori fitoplanctoni, prendendo come dati di riferimento quelli calcolati nel precedente paragrafo.

**Tabella 2.2** Esempio di calcolo del proxy PIPSO<sub>25</sub>, usando la formula 2.2. L'esempio mostra i risultati ricavati dal campione 80.1 HLF17-02. *c* (fattore di bilanciamento) = 1. PIPSO<sub>25</sub> è stato calcolato per entrambi i marcatori fitoplanctonici HBI IIIa e HBI IIIb.

Risultati HBIs (µg g <sup>-1</sup> dry sediment)		
Diene II	Triene IIIa	Triene IIIb
1.646	0.006	0.004

P <sub>Z</sub> IPSO <sub>25</sub> (con Triene IIIa)	
<i>IPSO<sub>25</sub> + (c * phytoplankton marker)</i>	P <sub>Z</sub> IPSO <sub>25</sub>
1.652	0.996
P <sub>E</sub> IPSO <sub>25</sub> (con Triene IIIb)	
<i>IPSO<sub>25</sub> + (c * phytoplankton marker)</i>	P <sub>E</sub> IPSO <sub>25</sub>
1.650	0.998

## CAPITOLO TRE

### 3. Risultati e discussione

La costruzione degli indici biochimici per la paleoricostruzione della copertura del fast-ice nelle regioni Antartiche ha sempre tratto la propria origine da quelli dapprima utilizzati in Artico; tuttavia, i più recenti studi applicano i proxy antartici tenendo conto di quelle che sono le diverse caratteristiche ambientali in Antartide, provando a ricostruire i fenomeni passati che ne hanno mutato le componenti e prendendo in esame quelli che sono i forzanti climatici che, oggi, sappiamo influenzare questi luoghi.

Stanti le informazioni attualmente note sull'utilizzo di questi indici, emerge la necessità di un loro uso incrociato, sia tra di loro, sia insieme ad altri metodi, attualmente in uso ma di diversa natura, così da poterne valutare la variabilità e le criticità su cui andare a intervenire, al fine di rendere nel futuro l'uso dei proxy biochimici uno tra i più efficaci metodi per la paleoricostruzione del sea-ice antartico.

Questo capitolo è stato suddiviso in tre sezioni, ognuna riguardante una famiglia di marcatori analizzata a partire dai campioni sedimentari raccolti in Edisto Inlet.

Nella prima sezione saranno descritti i risultati ottenuti per le analisi biogeochimiche svolte prima dell'estrazione degli HBIs, in particolare del contenuto in acqua (%), della composizione isotopica del carbonio  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) e quelli ottenuti per il IPSO<sub>25</sub> (indice del sea-ice), proxy calcolato a partire dalla concentrazione del HBI diene II; infine, saranno discussi e confrontati i risultati descritti in questo paragrafo, per poter ipotizzare gli eventi che si sono susseguiti nel tempo e che hanno causato la deposizione delle lamine evidenziate nella carota sedimentaria.

Nella seconda sezione saranno invece descritti i risultati ottenuti per il marcatore fitoplanctonico HBI triene III, in particolare attraverso l'analisi di due forme isomeriche: HBI triene IIIa (Z-triene) e HBI triene IIIb (E-triene), entrambi bioprodotti da specie fitoplanctoniche pelagiche, la cui sopravvivenza risulta favorita dalla parziale o totale assenza del sea-ice; saranno infine discussi e posti a confronto i risultati ottenuti sia per le due forme isomeriche e sia del HBI IIIa con l'indice IPSO<sub>25</sub>, per poterne apprezzare maggiormente la variabilità e la sua significatività nella paleoricostruzione della copertura ghiacciata.

Nella terza e ultima sezione saranno descritti i risultati ottenuti per il proxy di nuova natura, formulato da **Vorrath et al. (2019)**: P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub>, ottenuto a partire dai valori calcolati per gli indici IPSO<sub>25</sub> e HBI IIIa. Dopo averne discusso la sua applicazione mediante la comparazione

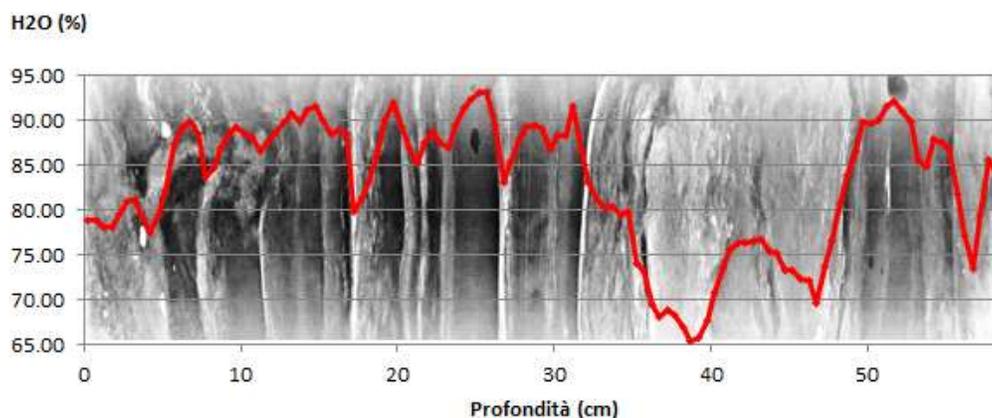
del  $P_zIPSO_{25}$  con gli altri fattori analizzati in questo studio per l'analisi dei campioni sedimentari, verrà proposta una variante del proxy così calcolato, mediante l'utilizzo di un nuovo fattore di bilanciamento, giustificato dai risultati medi ottenuti per i marcatori specificamente analizzati; il quale verrà a sua volta comparato con gli altri indici analizzati, così da ipotizzare una più articolata ricostruzione degli eventi che hanno causato la forte laminazione della carota.

### 3.1 Risultati $IPSO_{25}$

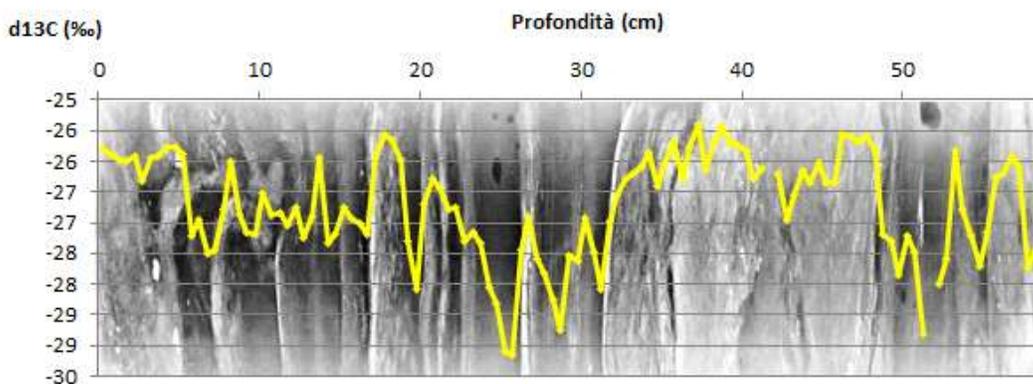
#### 3.1.1 Descrizione lamine mediante risultati bulk analysis

Mediante i metodi descritti nel paragrafo 2.3, precedentemente all'estrazione degli HBIs, sono state condotte analisi preliminari di carattere generale (*bulk analysis*) dei campioni sedimentari, per capire la diversità nella composizione laminare della carota analizzata. Le indagini si sono incentrate su alcune caratteristiche biogeochimiche dei campioni, e, in particolare, quelle che verranno di seguito riportate e discusse sono riguardanti il contenuto in acqua (%) e la composizione isotopica del carbonio  $\delta^{13}C$  (‰). Rispettivamente, queste due caratteristiche descrivono la porosità, riflettendo perciò la quantità di materiale, inorganico e organico, depositato, e il frazionamento isotopico a carico delle alghe, che rispecchia le condizioni di apertura o chiusura della baia.

Altre analisi, quali il contenuto in carbonio organico (TOC, %), sono servite per calcoli che saranno riportati in seguito (normalizzazione dell'indice  $IPSO_{25}$ ), ma che non verranno discussi in questo sottoparagrafo.



**Figura 3.1** HLF17-02: grafico della variabilità nel contenuto in  $H_2O$  (%) lungo la profondità del box core (0-58.5 cm); immagine sfondo: radiografia box core carota HLF17-02.



**Figura 3.2** HLF17-02: grafico della variabilità nel contenuto in  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) lungo la profondità del box core (0-58.5 cm); immagine sullo sfondo: radiografia box core carota HLF17-02.

Per lo studio del contenuto in acqua (%) e del fattore  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) sono stati analizzati 117 campioni sedimentari, derivanti da un campionamento ogni 0.5 cm della carota da 58.5 cm, che era stata precedentemente stimata rappresentare le deposizioni avvenute nel sito in un arco di tempo di circa 300 anni (si veda paragrafo 1.2; per il metodo adoperato si veda **Tesi et al. 2020**); non se ne può tuttavia ancora dedurre una sedimentazione continua lungo gli anni, in quanto potrebbero essersi susseguiti periodi di minore, maggiore o perfino assente accumulo di materiale.

Le immagini delle figure 3.1 e 3.2 sono frutto di una radiografia a raggi X della carota HLF17-02, in cui i colori più chiari e più scuri sono invertiti rispetto a quelli raffigurati nell'immagine della sezione (Figura 2.2); si presti attenzione a come, da qui in avanti, verranno menzionate le lamine e la loro rispettiva colorazione secondo come riportato nell'immagine della radiografia a raggi X.

Si può innanzitutto notare una forte laminazione nella parte più superficiale, seguita da una densa lamina chiara a ridosso dell'intervallo 35-49 cm circa. Tale andamento è in linea con i dati ricavati per le due proprietà qui discusse e, in particolare, le due tipologie di lamine presentano caratteristiche totalmente opposte tra di loro, a sottolineare come rappresentino due condizioni diverse nella copertura del fast-ice nella baia.

Il contenuto in acqua (Figura 3.1) presenta valori compresi tra 65.42% (38.5-39 cm) e 93.23% (25.5-26 cm). L'andamento segue in modo accurato quello delle lamine, e, nello specifico, fino all'intervallo 5-5.5 cm circa della carota, corrispondenti alla prima lamina chiara, la percentuale si mantiene piuttosto bassa se confrontata con le successive lamine di colore scuro. Infatti, si nota come il valore circa al di sotto dell'85% è stato raggiunto a ridosso della prima lamina

chiara e in quelle seguenti, corrispondenti agli intervalli 7.5-8.5 cm, 17-17.5 cm, 21-21.5 cm, 26.5-27.5 cm, 32-49 cm, 53-54 cm e infine 55.5-58 cm. Tali tratti sono intervallati dalla presenza di lamine scure, alcune delle quali caratterizzate da picchi sopra al 90%: 13.5-15 cm, 19.5-20 cm, 24-26 cm, 31-31.5 cm, e infine 51-52 cm.

Di particolare interesse risulta la lamina di colore chiaro nell'intervallo 32-49 cm circa, che ben si distingue dalla restante laminazione della carota, la quale, fino a quel punto, si distribuisce invece in modo relativamente regolare. Non è stato possibile delineare se essa sia stata il frutto di un'unica fase di forte deposizione o se, diversamente, si sia originata dalla somma di diverse fasi, che nel complesso hanno dato luogo ad una lamina caratterizzata da una forte densità; quest'ultima ipotesi potrebbe essere avvalorata dalla presenza di un leggero aumento nel contenuto in acqua a ridosso dell'intervallo 40.5-44 cm.

La composizione isotopica del carbonio  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) presenta valori compresi tra -29,15‰ (25,5-26 cm) e -25,39‰ (37-37,5 cm). L'andamento segue in modo accurato quello delle lamine e risulta invece inverso a quello del contenuto in acqua. Infatti, esso presenta valori maggiori rispetto alle lamine scure negli intervalli: nella prima lamina chiara (fino a circa 5,5 cm), 7,5-8,5 cm, 13-14 cm, 17-19 cm, 20-21,5 cm, 26,5-27 cm, 31,5-49 cm, 53-54 cm e infine 55,5-57 cm; tali picchi caratterizzano la presenza di lamine chiare, al contrario della proprietà precedentemente vista, che presenta valori in calo a ridosso di tali lamine. Anche in questo caso i tratti sono intervallati dalla sussistenza di valori opposti a ridosso delle lamine scure, in particolare: 5.5-7.5 cm, 14-15 cm, 16-17 cm, 19-20 cm, 24-26 cm, 27.5-29, 30.5-31.5 cm, 50.5-53 cm, 54-55.5 cm e infine 57.5-58.5 cm.

La lamina chiara, precedentemente citata per la percentuale in acqua, anche in questo caso è caratterizzata da valori che risaltano rispetto al resto della carota, pur se presenta anch'essa un'anomalia a ridosso dell'intervallo 40.5-44 cm, in diminuzione rispetto agli altri valori, che combacia con valori in aumento in  $\text{H}_2\text{O}$  %.

Si osserva come il fattore  $\delta^{13}\text{C}$  non sembri subire fenomeni di degradazione che ne alterano il segnale lungo la carota e come i valori di picco corrispondono a lamine di maggior densità, perciò con una più rilevante deposizione litologica.

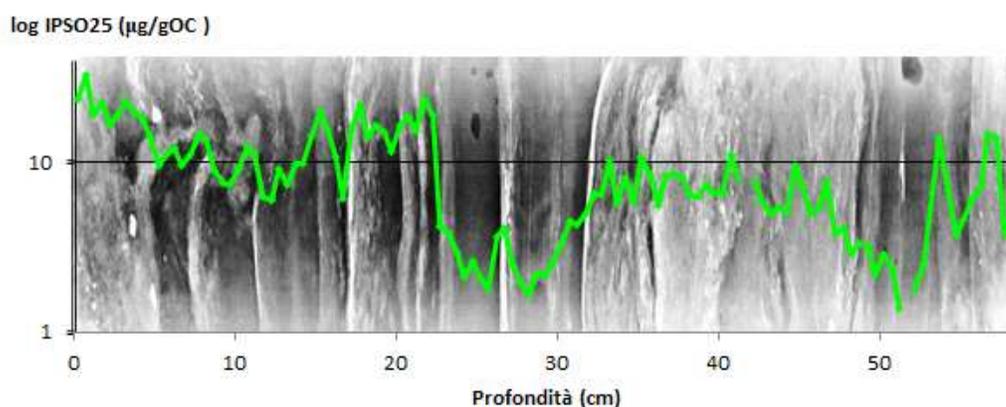
### **3.1.2 Descrizione lamine mediante risultati IPSO<sub>25</sub>**

L'indice IPSO<sub>25</sub> (introdotto nel paragrafo 1.2 e sottoparagrafo 2.5.2) è stato calcolato per 117 campioni, mediante l'analisi e la quantificazione del HBI diene II; nel caso descritto è stato

utilizzato come standard di riferimento il 9-octileptadecano-8-ene (9-OHD; 1  $\mu\text{L}$ , 0.0179-0.0149  $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ), come fattore di risposta (RF) il valore 11.49 (Smik et al. 2016b) e una massa di sedimento secco compresa tra 0.5-1 g.

Successivamente al calcolo del proxy IPSO<sub>25</sub> per ciascun campione, i valori sono stati normalizzati rispetto alla quantità di carbonio organico totale (TOC, %), analizzato in fase precedente a quella dell'estrazione degli HBIs, in quanto il biomarcatore HBI diene II è un lipide biosintetizzato che sedimenta per deposizione di materiale organico (diatomee simpagiche).

L'indice IPSO<sub>25</sub> ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{OC}^{-1}$ ) presenta valori compresi tra 1.38  $\mu\text{g/g OC}$  (51-51.5 cm) e 32.95 (0.5-1 cm).



**Figura 3.3** HLF17-02: grafico dell'indice IPSO<sub>25</sub> ( $\mu\text{g/g OC}$ ) lungo la profondità del box core (0-58.5 cm); immagine sullo sfondo: radiografia box core carota HLF17-02.

L'andamento di tale indice presenta una variabilità che segue la laminazione della carota, pur se soggetto ad una progressiva degradazione del segnale, dovuta alla diagenesi dei sedimenti marini che via via si trovano a una sempre maggior profondità. Per tale motivo risulta più utile valutare la variazione del proxy IPSO<sub>25</sub>, in concerto con altre variabili, per descrivere le lamine sedimentarie, piuttosto che i suoi valori quantitativi.

Le lamine chiare sono caratterizzate da valori di picco del proxy biochimico, in particolare i valori risultano in crescita negli intervalli: della prima lamina chiara (fino a circa 4.5), 7-8.5 cm, 10-11 cm, 13-15.5 cm, 17-22.5 cm, 26-27 cm, 31-49 cm, 52.5-54 cm e infine 56-57.5 cm. Le lamine scure della carota in esame sono, al contrario, caratterizzate da valori in decrescita: in particolare, gli intervalli di minimo meglio osservabili sono: 5-7 cm, 8.5-10 cm, 11-13 cm, 16-17 cm, 22.5-26 cm, 27-30 cm, 49-52.5 cm, 54-56 cm e infine 57.5-58.5 cm.

In relazione con quanto precisato precedentemente riguardo alla degradazione del proxy IPSO<sub>25</sub>, si noti come i valori nel segnale caratterizzanti la prima lamina chiara non siano dello stesso ordine di grandezza rispetto a quelli che definiscono la spessa lamina chiara nell'intervallo 31-49 cm, pur se la tendenza generale di un aumento possa essere comunque osservata, così come la presenza di un tratto anomalo (41-44.5 cm), con una diminuzione del segnale.

### 3.1.3 Discussione e comparazione risultati

Come già esposto in precedenza<sup>26</sup>, **Massè et al. (2011)** ha distinto intervalli di concentrazioni isotopiche  $\delta^{13}\text{C}$  caratteristici per campioni di sea ice, fitoplanctonici e sedimentari, descrivendone l'importanza per la distinzione dei diversi HBIs e per la ricostruzione del ciclo di copertura del fast-ice. Il suo lavoro ha costituito la base per altri studi, concernenti campioni di diversa natura di origine antartica (**Belt et al. 2016; Smik et al. 2016b; Smik et al. 2016a; Schmidt et al. 2018; Belt et al. 2018; Vorrath et al. 2019; Lamping et al. 2019; Tesi et al. 2020**).

I fattori che causano un arricchimento in  $\delta^{13}\text{C}$  nei sedimenti marini, rispetto a condizioni di apertura nel sea ice, e in particolare in periodi di forte afflusso di materiale organico in deposizione (lamina scura nella figura 2.2; lamina chiara nella figura 2.3), rappresentano ancora una questione discussa. Principalmente, contesti assimilabili a quelli privi di fast-ice permettono un continuo apporto di  $\text{CO}_2$ , arricchendone le acque superficiali; il favorito assorbimento dell'isotopo più leggero del carbonio ( $^{12}\text{C}$ ) durante la fotosintesi, comporta una maggior presenza di tale isotopo (data appunto la cattura di  $^{12}\text{CO}_2$ ), mentre una più scarsa concentrazione nei campioni sedimentari di origine organica dell'isotopo  $^{13}\text{C}$ , sfavorito per via della sua pesantezza: provocando così una diminuzione in  $\delta^{13}\text{C}$ . Al contrario, situazioni di copertura in sea-ice non permettono un grande apporto di  $\text{CO}_2$ , conducendo le popolazioni algali ad utilizzare in parte  $^{13}\text{CO}_2$ , riducendo così il frazionamento isotopico e vanificando la preferenza sull'utilizzo di un isotopo più leggero: da ciò ne deriva un impoverimento di  $^{12}\text{C}$  nei sedimenti ricchi in materia organica e un conseguente aumento dell'isotopo  $^{13}\text{C}$  e dunque in  $\delta^{13}\text{C}$ .

---

<sup>26</sup> Si veda Paragrafo 1.2.

Come si può notare dal grafico 3.2, le lamine chiare<sup>27</sup>, più dense nella loro composizione rispetto a quelle scure, risultano avere valori di picco nella composizione isotopica  $\delta^{13}\text{C}$ . Tali risultati possono ipoteticamente essere spiegati come conseguenza di diversi eventi, distribuiti in più intervalli temporali, di chiusura della baia, causata da una maggior copertura in sea-ice, che ne ha provocato una diminuzione nella  $\text{CO}_2$  disponibile per la fotosintesi degli organismi che abitano il fast-ice e dunque ad un minor frazionamento isotopico del carbonio. In ossequio a tale ipotesi, le lamine scure potrebbero essere al contrario rappresentative di periodi di apertura della baia, con una maggior consistenza delle popolazioni fitoplanctoniche pelagiche e una maggior disponibilità di  $\text{CO}_2$  per la fotosintesi.

Altri studi suggeriscono che potrebbero essere diversi i fattori co-determinanti sulla concentrazione in  $^{13}\text{C}$  (Crosta et al. 2005; Tortell et al. 2013, Belt et al. 2016); tuttavia nel nostro studio i valori del contenuto  $\delta^{13}\text{C}$  sono utili per sottolineare la validità del proxy IPSO<sub>25</sub>.

Come descritto nel paragrafo 1.2 e sottoparagrafo 2.5.2, l'indice IPSO<sub>25</sub> si calcola a partire dalla quantificazione del HBI diene II, biomarcatore delle diatomee simpagiche. È stata trovata, infatti, una correlazione nella produzione di IPSO<sub>25</sub> con la presenza della specie *B. adeliensis* (Belt et al. 2016), che ha la tendenza a proliferare nel platelet ice<sup>28</sup>. Questo potrebbe spiegare il perché l'indice IPSO<sub>25</sub> venga riscontrato in notevoli quantità a ridosso dei campioni raccolti vicini alla costa e in zone sottoposte alla presenza di una copertura in sea-ice. Va tuttavia segnalata l'esistenza di studi che potrebbero condurre a interpretazioni diverse, quando non addirittura opposte a quella appena esaminata: alcuni di essi avrebbero riscontrato la specie *B. adeliensis* non esclusivamente in sedimenti provenienti dal platelet ice, bensì anche in altri, originari del bottom ice<sup>29</sup> (Belt et al. 2016); altri ne hanno invece persino constatato l'assenza, laddove invece sono state riscontrate concentrazioni relativamente alte in IPSO<sub>25</sub> (Tesi et al. 2020). Queste due implicazioni possono far intendere rispettivamente: 1. Che la presenza di tale specie possa non essere indice esclusivo di una copertura in fast-ice e che serva un maggior approfondimento sulla sua distribuzione; 2. Che l'indice possa non essere prodotto unicamente

---

<sup>27</sup> Si ricordi che i termini "lamina chiara" e/o "lamina scura" si riferiscono all'immagine utilizzata nei grafici del capitolo 3 e riportata nel capitolo 2 come figura 2.3. Tali lamine risultano essere di colorazione invertita rispetto a quelle rappresentate nella figura 2.2.

<sup>28</sup> Porzione del sea-ice sottostante al fast-ice. Esso si forma a partire dallo scioglimento dell'ice shelf, che comporta la formazione di un flusso di cristalli di ghiaccio che, risalendo in superficie, rimangono intrappolati sotto il fast-ice, formando uno strato non consolidato di platelet ice. Con la conseguente crescita del sea-ice soprastante, i cristalli vengono via via inglobati, formando platelet ice incorporato e maggiormente consolidato. Per approfondimenti si veda Hoppmann et al. (2020).

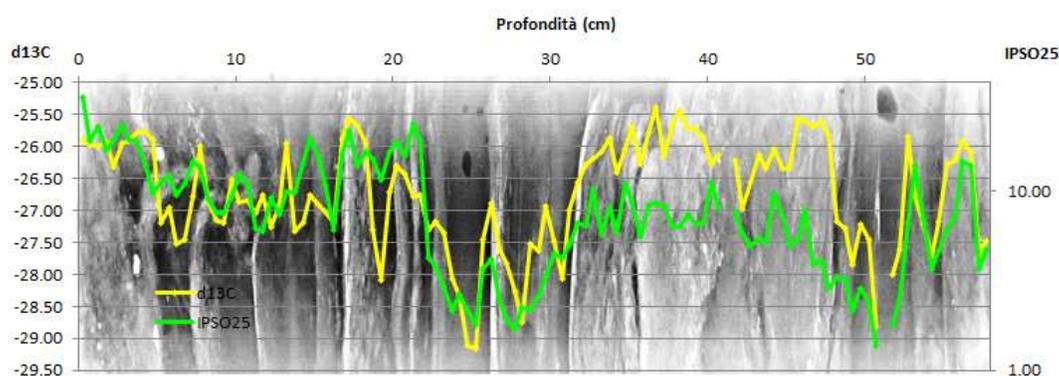
<sup>29</sup> Componente altamente consolidata della copertura ghiacciata, distinguibile nella parte basale.

da una singola specie o che comunque questa, come è stato già teorizzato da precedenti studi (**Belt et al. 2018**), subisca una forte degradazione durante la sua deposizione.

Il presente studio ha messo in luce la variabilità di tale indice lungo la carota sedimentaria e ne ha riscontrato diversi andamenti a ridosso delle diverse lamine. In particolare, le lamine caratterizzate da una colorazione chiara riportano più alte concentrazioni in IPSO<sub>25</sub>, fattore che si ipotizza essere dovuto a una deposizione caratterizzante un periodo di chiusura della baia o, per meglio dire, una deposizione successiva ad un periodo di copertura in fast-ice e che precede la prima fase di fusione del sea-ice, la quale avrebbe permesso la relativa abbondanza del materiale in accumulo. Ciò ha comportato la formazione di dense lamine ricche in materiale organico con origine dal fast-ice, dunque con alte concentrazioni di IPSO<sub>25</sub>. Al contrario, le lamine di colore scuro sono ipoteticamente rappresentative di periodi di apertura della baia, caratterizzati da una quasi assenza di fast-ice e da una ricca abbondanza nei sedimenti di materiale organico di origine fitoplanctonica (si veda paragrafo 3.2).

In precedenti ricerche, l'arricchimento in <sup>13</sup>C dell'indice IPSO<sub>25</sub> è risultato essere alquanto significativo (nei campioni di sea ice: -5.7/-8.5‰; nei campioni sedimentari circa -9/-18‰; **Muller et al. 2011; Belt et al. 2016**), pur se valori discordanti rafforzano l'idea della necessità di un ampio approfondimento sulle dinamiche che possono influenzarne la concentrazione.

La co-presenza di una maggior abbondanza in <sup>13</sup>C e dell'indice IPSO<sub>25</sub> risulta perciò particolarmente interessante per la ricostruzione del ciclo di formazione del fast-ice e viene riscontrato nel grafico di comparazione proposto per i due fattori (figura 3.4).



**Figura 3.4** HLF17-02: grafico di comparazione dell'indice IPSO<sub>25</sub> (µg/g OC) e del contenuto isotopico del carbonio  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) lungo la profondità del box core (0-58.5 cm); immagine sullo sfondo: radiografia box core carota HLF17-02.

Si può notare come le lamine chiare siano caratterizzate da una corrispettiva abbondanza di  $\delta^{13}\text{C}$  e in  $\text{IPSO}_{25}$ , come si era ipotizzato. È osservabile, tuttavia, come l'indice  $\text{IPSO}_{25}$  risulti maggiormente sottoposto a degradazione via via che si analizza in profondità, rispetto al contenuto isotopico: pertanto, è indicato studiarne la sua variabilità piuttosto che la sua quantità.

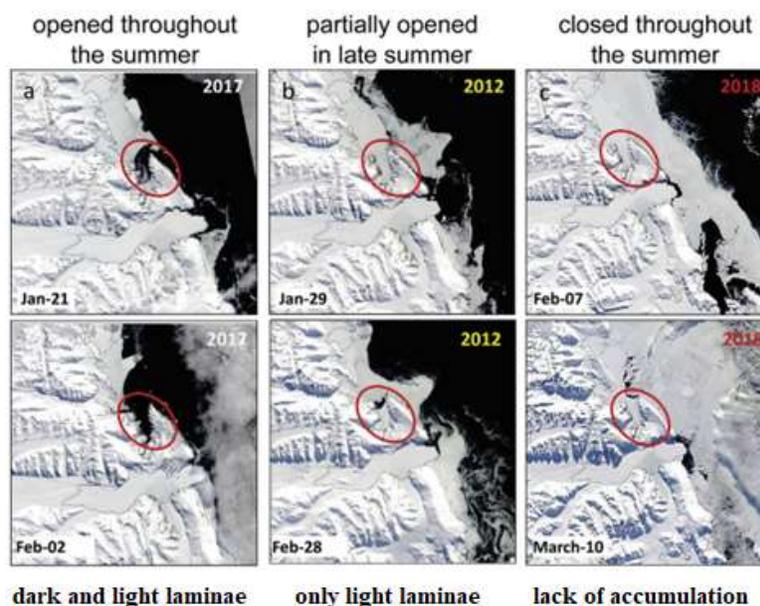
Per mezzo di tale analisi incrociata, lo studio suggerisce, dalla caratterizzazione e l'utilizzo delle due diverse colorazioni delle lamine, la rappresentazione di una forte variabilità nel ciclo di formazione del fast-ice, che può essere schematizzato in due periodi.

In condizioni di apertura della baia (rappresentate dalle lamine scure), durante la stagione estiva (gennaio-marzo) è possibile riscontrare valori minimi di  $\delta^{13}\text{C}$  per via della maggior disponibilità di  $\text{CO}_2$  e dunque un maggior frazionamento da parte delle comunità algali, così come di una abbondanza in popolazioni pelagiche, da cui consegue una diminuzione nel contenuto dell'indice  $\text{IPSO}_{25}$ ; queste condizioni sono particolarmente evidenti nell'intervallo 4.5-8 cm.

È altrettanto visibile come i due fattori coincidano anche a ridosso delle lamine chiare. Queste, al contrario, corrispondono a periodi di prima fusione del fast-ice, a seguito di intervalli di chiusura della baia durante la stagione invernale (marzo–ottobre), o durante stagioni estive caratterizzate da temperature particolarmente fredde, in cui la fusione del fast-ice non è avvenuta o è avvenuta solo parzialmente. In questo caso le lamine sono contraddistinte da una deposizione maggiormente densa arricchita in  $^{13}\text{C}$  per via delle condizioni di privazione della  $\text{CO}_2$  e di un conseguente minor frazionamento da parte delle comunità simpagiche, la cui presenza è confermata da più alti valori in  $\text{IPSO}_{25}$ .

Particolarmente evidenti in questo caso sono due lamine, la prima delle quali, definita fino ai primi 5 cm, si ipotizza rappresenti l'attuale condizione della baia di Edisto Inlet che, così come tutto il Mare di Ross, è stata caratterizzata negli ultimi anni da un trend in crescita della distribuzione del sea-ice e di stabile copertura vicino alla costa, differenziandosi da altre regioni in Antartide che hanno contrariamente riscontrato una tendenza in diminuzione. La seconda, di maggior spessore, è quella ricompresa nell'intervallo 32-49 cm: le ipotesi per la sua formazione potrebbero essere diverse. Nel descriverle possono essere d'aiuto tre esempi più recenti (figura 3.5), i quali rappresentano uno spettro delle possibili situazioni che il ciclo di copertura del fast-ice può subire: **a.** nel 2017, il primo periodo estivo ha comportato una frattura del sea-ice, seguita da un'apertura della baia, nel qual caso si ipotizza che possa essere avvenuta una deposizione di lamine scure e chiare; **b.** nel 2012, la parziale copertura del fast-ice non ha permesso una deposizione di lamine scure, limitandosi solo a lamine chiare; **c.** nel 2018, la

continua copertura in fast-ice durante tutto il periodo estivo potrebbe aver portato a due diversi fenomeni alternativi: l'assenza completa di deposizioni, oppure una deposizione molto ridotta, ma arricchita comunque in resti di comunità simpagiche, portando rispettivamente alla completa assenza del marcatore IPSO<sub>25</sub> o ad una sua debole concentrazione.



**Figura 3.5** Immagini satellitari di Edisto Inlet che rappresentano il ciclo di copertura del sea-ice, che a sua volta influenza la deposizione della laminae sedimentarie. Sono riportati tre diversi anni caratterizzanti tre particolari situazioni: a. 2017: apertura della baia nel periodo estivo che provoca la deposizione di laminae chiare e scure; b. 2012: parziale apertura nella tarda estate che provoca la presenza di sole laminae chiare; c. 2018: chiusura durante tutta l'estate che non provoca fenomeni di deposizione. Figura da Tesi et al. 2020

La presenza di una lamina chiara di tale spessore nella carota potrebbe far ipotizzare un unico accumulo a seguito di un lungo periodo di chiusura della baia. Tuttavia, rimane ancora impossibile affermare con certezza se essa sia corrispondente ad un unico intervallo temporale o se sia frutto di più deposizioni, che nel complesso hanno portato ad una maggior concentrazione di laminae chiare, dense e arricchite in IPSO<sub>25</sub> e <sup>13</sup>C; inoltre, tale insicurezza è alimentata dal fatto che non è accertata una continua deposizione durante tutti gli anni, né che essa sia riscontrabile con un costante intervallo di sedimenti in profondità. La presenza dell'anomalia precedentemente citata, riscontrabile in entrambi i fattori, potrebbe comunque far propendere per l'ipotesi secondo cui la sua formazione non sia stata continua.

Le informazioni ricavate da questo studio aumentano le conoscenze su un possibile utilizzo del proxy IPSO<sub>25</sub> e di un suo sfruttamento nella diversa colorazione delle laminae per la paleoricostruzione del fast-ice, alimentando la necessità di maggiori studi, non solamente nella

medesima zona, ma anche estesi ad altre regioni antartiche, stante la carenza di un quantitativo adeguato di ricerche analoghe a questa, rispetto a quelle condotte in Artico. Una distribuzione spaziale e temporale dello studio dei campioni potrebbe permettere una più rapida validazione del proxy IPSO<sub>25</sub>, nonché l'affermazione del complesso, dinamico e fortemente perturbabile sistema che il fast-ice rappresenta. Essendo il presente studio basato su un box core proveniente da un singolo punto della baia, non può apprezzarsi in pieno la distribuzione spaziale della variabilità nella dinamica di copertura della baia; seppure possa avanzarsi piuttosto fondatamente l'ipotesi per la quale nel tempo questa sia stata soggetta a bruschi cambiamenti climatici, che ne hanno comportato sostanziali modifiche.

Uno studio siffatto delle diatomee simpagiche risulta essere di particolare aiuto, oltre a costituire un metodo più efficace e meno complesso di altri, data la diretta correlabilità alla copertura del fast-ice, pur se permane la necessità di chiarirne aspetti riguardanti: la produzione dei biomarcatori, il loro tasso di degradazione nel sedimento, e come le diverse specie si distribuiscano nell'ambiente del platelet ice. Una volta che le criticità verranno scoperte e risolte, i biomarcatori delle diatomee simpagiche potrebbero divenire ottimi indici per lo studio della dinamicità di queste regioni: attingendo a condizioni passate, fino ad ora non ricostruibili, potremmo essere in grado di capire quali siano i forzanti climatici che maggiormente ne influenzano le componenti, comprendendo come questi possano estrinsecarsi anche nel nostro futuro.

## **3.2 Risultati HBI triene III**

### **3.2.1. Descrizione lamine mediante risultati HBI triene IIIa e triene IIIb**

Sono stati analizzati 117 campioni sedimentari per la quantificazione del HBI triene III, di cui ne sono stati studiati due diverse forme isomeriche: triene IIIa e triene IIIb, rispettivamente Z-triene e E-triene (introdotti nel paragrafo 1.2, e i cui metodi di estrazione e analisi sono riportati nei paragrafi 2.4 e 2.5). Il calcolo è stato svolto mediante l'utilizzo della formula 2.1, similmente come per HBI diene II nel calcolo dell'indice IPSO<sub>25</sub>. Nel caso descritto è stato utilizzato come standard di riferimento il 9-octileptadecano-8-ene (9-OHD; 1 µL, 0.0179-0.0149 µg/µL), come fattore di risposta (RF) il valore 1.82 (Smik et al. 2016b) e una massa di sedimento secco compresa tra 0.5-1 g.

Successivamente al calcolo per la quantificazione del HBI triene (IIIa e IIIb) per ciascun campione, i valori sono stati normalizzati rispetto alla quantità di carbonio organico totale

(TOC, %), analizzato in fase precedente a quella dell'estrazione degli HBIs, in quanto il biomarcatore HBI triene III è un lipide biosintetizzato, che sedimenta per deposizione di materiale organico (fitoplancton pelagico).

Saranno ora descritti separatamente i risultati per i due isomeri per poi discutere, nel successivo sottoparagrafo, la loro comparazione e le conclusioni sull'utilizzo nel complesso del HBI triene III.

Nella figura 3.6 vengono rappresentati i dati raccolti per HBI triene IIIa ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{OC}^{-1}$ ), il quale presenta valori compresi tra 0.01  $\mu\text{g/g OC}$  (50-50.5 cm) e 1.69  $\mu\text{g/g OC}$  (15.5-16 cm).

Il suo andamento non sembra evidenziare con chiarezza la presenza delle diverse lamine, tranne che per alcune eccezioni; inoltre, anch'esso presenta nel segnale una progressiva degradazione, pur se meno evidente rispetto all'indice IPSO<sub>25</sub>, per via della sua concentrazione complessivamente più debole.

Si possono osservare più o meno netti valori di picco del marcatore fitoplanctonico a ridosso degli intervalli: 0.5-1 cm; 2.5-3.5 cm; 6.5-8.5 cm; 14.5-17 cm; 21.5-22.5 cm; 31-32.5 cm; 42-45 cm; 52-53.5 cm e infine 55-57 cm. Al contrario si osservano valori tendenzialmente ridotti a ridosso degli intervalli: 1.5-2.5 cm; 4-6.5 cm; 11-13 cm; 17-21 cm; 22.5-28 cm; 30-31 cm; 32.5-41.5 cm; 46-47.5 cm; 49-51.5 cm; 53.5-54.5 cm e infine 57-58.5 cm.

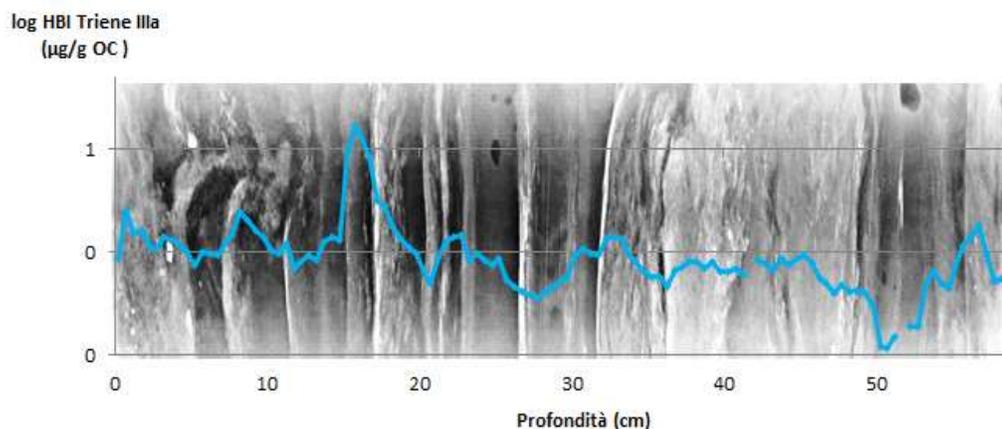
Al contrario dei fattori precedentemente analizzati, si noti come in questo caso HBI triene III non sia un chiaro indicatore per la caratterizzazione del tipo di lamina: tendenzialmente i picchi si riscontrano a ridosso di lamine scure<sup>30</sup>, come ci si aspetterebbe dalla natura di questo marcatore; tuttavia, il legame non è sempre rispettato.

Sono di particolare interesse e si sottolineano gli intervalli (che verranno discussi in seguito con ulteriore approfondimento) che contribuiscono a mettere in risalto l'ambiguità di questo marcatore, quali: a ridosso dell'intervallo 14-16 cm, i cui valori sono coincidenti in parte con la presenza di una lamina scura; i tre picchi nei primi cm della carota, a ridosso degli intervalli 0.5-1 cm, 2.5-4 cm e 7.5-8 cm; la decrescita in 18-21 cm e il successivo aumento in 22-22.5 cm; la diminuzione in 22.5-28 cm; l'incremento all'interno della spessa lamina chiara,

---

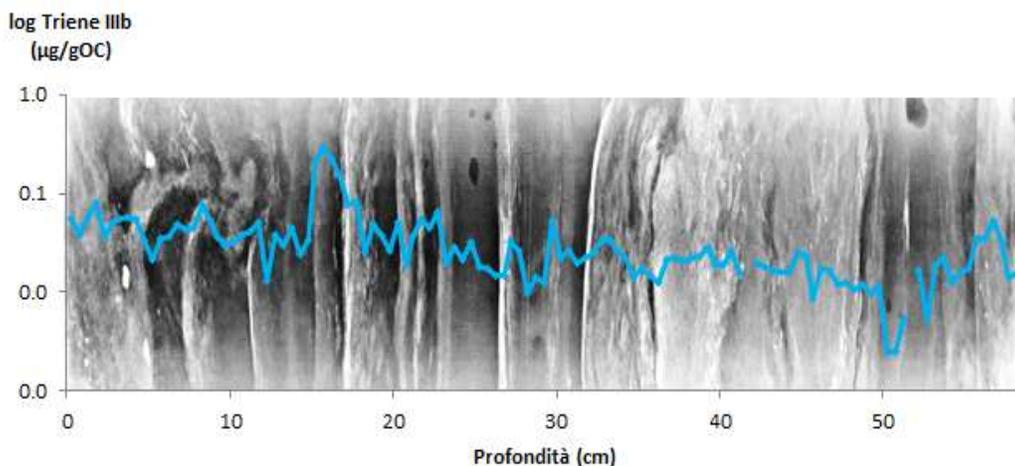
<sup>30</sup> Si ricordi che i termini "lamina chiara" e/o "lamina scura" si riferiscono all'immagine utilizzata nei grafici del capitolo 3 e riportata nel capitolo 2 come figura 2.3. Tali lamine risultano essere di colorazione invertita rispetto a quelle rappresentate nella figura 2.2.

nell'intervallo 42-45 cm; infine, i due picchi, preceduti da tre cali, nel tratto finale della carota, da 49 a 58.5 cm.



**Figura 3.6** HLF17-02: grafico del marcatore fitoplanctonico HBI triene IIIa ( $\mu\text{g/g OC}$ ) lungo la profondità del box core (0-58.5 cm); immagine sullo sfondo: radiografia box core carota HLF17-02.

Nella figura 3.7 vengono rappresentati i dati raccolti per HBI triene IIIb ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{OC}^{-1}$ ), il quale presenta valori compresi tra  $0.003 \mu\text{g/g OC}$  (50-50.5 cm) e  $0.298 \mu\text{g/g OC}$  (15.6-16 cm), con intervalli coincidenti ai valori di minimo e massimo del HBI IIIa.



**Figura 3.7** HLF17-02: grafico del marcatore fitoplanctonico HBI triene IIIb ( $\mu\text{g/g OC}$ ) lungo la profondità del box core (0-58.5 cm); immagine sullo sfondo: radiografia box core carota HLF17-02.

Il suo andamento, oltre a non evidenziare completa affinità con la distribuzione delle lamine, presenta una continua degradazione del segnale lungo la carota sedimentaria, pur se meno evidente rispetto all'isomero IIIa, poiché di base già presente in concentrazioni nettamente più basse e meno variabili; per tali motivi non se ne riesce ad apprezzare una sostanziale mutabilità.

Si possono osservare, con maggiore chiarezza, valori in aumento negli intervalli: 0.5-2 cm; 6.5-8.5 cm; 14-15.5 cm; 21-22.5 cm; 26-27.5 cm; 29-29.5 cm; 51-53.5 cm; 55-56.5 cm e infine 58-58.5 cm. Al contrario, cali netti nel valore si riscontrano a ridosso degli intervalli: 2-3 cm; 3.5-6 cm; 11.5-13 cm; 16.5-18 cm; 22.5-26 cm; 27.5-29 cm; 32.5-41 cm; 44.5-48 cm; 49-51 cm; 53.5-55 cm e infine 57-58.5 cm.

Ancora di più che nel caso precede, l'isomero IIIb si distingue debolmente in diversi valori tra le due tipologie di lamina, pur se anche in questo caso i picchi si trovano tendenzialmente a ridosso delle lamine scure, questa relazione non è esclusiva.

### 3.2.2 Discussione e comparazione risultati HBI triene IIIa e triene IIIb

Come discusso in precedenza, la necessità di trovare un biomarcatore rappresentante situazioni di apertura e non copertura del fast-ice, ha portato nel tempo all'utilizzo del HBI triene. Questo è stato possibile grazie agli studi riguardanti la sua composizione isotopica del carbonio ( $\delta^{13}\text{C}$ ), che hanno permesso di dimostrare come queste molecole siano prodotte da specie algali adattate a situazioni di disponibilità di  $\text{CO}_2$ <sup>31</sup>.

Le concentrazioni più elevate di questi biomarcatori sono state trovate principalmente in campioni originari di zone non vicine alla costa (**Massè et al. 2011; Collins et al. 2013; Smik et al. 2016b; Schmidt et al. 2018; Vorrath et al. 2019**) e caratterizzate da una tendenza all'apertura nel fast-ice, in una zona generalmente chiamata MIZ (**Collins et al. 2013**). Tuttavia, come riporta lo stesso **Collins et al. (2013)**, il termine "acque aperte", rappresentato dalla presenza di questo marcatore, si potrebbe riferire sia a situazioni di assenza permanente di fast-ice; sia ad acque libere circolanti nella porzione chiamata MIZ, la quale non è totalmente libera dall'influenza della formazione di fast-ice; o, ancora, a situazioni anomale in regioni che, normalmente, risultano coperte da fast-ice anche durante le stagioni estive, ma che possono aver subito dei bruschi cambiamenti, al punto da cambiarne l'ecologia. Ad oggi i trieni vengono maggiormente associati alla MIZ, in quanto questa rappresenterebbe delle condizioni ideali sia per l'apporto di  $\text{CO}_2$ , sia per il ricambio di nutrienti, sia per la circolazione di acque calde in risalita, poiché influenzate dalla presenza marginale della vicina ice shelf e del sea-ice costiero. Ancora in parte incerta è l'attribuzione di specifiche specie produttrici di tali biomarcatori, infatti, ne sono state identificate alcune (**Belt et al. 2000, 2017**), la cui elencazione non ha però

---

<sup>31</sup> **Massè et al. (2011)** dimostrò come lipidi trieni e penteni riscontrati in tre campioni sedimentari avessero valori di  $\delta^{13}\text{C}$  nel range da -35 a -42‰, dove, al contrario, il HBI diene II risultava avere valori più alti in contenuto di  $^{13}\text{C}$ , sottolineandone la loro diversa origine e suggerendone un loro possibile sfruttamento.

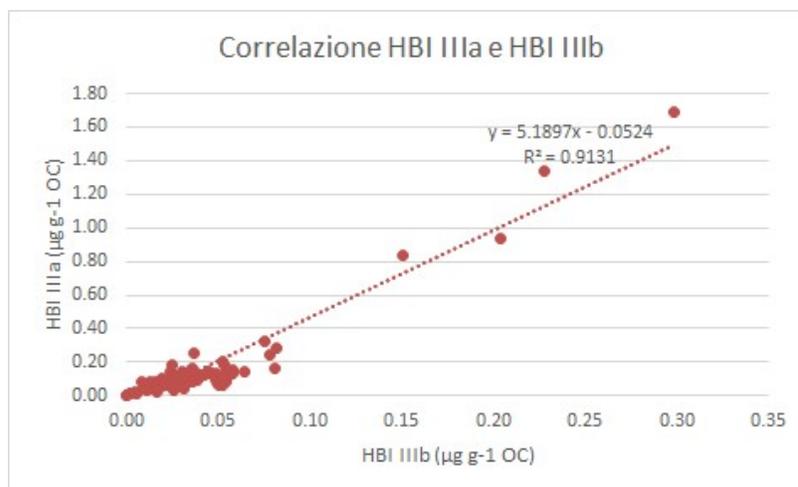
carattere esclusivo, in quanto è possibile ipotizzare che possano essercene altre, distinguibili non solo rispetto a quelle dell'Artico, ma eventualmente anche tra le diverse regioni antartiche.

Nel nostro studio sono stati analizzati i due isomeri (IIIa e IIIb) che maggiormente vengono esaminati (Collins et al. 2013; Belt et al. 2016; Smik et al. 2016b; Schmidt et al. 2018; Vorrath et al. 2019), per cui si propone dapprima una comparazione per distinguerne le similitudini e le differenze più evidenti, oltre alle criticità che possono derivare dalla loro interpretazione.

Paragonando le figure 3.6 e 3.7, innanzitutto, entrambi gli isotopi risultano avere distribuzioni simili e valori concordi tra di loro (Figura 3.8), pur se nettamente bassi, come d'altronde si era potuto ipotizzare per via della posizione della carota analizzata (ossia molto vicina alla costa e spesso sottoposta a formazione di fast-ice stabile); è evidente, tuttavia, come il triene IIIb sia relativamente ancora più basso del suo isomero. Questo fa sì che non se ne possano apprezzare allo stesso modo le sue variazioni e le tendenze che accompagnano la sua distribuzione nel contenuto della carota, mentre il HBI IIIa risulta avere una variabilità, che se pur limitata, diviene più netta se comparata ad un altro fattore di misura, come l'IPSO<sub>25</sub>.

Inoltre, entrambi i trieni non sembrano definire in modo netto una diversa composizione nelle due diverse lamine: non è possibile distinguere perciò due precisi range di valori o due tendenze (valori più alti e valori più bassi) che possano identificare le due diverse lamine. Tendenzialmente si può dire che alcuni picchi sembrano coincidere con le lamine di colore scuro, soprattutto quelli riportanti valori più distinguibili rispetto agli altri, tuttavia questo non è sempre evidente. Dunque, essi sembrano apparentemente non seguire quello che è il ciclo di formazione e, soprattutto in questo caso, di fusione del fast-ice, bensì sembrano essere legati ad altri forzanti che possono causare dei disturbi nella loro concentrazione.

Anche questi, così come l'IPSO<sub>25</sub>, subiscono una degradazione nel segnale via via che si analizza il loro contenuto in profondità; le cause di questo fenomeno possono essere assimilabili a quelle già discusse per l'IPSO<sub>25</sub>, ovvero possono essere sia legate al forte tasso di degradazione che i microorganismi subiscono nella caduta lungo la colonna d'acqua, sia a quello che subiscono una volta che la materia organica si deposita e va incontro a processi di diagenesi.



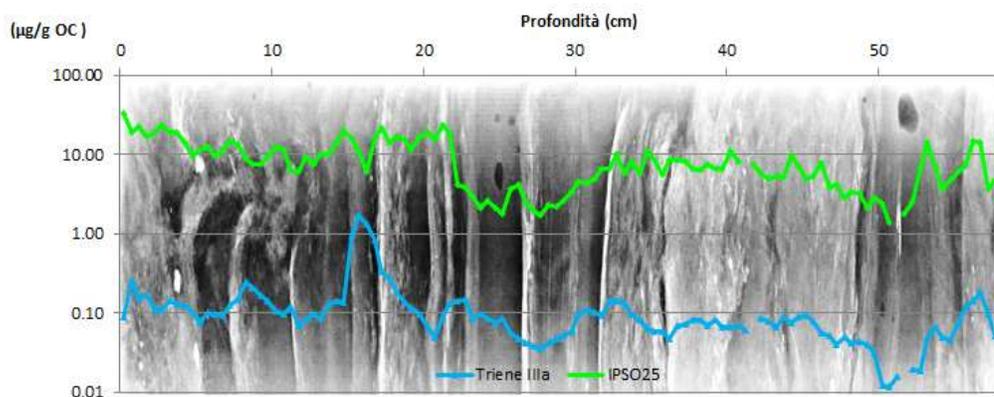
**Figura 3.8** HLF17-02: grafico di correlazione dei del marcatori fitoplanctonico HBI triene IIIa ( $\mu\text{g/g OC}$ ) e HBI triene IIIb; si denota un buon coefficiente di correlazione, pari a  $R^2=0.91$

### 3.2.3 Discussione e comparazione con IPSO<sub>25</sub>

Lo studio del HBI triene (in questo caso verrà preso in considerazione HBI IIIa, la cui scelta è giustificata dalle più alte concentrazioni che sono state rinvenute) risulta essere più utile e chiaro, risaltandone le particolarità e le variabilità, se comparato con l'indice IPSO<sub>25</sub> (così come già condotto in precedenti studi<sup>32</sup>).

Dalla figura 3.9, di comparazione delle due variabili, si può notare come in alcuni punti i marcatori rispettino quelli che erano i risultati attesi: una tendenza inversa che porta al crescere di un indice al calare dell'altro. Tale andamento è dovuto al fatto che condizioni di copertura in fast-ice sono segnalate da un aumento in IPSO<sub>25</sub>, così come da una maggiore concentrazione isotopica in <sup>13</sup>C per condizioni di scarsità di CO<sub>2</sub>, e, dall'altra parte, da un indice per la presenza di popolazioni fitoplanctoniche pelagiche, in questo caso HBI triene IIIa, molto meno evidente e comunque in calo. Viceversa, situazioni di rottura e assenza di fast-ice nella baia comportano un aumento nella concentrazione di HBI triene IIIa, prodotto dal fitoplancton, la cui sopravvivenza è sostenuta dalle diverse condizioni che si instaurano a seguito dello scioglimento del sea-ice (esempio: maggior disponibilità di CO<sub>2</sub>, di nutrienti, di luce solare, di giusto apporto di calore).

<sup>32</sup> Si vedano in particolare Collins et al. 2013; Smik et al. 2016b; Schmidt et al. 2018; Vorrath et al. 2019.



**Figura 3.9** HLF17-02: grafico di comparazione dell'indice IPSO<sub>25</sub> (µg/g OC) e del marcatore HBI triene IIIa (µg/g OC); immagine sfondo: radiografia box core carota HLF17-02.

Esempi di concordanza tra l'andamento dei due indici con quelli che sono i risultati attesi per questo studio si possono riscontrare a livello di alcuni particolari intervalli e, in particolare, essi sono:

- 2-3.5 cm: esso presenta un aumento in IPSO<sub>25</sub> e un calo in HBI IIIa. Pur se entrambi piuttosto lievi, potrebbero rappresentare un fenomeno di deposizione avvenuto durante le prime fasi di un breve e ridotto scioglimento estivo del fast-ice, a seguito di un periodo di chiusura della baia. In questo caso non è definibile con chiarezza se questi valori siano assimilabili ad una specifica tipologia di lamina, pur se la colorazione è tendenzialmente chiara, il che potrebbe far ipotizzare che non sia avvenuta una totale fusione del fast-ice;
- 14-17 cm: esso presenta dei netti cambiamenti nei valori degli indici, tant'è che risulta essere il cambiamento più netto nella loro tendenza. In particolare, si ha un aumento nel marcatore fitoplanctonico IIIa e una diminuzione nel proxy IPSO<sub>25</sub>. In tale caso, la presenza di questa variazione corrisponde alla presenza di una lamina scura, la quale potrebbe ipoteticamente essere il segnale di una deposizione di materiale avvenuta in condizioni di apertura della baia, causate da particolari forzanti climatici, quale ad esempio la presenza di elevate SST (Temperature Marine Superficiali), dai quali è conseguita una rottura estesa del fast-ice. Questa corrispondenza tra l'andamento dei due fattori e la colorazione della lamina viene confermata anche dai valori ottenuti per il contenuto in acqua e in  $\delta^{13}\text{C}$ , entrambi rappresentativi di una deposizione in condizioni libere dalla copertura in fast-ice;

- 25-28 cm: esso risulta essere il caso contrario rispetto a quello precedente, in quanto i due marcatori si presentano con tendenze opposte (IPSO<sub>25</sub> in crescita e HBI IIIa in calo). Si ipotizza che tale tendenza caratterizzi la presenza di una lamina chiara, segno di una deposizione avvenuta in seguito a un periodo di chiusura della baia (confermato da entrambe le figure 3.1 e 3.2), perciò arricchita in materiale con origine da diatomee simpagiche e impoverita in resti fitoplanctonici;
- 40.5-43.5 cm: esso rappresenta un intervallo anomalo in tutti i grafici posti in esame in questo studio. I valori in questo tratto sono stati definiti anomali in quanto inseriti all'interno di una lamina, le cui maggiori dimensioni e la sua colorazione chiara la rendono nitidamente distinguibile dal resto della carota, caratterizzata da diversi valori dei fattori fin ora considerati. Mentre infatti complessivamente la lamina (che si può ricomprendere nel tratto 32-49 cm) è contrassegnata da valori alti di  $\delta^{13}\text{C}$  e IPSO<sub>25</sub>, e bassi di HBI IIIa, nell'intervallo di 40.5-43.5 cm i valori dei tre fattori e in particolare dei due marcatori biochimici si invertono. Come ipotizzato precedentemente e confermato dal risultato nel marcatore fitoplanctonico, questa anomalia potrebbe segnalare la natura non continua della deposizione avvenuta in quel periodo, stabilendo con parziale precisione che tale lamina sia stata frutto di più fenomeni di accumulo.

Osservando la figura 3.9 si può tuttavia notare come non in tutti i casi ad un aumento in un marcatore corrisponda una diminuzione nell'altro (e viceversa) e, anzi, sono anche più numerosi, pur se meno marcati, i casi in cui i due indici risultano combaciare nella loro tendenza.

Pur se precedenti studi fanno riferimento a casi in cui l'indice IPSO<sub>25</sub> e il biomarcatore HBI IIIa non sono risultati opposti tra di loro, bensì concordanti (si veda **Smik et al. 2016b**), questi due marcatori generalmente segnano condizioni opposte; perciò, si caratterizzano per valori tendenzialmente contrastanti. Nella figura 3.9 sono presenti casi in cui ciò non avviene. In particolare, gli intervalli in cui tale fenomeno si evidenzia sono: 4-6 cm, in cui il HBI IIIa risulta in calo con la contemporanea parziale diminuzione del IPSO<sub>25</sub> ; 6.5-8 cm in cui il HBI IIIa aumenta contestualmente al IPSO<sub>25</sub>, pur se in minor evidenza; 26.6-32 in cui i due marcatori sembrerebbero avere la stessa tendenza; la presenza dei due picchi che si riscontrano in entrambi gli indici a ridosso della sezione 52-58.5 cm. Pur se in questi casi i risultati ipotizzati non sono coincidenti con quelli ottenuti, possono essere avanzate delle ipotesi volte a fornire una spiegazione del perché si siano verificate queste discrepanze rispetto alla previsione teorica.

La prima ipotesi è che possa essere avvenuto un errore a carico del metodo analitico, che abbia comportato una contaminazione del segnale del HBI triene IIIa, alterandone i risultati e, perciò, la variabilità all'interno della carota. Questa ipotesi, tuttavia, al netto di eventuali errori tecnici il cui verificarsi su più campioni, trattati anche in diverse giornate, è improbabile, presenta delle debolezze dovute al fatto che il metodo analitico per l'estrazione, l'identificazione e la quantificazione degli HBIs è stato ampiamente adottato e validato dai precedenti studi sin qui citati.

Una seconda ipotesi è che possa esistere un fenomeno di coproduzione del biomarcatore, da cui possa conseguire un disturbo nel segnale, che non risulterebbe così legato alla presenza di specifiche specie fitoplanctoniche pelagiche, ma a diverse specie, caratterizzate eventualmente da diverse condizioni di adattabilità e dunque rappresentative di una diseguale distribuzione spaziale e/o stagionale. Questo scenario potrebbe essere spiegato anche mediante l'esistenza di una produzione di HBI triene da parte di popolazioni adattate alla presenza di fast-ice, limitando così un utilizzo del marcatore come specifico indicatore di apertura della baia.

Una terza ipotesi è che in diversi periodi, succedutisi durante la deposizione di materiale contenuto nella porzione della carota analizzata, si siano verificate situazioni intermedie tra una totale e stabile chiusura della baia e permanente apertura e assenza di fast-ice. Nello studio di **Vorrath et al. (2018 e 2019)** vengono identificati casi in cui sia i valori in IPSO<sub>25</sub> sia quelli dei marcatori fitoplanctonici possono risultare relativamente elevati: ciò, in particolare, può avvenire se durante la primavera/estate permane la presenza di un rivestimento, seppure stabile e sul limite della copertura ghiacciata, di fast-ice tendenzialmente fratturato, il che potrebbe permettere la sopravvivenza, in tali periodi, di popolazioni fitoplanctoniche, nonché la conseguente successiva deposizione dei loro resti. Ampliamenti nello studio di comparazione tra il marcatore IPSO<sub>25</sub> e HBI triene potranno apportare chiarimenti anche su aspetti ambigui della distribuzione di questi due indici: in questa direzione, di recente qualche risultato è stato già ottenuto, seppure in modo ancora poco approfondito e non del tutto validato, mediante l'utilizzo del proxy PIPSO<sub>25</sub> (si veda il paragrafo 1.2 e 3.3 per un riscontro sui risultati ottenuti in questo studio).

Incertezze sull'utilizzo del biomarcatore HBI triene come indice dell'assenza parziale o totale del fast-ice fanno sì che siano necessari approfondimenti su diverse questioni: sulla natura dei trieni e delle specie che li producono, così come dell'ecologia di queste popolazioni; così come per l'indice IPSO<sub>25</sub>, su come muti il tasso di degradazione dei resti organici sia lungo la colonna

d'acqua sia una volta deposti, così come vari anche durante lo sprofondamento del materiale lungo la colonna sedimentaria; su quali siano i punti di legame tra la presenza o assenza di questi marcatori relativamente alla distribuzione del fast-ice; su studi mediante rappresentazioni di una distribuzione spaziale dei risultati, in modo tale da analizzarne la variabilità in ambienti vicini e lontani dalla costa, oltre che in diverse regioni antartiche, per poterne eventualmente verificare una variabilità lineare nella concentrazione, a partire dalla costa con valori più ridotti, fino a zone più esterne con valori più elevati, e se questa diversa distribuzione si verifichi anche a carico dell'indice IPSO<sub>25</sub>; infine, sulla possibilità che possano esistere diversi marcatori fitoplanctonici che risultino maggiormente precisi nell'indicare situazioni di riduzione in copertura del fast-ice, a seconda anche delle diverse regioni considerate, giacché una variabilità nei diversi ecosistemi in Antartide è stata più volte provata.

### **3.3 Risultati P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub>**

#### **3.3.1 Descrizione lamine mediante risultati P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub>**

A seguito dell'applicazione dell'indice PIP<sub>25</sub> sviluppato da **Muller et al. (2011)** in Artico, **Vorrath et al. (2019)** ha ideato, sulle orme di questo, il proxy PIPSO<sub>25</sub><sup>33</sup>, in grado di mettere a confronto gli indici legati a specie simpagiche (dunque alla presenza di una copertura in fast-ice) e quelli derivanti dalla presenza di specie pelagiche fitoplanctoniche (dunque indicanti l'assenza, anche parziale, del fast-ice) in Antartide.

Il motivo principale che spiega perché tale proxy sia di particolare interesse è che esso potrebbe risultare tra i più efficaci metodi applicabili per la palericostruzione del fast-ice, in quanto aiuterebbe ad eliminare errori di stima sull'estensione e sul ciclo stagionale della sua copertura, derivanti dalla sola assenza di indicatori del sea-ice (IPSO<sub>25</sub> nel nostro caso), mentre la minor concentrazione di questi ultimi potrebbe esser dovuta semplicemente a una permanente, duratura e totale copertura ghiacciata, che non permetterebbe perciò la sopravvivenza di alcuna specie algale per via delle limitazioni che essa pone alla produzione primaria. Bisogna ricordare, infatti, che uno spesso e perenne strato di sea-ice viene indicato dalla assenza di entrambi i biomarcatori, sia del fitoplancton sia del fast-ice, come allo stesso modo la totale assenza di sea-ice si riconduce a una presenza di soli biomarcatori fitoplanctonici; al contrario, la compresenza di entrambi i biomarcatori, seppur con tendenze di concentrazioni diversificate, esprime una copertura del sea-ice sottoposta ad una variabilità stagionale, che quindi può

---

<sup>33</sup> Introdotto nel paragrafo 1.2 e sottoparagrafo 2.5.3.

mutare da condizioni di parziale o totale apertura temporanea a condizioni di maggiore copertura.

In questo studio, per via della scarsità delle concentrazioni riscontrate per entrambi i trieni, giustificate dalla provenienza della carota analizzata, per il calcolo dell'indice PIPSO<sub>25</sub> è stato utilizzato il biomarcatore fitoplanctonico HBI IIIa, in quanto risultato presente in maggior quantità rispetto al HBI IIIb e dunque ritenuto più affidabile per un tentativo di paleoicostruzione della carota HLF17-02.

Sulla scorta dei risultati ottenuti da **Vorrath et al. (2019)** e applicati successivamente da **Lamping et al. (2019)**, si considerino per il proxy P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub> una classificazione di valori come descritta nella tabella 3.1.

**Tabella 3.1** Classificazione riassuntiva dei valori del proxy P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub> proposta da **Vorrath et al. (2018)** e **(2019)**.

Valori P <sub>Z</sub> IPSO <sub>25</sub>	Valori IP SO <sub>25</sub>	Valori marcatore fitoplanctonico (HBI IIIa)	Descrizione condizioni copertura fast-ice
Non quantificabile	-	-	Copertura perenne in fast-ice
1 < P <sub>Z</sub> IPSO <sub>25</sub> < 0.71	++	+ -	Copertura duratura in fast-ice durante la primavera/estate
0.71 < P <sub>Z</sub> IPSO <sub>25</sub> < 0.15	++	++	Copertura stabile, ma soggetta a frequenti rotture durante la primavera/estate
0.15 < P <sub>Z</sub> IPSO <sub>25</sub> < 0	-	++	Copertura tendenzialmente assente durante tutto l'anno

L'indice P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub> è stato calcolato per 117 campioni mediante l'utilizzo dell'indice IP SO<sub>25</sub> e del biomarcatore fitoplanctonico HBI IIIa<sup>34</sup>. Nel caso qui descritto è stato posto il fattore di bilanciamento c pari a 1 (metodo seguito da **Vorrath et al. 2019**, derivante dallo studio in Artico di **Smik et al. 2016b**).

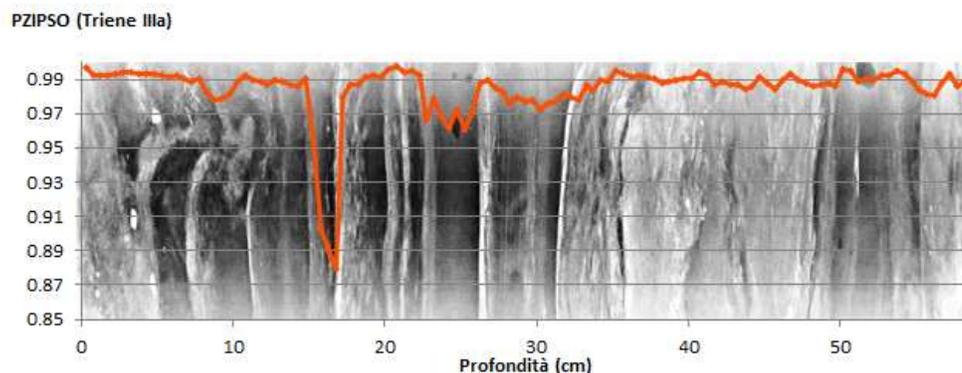
Il proxy presenta valori compresi tra 0.8793 (16.5-17 cm) e 0.9974 (20.5-21 cm) e il suo andamento, pur non essendo altamente variabile, delinea parzialmente la laminazione della carota, essendo il risultato di due fattori (IP SO<sub>25</sub> e HBI IIIa) che, come precedentemente discusso, sono risultati buoni indicatori della diversa tipologia di sedimentazione della carota e dunque del ciclo di formazione del fast-ice.

<sup>34</sup> Per ulteriori informazioni riguardo ai dati ottenuti per questi due indici si vedano i sottoparagrafi 3.1.2 e 3.2.1

Prendendo come riferimento la tabella 3.1, si può notare nella figura 3.10 come i valori possano essere nel complesso ricompresi all'interno dell'intervallo  $1 < P_z\text{IPSO}_{25} < 0.71$ , con notevoli variazioni in decrescita a livello di specifici intervalli che risultano a ridosso di lamine scure<sup>35</sup>: 7.5-11 cm; 14.5-18 cm; 22.5-26.5 cm 27.5-31.5 cm. La poca variabilità che si riscontra nella parte profonda della carota potrebbe derivare dalla degradazione degli indici da cui tale proxy dipende, o come risultato di una duratura copertura ghiacciata, la quale non permette di apprezzare particolari variazioni in tale proxy composto. Anche nella parte superficiale della carota non se ne apprezzano particolari cambiamenti, risultando comunque molto prossimo al valore 1, fino al tratto che più significativamente si distacca dall'andamento generale (14.5-18 cm), che tuttavia non supera comunque i valori del secondo intervallo proposto nella tabella 3.1. La lamina chiara nel tratto 32-49 cm, precedentemente descritta nei suoi valori caratteristici per gli indicatori anteriormente trattati e per il suo evidente spessore, che si distacca dalla laminazione circostante, non appare segnata da particolari deviazioni nell'andamento del proxy, mantenendosi tendenzialmente al di sopra del valore 0.99.

### 3.3.2 Discussione risultati

Non potendo osservare una forte variabilità nei valori del  $P_z\text{IPSO}_{25}$ , in questo caso risulta conveniente studiarlo comparandolo ad altri fattori. Nella figura 3.11 viene proposto un confronto riassuntivo dei dati fin ora analizzati, indicando una possibile suddivisione in sezioni A-G, basata sulla tendenza dei valori degli indici riportati, partendo dalla descrizione di eventi più recenti fino a giungere a fenomeni passati; se ne discutono perciò le implicazioni sul ciclo di formazione del fast-ice.



**Figura 3.10** HLF17-02: grafico del proxy  $P_z\text{IPSO}_{25}$ ; immagine sullo sfondo: radiografia box core carota HLF17-02.

<sup>35</sup> Si ricordi che i termini “lamina chiara” e/o “lamina scura” si riferiscono all’immagine utilizzata nei grafici del capitolo 3 e riportata nel capitolo 2 come figura 2.3. Tali lamine risultano essere di colorazione invertita rispetto a quelle rappresentate nella figura 2.2.

Nella sezione A si può notare, a partire dai dati del contenuto in acqua, dell'IPSO<sub>25</sub> e del triene, come nei primissimi cm di profondità la baia sia stata soggetta a brevi aperture intervallate da periodi di copertura, che ne hanno causato una sedimentazione parziale di lamine chiare, con una ridotta presenza di resti di specie pelagiche; quest'ultima è una ricostruzione che tuttavia non si riscontra nei valori del P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub>, i quali invece suggerirebbero una forte chiusura in copertura di fast-ice. Tuttavia, come mostrato nella tabella 3.1, valori alti in PIPSO<sub>25</sub> possono coincidere con valori bassi, seppure presenti, di marcatori fitoplanctonici (HBI IIIa), suggerendo una copertura duratura in fast-ice durante il periodo di fusione (primavera/estate). Scendendo lungo il primo tratto A, un evento ha provocato una diminuzione sia in  $\delta^{13}\text{C}$ , sia in IPSO<sub>25</sub>, sia parzialmente nel triene, portando al contrario un aumento nella quantità d'acqua nei sedimenti: tale fenomeno era stato spiegato nel sottoparagrafo 3.1.3, come effetto di una apertura, segnata dalla diminuzione degli indici IPSO<sub>25</sub> e  $\delta^{13}\text{C}$ ; tuttavia, se così fosse, il marcatore HBI IIIa segnerebbe un aumento; al contrario, anche il triene subisce una diminuzione nella sua concentrazione e il proxy PIPSO<sub>25</sub> non accenna a calare. Si può ipotizzare che il calo dei marcatori delle comunità simpagiche e pelagiche sia dovuto da una permanente copertura in fast-ice, perdurante durante il periodo gennaio-marzo, che non ha permesso una abbondante produzione primaria da parte delle popolazioni algali. Si fa notare che tale ipotesi studia l'andamento generale degli indici presi in considerazione, poiché prendendo in esame tratti ancora più brevi della sezione A se ne può notare una forte variabilità, soprattutto nei valori di IPSO<sub>25</sub>,  $\delta^{13}\text{C}$  e HBI IIIa, che potrebbero suggerire delle brevi fusioni che hanno permesso il depositarsi di sedimenti maggiormente arricchiti in materia organica. Analizzando la parte finale del segmento A, si può notare come tutti i fattori, compreso il P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub>, subiscano dei cambiamenti, in particolare: il  $\delta^{13}\text{C}$ , l'indice IPSO<sub>25</sub> e il HBI IIIa subiscono un aumento, pur se il picco del triene si mantiene più a lungo, mentre il contenuto in acqua e il P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub> subiscono un calo. Quest'ultimo evento potrebbe trovare spiegazione in una più duratura e ampia apertura della baia, che ha permesso il depositarsi di maggiore materia organica.

Analizzando la sezione B, questa risulta di particolare interesse, poiché posta a cavallo della più evidente tra le variazioni nel proxy P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub>, caratterizzante la presenza di una lamina scura. Prima di arrivare a questo brusco evento, si può notare come la quantità in acqua risulti comunque sempre piuttosto elevata, senza subire forte variazioni; questo, al contrario, non si rinviene con riguardo agli altri fattori, i quali sono tutti caratterizzati da un forte variabilità. Questa potrebbe riflettere quella che è la natura stessa, molto variabile, del ciclo di formazione

del fast-ice, che viene sottolineata dall'intensa laminazione rappresentata da questa sezione, risultandone in andamenti non molto chiari nelle diverse variabili. Ciò che sicuramente si evidenzia è il picco, sia nel HBI IIIa che nel  $P_ZIPSO_{25}$ , che ne fa dedurre l'arrivo di un brusco evento che abbia causato una più duratura apertura della baia, pur rimanendo essa solo parziale e non quale risultato di una fusione totale (si noti infatti come i valori in  $IPSO_{25}$  si mantengono comunque relativamente alti). Rimane comunque complesso dare una spiegazione al brusco aumento nel marcatore HBI IIIa, le cui ambiguità sono trattate nel sottoparagrafo 3.2.3.

Nella sezione C, la presenza più rilevante di lamine chiare e i valori contrastanti tra  $IPSO_{25}$  e HBI IIIa, che fanno sì che il proxy  $P_ZIPSO_{25}$  risulti sempre al di sopra di 0.99, fanno ipotizzare una tendenza alla chiusura nella baia con brevi fenomeni di fusione durante il periodo primaverile/estivo, che delineano nel complesso una forte presenza in fast-ice. Comunque, si osserva un calo sia in  $\delta^{13}C$  che in  $IPSO_{25}$  nella porzione centrale, a ridosso di una più spessa lamina scura, indice di una probabile precedente parziale apertura della baia, parzialmente confermato dal picco presente nella concentrazione in acqua, pur se non riscontrabile nel proxy  $P_ZIPSO_{25}$ , perciò non confermabile.

La sezione D è al contrario un chiaro esempio di come l'andamento dei dati era stato ipotizzato prima dell'effettuazione dello studio. Infatti, si ha un aumento in concentrazione di HBI IIIa, pur se nei valori si mantiene relativamente basso<sup>36</sup>, e nel contenuto in acqua, mentre si hanno degli apprezzabili indebolimenti nei segnali del  $IPSO_{25}$ , del contenuto isotopico e del  $P_ZIPSO_{25}$ . Queste variazioni avvengono a ridosso di una lamina scura, il che potrebbe indicare un limpido esempio di maggiore apertura della baia nella copertura in fast-ice, a seguito di bruschi eventi climatici che ne hanno mutato il ciclo di formazione. Tale tendenza si mantiene fino al limite con la successiva sezione, dove esso invece si inverte: gli indici che avevano subito un calo in questo caso, precedentemente risultavano in maggior concentrazione, e viceversa. Da ciò ne consegue un nuovo aumento del  $P_ZIPSO_{25}$  che torna a valori al di sopra del 0.99.

Nella sezione E, tuttavia, la tendenza finale del tratto precedente non si mantiene; infatti, viene rappresentata una situazione piuttosto ambigua, per cui il contenuto isotopico  $\delta^{13}C$ , l'indice  $IPSO_{25}$  e il biomarcatore HBI IIIa risultano in aumento, mentre il  $P_ZIPSO_{25}$  in diminuzione. Tale evento può essere spiegato dal più rilevante innalzamento del marcatore fitoplanctonico piuttosto che nell'indice del sea-ice, risultando così in un calo per il proxy composto, che rimane

---

<sup>36</sup> Si ricordi che i campioni sono originari da regioni vicino alla costa, quindi, in generale, sono meno arricchiti in marcatori fitoplanctonici; e che gli indici biochimici subiscono una degradazione nel segnale lungo la carota sedimentaria.

tuttavia lieve. Infatti, nella porzione finale della sezione E, dove ricomincia una laminazione più chiara, gli indici tornano a segnare una situazione di più duratura copertura del fast-ice, segnata dalla deposizione di materiale maggiormente ricco in resti di diatomee simpagiche.

La sezione F comprende gran parte della spessa ed evidente lamina chiara precedentemente trattata. È stato scelto questo intervallo poiché, nei valori degli indici analizzati, è identificativo di quelli che sono gli eventi ipotizzabili per la deposizione dei sedimenti in questo tratto di carota. Le alte concentrazioni in  $\delta^{13}\text{C}$ , in  $\text{IPSO}^{25}$  e in  $\text{PzIPSO}_{25}$  con i contestuali più bassi valori in HBI IIIa e in  $\text{H}_2\text{O}$  (quest'ultimo subisce il più drastico calo del suo andamento generale proprio a ridosso di questa sezione) suggeriscono una situazione di chiusura della baia, la quale si è prolungata per un lungo periodo di tempo. Come ribadito precedentemente, non è possibile affermare se tale lamina sia frutto di un deposito unico o di una serie di accumuli; ciò che si può affermare con maggior fermezza è che, nel complesso, la baia non sia stata soggetta ad eventi di elevata fusione, pur se, osservando in dettaglio, nella zona centrale della lamina chiara è presente un'anomalia, di colorazione più scura. Anch'essa già trattata in precedenza, nella figura 3.11 può essere notata con maggior chiarezza su tutti gli indici. Tale anomalia è un ulteriore segno che la natura di questa lamina possa non essere unicamente legata ad un solo evento.

Nell'ultima sezione G risultano particolarmente evidenti due fenomeni. Nel primo tratto si osserva un calo in contenuto isotopico del carbonio, nell'indice del sea-ice e nel marcatore fitoplanctonico, un aumento nel contenuto in acqua e un valore stabile e alto del proxy  $\text{PzIPSO}_{25}$ . Questi dati potrebbero indicare una duratura e quasi totale copertura di fast-ice nella baia, che non ha permesso una sostanziale sopravvivenza di specie algali, provocando una drastica riduzione della concentrazione dei loro resti nel materiale depositatosi. Questo fenomeno segna il passaggio dalla spessa lamina chiara ad una laminazione scura, di natura completamente diversa. Tuttavia, nel secondo tratto si ha una situazione inversa, segnata da due picchi in ciascun indice analizzato: due picchi in calo nel contenuto in acqua, due picchi in crescita nei restanti fattori, al punto che anche nell'andamento del proxy  $\text{PzIPSO}_{25}$  se ne possano apprezzare due lievi modifiche. I picchi sono tendenzialmente riscontrabili su due lamine di colorazione chiara, pur se il legame non è molto evidente, e si ipotizza che questi rappresentino due fasi di parziale fusione di fast-ice, a seguito di una sua estesa copertura nella baia.

Ciò che può dedursi dalla ricostruzione appena esposta delle diverse sezioni della carota è che non in tutti i casi l'utilizzo del proxy PIPSO<sub>25</sub> può risultare uno strumento comprensibile e preciso nelle descrizioni, anche se le sue criticità possono derivare dalla scarsa distribuzione spaziale dei campioni trattati in questo studio: l'applicazione di tale indice su un più grande range regionale consente di ottenere risultati più accurati (si vedano **Vorrath et al. (2019)** e **Lamping et al. (2019)** per l'Antartide). È possibile un utilizzo di tale proxy nella paleoricostruzione del fast-ice, così come della dinamicità del suo ciclo di formazione e degli eventi che la influenzano maggiormente, ma ad oggi esso è scarsamente adoperato, per via delle esigue informazioni raccolte sulle limitazioni che esso può avere, legate anche alle criticità degli indici da cui tale proxy composto deriva; perciò, si pone ancora la necessità di porre al confronto i risultati ottenuti con il PIPSO<sub>25</sub> con quelli di altri metodi per la ricostruzione della copertura ghiacciata (ad esempio studi tassonomici e satellitari), così da poterne validare la sua utilizzabilità.

### **3.3.3 P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub>: un nuovo fattore di bilanciamento?**

Come introdotto precedentemente nel paragrafo 1.2 e sottoparagrafo 2.5.3, per il calcolo del proxy PIPSO<sub>25</sub> è stato utilizzato come fattore di bilanciamento  $c$  un valore pari a 1, adoperato negli studi esistenti, condotti in Antartide, sulla applicazione dell'indice elaborato da **Vorrath et al. (2019)**, la quale tuttavia non ha apparentemente svolto una ricerca di un diverso valore, che si discostasse da quello utilizzato in alcuni studi artici.

Prendendo in esame da una parte i valori ottenuti in questo studio per l'indice IPSO<sub>25</sub> e HBI IIIa, e dall'altra la formula per valutare il fattore di bilanciamento (Formula 2.3), si propone un diverso indice P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub>, il cui fattore  $c$  è stato calcolato in base alle concentrazioni ottenute per i campioni sottoposti ad analisi. In particolare, il calcolo è stato effettuato per 117 campioni, mediante l'utilizzo del valore medio dell'indice IPSO<sub>25</sub> (0.546  $\mu\text{g g}^{-1}$  sedimento secco) e del valore medio del marcatore fitoplanctonico HBI IIIa (0.008  $\mu\text{g g}^{-1}$  sedimento secco), ottenendo un fattore di bilanciamento  $c$  pari a 70.02.

Il proxy così ottenuto, che verrà d'ora in avanti chiamato P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub>', presenta valori compresi tra 0.09 (16.5-17) e 0.84 (20.5-21), e il suo andamento risulta molto diverso rispetto a quello precedentemente trattato, a partire dalla variabilità dei valori che sono stati ottenuti, i quali vengono racchiusi in tutti e tre i range di valori descritti nella tabella 3.1; conseguentemente i valori del P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub>' rappresenterebbero una situazione molto più dinamica e complessa da quella descritta dal P<sub>Z</sub>IPSO<sub>25</sub>. Per poter mettere a confronto i risultati ottenuti con tale nuovo

metodo e quelli precedentemente descritti, è opportuno mantenere la suddivisione in sezioni della carota sedimentaria (Figura 3.12) e descriverne le peculiarità dapprima non percepite, per via della debole variazione nei dati ottenuti.

Innanzitutto, analizzando la sezione A' è possibile notare come la variabilità del proxy  $P_ZIPSO_{25}'$  segua meglio la dinamicità delle lamine della parte più superficiale della carota, rispondendo alle variazioni degli altri fattori trattati in modo più evidente rispetto al proxy precedentemente calcolato. Essa suggerisce infatti che, seppure il sistema non sia mai uscito dalla descrizione di una copertura stabile in fast-ice, la baia sia passata da eventi di maggiore rottura della copertura ghiacciata (descritto da un aumento nel HBI IIIa, nella parte finale della sezione) ad una maggiore chiusura e deposizione di materiale denso (segnato dalla presenza di lamine chiare nei primi centimetri).

Nella sezione B' si rispecchia più chiaramente la variabilità degli altri indici, che non si era riscontrata nel caso precedente, in quanto l'indice  $P_ZIPSO_{25}$  era risultato nel primo tratto molto stabile nel suo andamento. Al contrario il proxy  $P_ZIPSO_{25}'$  presenta valori che, seppure rimangono mediamente alti (all'interno del secondo range indicato nella tabella 3.1), seguono meglio l'andamento delle lamine, perciò, ipoteticamente, il ciclo di formazione del fast-ice, e descrivono una prima situazione scaturente da un periodo di maggiore apertura della baia, segnata dall'evidente calo finale dell'indice nella lamina, per giungere ad una situazione alternata, che mantiene una parziale e stabile copertura in fast-ice senza precludere la presenza di specie pelagiche. Nella parte finale di questa sezione vi è il primo picco in calo dei valori del  $P_ZIPSO_{25}$ , il quale si presenta conseguentemente anche in questo grafico, raggiungendo valori però decisamente più bassi: infatti, in questo caso l'indice risulta rientrare all'interno del terzo range di valori descritti nella tabella 3.1, cioè  $0.15 < P_ZIPSO_{25} < 0$ , che, secondo **Vorrath et al. (2019)**, descrivono una situazione di tendenziale apertura anche durante il periodo di formazione del fast-ice, in inverno. Nonostante questa circostanza, confermata da tutti gli indici, spiegherebbe l'anomalo picco del biomarcatore HBI IIIa, appare quanto meno peculiare che in una regione così vicina alla costa, nonché in una porzione dell'Antartide molto incline alla formazione di sea-ice, possa presentarsi una assenza di fast-ice.

Nella sezione C' sono presenti i valori più alti calcolati per l'indice  $P_ZIPSO_{25}'$ , che si collocano nel primo intervallo della tabella 3.1, e che risultano a ridosso di una lamina chiara in cui il marcatore fitoplanctonico è in calo. L'andamento in questo caso conferma le due ipotesi che erano state avanzate per la descrizione della figura 3.11 (che tuttavia non trovavano riscontro

nell'indice  $P_Z\text{IPSO}_{25}$ ), ossia un parziale e debole calo al centro della sezione, a ridosso degli aumenti in contenuto isotopico del carbonio e dell'indice  $\text{IPSO}_{25}$ , e di una tendenziale chiusura della baia con forte presenza della copertura in fast-ice, provata dalla presenza di un picco rappresentativo della presenza di una copertura duratura durante la stagione primavera/estate.

Nella sezione D' l'andamento del  $P_Z\text{IPSO}_{25}'$  è simile a quello riscontrato precedentemente e ne conferma la ricostruzione del ciclo del fast-ice; tuttavia, esso si presenta con dei valori più bassi, che ne evidenziano ancor di più la situazione di una particolare copertura che, seppure in linea di massima stabile, sarebbe stata soggetta a frequenti rotture, marcata dalla presenza della spessa lamina scura.

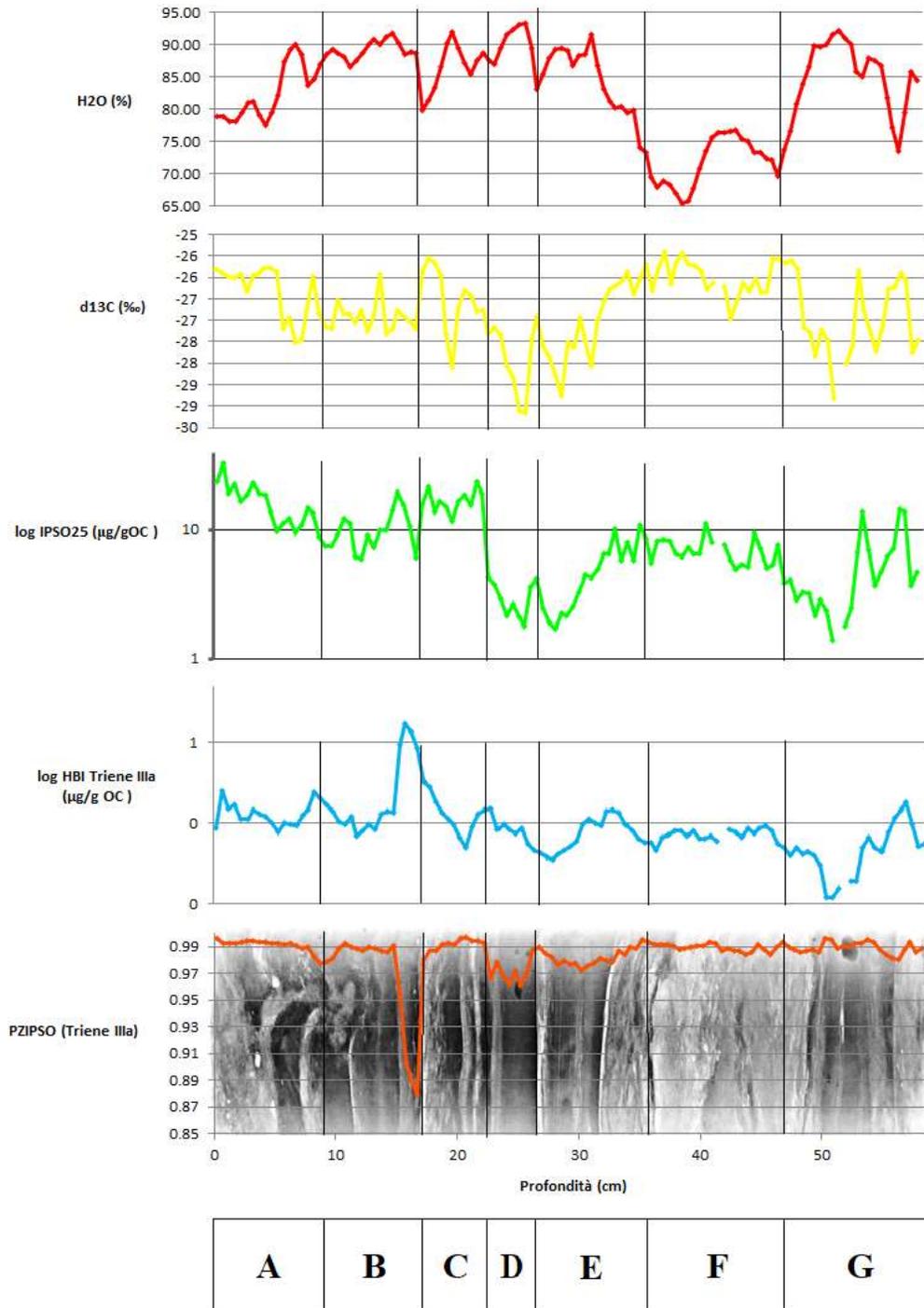
Nella sezione E' la particolarità che si può osservare è che l'ambiguo andamento riscontrato precedentemente con il proxy  $P_Z\text{IPSO}_{25}$ , qui risulta trovare un accordo con l'indice  $\text{IPSO}_{25}$  e con la laminazione della carota. In generale, la ricostruzione in questa porzione della carota risulta complessa da descrivere nel dettaglio, per via della forte variabilità in tutti i fattori, pur se in generale è possibile ipotizzare che, la baia abbia subito un periodo di maggior chiusura posto a cavallo tra la sezione D' e E', dopo averne affrontato uno di maggiore rottura del fast-ice, successivo a condizioni più stabili nella copertura; tali descrizioni sono rappresentate da andamenti a partire dal limite con la penultima sezione, per arrivare al confine con D'.

Nella sezione F si era affrontata la descrizione della lamina chiara di maggior spessore della carota; nella sezione F' le implicazioni teorizzate precedentemente trovano conferma nella descrizione di questa lamina quale probabile frutto di più fenomeni di deposizione, che descrivono nel complesso un periodo (o più periodi) di particolare chiusura della regione. Tuttavia, l'azzardo di ulteriori implicazioni riguardo a questa sezione, in assenza di ulteriori dati con cui confrontarle, sfocerebbe in un tentativo di ricostruzione senza sufficienti fondamenti, tale da non poter essere ritenuto veritiero e valido.

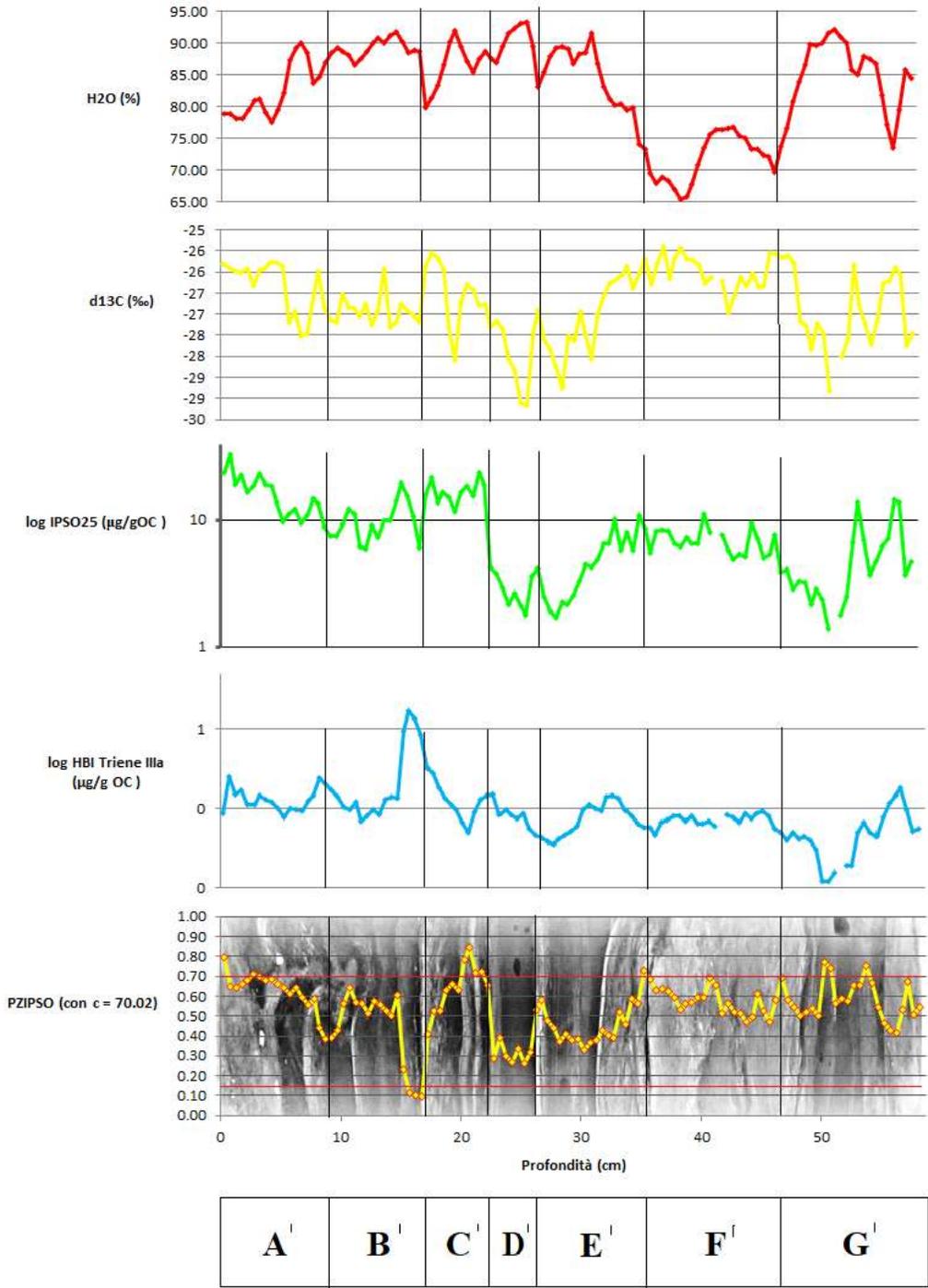
Nella sezione finale G' vengono in parte confermati i due fenomeni precedentemente descritti, ma in questo caso l'indice  $P_Z\text{IPSO}_{25}'$  risulta essere maggiormente puntuale con l'andamento delle lamine e rappresentativo del fenomeno avvenuto precedentemente alla deposizione della spessa lamina chiara. Si visualizzano infatti valori al di sopra della prima soglia, delineando una situazione di duratura e rigida copertura ghiacciata nella baia, da cui conseguono dei cali nei resti di diatomee simpagiche e di fitoplancton pelagico. Queste, tuttavia, seguono delle concentrazioni in crescita nella seconda metà della sezione, con la presenza dei due particolari picchi in tutti gli indici analizzati. In questo caso, oltre al fatto che nel grafico del  $P_Z\text{IPSO}_{25}'$  la

coppia di picchi risulta maggiormente evidente, si osserva in modo più evidente un calo centrale ai due apici, che tuttavia non sembra segnare alcuna lamina in particolare.

La proposta di questo diverso approccio è stata motivata dalla curiosità di osservare se il proxy, così calcolato, potesse risultare in miglior modo descrittivo della laminazione della carota e dei valori riscontrati nello studio degli altri indici, in modo da ottenere una ricostruzione più completa e precisa del ciclo di formazione del fast-ice. Al termine dello studio si può affermare che, almeno in parte, l'aspettativa sia stata esaudita, anche se, in corrispondenza dei risultati non del tutto coerenti con quanto ipotizzato, si sottolinea ancora una volta come l'utilizzo del proxy PIPSO<sub>25</sub> necessiti di maggiori approfondimenti prima di poter diventare un metodo esaustivo. Inoltre, mediante l'applicazione di un diverso fattore di bilanciamento, si è voluto suggerire come l'applicazione di metodi utilizzati in regioni molto diverse tra loro, sia in termini di emisferi (Artico e Antartide), sia all'interno dello stesso continente (essendo l'Antartide rappresentato da una ricca varietà di ecosistemi e di condizioni climatiche), possa non essere il giusto approccio per il miglioramento dei metodi che vedono la nascita di tali proxy; mentre per conseguire tale risultato potrebbe essere invece necessario ricercare un unico o più fattori di bilanciamento, che siano propri delle condizioni antartiche e rappresentativi delle concentrazioni in marcatori di sea-ice e fitoplanctonici che si possono riscontrare in queste regioni.



**Figura 3.11** HLF17-02: schema riassuntivo degli indici analizzati in questo studio, con l'utilizzo dell'indice PzIPSO<sub>25</sub> con fattore di bilanciamento così come usato in *Vorrath et al. (2019)*. Si propone una suddivisione in sezioni A-G della carota sedimentaria analizzata, in base a quelli che sono gli andamenti dei proxy.



**Figura 3.12** HLF17-02: schema riassuntivo degli indici analizzati in questo studio, con l'utilizzo dell'indice PzIPSO<sub>25</sub> con fattore di bilanciamento  $c=70.02$ , come ricavato dall'esame dei campioni studiati. Si propone una suddivisione in sezioni A-G della carota sedimentaria analizzata, in base a quelli che sono gli andamenti dei proxy, similmente alla figura 3.11.

# CAPITOLO QUATTRO

## 4. Conclusioni e spunti per future ricerche

### 4.1 Conclusioni

Lo studio si è posto l'obiettivo di contribuire allo stato delle conoscenze sui proxy biochimici, applicandoli nell'analisi di una serie di campioni sedimentari originari di Edisto Inlet, nella baia di Cape Hallet, Mare di Ross, Antartide. In particolare, sono stati ricercati indici che, in precedenti studi, sono risultati descrittivi del ciclo di formazione del sea-ice, sia in condizioni di apertura che di chiusura della sua copertura, tra cui si evidenziano i risultati ottenuti per l'indice IPSO<sub>25</sub> e per il PIPSO<sub>25</sub>, per la loro applicazione nel campo della paleoricostruzione della copertura del fast-ice antartico. Inoltre, vista la presenza di evidenti lamine di deposizione di diversa colorazione nella carota sedimentaria trattata, si è valutato un possibile collegamento nell'andamento dei valori dei marcatori discussi e la laminazione, potendone ipotizzare la natura degli eventi che hanno portato al loro accumulo sui fondali.

Lo studio dei risultati ottenuti per l'indice IPSO<sub>25</sub> (indice del sea-ice) è stato condotto parallelamente a quello di altri tre fattori, cioè del contenuto in acqua, del contenuto isotopico del carbonio  $\delta^{13}\text{C}$  e del marcatore fitoplanctonico HBI triene III, in particolare della sua forma isotopica HBI IIIa. I suoi valori così ottenuti sono confrontabili con quelli di altri studi condotti nelle regioni antartiche, nello specifico con quelli condotti da **Tesi et al. (2020)** nella medesima baia da cui la carota in esame è stata prelevata. Dall'analisi del proxy IPSO<sub>25</sub> risulta una forte affinità con l'andamento del  $\delta^{13}\text{C}$ , risultando essi uguali nella variazione, come si era potuto ipotizzare, e con la laminazione, mostrando picchi in concentrazione a ridosso di lamine chiare<sup>37</sup> e, al contrario, cali in corrispondenza di lamine scure, le quali si stima descrivano rispettivamente situazioni di rottura del fast-ice a seguito di una stabile chiusura nella copertura ghiacciata e situazioni di apertura e parziale o totale assenza in sea-ice. Confrontando i risultati ottenuti per l'indice del sea-ice con gli altri fattori analizzati e, in particolare, con il marcatore HBI IIIa, si è potuta ipotizzare una ricostruzione del ciclo di formazione del fast-ice, che ha causato una serie di deposizioni costituenti la carota sedimentaria, la quale era stata precedentemente datata come risultato di deposizioni avvenute nell'arco di circa 300 anni. Non risulta tuttavia ancora possibile ricostruire la copertura del fast-ice con un livello di precisione

---

<sup>37</sup> Si ricordi che i termini "lamina chiara" e/o "lamina scura" si riferiscono all'immagine utilizzata nei grafici del capitolo 3 e riportata nel capitolo 2 come figura 2.3. Tali lamine risultano essere di colorazione inversa rispetto a quelle rappresentate nella figura 2.2.

dell'ordine dell'anno, non essendovi certezza che ogni anno vi sia stata una deposizione tale da generare una lamina evidente: pertanto, non è possibile attribuire ad ogni lamina un anno specifico. A partire dai primi centimetri della carota è possibile osservare come la laminazione chiara e una maggiore concentrazione nell'indice IPSO<sub>25</sub> descrivano una situazione di stabile copertura in fast-ice, successiva ad una più debole copertura, come indicato dal leggero aumento in HBI IIIa; tale evento è riconducibile alla recente e tutt'ora attuale situazione di forte copertura del Mare di Ross e di un continuo aumento del sea-ice, al contrario di altre regioni antartiche che stanno subendo un calo nella rispettiva copertura. Continuando con una dinamica laminazione, indice della complessità del ciclo di formazione di questa componente antartica, che viene seguita dall'indice del sea-ice, si arriva ad una sezione di drastico calo del marcatore, riconducibile invece ad un periodo intervallato da più frequenti eventi di apertura della baia e riduzione della copertura del fast-ice, con una conseguente diminuzione dei resti di diatomee simpagiche. Successivamente si è osservata una particolarità delineata all'interno della carota, cioè la presenza di una spessa lamina di colorazione chiara, la cui origine, seppur la sua descrizione rimane particolarmente ambigua e ancora non esaustivamente accurata, è stata attribuita ad una serie di eventi che hanno provocato prevalentemente una stabile chiusura della baia, la quale, intervallata da più brevi periodi di rottura, ha causato la deposizione di materiale organico denso e arricchito in resti di diatomee associate al fast-ice.

Sono state inoltre condotte della analisi sull'utilizzo del proxy PIPSO<sub>25</sub> sui diversi campioni di matrice sedimentaria, comparandolo ai risultati ottenuti dai diversi indici in questo studio. In particolare, è stato possibile calcolare il proxy sia secondo i metodi seguiti comunemente nel campo della sua applicazione, sia apportandone una modifica, basata e giustificata dai risultati ottenuti per gli specifici campioni in esame. Nel primo caso il proxy ha prodotto risultati in parte esaustivi da un punto di vista della descrizione delle lamine e del ciclo di formazione del fast-ice, pur se non è risultato indicativo della variabilità degli altri indici o della presenza di più particolari lamine evidenziate nella carota. Nel secondo caso il proxy calcolato è risultato maggiormente indicativo della forte laminazione e della dinamicità degli eventi che sono stati stimati causarne la presenza; inoltre, nella descrizione della presenza o parziale assenza del fast-ice nella baia, il secondo proxy è meglio rappresentativo delle rappresentazioni ipotizzate già a partire dallo studio dell'indice IPSO<sub>25</sub> e del HBI IIIa.

Nel complesso, è stato possibile descrivere la dinamicità del fast-ice, che reagisce tempestivamente ai forzanti climatici di più piccola e più ampia scala, e del sistema ecologico che dipende da esso, sottolineando l'importanza di un suo studio maggiormente approfondito

per arricchire le conoscenze delle variazioni che tale componente ha subito nel corso degli anni. Essendo il fast-ice una importante parte integrante della criosfera antartica, un maggior sviluppo di ricerche sull'utilizzo dei proxy biochimici e sulla loro applicazione per la paleoricostruzione della copertura del sea-ice, incrementerebbe le conoscenze sulle interazioni che esso ha con il sistema climatico nel suo complesso; tali conoscenze potranno dunque essere alla base delle costruzioni di modelli climatici, che ne risulteranno così arricchiti e maggiormente centrati sui forzanti che, nei prossimi decenni, influenzeranno il nostro sistema terra.

## 4.2 Spunti per future ricerche

Essendo il campo dell'utilizzo dei proxy biochimici particolarmente nuovo e aperto a diverse discussioni concernenti le loro criticità, fin da subito emerse, sono numerosi i punti di riflessione, scaturiti dagli studi sinora condotti, da cui future ricerche potrebbero trarre un incentivo all'applicazione di questi nuovi metodi. A fini di chiarezza espositiva, la trattazione degli spunti per le future ricerche sarà suddivisa in tre diverse sezioni, riguardanti possibili ricerche: sui campioni che sono stati analizzati in questo studio; sulla regione da cui è originaria la carota sedimentaria studiata; sul continente antartico, nel suo complesso.

### 4.2.1 Possibili ricerche sui campioni esaminati

Come già condotto in precedenti studi, le analisi degli indici PIPSO<sub>25</sub> e in generale dei marcatori biochimici sono state affiancate a studi di diversa natura, quali dati satellitari, che seppure non ricoprono gli stessi archi temporali servono a capire quali siano i forzanti che possono provocare rapidi o anche meno intensi cambiamenti nel fast-ice e nella sua estensione, paragonandone i risultati con le descrizioni derivate dall'utilizzo dei proxy biochimici, nonché con studi tassonomici, riguardanti la concentrazione dei resti organici con origine da microorganismi associati al fast-ice o ad acque libere, specificanti le specie e studiando la loro ecologia. Inoltre, parallelamente all'analisi dell'indice IP<sub>25</sub>, prevalentemente, e secondariamente anche dell'indice IPSO<sub>25</sub> sono state condotte ricerche di ulteriori marcatori fitoplanctonici, quali gli steroli (brassicasterolo e dinosterolo), che seppure non sempre vengano ritenuti ottimi indicatori per via delle scarse concentrazioni ritrovate in campioni di origine antartica (**Smik et al. 2016b; Belt et al. 2018**), possono essere comunque ritenuti buoni marcatori della produzione primaria regionale, pur se anche questi subiscono un notevole tasso di degradazione nei sedimenti così come gli HBIs (**Vorrath et al. 2019**). Perciò si potranno considerare ulteriori analisi di approfondimento sui campioni esaminati in questo studio per ampliarne la descrizione e discussione qui trattata.

## 4.2.2 Mare di Ross: future ricerche

Per quanto riguarda le regioni trattate, cioè Edisto Inlet, Cape Hallet e più in generale il mare di Ross, queste non risultano tra le zone maggiormente oggetto di analisi e di applicazione dei metodi discussi in questo studio (si veda **Belt et al. 2018**), eppure, come precedentemente esplicitato, il Mare di Ross è stato spesso oggetto di comparazione con altre regioni per via del suo trend tendenzialmente positivo nell'estensione del sea-ice. Inoltre, esso racchiude uno dei maggiori e meno influenzati dalla presenza antropica ecosistemi dell'Antartide, con un alto tasso di produzione primaria, che, oltre ad essere indice della ricchezza alla base della catena trofica, è un importante fattore da dover considerare nello studio delle variabili ambientali che ne modificano la distribuzione. Per tali motivi, si suggerisce una più approfondita ricerca nel campo dei proxy biochimici, di come essi si legano all'ecosistema e le specie locali, e in generale della paleoricostituzione della estensione del fast-ice in queste regioni, potendone infine comparare i risultati ottenuti a quelli di una più ampia scala spaziale, e riuscendo così a descrivere le diverse regioni antartiche mediante uno spettro completo che ne racchiuda le varie caratteristiche e i forzanti che le modificano.

## 4.2.3 Ricerche di approfondimento nell'Oceano Antartico

Infine, l'Antartide stessa, in generale, pecca ancora di ricerche in questa materia di studio e necessita di un maggior approfondimento delle dinamiche che regolano la presenza e la degradazione dei biomarcatori del sea-ice e fitoplanctonici; infatti, non è stato ancora definito in modo sufficientemente completo quello che risulta il legame tra i marcatori fitoplanctonici (HBI triene) e le specie algali che li producono: se esse siano effettivamente tanto influenzate dalla presenza di fast-ice o non possano affermarsi come indici precisi di una sua assenza; se esistano diverse specie e/o marcatori maggiormente reattivi ai cambiamenti nell'estensione del fast-ice; se gli HBIs fitoplanctonici non siano prodotti anche da specie associate al fast-ice. Quest'ultimo punto si lega anche a criticità, su cui è dunque necessario indagare più approfonditamente, riferite anche all'indice IPSO<sub>25</sub>, per cui non sempre il legame tra esso e la specie trovata come suo produttore (*B. adelensis*) è comprovato, rimanendo perciò ipotizzabile l'esistenza di altre specie produttrici di tale lipide, la cui ecologia dovrà essere analiticamente discussa. Inoltre, come proposto nell'ultima trattazione dell'indice PIPSO<sub>25</sub>, si suggerisce un'analisi su un probabile o più probabili indici di comparazione per il suo calcolo, diversi da quello utilizzato negli studi artici; quest'ultimo spunto viene giustificato dalla diversità di forzanti che influenzano la regione antartica rispetto a quella artica, nonché dalla sua maggiore

estensione, che a sua volta ne giustifica anche una variabilità maggiore negli ecosistemi che possono caratterizzare tale continente, e dunque l'eventualità dell'esistenza di diverse specie e concentrazioni nei resti delle popolazioni algali.

Per poter superare le criticità bisogna innanzitutto scovarle, e per fare ciò è necessario indagare: quanto prima emergono le eventuali incertezze, tanto prima sarà possibile raggiungere una più completa conoscenza.

## BIBLIOGRAFIA

- AINLEY H.T. e associati, 2010, *A history of the exploitation of the Ross Sea, Antarctica*, Polar Record 46 (238): 233–243, doi: 10.1017/S003224740999009X
- ARNDT S., 2020, *Seasonal and interannual variability of landfast sea ice in Atka Bay, Weddell Sea, Antarctica*, in The Cryosphere, 14, 2775–2793, doi: <https://doi.org/10.5194/tc-14-2775-2020>
- ARRIGO K.R. et al., 1993, *A simulated Antarctic fast ice ecosystem*, in Journal of Geophysical Research, 98, 6929–6946, doi: 10.1029/93JC00141
- ARRIGO K.R. e THOMAS D.N., 2004, *Large scale importance of sea ice biology in the Southern Ocean*, in Antarctic Science 16 (4): 471–486, doi: 10.1017/S0954102004002263
- BALLARD G. al., 2011, *Coexistence of mesopredators in an intact polar ocean ecosystem: The basis for defining a Ross Sea marine protected area*, Biological Conservation, Volume 156, November–December 2012, Pages 72-82, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2011.11.017>
- BELT S.T. et al., 1996, *Structural Characterisation of Widespread Polyunsaturated Isoprenoid Biomarkers: A C25 Triene, Tetraene and Pentaene from the Diatom Haslea ostrearia Simonsen*, Tetrahedron Letters, Vol. 37, No. 27, pp. 4755-4758, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)00926-4](http://dx.doi.org/10.1016/0040-4039(96)00926-4)
- BELT S.T. et al., 2000, *Highly branched isoprenoids (HBIs): Identification of the most common and abundant sedimentary isomers*, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 64, No. 22, pp. 3839–3851, doi: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00464-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00464-6)
- BELT S.T. e MULLER J., 2013, *The Arctic sea-ice biomarker IP<sub>25</sub>: a review of current understanding, recommendations for future research and applications in paleo sea-ice reconstructions*, Quaternary Science Reviews 79 (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2012.12.001>
- BELT S.T. et al., 2016, *Source identification and distribution reveals the potential of the geochemical Antarctic sea-ice proxy IPSO<sub>25</sub>*, Nat Commun 7, 12655, <https://doi.org/10.1038/ncomms12655>
- BELT S.T. et al., 2017, *Identification of C<sub>25</sub> highly branched isoprenoid (HBI) alkenes in diatoms of the genus Rhizosolenia in polar and sub-polar marine phytoplankton*, Organic Geochemistry, Volume 110, August 2017, Pages 65-72, doi: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00464-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00464-6)

- BELT S.T., 2018, *Source-specific biomarkers as proxies for Arctic and Antarctic sea-ice*, / *Organic Geochemistry* 125 (2018) 277–298, doi: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.10.002>
- BELT S.T. et al., 2019, *A novel biomarker-based proxy for the spring phytoplankton bloom in Arctic and sub-arctic settings – HBI T25*, *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 523, 1 October 2019, 115703, doi: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.06.038>
- BOLINESI F. et al., 2020, *Spatial-Related Community Structure and Dynamics in Phytoplankton of the Ross Sea, Antarctica*, *Front. Mar. Sci.* 7:574963. doi: [10.3389/fmars.2020.574963](https://doi.org/10.3389/fmars.2020.574963)
- BRASSEL S.C. et al., 1986, *Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment*, *Nature* 320, 129–133, doi: <https://doi.org/10.1038/320129a0>
- COLLINS L.G. et al., 2013, *Evaluating highly branched isoprenoid (HBI) biomarkers as a novel Antarctic sea-ice proxy in deep ocean glacial age sediments*, *Quaternary Science Reviews*, Volume 79, 1 November 2013, Pages 87-98, doi: <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2013.02.004>
- COMISO J. C., 2017, *Positive Trend in the Antarctic Sea Ice Cover and Associated Changes in Surface Temperature*, *Journal of Climate*, 30(6), 2251-2267, doi: <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-16-0408.1>
- CROSTA et al., 2005, *Major factors controlling Holocene  $\delta^{13}C$  org changes in a seasonal sea-ice environment, Adélie Land, East Antarctica*, *Global Biogeochemical Cycles*, American Geophysical Union, 2005, 19 (4), pp.GB4029. ff, doi: [10.1029/2004GB002426ff](https://doi.org/10.1029/2004GB002426ff).
- DIECKMANN G.S. e HELLMER H.H., 2009, *The importance of sea ice: an overview in Sea ice: an introduction to its physics, chemistry, biology and geology*, Blackwell Publishing, doi: <https://doi.org/10.1002/9781444317145.ch1>
- DINNIMANN M.S. et al., 2003, *Cross-shelf exchange in a model of the Ross Sea circulation and biogeochemistry*, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, Volume 50, Issues 22–26, November–December 2003, Pages 3103-3120, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2003.07.011>
- DI ROBERTO A. et al., 2019, *First marine cryptotephra in Antarctica found in sediments of the western Ross Sea correlates with englacial tephras and climate records*, *Sci Rep* 9, 10628, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47188-3>
- FRASER A.D. et al., 2011, *East Antarctic landfast sea-ice distribution and variability*, PhD thesis, University of Tasmania

- FRASER A. D. et al., 2012, *East Antarctic Landfast Sea Ice Distribution and Variability, 2000–08*, in *Journal of Climate*, 25(4), 1137-1156, doi: <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-10-05032.1>
- FRASER A.D. et al., 2019, *Landfast ice controls on sea-ice production in the Cape Darnley Polynya: A case study*, *Remote Sens. Environ.*, 233, 111315, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rse.2019.111315>
- GILES A.B. et al., 2008, *Fast-ice distribution in East Antarctica during 1997 and 1999 determined using RADARSAT data*, in *Journal of Geophysical Research (Oceans)*, 113, doi:10.1029/2007JC004139
- HEROY C.D. et al., 2008, *Holocene climate change in the Bransfield Basin, Antarctic Peninsula: Evidence from sediment and diatom analysis*, *Antarctic Science*. 20. 69 – 87, doi: 10.1017/S0954102007000788
- HOPPMANN M. et al., 2015, *Ice platelets below Weddell Sea landfast sea ice*, *Annals of Glaciology*, 56(69), 175-190, doi: 10.3189/2015AoG69A678
- KAISER J. et al., 2016, *C25 highly branched isoprenoid alkenes in the Baltic Sea produced by the marine planktonic diatom Pseudo Solenia calcar-avis*, *Organic Geochemistry*, Volume 93, March 2016, Pages 51-58, doi: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.01.002>
- KIM J. et al., 2008, *Global sediment core-top calibration of the TEX86 paleothermometer in the ocean*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72. 1154-1173, doi: 10.1016/j.gca.2007.12.010
- LAMPING N. et al., 2019, *Highly branched isoprenoids reveal onset of deglaciation followed by dynamic sea-ice conditions in the western Amundsen Sea, Antarctica*, *Quaternary Science Reviews*, 228 (2020), 106103, doi: <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.106103>
- LEVENTER A. et al., 2008, *New approaches and progress in the use of polar marine diatoms in reconstructing sea ice distribution*, *Earth and Atmospheric Sciences*. 287, doi: <https://digitalcommons.unl.edu/geosciencefacpub/287>
- MARSHALL A.W. et al., 2012, *The Cryosphere*, Princeton, New Jersey: Princeton University Press, ISBN 978-0-691-14526-6.
- MASSÈ G. et al., 2011, *Highly branched isoprenoids as proxies for variable sea-ice conditions in the Southern Ocean*, *Antarctic Science* 23(5), 487–498, doi: 10.1017/S0954102011000381

- MASSOM R.A., 2003, *Recent iceberg calving events in the Ninnis Glacier region, East Antarctica*, in *Antarctic Science*, 15 (2), 303–313, doi:10.1017/S0954102003001299
- MASSOM R.A. et al., 2009, *Fast ice distribution in Adélie Land, East Antarctica: Interannual variability and implications for Emperor penguins (*Aptenodytes forsteri*)*, in *Marine Ecology Progress Series*, 374, 243–257, doi: <http://dx.doi.org/10.3354/meps07734>
- MASSOM R. A. et al., 2010, *Examining the interaction between multi-year land-fast sea ice and the Mertz Glacier Tongue, East Antarctica; Another factor in ice sheet stability?*, in *Journal of Geophysical Research (Oceans)*, 115, C12,027, doi: 10.1029/2009JC006083
- MASSOM R.A. et al., 2018, *Antarctic ice shelf disintegration triggered by sea ice loss and ocean swell*, Macmillan Publishers Limited, part of Springer Nature, doi: <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0212-1>
- MCMINN A. et al., 2000, *In situ net primary productivity of an Antarctic fast ice bottom algal community*, in *Aquatic Microbial Ecology*, 21, 177– 185, doi: 10.3354/ame021177
- MEREDITH M. et al., 2019, *Polar Regions*, in *IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate* [Pörtner H. et al.]
- MINZONI R.T. et al., 2015, *Marine record of Holocene climate, ocean, and cryosphere interactions: Herbert Sound, James Ross Island, Antarctica*, *Quaternary Science Reviews*, Volume 129, 1 December 2015, Pages 239-259, doi: <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.09.009>
- MORTLOCK R.A., FROELICH P.N., 1989, *A Simple Method for the Rapid Determination of Biogenic Opal in Pelagic Marine Sediments*, vol. 36, pp. 1415e1426. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, doi: 10.1016/0198-0149(89)90092-7
- MULLER J. et al., 2009, *Variability of sea-ice conditions in the Fram Strait over the past 30.000 years*, *Nature Geosci* 2, 772–776, doi: <https://doi.org/10.1038/ngeo665>
- MULLER J. et al., 2011, *Towards quantitative sea-ice reconstructions in the northern North Atlantic: a combined biomarker and numerical modelling approach*, *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 306, Issues 3–4, 15 June 2011, Pages 137-148, doi: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.04.011>
- NICHOLS D.S., NICHOLS P.D. et al. 1993, *Fatty acid, sterol and hydrocarbon composition of Antarctic sea-ice diatom communities during the spring bloom in McMurdo Sound*, *Antarctic Science*, 5(3), 271-278, doi: 10.1017/S0954102093000367

- NICHOLS P.D. et al., 1988, *Occurrence of an isoprenoid C25 diunsaturated alkene and high neutral lipid content in Antarctic sea-ice diatom communities*, Journal of Phycology, 24: 90-96, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.1988.tb04459.x>
- NICHOLS P.D. et al., 1989, *Changes in the lipid composition of Antarctic sea-ice diatom communities during a spring bloom: an indication of community physiological status*, Antarctic Science 1 (2): 133-140, doi: 10.1017/S0954102089000209
- PARISH R.T. et al., 2006, *Characteristics of the Ross Ice Shelf air stream as depicted Antarctic Mesoscale Prediction System simulations*, Journal Geophysical Research Atmospheres, 111, doi: 10.1029/2005JD006185
- PARKINSONS C.L. e CAVALIERI D.J., 2012, *Antarctic sea-ice variability and trends, 1979–2010*, The Cryosphere, 6, 871–880, doi: 10.5194/tc-6-871-2012
- PARKINSON C.L., 2019, *A 40-y record reveals gradual Antarctic sea-ice increases followed by decreases at rates far exceeding the rates seen in the Arctic*, PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences), Jul 2019, 116 (29) 14414-14423, doi: 10.1073/pnas.1906556116
- PERETTE M. et al., 2011, *Near-ubiquity of ice-edge blooms in the Arctic*, in Biogeosciences, 8, 515–524, doi: <https://doi.org/10.5194/bg-8-515-2011>
- PRINGLE D.J. et al., 2007, *Thermal conductivity of landfast Antarctic and Arctic sea ice*, in Antarctic and Arctic sea ice, *J. Geophys. Res.*, 112, C04017, doi: 10.1029/2006JC003641.
- REID P. et al., 2017, *Sea ice extent, concentration, and seasonality*, in “State of the Climate in 2017”, Bull. Amer. Meteor. Soc., 99 (8), S183-S185, doi: 10.1175/2018BAMSStateoftheClimate.1
- REID P. et al., 2020, *Sea ice extent, concentration, and seasonality*, in “State of the Climate in 2019”, Bull. Amer. Meteor. Soc., 101 (8), S304–S306, <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-20-0090.1>.
- RIVARO P. et al., 2019, *Analysis of Physical and Biogeochemical Control Mechanisms on Summertime Surface Carbonate System Variability in the Western Ross Sea (Antarctica) Using in Situ and Satellite Data*, Remote Sensing 2019, 11, 238, doi: <https://doi.org/10.3390/rs11030238>
- SCHMIDT K. et al., 2018, *Do pelagic grazers benefit from sea-ice? Insights from the Antarctic sea-ice proxy IPSO25*, Biogeosciences, 15, 1987–2006, 2018, doi: <https://doi.org/10.5194/bg-15-1987-2018>

- SMIK L. et al., 2016a, *Distributions of highly branched isoprenoid alkenes and other algal lipids in surface waters from East Antarctica: Further insights for biomarker-based paleo sea-ice reconstruction*, *Organic Geochemistry*, Volume 95, May 2016, Pages 71-80, doi: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.011>
- SMIK L. et al., 2016b, *Development of biomarker-based proxies for paleo sea-ice reconstructions*, tesi dottorato presentata alla Università di Plymouth, doi: <https://pearl.plymouth.ac.uk/>
- SMITH W.O. Jr. e Nelson D.M., 1986, *Importance of Ice Edge Phytoplankton Production in the Southern Ocean*, in *BioScience*, Apr., 1986, Vol. 36, No. 4, The Edge of the Ice (Apr., 1986), pp. 251- 257, Oxford University Press on behalf of the American Institute of Biological Sciences, doi: <https://www.jstor.org/stable/1310215>
- SMITH W.O. Jr. et al., 2000, *The seasonal cycle of phytoplankton biomass and primary productivity in the Ross Sea, Antarctica*, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, Volume 47, Issues 15–16, 2000, Pages 3119-3140, doi: [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(00\)00061-8](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(00)00061-8)
- SMITH I.J. et al., 2001, *Platelet ice and the land-fast sea ice of McMurdo Sound, Antarctica*, *Annals of Glaciology*, 33, 21-27, doi:10.3189/172756401781818365
- SMITH W.O. Jr. et al., 2008, *Influence of sea ice on primary production in the Southern Ocean: A satellite perspective*, *Journal of Geophysical Research*, Volume 113, C05S93, doi:10.1029/2007JC004251
- SMITH W.O. Jr. et al., 2012,
- *The Ross Sea in a Sea of Change*, *Oceanography* 25(3):90–103, doi: <https://doi.org/10.5670/oceanog.2012.80>.
- SMITH W.O. Jr. et al., 2013, *The Oceanography and Ecology of the Ross Sea*, *Annual Review of Marine Science* 2014 6:1, 469-487, doi: 10.1146/annurev-marine-010213-135114
- STEIN R. et al., 2012, *Proxy Reconstruction of Cenozoic Arctic Ocean Sea-Ice History – from IRD to IP<sub>25</sub>*, *Polarforschung* 82 (1), 37–71, doi: <http://hdl.handle.net/10013/epic.40432.d001>
- TESI T. et al, 2012, *Particulate export and lateral advection in the Antarctic Polar Front (Southern Pacific Ocean): One-year mooring deployment*, *Journal of Marine Systems*, vol. 105-108, pp. 70-81, doi: 10.1016/j.jmarsys.2012.06.002

- TESI T. et al., 2020, *Resolving Sea ice dynamics in the north-western Ross Sea during the last 2.6 ka: From seasonal to millennial timescales*, Quaternary Science Reviews. 237. 106299, doi: 10.1016/j.quascirev.2020.106299
- TORTELL et al., 2013, *Inorganic C utilization and C isotope fractionation by pelagic and sea ice algal assemblages along the Antarctic continental shelf*, Mar. Ecol. Prog. Ser. 483:47-66, doi: <https://doi.org/10.3354/meps10279>
- THOMAS D.N. et al., 2001, *Biogeochemistry of platelet ice: its influence on particle flux under fast ice in the Weddell Sea, Antarctica*, Polar Biology 24(7):486-496, doi: 10.1007/s003000100243
- THOMAS D.N. e DIECKMANN G., 2002, *Biogeochemistry of Antarctic Sea Ice*, Oceanography and marine biology. 40. 143-169, doi: 10.1201/9780203180594.ch3
- VAUGHAN D.G. et al., 2013, *Observations: Cryosphere*, in: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, doi: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.012>
- VOLKMAN J.K. et al., 2003, *C<sub>25</sub> and C<sub>30</sub> highly branched isoprenoid alkenes in laboratory cultures of two marine diatoms*, Organic Geochemistry, Volume 21, Issues 3–4, March–April 1994, Pages 407-414, doi: [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(94\)90202-X](https://doi.org/10.1016/0146-6380(94)90202-X)
- VORRATH M. et al., 2018, *Evaluating the sea ice proxy IPSO<sub>25</sub> at the Western Antarctic Peninsula*, POLAR 2018, Davos, Swiss, 18 June 2018 - 23 June 2018, doi: <https://hdl.handle.net/10013/epic.9d7fefe6-d289-4791-a95c-9cee085d3621>
- VORRATH M. et al., 2019, *Highly branched isoprenoids for Southern Ocean Sea ice reconstructions: a pilot study from the Western Antarctic Peninsula*, Biogeosciences, 16, 2961–2981, 2019, doi: <https://doi.org/10.5194/bg-16-2961-2019>

## RINGRAZIAMENTI

Ringrazio la Prof.ssa Nadia Pinardi per avermi innanzitutto avvicinata al mondo dell'oceanografia e per avermi trasportata nelle sue spiegazioni ricche di passione durante le lezioni, oltre ad avermi supportata e incoraggiata nell'intraprendere il tirocinio che mi ha portato alla stesura di questa tesi.

Ringrazio poi il Dott. Tommaso Tesi e il Dott. Alessio Nogarotto per avermi accolto nell'entusiasmante mondo del CNR e per avermi s(o)pportata durante il tirocinio e durante la scrittura della tesi: senza di voi non avrei avuto l'opportunità di poter svolgere una così interessante ricerca. Se dapprima potevo avere dei dubbi circa la direzione della mia futura carriera, nel vedere l'entusiasmo con cui conducete il vostro lavoro ho compreso le ragioni che mi hanno condotta a percorrere questa strada.

Ringrazio i miei genitori, che mi hanno sempre incoraggiata nelle scelte che ho fatto: è grazie a voi che ho potuto svolgere questa bellissima esperienza condotta in parte a Ravenna e in parte a Bologna; spero un giorno di poter ripagare i sacrifici che avete fatto con tanto amore per esaudire i miei sogni universitari.

Ringrazio i miei fratelli, che pure nei momenti di difficoltà e di lontananza, mi hanno fatta sentire come se fossi lì con loro a casa e mi hanno strappato un sorriso. Sono quelle telefonate che sottolineano quanto tra di noi ci sia una catena che non si spezzi neanche se siamo lontani.

Ringrazio il mio nipotino Guglielmo, i cui abbracci virtuali sono stati di estrema importanza.

Ringrazio mia nonna, che con la sua maturità e con la sua delicatezza, mi ha fatto sempre sentire amata, anche nei periodi di preoccupazione. Noi tutti dovremmo aspirare alla tua forza e alla tua caparbietà.

Infine, ma non per importanza, ringrazio il mio compagno: il suo supporto, il suo amore, i suoi abbracci, i suoi discorsi motivanti, le sue battute e i suoi piccoli gesti quotidiani, mi hanno fatta sentire più che amata.