

INVESTIGACIÓN
INVESTIGACIÓN
INVESTIGACIÓN

2007



**EL PAPEL DEL CICLO DE CARBONO
OCEÁNICO EN LOS CAMBIOS
ATMOSFÉRICOS DE CO₂**

FUNDACIÓN MAPFRE

www.fundacionmapfre.com

Asombrarse es la esencia de la vida

M.C.Escher

Autor

Dr. Antoni Rosell Melé

Profesor de Investigación de la Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA)
en el Institut de Ciència y Tecnología Ambientals (ICTA), Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)

Equipo

Alfredo Martínez García

Becario doctoral FPU
Institut de Ciència y Tecnología Ambientals (ICTA) Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)

Natalia Núñez Gimeno

Becaria doctoral La Caixa y Técnica Superior de Investigación
Institut de Ciència y Tecnología Ambientals (ICTA) Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)

RESUMEN DEL PROYECTO

El papel del océano y de su biota en el cambio climático ha sido históricamente poco valorado. Sin embargo, la visión clásica donde el clima tan sólo está controlado por procesos atmosféricos y terrestres está siendo revisada al considerarse clave el papel de la biota marina en los ciclos biogeoquímicos globales. El presente estudio tiene como objetivo acotar el papel de la bomba biológica durante los ciclos glaciales-interglaciales y su relación con el CO₂ atmosférico. El estudio pretende discernir si los cambios observados en la bomba de carbono pueden estar relacionados con un mayor aporte de hierro por vía eólica, con un cambio en la estructura de la comunidad fitoplanctónica, o con un aumento del inventario de nutrientes marinos o una más eficiente utilización de los nutrientes mayoritarios por parte de la comunidad fitoplanctónica. Con dicha caracterización del estado de la bomba de carbono se pretende evaluar en qué grado pudo ser ésta la responsable de la disminución de las concentraciones de CO₂ en la atmósfera en épocas glaciales. De ser esta hipótesis corroborada, la bomba biológica de carbono oceánica destacaría como uno de los reguladores más eficientes del ciclo de carbono global, apuntando nuevas líneas de investigación entorno a la problemática del cambio climático. Para ello se ha i) puesto a punto una metodología analítica para el análisis rutinario de biomarcadores de derivados de clorofilas; ii) estudiado la relación entre la abundancia de clorofilas en sedi-

mentos modernos y su relación con productividad primaria medida por satélite; y iii) hecho una propuesta para establecer los mecanismos generales del papel de la productividad primaria para modular el CO₂ atmosférico. De los estudios realizados se ha podido demostrar, que a pesar de las limitaciones de la proxy de clorinas, su aplicación es factible para cuantificar la productividad en periodos del pasado dadas ciertas condiciones, especialmente cuando la productividad es relativamente alta, o bien en combinación con el análisis de proxies que permite establecer el estado redox del sistema deposicional. Ello ha permitido determinar que los cambios observados en la bomba biológica de carbono solo permiten explicar una fracción del descenso de CO₂ observado durante los periodos glaciales. Así mismo, el descenso inicial de CO₂ desde los valores interglaciales hasta aproximadamente 230ppmv, así como el cambio en la amplitud de las oscilaciones G/IG del CO₂ atmosférico observado está probablemente relacionado con la reducción de la ventilación de aguas profundas en el océano Austral asociado al incremento de hielo marino durante dichos periodos, y no con cambios en la bomba biológica de carbono.

En definitiva, los resultados derivados del presente estudio contribuirán a aumentar la capacidad de previsión ante las consecuencias para las próximas décadas del cambio climático derivado del aumento antropogénico de emisiones de CO₂ en la atmósfera.

Índice

1.	Introducción	6
1.1	Conocer el pasado para entender el presente	6
1.2	El ciclo oceánico del carbono	8
1.3	Métodos de paleoreconstrucción de la productividad marina	9
2.	Objetivos	11
3.	Metodología analítica	11
3.1	Operaciones básicas de laboratorio	11
3.2	Esquema general	13
3.3	Análisis instrumental y cuantificación	13
4.	Resultados y discusión	14
4.1	Calibración y reconstrucción de la productividad exportada	14
4.2	Productividad y CO ₂ durante los ciclos glaciares	17
5.	Conclusiones	20
6.	Bibliografía	20

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Principios básicos: Conocer el pasado para entender el presente

El hombre es un agente de cambio ambiental, juntamente con los procesos naturales que modelan el medio ambiente. La consideración del papel relativo que ha jugado la variabilidad natural y/o los factores antrópicos en la modificación de ambientes a escala local y global es de vital importancia a la hora de abordar una de las grandes problemáticas ambientales actuales, el cambio climático. El presente trabajo pretende contribuir al estudio del cambio climático desde dos perspectivas diferentes. La primera desde la perspectiva de cambio por *causas naturales* del propio sistema. Para ello se centra en cómo el ciclo de carbono ha operado en el pasado y ha afectado al sistema climático a lo largo del tiempo. La segunda se sitúa en la perspectiva de cambio por *perturbaciones antropogénicas*. Cuál es la sensibilidad del sistema a las perturbaciones en el ciclo biogeoquímico del carbono y cómo pueden ser incorporados en los modelos climáticos actuales para poder predecir con más fiabilidad nuestro futuro.

El clima actual es el resultado de la evolución de las condiciones ambientales del planeta desde su formación. Las condiciones climáticas actuales solo se pueden entender si se entiende la historia climática de la Tierra. Por

obvio que esto parezca se ha de remarcar a menudo que el cambio climático no es un fenómeno reciente y sí que es natural. Cualquier cambio habido y por haber obedece a la interacción de toda una serie de factores naturales que han interaccionado de forma compleja desde hace muchos años, y solo muy recientemente han empezado a tener un papel significativo los factores antropogénicos en cualquier proceso cambio.

El clima de la tierra se ha ido enfriando desde hace millones de años (3, 4). Al mismo tiempo el clima también ha ido oscilando de forma periódica durante millones de años entre épocas glaciares y épocas más cálidas llamadas interglaciares en ciclos de decenas de miles de años (5). Durante periodos glaciares una gran parte del hemisferio norte ha estado bajo varios kilómetros de hielo incluyendo gran parte de Norte América, Escandinavia, Islandia y las Islas Británicas (6). La extensión de los glaciares de alta montaña era mucho mayor, el nivel del mar era unos 120m más bajo, y a parte de hacer más frío que en la actualidad las condiciones ambientales eran en general más áridas y el régimen de vientos era más activo.

A escalas de miles, decenas de miles o más años el clima de España sigue los patrones marcados por el cambio climático global (Figura 1). Los periodos glaciares han dejado numerosas huellas en el paisaje o registros paleoclimáticos en tierra o la mar. Estos cambios han tenido, no obstante, una expresión local que es resultado de la

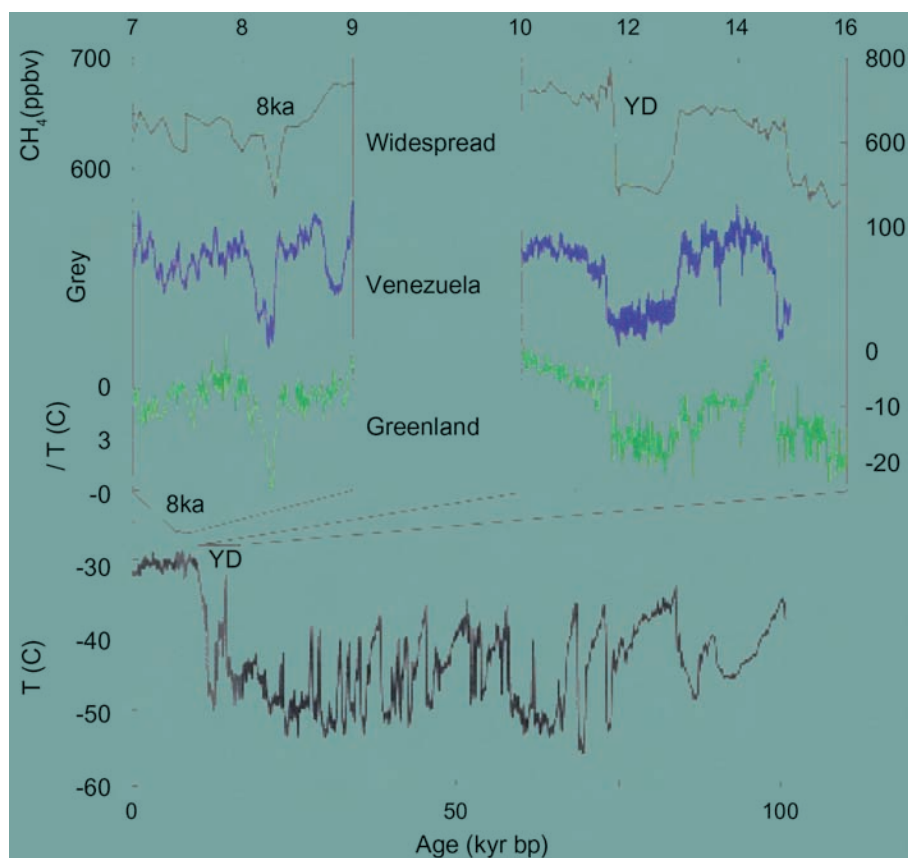


Figura 1. Registro paleoclimático representativo de los cambios climáticos en la región del Atlántico Norte durante los últimos 100,000 años. El panel de abajo muestra las temperaturas del aire en Groenlandia. Los paneles superiores son una ampliación de los episodios climáticos conocidos como el Younger Dryas (YD) i el episodio frío de hace 8,200 años. Fuente: (1)

modulación del cambio global por las variables fisiográficas de las distintas zonas peninsulares. Numerosos registros de cambios en la vegetación obtenidos del polen depositados en lagos son prueba de ello (p.e. Padul en el sur (7), Banyoles en el noreste (8) y Sanabria en el noroeste (9)). Todo ello demuestra que el clima cambia de forma rítmica debido a procesos naturales, que el cambio climático es la norma, y que en el pasado se han dado condiciones climáticas radicalmente diferentes a la actuales. Por ejemplo, a través del Estrecho de Gibraltar entraron en el Mediterráneo aguas polares y probablemente icebergs en repetidas ocasiones durante el último periodo glacial (10).

Los periodos glaciares son mucho más largos que los interglaciares y en ellos se producen oscilaciones climáticas muy abruptas como serían los ciclos Dansgaard-Oeschger (11), Figura 1. Aunque el origen de estos son en el océano, en la variabilidad de las corrientes oceánicas, dieron lugar también a cambios climáticos abruptos en la península reflejados en cambios profundos en la vegetación (12, 13). La relevancia de estos eventos radica en que demuestran la existencia de cambios abruptos en el clima, y en que aunque estos tengan un origen en una zona determinada del planeta se pueden propagar globalmente. De hecho las condiciones ambientales de la península y de la zona mediterránea son muy sensibles a la variabilidad climática de la región del Atlántico Norte. La variabilidad climática peninsular está estrechamente acoplada a cambios en la circulación marina aunque diferentes zonas mostrarán una respuesta más o menos atenuada en función de su localización (12).

Las transiciones de los periodos glaciares a los interglaciares es muy rápida y puntuada por abruptos retrocesos a condiciones quasi-glaciares, como ocurrió durante el episodio del "Younger Dryas" en la mayor parte de Europa (Figura 1), aunque este episodio pudo no haber afectado a toda la península (8, 14, 15). Los periodos interglaciares como en el que nos encontramos desde hace 10,000 años (el Holoceno) son en comparación climáticamente más estables, aunque ha habido algunos breves y episodios de inestabilidad, pero no obstante más atenuados en comparación a los cambios representados en registros marinos y polares (16). Estas pueden parecer pequeñas perturbaciones en comparación a la magnitud de algunos cambios climáticos anteriores pero pueden tener profundos impactos sobre las sociedades humanas y ecosistemas (p.e. (17)).

Por ejemplo, episodios climatológicos extremos se han producido en algunas zonas de España de forma natural en el pasado, y están especialmente documentados la frecuencia de inundaciones catastróficas (18). La frecuencia de estos fenómenos no es constante en el tiempo siendo muy alta en ciertos periodos y ausente en otros. Por ejemplo a finales del siglo XVI y principios del XVII, y en el último cuarto del siglo XVIII y a mediados del XIX tuvieron lugar en el litoral catalán inundaciones catastróficas con una frecuencia muy superior a la mediana, siendo los años 1603 y 1604 especialmente malos. Estos se dieron en el periodo llamado "de la pequeña edad del hielo",

entre los siglos XVI y XIX e identificado en la península en los registros marinos/costeros y de lagos (19, 20). Durante este episodio las condiciones ambientales en zonas de la península fueron más húmedas, frías y variables que en la actualidad, lo que tuvo un considerable impacto negativo en la sociedad (21, 22).

Las condiciones climáticas medias durante el Holoceno tampoco han permanecido absolutamente constantes y diversos estudios muestran que en líneas generales el clima peninsular se ha vuelto más árido y las temperaturas gradualmente se han ido incrementando (23-27). Algunos de los autores de estos estudios apuntan que esto ha sido en contraposición a las tendencias reconstruidas para otras zonas de Europa y el Atlántico Norte, que durante el mismo periodo, probablemente, siguieron tendencias opuestas. De hecho, aunque se conocen las pautas principales del cambio climático natural, está aun por determinar la verdadera diversidad espacial y variabilidad en el tiempo de las tendencias naturales de cambio climático (p.e. de las temperaturas), y se ignoran a menudo las causas reales del cambio.

Predecir el futuro

La preocupación social entorno al incremento de gases invernadero en la atmósfera y su repercusión en el clima es cada día mayor. Gran parte de esta preocupación surge de las simulaciones hechas por los modelos de los que se extraen las previsiones climáticas para las próximas décadas. Estos modelos, aún siendo cada vez más consistentes, están muy lejos de poder reconstruir fiablemente el sistema climático terrestre. Ningún modelo climático ha introducido exitosamente el ciclo de carbono oceánico en sus formulaciones matemáticas. Históricamente el océano y su microscópica actividad biológica ha sido infravalorada a la hora de abordar el ciclo del carbono global y su repercusión en el clima. Sin embargo, en los últimos años están aumentando los esfuerzos para explorar el papel de la biota marina en los ciclos biogeoquímicos globales. El océano contiene aproximadamente 50 veces más carbono que la atmósfera, y su productividad biológica juega un papel central en el secuestro del dióxido de carbono atmosférico. Este secuestro de CO₂ se debe a la actividad de la llamada *bomba biológica de carbono* (e.g. (28)), la cual crea un flujo de materia orgánica desde la superficie hasta el interior de los océanos. De este modo la presión parcial de CO₂ disminuye en la superficie, lo que reduce el contenido de dióxido de carbono en la atmósfera. El estudio de la actividad de dicha *bomba biológica* está adquiriendo un interés creciente en la comunidad científica internacional ya que de su caracterización y cuantificación depende la progresiva mejora de los modelos climáticos actuales.

Las burbujas de aire atrapadas en el hielo antártico revelan una estrecha correlación entre CO₂ atmosférico y temperatura durante los seis últimos ciclos glaciares/interglaciares (Figura 1; (2)). Sin embargo, se desconoce la causa por la cual las concentraciones de dióxido de carbono empiezan a disminuir de manera natural condu-

ciendo al sistema climático a una era glacial. Ésta es una incógnita de vital importancia dado que el incremento post-industrial de CO₂ es de una magnitud comparable a estas variaciones de CO₂ observadas en la historia climática de nuestro planeta.

Diversas hipótesis han intentado explicar durante casi dos décadas estas variaciones naturales en las concentraciones de CO₂ atmosférico. Dado que la biosfera terrestre libera carbono durante los periodos glaciales (29) y que el reciclaje del carbono litosférico es demasiado lento para inducir estos cambios, el único candidato posible a explicar dichas variaciones es el océano. Algunas hipótesis apuntan a cambios en mecanismos físicos del océano, pero ni el cambio de solubilidad de CO₂ ni la disminución en la desgasificación del océano alrededor de la Antártida debido al aumento en la cobertura de hielo marino en épocas glaciales, parecen poder explicar el descenso natural de dióxido de carbono. La hipótesis que en los últimos tiempos está tomando especial interés se centra en los procesos biogeoquímicos, a través de cambios en el ciclo del CaCO₃ y cambios en la productividad marina. Tanto un incremento en el inventario oceánico de nutrientes mayoritarios (P y N) (30), como un incremento en la utilización de los nutrientes superficiales por los ecosistemas marinos (31) podrían haber estimulado la bomba biológica reduciendo las concentraciones de CO₂ en la atmósfera en épocas glaciales. Dado que durante los periodos glaciales la intensidad de vientos era mayor, se

creo que el océano pudo sufrir una mayor aportación de hierro en forma de polvo procedente de los continentes (32). Es posible que la productividad marina se viera incrementada, al ser el hierro un factor limitante de la actividad fitoplanctónica en muchas regiones oceánicas.

1.2. El ciclo de carbono oceánico

En el océano actual, el fitoplancton marino fija 45 gigatoneladas de carbono orgánico por año, del cual 16 gigatoneladas se exportan al interior del océano (33). La Productividad primaria del fitoplancton marino es un factor importante en el sistema climático ya que está involucrado en la partición del dióxido de carbono (CO₂) entre el océano y la atmósfera (34). Hay numerosos mecanismos oceánicos que pueden dar cuenta de un cambio en el CO₂, incluyendo la circulación oceánica, salinidad y temperatura del océano (35). No obstante, debido a que los modelos climáticos no son capaces de reproducir la reducción observada en CO₂ atmosférico glacial usando solo mecanismos físicos, cambios en biología marina se invocan a menudo como un mecanismo adicional para reducir el CO₂ atmosférico (34). La falta de una idea clara de la productividad global exportada de la era glacial sugiere que la respuesta, si reside en la bomba biológica de carbono, no es simple. Hay suficiente evidencia para pensar que seguramente no es solo un único factor responsable de los valores menores de CO₂ durante los glaciales.

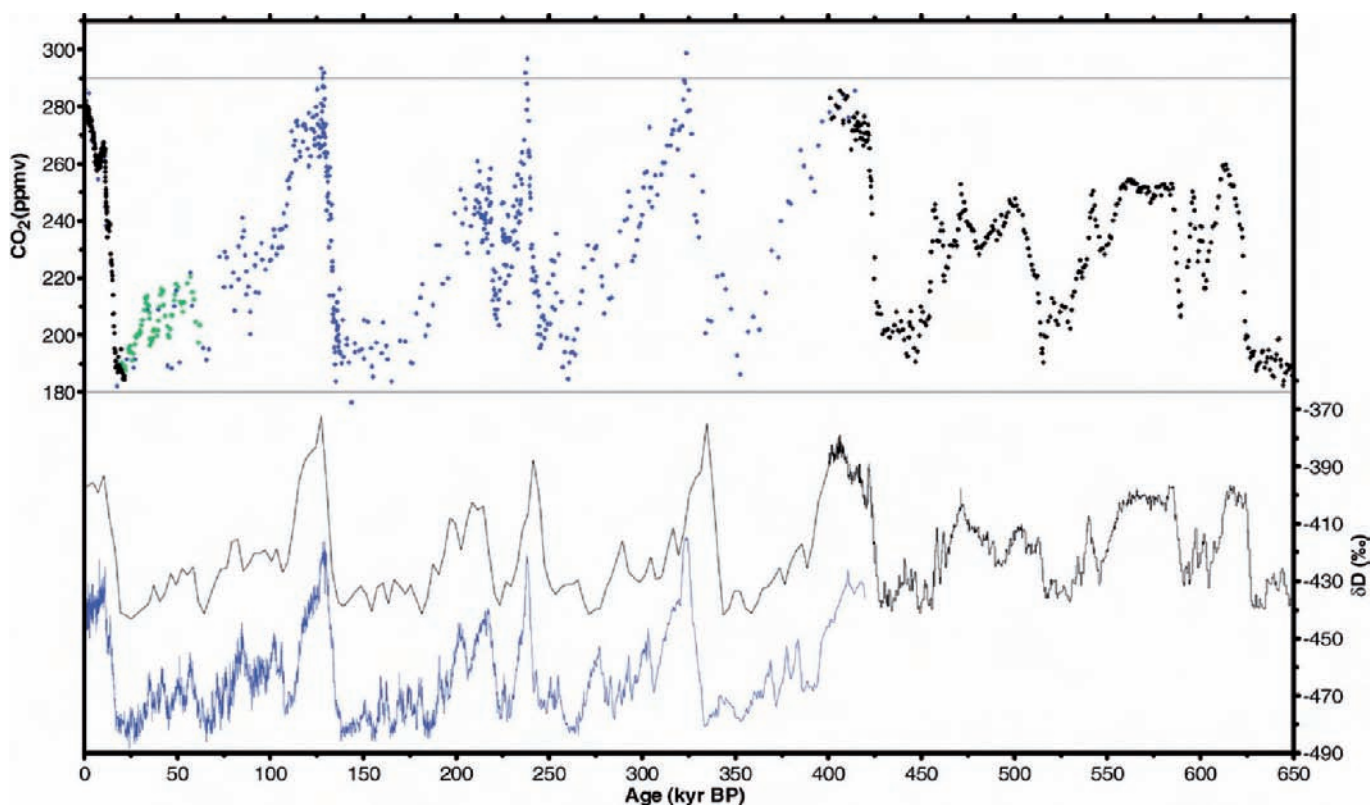


Figura 2. Registro compuesto de CO₂ atmosférico durante seis ciclos glaciales y medio, 650,000 años A.P. hacia atrás en el tiempo. El registro es el resultado de la combinación de datos de CO₂ de tres registros Antárticos de testigos de hielo: Dome C (negro), 0 to 22 k años A.P. y 390 a 650 kaños A.P.; Vostok (azul), 0 a 420 kaños A.P., y Taylor Dome (verde claro), 20 a 62 kaños A.P. La línea negra indica δD (proxy de la temperatura del aire en Antártida) de Dome C, 0 a 650 kaños B.P. La línea azul indica δD de Vostok, 0 a 420 kaños A.P. Fuente, datos y referencias en (2).

No obstante, sería esencial acotar el papel de la bomba biológica durante los periodos glaciares y su relación con el CO₂ atmosférico.

¿Qué significa la productividad oceánica?

Una de las definiciones más sencilla de la productividad primaria oceánica se refiere a la tasa fotosintética de fijación de carbono en la zona fótica de los océanos. En la presencia de luz y nutrientes –nitrógeno y fósforo, principalmente– los organismos contenedores de clorofila transforman el carbón disuelto inorgánico en moléculas orgánicas, produciendo material orgánico. No obstante, para entender qué sucede en el ciclo de carbono de los océanos, son necesarias definiciones más exhaustivas. La *producción bruta* se refiere al carbono total fijado, mientras que la *producción neta* tiene en cuenta la producción menos la respiración de los organismos autótrofos mismos.

Fue en la década de los setenta cuando se desarrollaron nuevos conceptos de productividad en los océanos, como los conceptos de *producción nueva* y *producción regenerada*, (36-38) que son esenciales para entender los procesos que dejan fuera la materia orgánica de la cadena alimentaria trófica. La producción nueva se ha definido como la producción primaria en la zona eufótica resultante de las entradas de nutrientes de fuera de la zona fótica, como de las aguas profundas, la atmosfera o de tierra. La producción regenerada es la productividad que resulta del reciclaje de nutrientes dentro de las aguas superficiales. La producción exportada se refiere a la transferida de material biogénico (p.e. partículas en deposición, advección de carbono orgánico disuelto y migración del zooplankton) desde la zona eufótica. Dado que se ha de mantener un régimen permanente de flujo de nutrientes, la producción exportada en escalas de tiempo más largas de un año serían iguales a la producción nueva, aunque ambos conceptos se han de separar en el espacio y el tiempo (39). Estas producciones diferentes se refieren al origen de los nutrientes utilizados por los productores primarios, y ellos son matemáticamente equivalentes sólo a escala global, cuando se tienen en cuenta todos los inputs y outputs (p.e. procesos de fijación de nitrógeno y desnitrificación) (40). La eficiencia de la bomba biológica de carbono es determinada, en parte, por la magnitud de la fracción de la producción primaria que escapa el reciclaje dentro de la capa de mezcla (mixed layer) y es exportada a las aguas profundas. Por este motivo la productividad exportada es uno de los temas centrales en el estudio de los balances de carbono en los océanos.

La bomba biológica de carbono

El concepto de bomba biológica de carbono es esencial para entender que sucede con el ciclo de carbono de los océanos (Figura 3). Es una combinación de dos procesos fundamentales –la bomba de solubilidad y la bomba biológica– que contribuyen a la concentración del carbono en el interior del océano (41). La bomba biológica se compone principalmente de la fotosíntesis, alimentación, respiración y descomposición. La importancia de la actividad

del fitoplancton reside principalmente en la actividad de la fotosíntesis, la cual baja la presión parcial del CO₂ en la superficie del océano y por ello promueve la absorción del CO₂ de la atmosfera. Uno de los procesos más importantes en el ciclo de carbono es la transformación del carbono inorgánico disuelto de la superficie del océano en material orgánico en sedimentación, creando un flujo de carbono orgánico hacia el mar profundo. Se estima que un 25% del carbón fijado en la superficie del océano se hunde hacia su interior (33, 42) donde sería parcialmente oxidado por la respiración heterotrófica. La operación de la bomba no depende solo de la actividad fotosintética, pero también de la alimentación del zooplankton. La consumición de partículas por el zooplankton es otro factor importante conectando la productividad primaria y los flujos de partículas al océano profundo. La actividad de alimentación del zooplankton empaqueta una fracción del carbono orgánico producido por el fitoplancton en la forma de material fecal, la cual se hunde al océano profundo a cientos de metros por día (43) permitiendo una mayor preservación de las partículas orgánicas en el registro sedimentario. Además, el transporte vertical de la material orgánica no se puede atribuir solamente a las partículas en deposición, sino también al transporte hacia abajo de la fase disuelta orgánica a través de la columna de agua.

La importancia de la bomba biológica para el ciclo global de carbono, por lo tanto, viene de su capacidad para extraer carbono de las aguas superficiales y secuestrarlo a profundidad dentro de los sedimentos. La variabilidad de su eficiencia, entonces, influirá en la concentración de carbono disuelto en la atmósfera, y por lo tanto en el sistema climático a través del tiempo. No obstante, como sabemos, estos patrones de flujo de carbono son el resultado de intrincadas interacciones entre la biota con un reservorio físico y químico complejo de material orgánico (44) y todavía existen importantes lagunas en nuestro conocimiento de los factores que controlan el exportación de carbono al registro sedimentario. (p.e. (45), (33).

1.3 Métodos de paleoreconstrucción de la productividad marina

¿Qué es una proxy?

Para reconstruir parámetros climáticos (p.e. temperaturas) de periodos en que no existían registros instrumentales hace falta realizar un análisis indirecto mediante un proxy. Para conocer la relación algebraica que permitirá transformar los datos del proxy al parámetro a determinar, se realiza una calibración utilizando datos observados del parámetro y un proxy. La validez del proxy se determina según el nivel de seguridad con el cual se puede estimar el parámetro en cuestión.

Hay que tener en cuenta que cada proxy puede estar afectado por más de un parámetro, por lo tanto, una correlación perfecta entre el proxy y el parámetro sólo se dará en caso de que se consideren todos los factores influyentes, poco frecuente en los proxies conocidos hasta ahora. Por otra parte, presencia de material alóctono en la

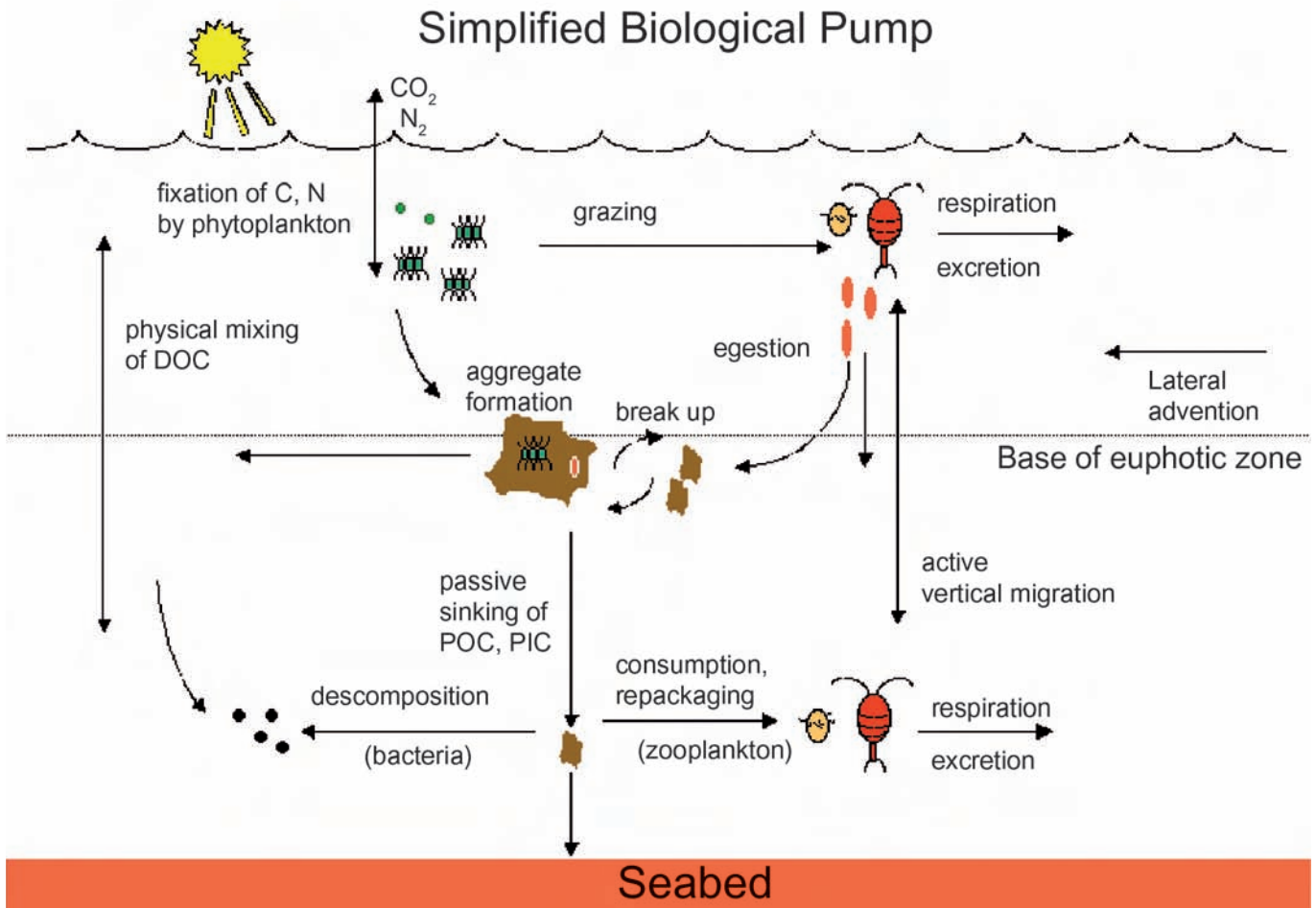


Figura 3. Esquema simplificado de la bomba biológica de carbono.

zona estudiada, errores analíticos y alteraciones postdeposicionales diversas (p.e. diagenesis) pueden enmascarar el registro inicial del proxy. Por eso las estimaciones realizadas con una combinación de diversos proxies independientes, de lo contrario reconstrucciones multiproxy, donde se mezclan diversas reconstrucciones obtenidas con métodos independientes, permiten obtener una visión más fiable de la tendencia climática del pasado.

Tipos de proxies de paleoproduktividad

En la literatura podemos fácilmente reconocer dos grupos diferentes de proxies de paleoproduktividad; la estimación de la abundancia absoluta de un determinado indicador, (1) las proxies de flujo, y el cálculo de la proporción de más de una medición en una sola muestra, (2) los ratios de proxies. Las proxies de flujo representan en sí mismas una importante fracción del material entregado a la mar y tratan de reconstruir principalmente la producción primaria o la producción exportada hacia el fondo marino. Algunas de las proxies de ratios (es decir, Cd / Ca ratio o $\delta^{13}C$) pueden contener información sobre la química del agua de mar en el que se llevó a cabo la producción (es decir, el balance de nutrientes). Cada grupo tiene diferentes puntos fuertes y débiles, y algunos de las proxies se refuerzan mutuamente cuando se aplican conjuntamente.

Una de las dificultades para estimar la productividad pasada de los océanos, es que las diferentes proxies intentan reconstruir diferentes cosas en relación a la productividad. Entonces, uno debe tener en cuenta que cada proxy provee una información diferente sobre la productividad oceánica, y no han de estar necesariamente en acuerdo sobre la amplitud de los cambios en productividad inferidos. Los desacuerdos son esperables y de hecho necesarios para estudiar la dinámica del sistema. Las proxies tienen que registrar diferentes cosas a tiempos diferentes. Nuestro planteamiento es intentar entender estos diferentes significados.

Proxies de biomarcadores

Los objetivos de la presente propuesta se abordarán mediante el análisis de biomarcadores presentes en el sedimento marino. Los biomarcadores son compuestos orgánicos que se relacionan con precursores químicos naturales, permitiendo identificar contribuciones relativas de diferentes tipos de biomasa en la materia orgánica sedimentaria.

El carbono extraído de la superficie hacia el interior del océano está correlacionado con el flujo de carbono orgánico que llega al sedimento. En este flujo de materia orgánica sedimentan moléculas, como las clorofilas, que

son las responsables de la actividad fotosintética. Sus derivados diagenéticos, las clorinas, representan un valioso indicador de cambios en la productividad marina y en la eficiencia de la bomba de carbono a lo largo del tiempo (e.g. (46)). En el flujo de materia orgánica sedimentan a su vez, otros biomarcadores de gran interés climático, las alquenonas y los alcanos. Los alcanos provienen de las ceras epicuticulares de las plantas terrestres superiores, y al ser compuestos alóctonos al sistema marino, su presencia en el sedimento ha sido relacionada directamente con la intensidad de vientos predominantes (47). Las alquenonas son compuestos producidos estrictamente por una clase de alga fotosintética, la *Prymnesiophyceae* (48). Dado que las clorinas pueden ser potencialmente derivados de cualquier organismo fotosintético marino, la combinación de análisis de clorinas y alquenonas nos ayuda a inferir cambios en la estructura de la comunidad fitoplanctónica en el pasado. A su vez, la determinación de isótopos de carbono presentes en las alquenonas (49), nos proporcionan una valiosa información sobre las concentraciones de CO₂ disuelto debido a su influencia en la fraccionación isotópica del carbono durante su absorción por parte de la comunidad fitoplanctónica. De forma parecida, el estado de nutrientes oceánicos se puede determinar midiendo las relaciones de nitrógeno sobre clorinas.

2. OBJETIVOS

El presente estudio tiene como objetivo acotar el papel de la bomba biológica durante los ciclos glaciales-interglaciales y su relación con el CO₂ atmosférico. Los objetivos específicos son:

1. Poner a punto una metodología analítica para el análisis rutinario de biomarcadores de derivados de clorofilas
2. Estudiar la relación entre la abundancia de clorofilas en sedimentos modernos y su relación con medidas de productividad primaria
3. Compilar una base de datos de productividad exportada para los máximos glaciales
4. Establecer los mecanismos generales del papel de la productividad primaria para modular el CO₂ atmosférico.

Los resultados de este estudio esperan ser reveladores en el ámbito climático, dado que nadie ha reconstruido antes la productividad marina para los últimos glacial a escala global y en zonas claves como el océano Austral. Dicha reconstrucción se hace indispensable para la validación de los modelos climáticos de nueva generación. A su vez el estudio pretende discernir si los cambios observados en la bomba de carbono pueden estar relacionados con un mayor aporte de hierro por vía eólica, con un cambio en la estructura de la comunidad fitoplanctónica, o con un aumento del inventario de nutrientes marinos o una más eficiente utilización de los nutrientes mayoritarios por parte de la comunidad fitoplanctónica. Con dicha caracteriza-

ción del estado de la bomba de carbono se pretende evaluar en qué grado pudo ser ésta la responsable de la disminución de las concentraciones de CO₂ en la atmósfera en épocas glaciales. De ser esta hipótesis corroborada, la bomba biológica de carbono oceánica destacaría como uno de los reguladores más eficientes del ciclo de carbono global, apuntando nuevas líneas de investigación entorno a la problemática del cambio climático.

En definitiva, los resultados derivados del presente estudio contribuirán a aumentar la capacidad de previsión ante las consecuencias para las próximas décadas del cambio climático derivado del aumento antropogénico de emisiones de CO₂ en la atmósfera.

3. METODOLOGÍA ANALÍTICA

El objetivo de este capítulo es presentar y discutir el planteamiento seguido para los análisis de restos de clorofila, o clorinas, de este estudio.

La desaparición de los pigmentos originales y formación de productos de degradación como las clorinas sedimentarias verdes y las metaloporfirinas rojas (50), ocurre en la interfase sedimentos/agua o durante la sedimentación de la material orgánica a través de la columna de agua. La concentración de los pigmentos fotosintéticos se puede medir usando espectrofotometría de UV-visible. Las clorofilas que han mantenido intacto su macrociclo, independientemente de cambios en los sustituyentes de éste, muestran una banda característica de absorción de la luz a 400nm, la banda de Soret (S) (Figura 4). Las clorinas también se caracterizan por una segunda banda adicional, a diferencia de otros compuestos tetrapirrólicos, con un máximo de absorción cerca de 665nm, la banda satélite I (Figura 4). Dado que otros pigmentos y compuestos cromóforos absorben cerca de la banda S, se considera que la medida a 665nm es más fiable para cuantificar las clorinas sedimentarias.

3.1 Operaciones básicas de laboratorio

Testigos sedimentarios. Todos los testigos analizados fueron almacenados bajo condiciones frías y en la oscuridad. Aquellos provenientes de repositorios internacionales de sedimentos fueron enviados congelados. Una vez en el laboratorio se congelaron a -20 °C (approx.) hasta su posterior análisis.

Productos químicos y equipo preparativo

Material de vidrio. Antes de su uso, tanto el material reusable como de un solo uso (excepto frascos volumétricos) se calcinó a 450°C durante 12 horas. El material reusable se limpió entre usos por inmersión en una solución de ácido nítrico al 1% por 8 horas como mínimo, seguido de un enjuagado con agua del grifo, e inmersión en una solución de Biosel (2%). Después el material se enjuagaba con agua del grifo y después agua desionizada, secado a 80°C, y finalmente calcinado a 450°C

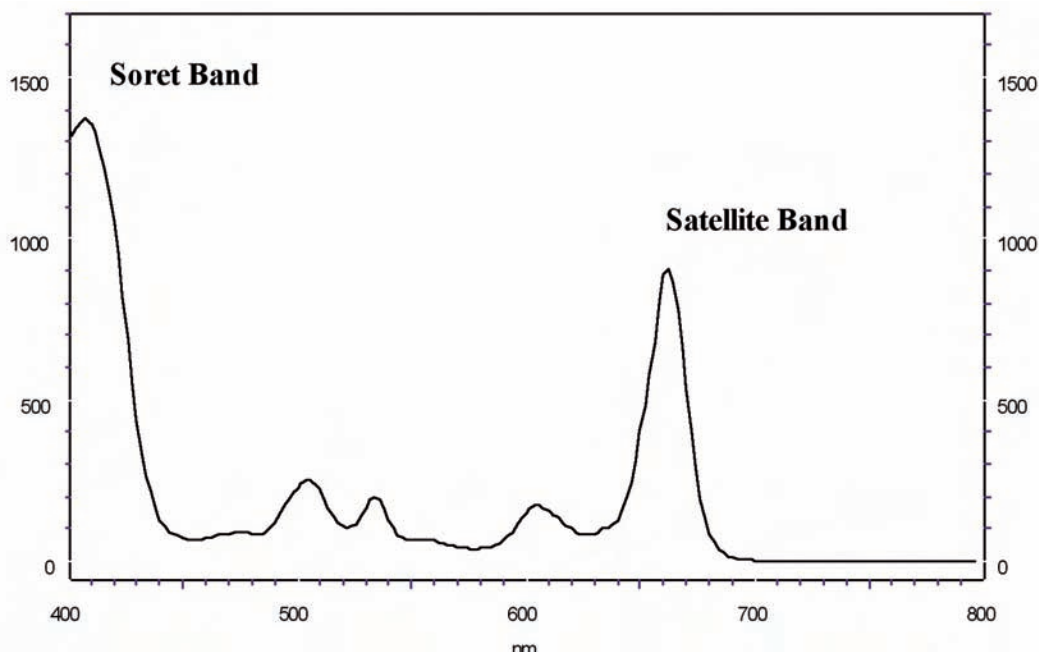


Figura 4. Espectro representativo de absorción de ultravioleta/visible de un extracto orgánico en acetona de un patrón (Phyrophaeophorbide a methyl ester) representativo de las clorinas donde dominan las bandas de absorción a 410nm y 662 nm.

durante 12 horas. Antes de su uso el material de vidrio se enjuagaba con acetona y después se secaba.

Reactivos y disolventes. Estos están enumerados en la Tabla 1.

Patrones. Todos se han preparado por pesada en una balanza analítica del patrón y el disolvente, y calculando la densidad del disolvente. El patrón de pigmentos *phyrophaeophorbide a metil ester* fue preparado por di-

solución en acetona. Los compuestos usados como patrones internos y de recuperación fueron preparados por disolución en *iso*-Octano Suprasolv.

Equipo especial de laboratorio

a) Liofilizador Telstar Cyodos. El sistema elimina agua de una muestra por sublimación a baja presión, es decir, liofilización. Este es el método más eficaz para eliminar

Tabla 1. Notación y propiedades de los disolventes y reactivos empleados en el proceso experimental de laboratorio.

Nombre	abreviación	grado	Suministrador
2,2,4-trimetilpentano	<i>iso</i> -Octano	Suprasolv® GC	Merck KgaA, Alemania
Acetona	—	Lichrosolv® HPLC	Merck KgaA, Alemania
Metanol	MeOH	Suprasolv® GC	Merck KgaA, Alemania
Diclorometano	DCM	Suprasolv® GC	Merck KgaA, Alemania
Reactivos BioSel	—		J.P.Selecta, España
Ácido nítrico	HNO ₃	Pro-Analysis 65%	Merck KgaA, Alemania
Algodón	—	LAB	Merck KgaA, Alemania
Sulfato sódico (anidrico)	Na ₂ SO ₄	For trace analysis	Merck KgaA, Alemania
<i>Pentaóxido di-fosforo</i>	P ₂ O ₅	PRS	Panreac Química, España

Tabla 2. Notación y propiedades de los patrones empleados.

Nombre	Notación	puerza	Aplicación instrumental
Dotriacontane ^ψ	<i>n</i> C ₃₂	97 %	GC
2-Nonadecanone [∇]	<i>n</i> C ₁₉ O	97 %	GC
Phyrophaeophorbide a methyl ester ^ψ	C ₃₄ H ₃₆ N ₄ O ₃	95 %	HPLC

Fuente notas: ^ψ patrones obtenidos de Sigma-Aldrich, USA

[∇] patrones obtenidos de Fluka chemika, Switzerland

agua de una muestra sin modificar o alterar su composición orgánica (e.g. (51)).

- b) Microondas MARS 5 (microwave accelerated reaction system), equipado con contenedores a presión de 100ml de Teflon® para la extracción por el método "microwave assisted extraction (MAE)" de muestras de sedimentos. MAE permite procesar hasta 14 muestras simultáneamente a presión y temperatura controlada.
- c) Concentrador centrifugal Speedvac® SPD 111V, conectado a una trampa criogénica, y una bomba de vacío UVS400A universal. Permite llevar a sequedad hasta 24 muestras de manera simultánea, por evaporación al vacío.

3.2 Esquema General

El material sedimentario fue analizado usando extracción con disolventes orgánicos, de acuerdo con la metodología

en (52), y de acuerdo con el siguiente esquema (Figura 5):

Todas las muestras fueron procesadas de forma parecida y blancos de los análisis se realizaron de forma rutinaria para comprobar contaminación de disolventes, utensilios o aparatos durante el análisis de las muestras.

3.3 Análisis instrumental

Los residuos orgánicos de las muestras extraídas fueron diluidos con 0,5 y 45 ml acetona de grado HPLC. El objetivo de la dilución es asegurar que los análisis instrumentales se realizan dentro del rango lineal del detector de PDA (photo diode array detector) para las clorinas. Antes del análisis el PDA se dejó estabilizar durante una hora y calibrado usando un filtro almonium. Los extractos orgánicos son finalmente inyectadas en el PDA usando un Finnigan High Pressure Liquid Chromatograph (HPLC) (Thermo Elec-

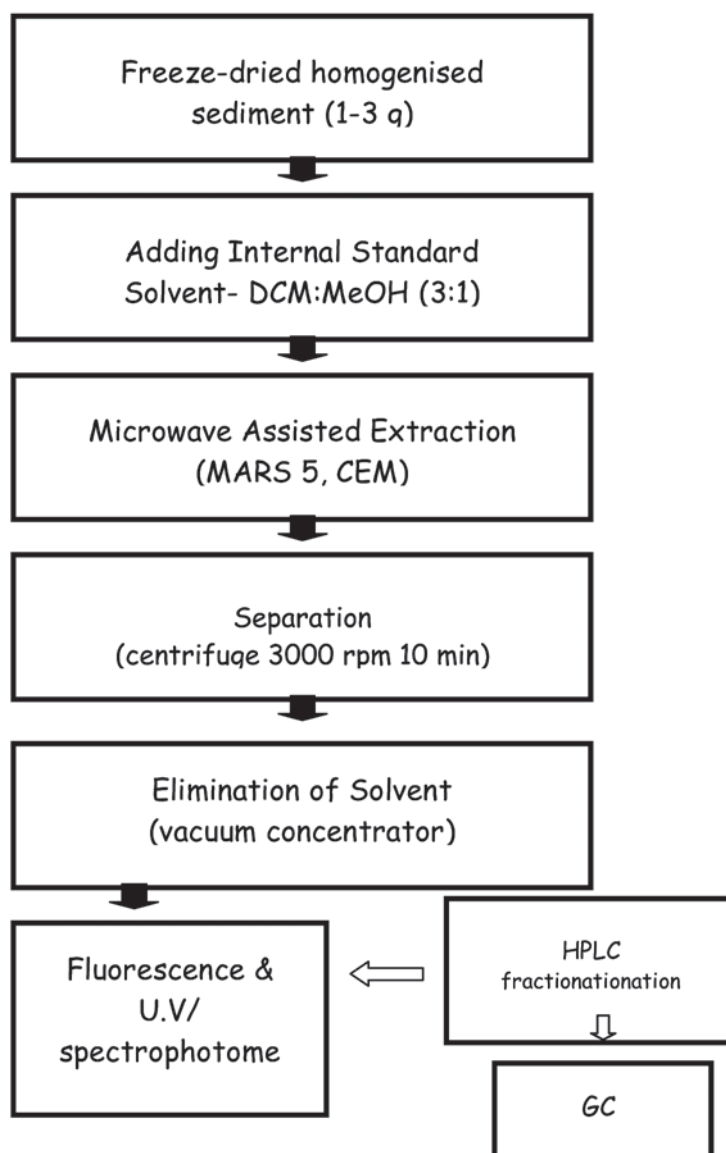


Figura 5. Esquema de la metodología analítica para analizar clorinas totales en muestras de sedimentos.

tron Corporation) que consiste de una bomba Finningan LC pump Surveyor series conectada a un detector de photodiode array (PDA) y un detector de fluorescencia FL3000. El sistema se operaba en modo off-column con un restrictor de flujo de 17cm 550 psig a 0.3 ml/min (Pickering Laboratories Inc, USA) para estabilizar la bomba. El espectro de absorción se genera por espectrometría UV/vis para el rango de longitud de ondas de visible ($\lambda = 380-800$ nm). Se usó un volumen de inyección de 25 μ l y entre inyecciones el loop se lavaba con acetona. Cada muestra se inyectaba dos veces. Las alícuotas inyectadas se recuperaban, y combinaban con el resto de la muestras, y posteriormente secadas con nitrógeno y almacenadas a -20°C.

Cuantificación

La concentración total de clorinas fue calculada usando una curva de calibración lineal obtenida con el patrón *pyropheophorbide a methyl ester*, midiendo su absorción a 662 nm (ver Figura 6), y determinando la relación entre concentración en nanogramos de patrón y *unidades de absorbancia* (MaU) en el detector de PDA.

En las muestras sedimentarias, las abundancias de clorinas se determinaron con la siguiente ecuación:

$$P\lambda = A\lambda / M \quad (2.1)$$

donde $P\lambda$ es la magnitud relativa de la absorbancia a una longitud de onda dada (λ) en [unidades de área / g sedimento seco] unidades; $A\lambda$ es la área integrada a la longitud de onda λ , y M es la masa en gramos del sedimento seco extraído.

El $P\lambda$ se convierte a sangramos de cloritas por gramo de sedimento seco aplicando la línea de calibración experimental:

$$\text{ng clorina / g} = [(P\lambda + a) / b] \times DF \quad (2.2)$$

donde a y b son los coeficientes de la línea de calibración “ $Y = bx + a$ ” del patrón a una longitud de onda dada (λ); y DF es el factor de dilución, definido como el volumen de acetona usado para disolver el extracto seco dividido by el volumen de la alícuota inyectada.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Calibración y reconstrucción de la productividad exportada

Tal como se ha expuesto anteriormente, el poder reconstruir el flujo de carbón orgánico exportado desde la superficie hasta capas profundas del océano es de suma importancia en el estudio del ciclo de carbono marino. En las últimas décadas dicha importancia se ha visto reflejada en la aparición de un gran número de estudios oceanográficos que intentan cuantificar los flujos de carbono exportados hacia el interior del océano. Sin embargo, tanto su cuantificación actual como en épocas pasadas ha sido y sigue siendo un tema difícil de abordar. Numerosos estudios de la década de los 90 (53-55), determinaron los factores principales en el control de la acumulación de la materia orgánica en los sedimentos marinos. Sin embargo,

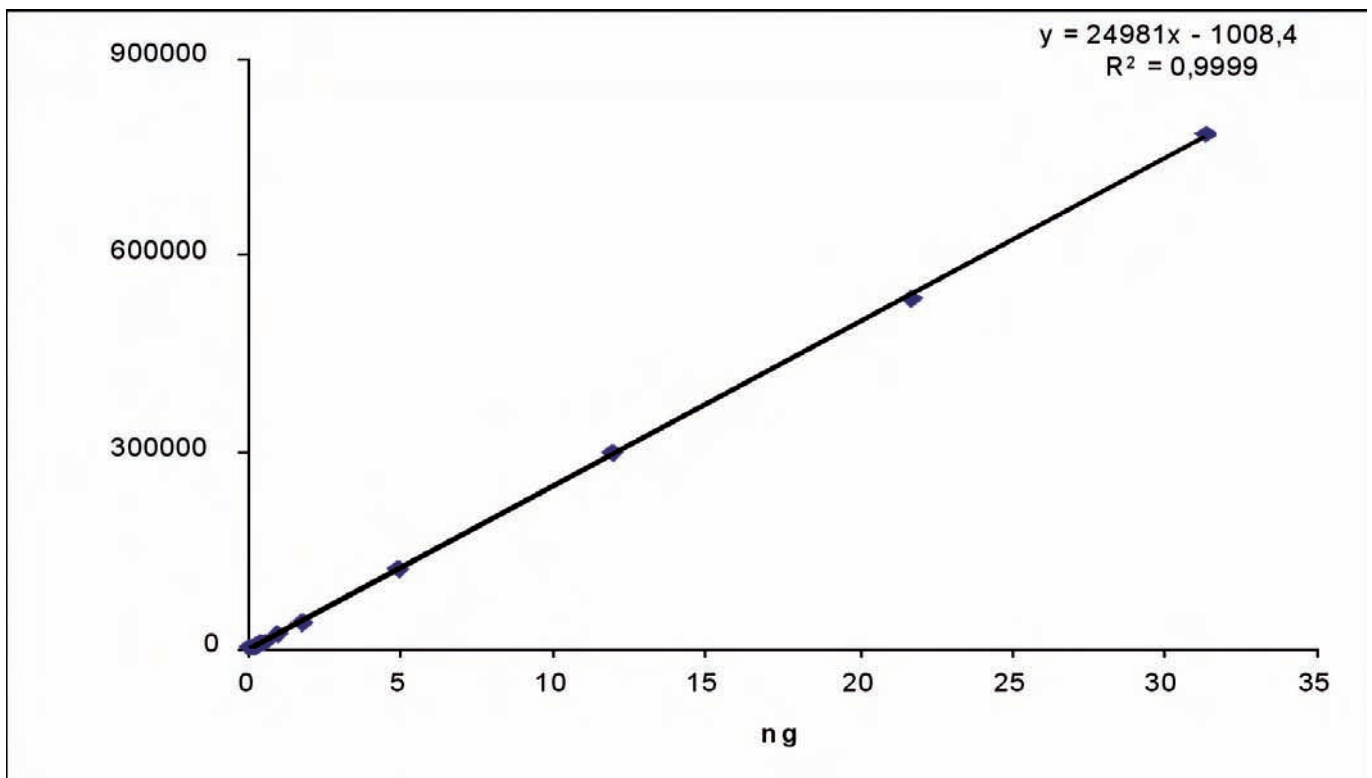


Figura 6. Rango lineal de la curva de calibración del patrón de *pyropheophorbide a methyl ester* para cuantificar las cloritas totales en sedimentos de acuerdo con la regresión absorbancia en $\text{MaU} = 24981\text{ng} - 1008,4$, medido a 662nm de absorbancia.

estos factores principales que controlan los flujos de carbono hacia el interior, tienen un grado de importancia cambiante en función del régimen deposicional en el que se encuentran (56). El flujo de carbón orgánico en el océano moderno es mediado por una red de complejas interacciones físicas y biológicas que por el momento no somos capaces de entender en profundidad (57).

Es por ello fácil de imaginar, que el esfuerzo de la comunidad paleoceanográfica para poder reconstruir la productividad exportada al sedimento en épocas pasadas, no está exento de grandes dificultades. En secciones anteriores, se han descrito los indicadores principales que se utilizan para la reconstrucción de la EP a través del tiempo. En el presente estudio nos centramos en el análisis de la abundancia de clorinas (derivados de la clorofila-a presentes en los sedimentos marinos; (46, 58) como indicador de cambios en la productividad exportada al sedimento a través del tiempo. Sin embargo, uno de los primeros objetivos del presente proyecto consiste en –dada la compleja suma de procesos que intermedian el transporte de una molécula de clorofila desde la superficie oceánica hasta su deposición y preservación en el sedimento marino– investigar la relación existente entre la productividad primaria del océano moderno y la distribución de clorinas en los sedimentos marinos superficiales, y por tanto más actuales (últimos 2000 años). Para ello, el presente estudio ha generado una compilación de un total de 73 testigos sedimentarios, que cubre la mayor parte del océano global (Figura 7). Los testigos sedimentarios han sido seleccionados en base a la calidad de su modelo de edad y su localización geográfica. La compilación de muestras sedimentarias cubre un diverso rango de provin-

cias productivas así como diferentes regímenes sedimentarios.

En cada testigo sedimentario se han analizado las concentraciones de clorinas siguiendo los métodos analíticos descritos anteriormente, y se han correlacionado con las estimaciones de la concentración de clorofila-a presente en el océano moderno para cada localización (Figura 8). Las estimaciones de clorofila-a presentes en el océano moderno, se han obtenido mediante el cálculo del promedio de los últimos 10 años de las series de datos anuales proporcionados por el sensor remoto de teledetección SeaWiifs (SeaWiifs project, 9Km level-3 Standard Mapped Image). Los datos presentados en la Figura 8 muestran una coherencia general entre las estimaciones de clorofila-a en el océano moderno y la cantidad de clorinas acumuladas en el sedimento. Esta correlación es bastante sorprendente, si consideramos las complejas interacciones físicas y biológicas que antes comentábamos. Sin embargo, creemos que la razón para esta correlación general entre las estimaciones de clorofila-a y la presencia de sus derivados en el sedimento esta relacionada con la escala de tiempo que integran nuestros datos. Las trampas de sedimentos son capaces de capturar cambios estacionales y anuales en la exportación de materia orgánica al interior del océano, en cambio, los datos obtenidos mediante el análisis de los sedimentos superficiales marinos integran 2000 años como promedio. Es por tanto de esperar que en escalas de tiempo mas cortas, como los ciclos estacionales, la coherencia entre la PP y los flujos béticos vayan desacompañados debido a las diferentes velocidades con que funcionan cada uno de los dos sistemas; sin embargo, la información preservada en los sedimentos

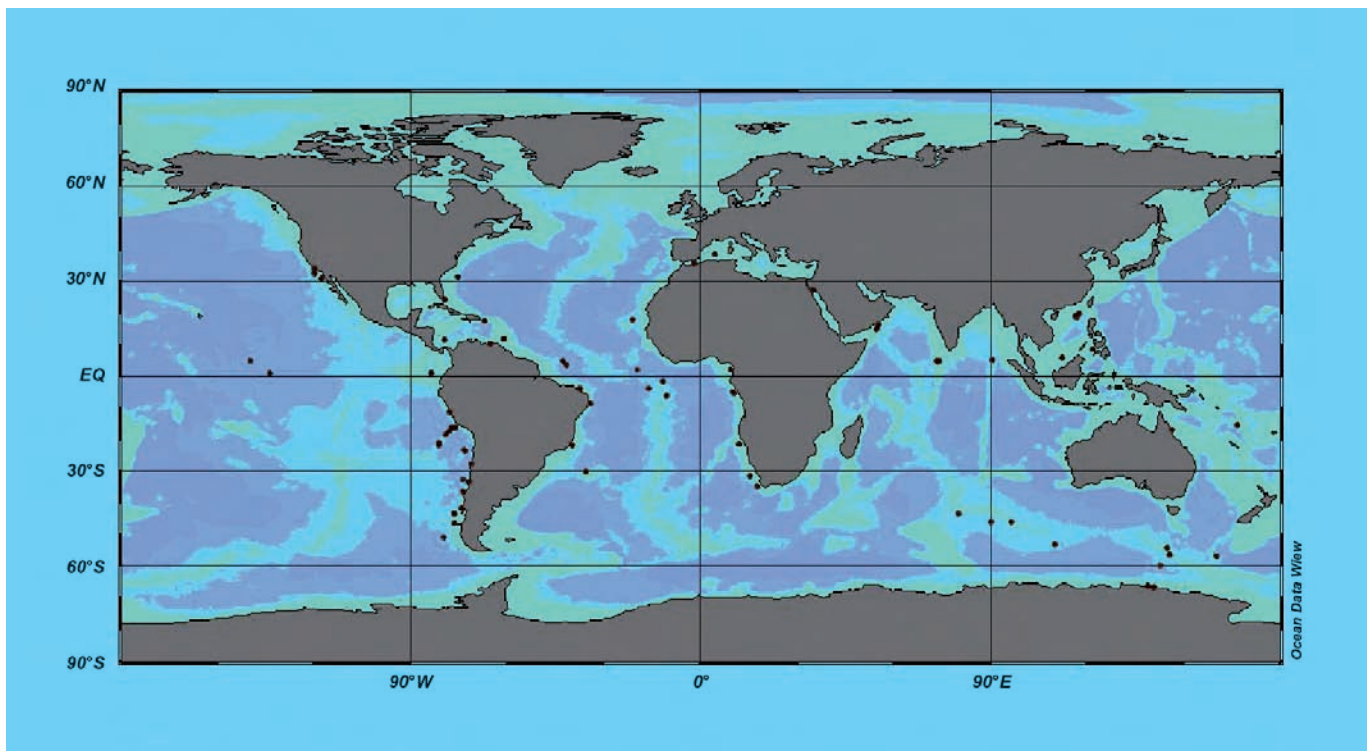


Figura 7. Localización de las muestras de sedimentos superficiales para el estudio de calibración descrito en la sección 4.1.

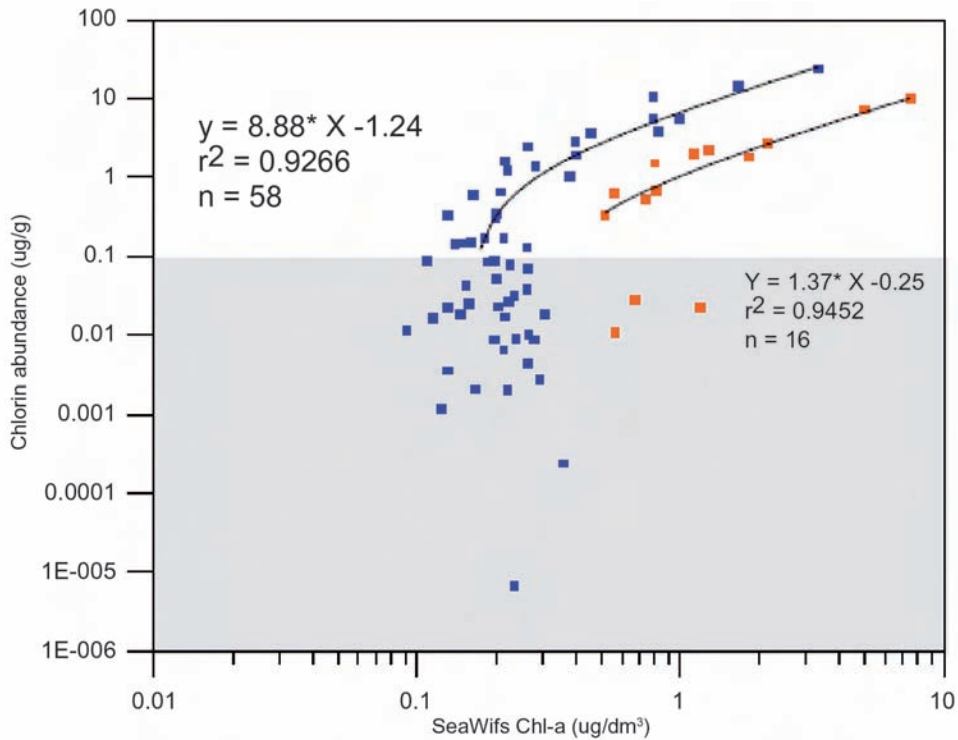


Figura 8. Calibración de la concentración de derivados de clorofila en los sedimentos marinos de la Figura 7 con datos de productividad marina de satélite del programa SeaWifs.

superficiales promedian todos los procesos de corta respuesta que controlan la variabilidad estacional y anual en el flujo de materia orgánica. En base a los datos presentados en la Figura 8 podemos afirmar, por tanto, que a escalas de tiempo milenarias, es la magnitud de la PP la que ejerce el mayor control en la acumulación de clorinas en el sedimento, a escala global.

En los datos presentados en la Figura 8 sin embargo, se observan dos rectas totalmente diferenciadas entre sí, sugiriendo que la relación empírica entre la abundancia de clorinas en los sedimentos superficiales y las estimaciones derivadas del sensor remoto SeaWifs, no presentan una única recta de correlación. Sin embargo, Gregg and Casey (2004)(59) alertaron de la existencia de una sobreestimación de Chl-a procedente del SeaWIFS en ciertas regiones oceánicas, debido a complejidades ópticas derivadas principalmente de inputs fluviales, polvo procedente de desiertos cercanos o constituyentes anómalos presentes en la superficie oceánica. Parece por ello probable, que este sea el caso de las localizaciones de los testigos sedimentarios que componen la segunda línea de correlación (marcada en la Figura 8 en color naranja) dado que todos los puntos de esta segunda recta parecen estar afectados por inputs de polvo procedentes o bien del desierto del Sahara (localizaciones del Nord-Oeste de la costa africana) o bien del desierto de Atacama (localizaciones de la costa Sud-Oeste de América del Sur). Así pues, la existencia de una segunda recta consideramos es tan solo un artefacto derivado de las limitaciones del SeaWIFS en estimar las concentraciones de clorofila en superficie. En la Figura 8 representamos los datos en escala logarítmica para ins-

peccionar la correlación en mayor detalle. La relación lineal entre las estimaciones de satélite de clorofila-a en superficie y las clorinas analizadas en los sedimentos superficiales, se desvanece a medida que disminuyen los niveles de acumulación de clorinas en el sedimento. Estudios anteriores han demostrado que los derivados de clorofila-a son especialmente sensibles a la degradación debido a la presencia de oxígeno disuelto (60-63). Sin embargo, cuando el flujo de materia orgánica que llega al sedimento es suficientemente elevado como para modificar las condiciones redox de la interfase entre la columna de agua y el sedimento (la materia orgánica consume gran parte del oxígeno presente y por tanto cambia las condiciones redox iniciales) se permite una mayor preservación de la materia orgánica en los sedimentos. En la Figura 8 se observa que al superar el umbral de acumulación en el sedimento de 0.1 μg de clorinas por gramo de sedimento, la señal de clorinas responde linealmente al incremento de clorofila-a presente en superficie. Esto es indicativo de una buena preservación de la señal en el sedimento marino.

Finalmente, pasamos a observar las implicaciones que tienen los resultados expuestos anteriormente, presentando (Figura 9) una reconstrucción de los cambios de productividad llevada a cabo en el sector atlántico de la zona subantártica del océano austral (testigo sedimentario PS2489/ODP1090) mediante el análisis de la abundancia de clorinas, alquenonas y carbón orgánico total (TOC). Los datos muestran que los cambios en la abundancia de alquenonas y el TOC siguen el mismo patrón. En cambio, se observa que las clorinas muestran un orden de magnitud mayor de cambio entre G/IG debido a una subestimación

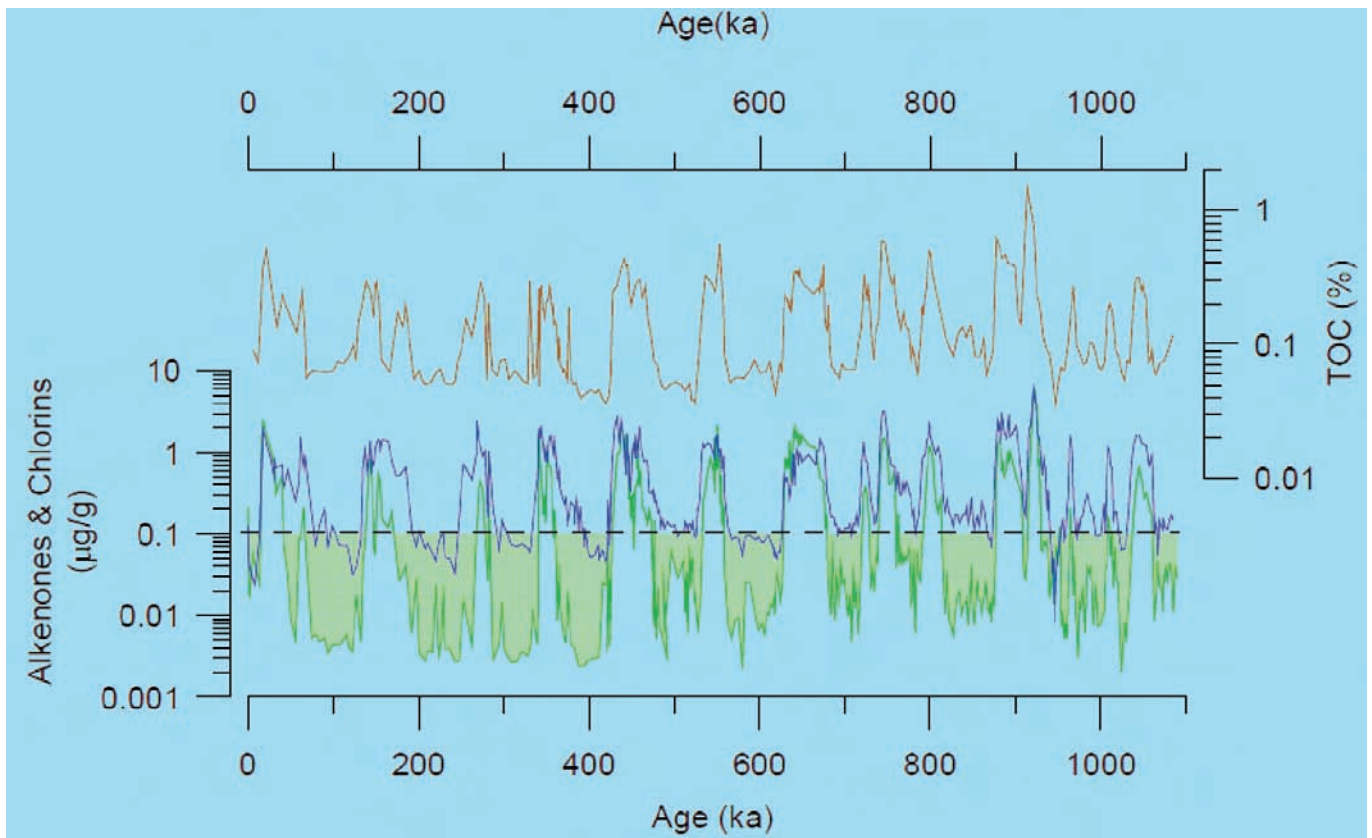


Figura 9. Registros de productividad primaria del testigo sedimentario ODP 1090 (ver Figura 12) utilizando proxies de biomarcadores (alquenonas y clorinas) y TOC (carbono orgánico total).

en las épocas de menor productividad en comparación con el resto de indicadores de productividad. Esta discrepancia entre proxies es más significativa en el intervalo por debajo de 0.1 $\mu\text{g/g}$ que justamente corresponde al umbral límite establecido anteriormente para la aplicación de clorinas. Por tanto, estos datos confirman que las discrepancias entre estas proxies son explicadas por una degradación preferencial de las clorinas durante los periodos interglaciales, debido principalmente a un descenso en el flujo de materia orgánica en el sedimento.

En paralelo a los registros de la Figura 9 se observa también un enriquecimiento del uranio autogénico y renio durante los periodos glaciales indicando un cambio en las condiciones óxicas durante los interglaciales hacia condiciones anóxicas en los periodos glaciales. Coherentemente, nuestros datos indican que los intervalos donde las concentraciones de clorinas se encuentran por encima de 0.1 $\mu\text{g/g}$ corresponden a periodos de condiciones subóxicas y en cambio los intervalos donde observamos concentraciones de clorinas por debajo del umbral límite de 0.1 $\mu\text{g/g}$ son periodos donde los sedimentos están expuestos al oxígeno.

Estas observaciones sugieren que las clorinas son particularmente sensibles a los cambios en las condiciones redox de los sedimentos, particularmente en los regímenes de baja productividad. Estos resultados confirman que debemos tener cuidado cuando apliquemos las clorinas para inferir cambios en la bomba biológica de carbono, restringiendo su uso a aquellas regiones con niveles de acumu-

lación de clorinas superiores a 0.1 $\mu\text{g/g}$ en sedimento ya que consideramos que por debajo de este umbral, los cambios en la abundancia de clorinas responden a cambios en el estado de preservación de la proxy más que en cambios en la producción de clorofila-a en superficie.

4.2 Hierro, productividad oceánica y CO₂ durante los ciclos glaciares del último millón de años

El análisis de las burbujas de aire atrapadas en el hielo de la Antártida ha revelado que las concentraciones de CO₂ atmosférico han variado durante las épocas glaciales, oscilando de manera cíclica entre unas 280ppmv durante los periodos interglaciales (como el actual) y aproximadamente 180ppmv durante los picos glaciales (Figura 11) (2, 64, 65). Estos datos han mostrado que las concentraciones actuales de CO₂ en la atmósfera (~387ppmv) (66) son considerablemente más elevadas que las oscilaciones naturales de los últimos 800.000 años. Debido a que el océano contiene aproximadamente unas 50 veces más carbono inorgánico que la atmósfera, el consenso científico es que los cambios en el intercambio de carbono entre la atmósfera y el océano controlan las concentraciones de CO₂ atmosférico durante los ciclos glacial/interglacial (G/IG). Sin embargo, después de varias décadas de investigación climática el mecanismo responsable de estas oscilaciones sigue siendo objeto de un intenso debate científico. Una de las hipótesis planteadas defiende que el incremento en la

cantidad de carbono exportado al océano profundo a consecuencia de aumento en la productividad oceánica (bomba biológica de carbono) durante los periodos glaciales, pudo haber causado el descenso de las concentraciones de CO₂ en la atmosfera. Esta idea se basa en el hecho de que en océano actual la productividad oceánica se encuentra limitada en grandes regiones del océano por la ausencia de ciertos micronutrientes (principalmente hierro). Este hecho puede observarse fácilmente en la Figura 9 donde vemos que la productividad oceánica actual no coincide con las áreas de máxima concentración de los nutrientes mayoritarios que necesita el fitoplancton para crecer (Nitrógeno y Fósforo). Diversos estudios oceanográficos han demostrado que en estas zonas de alta concentración de nutrientes pero baja productividad (*High Nutrient Low Chlorophyll, HNLC*) que son principalmente el Océano Austral (Southern Ocean) y al Pacífico ecuatorial, el hierro es el nutriente que limita la productividad. Esto llevo al oceanógrafo John Martin a plantear a principios de los noventa (67) que el incremento en la cantidad de polvo (rico en hierro) durante los periodos glaciales observado en los testigos de hielo de la Antártida (Figura 11c), pudo haber actuado como fertilizante en el océano glacial incrementando la productividad y por tanto la eficiencia de la

llamada bomba biológica de carbono, haciendo disminuir las concentraciones de CO₂ en la atmosfera. Esta hipótesis (*"the iron hipótesis"*) ha recibido una creciente atención científica y mediática en la actualidad, ya que siguiendo el argumento propuesto por J. Martin, se ha planteado que la adición artificial de hierro en estas regiones podría ser un mecanismo para reducir las elevadas concentraciones de CO₂ que encontramos en la atmosfera actual como consecuencia de la quema de combustibles fósiles. Sin embargo, aunque los experimentos realizados a pequeña escala han demostrado un incremento en la productividad oceánica al añadir artificialmente hierro en estas regiones, hasta la fecha no esta demostrado que esto produzca un incremento del carbono secuestrado en el océano profundo. Además los posibles efectos nocivos para la estabilidad de las redes tróficas marinas de una fertilización artificial a gran escala con hierro se desconocen.

Con el objetivo mejorar el conocimiento del funcionamiento de este mecanismo en el pasado en el presente estudio (68) se ha reconstruido los cambios en la temperatura superficial, los aportes de hierro y polvo, así como el efecto en la bomba biológica de carbono en el sector Atlántico del Océano Austral, una de las regiones HNLC. Para ello se han analizado diferentes trazadores orgánicos y inorgánicos.

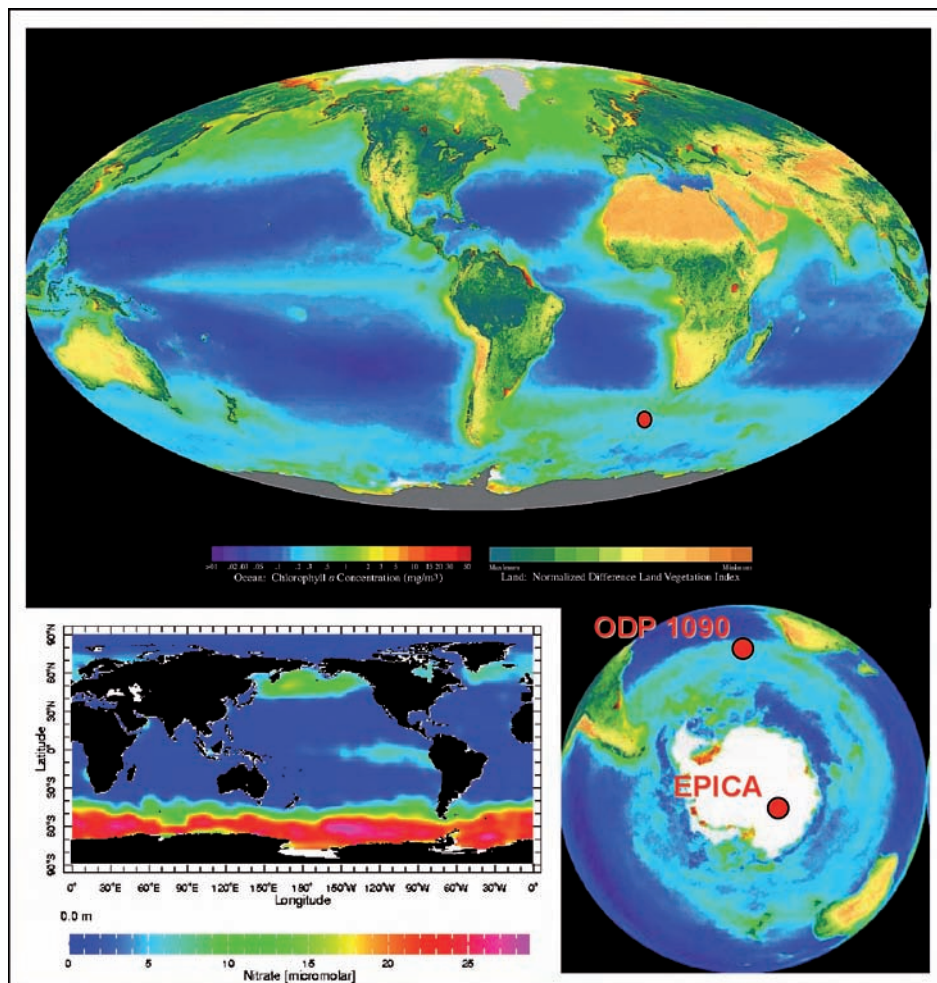


Figura 10. Distribución de la productividad oceánica en la actualidad, concentración de Nitrato en el océano y localización del registro sedimentario ODP 1090 utilizado en el estudio (Imágenes: <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/SeaWiFS/>).

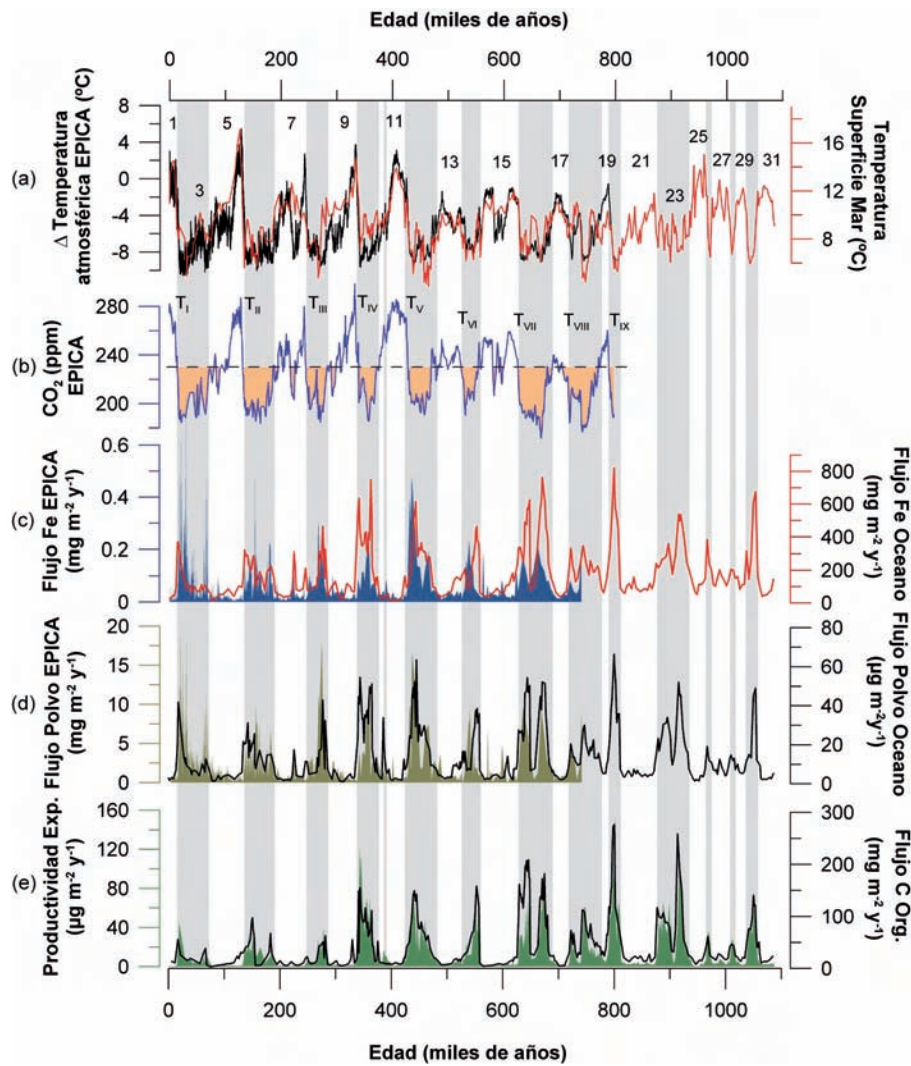


Figura 11. (a) Diferencia de temperatura respecto a la actual (negro) reconstruida a partir de la composición isotópica del hielo de la Antártida (69), y temperatura de la superficie del mar en el registro ODP 1090 (rojo) reconstruida a partir de biomarcadores orgánicos(68). (b) Concentración de CO₂ en las burbujas atrapadas en el hielo de la Antártida (2, 64, 65). (c) Flujo de hierro en el hielo de la Antártida (azul) (70) y en el sedimento del testigo ODP 1090 (rojo) (68). (d) Flujo de polvo en el hielo de la Antártida (marrón) (71) y en el testigo ODP 1090 (negro) (68). (e) Productividad marina exportada reconstruida con biomarcadores orgánicos (verde) (68) y Carbono orgánico total exportado (negro) (72). Figura modificada a partir de (68).

cos en muestras de un testigo sedimentario del *Ocean Drilling Program* (ODP Site 1090) localizado en la región subantártica (Figura 11). Los resultados obtenidos muestran la influencia de los aportes del incremento de hierro, en los cambios observados en la productividad exportada a lo largo de los diferentes ciclos Glaciales-Interglaciales (G-IG). En este sentido, en este estudio se ha podido demostrar por primera vez que el proceso de fertilización por hierro del océano subantártico durante los periodos glaciales ha sido un mecanismo recurrente a lo largo del último millón de años (Figura 11c y Figura 11e). Asimismo, los datos de temperatura obtenidos en este estudio han permitido la correlación del testigo sedimentario marino (ODP 1090) y los registros obtenidos el hielo de la Antártida (Figura 7a), generados por el proyecto europeo EPICA (*European Project for Ice Coring in Antarctica*). Esto ha permitido comparar las estimaciones de las diferentes variables climáticas de los dos registros, así como evaluar el efecto de los cambios en la productividad oceánica en los ciclos de

CO₂ atmosférico observados en los registros de hielo. En este sentido se ha podido determinar que los cambios observados en la bomba biológica de carbono solo permiten explicar una fracción del descenso de CO₂ observado durante los periodos glaciales, esto es alrededor de 40-50 ppmv, ya que el incremento de hierro y productividad exportada no se produce durante todo el ciclo glacial, sino que se concentra en los máximos glaciales (Figura 11b y Figura 11e). Asimismo, la excelente correlación de los perfiles de temperatura de nuestro testigo y el CO₂ del hielo de la Antártida (Figura 11a y Figura 11b), sugiere que el descenso inicial de CO₂ desde los valores interglaciales hasta aproximadamente 230ppmv, así como el cambio en la amplitud de las oscilaciones G/IG del CO₂ atmosférico observado alrededor de 400.000 años está probablemente relacionado con la reducción de la ventilación de aguas profundas en el océano Austral asociado al incremento de hielo marino durante dichos periodos, y no con cambios en la bomba biológica de carbono (68).

5. CONCLUSIONES

La productividad primaria de los océanos juega un papel fundamental en la modulación de las concentraciones de CO₂ atmosférico. Este papel es compartido con otros procesos de naturaleza física, como la circulación y la temperatura del mar, y química, como los equilibrios ácido-base del ciclo del carbonato, entre otros 10 procesos más conocidos. Determinar la importancia relativa de los varios procesos es fundamental para establecer el papel que juega cada uno en la modulación del CO₂ y por lo tanto en el clima. Este estudio ha ahondado en el papel de la bomba biológica del carbono poniendo a punto una metodología para la reconstrucción de la productividad marina exportada oceánica. Ella se ha abordado utilizando una Proxy de productividad basada en biomarcadores derivados de las clorofilas, las llamadas clorinas. De los estudios realizados se ha podido demostrar, que a pesar de las limitaciones de la proxy de clorinas, su aplicación es factible para cuantificar la productividad en periodos del pasado dadas ciertas

condiciones, especialmente cuando la productividad es relativamente alta, o bien en combinación con el análisis de proxies que permite establecer el estado redox del sistema deposicional. Ello ha permitido determinar que los cambios observados en la bomba biológica de carbono sólo permiten explicar una fracción del descenso de CO₂ observado durante los periodos glaciales, esto es alrededor de 40-50 ppmv, ya que el incremento de hierro y productividad exportada no se produce durante todo el ciclo glacial, sino que se concentra en los máximos glaciales. Asimismo, el descenso inicial de CO₂ desde los valores interglaciales hasta aproximadamente 230ppmv, así como el cambio en la amplitud de las oscilaciones G/IG del CO₂ atmosférico observado está probablemente relacionado con la reducción de la ventilación de aguas profundas en el océano Austral asociado al incremento de hielo marino durante dichos periodos, y no con cambios en la bomba biológica de carbono.

6. BIBLIOGRAFIA

1. R. B. Alley, J. Marotzke, W. D. Nordhaus, J. T. Overpeck, D. M. Peteet, R. A. Pielke, R. T. Pierrehumbert, P. B. Rhines, T. F. Stocker, L. D. Talley, J. M. Wallace, Abrupt climate change, *Science* **299**, 2005 (2003).
2. U. Siegenthaler, T. F. Stocker, E. Monnin, D. Luthi, J. Schwander, B. Stauffer, D. Raynaud, J. M. Barnola, H. Fischer, V. Masson-Delmotte, J. Jouzel, Stable carbon cycle-climate relationship during the late Pleistocene, *Science* **310**, 1313 (Nov 25, 2005).
3. J. R. Marlow, C. Lange, G. Wefer, A. Rosell-Melé, Upwelling intensification as part of the Pliocene-Pleistocene climate transition, *Science* **290**, 2288 (2000).
4. N. J. Shackleton, J. Imbrie, N. G. Pisias, The evolution of oceanic oxygen-isotope variability in the North Atlantic over the past three million years, *Phil.Trans.R.Soc.Lond.B* **318**, 679 (1988).
5. J. Imbrie, E. A. Boyle, S. S. Clemens, A. Duffy, W. R. Howard, G. Kukla, J. Kutzbach, D. G. Martinson, A. McIntyre, A. C. Mix, B. Molfino, J. J. Morley, L. C. Peterson, N. G. Pisias, W. L. Prell, M. E. Raymo, N. J. Shackleton, J. R. Toggweiler, On the structure and origin of major glaciation cycles. 1. linear responses to milankovitch forcing, *Paleoceanography* **draft** (1992).
6. P. U. Clark, A. C. Mix, Ice sheets and sea level of the Last Glacial Maximum, *Quaternary Science Reviews* **21**, 1 (2002).
7. A. Pons, M. Reille, The Holocene-Pleistocene and Upper-Pleistocene Pollen Record from Padul (Granada, Spain) - a New Study, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **66**, 243 (1988).
8. R. Perez-Obiol, R. Julia, Climatic-Change on the Iberian Peninsula Recorded in a 30,000- Yr Pollen Record from Lake Banyoles, *Quaternary Research* **41**, 91 (1994).
9. C. M. Sobrino, P. Ramil-Rego, L. Gomez-Orellana, Vegetation of the Lago de Sanabria area (NW Iberia) since the end of the Pleistocene: a palaeoecological reconstruction on the basis of two new pollen sequences, *Vegetation History and Archaeobotany* **13**, 1 (2004).
10. I. Cacho, J. O. Grimalt, C. Pelejero, M. Canals, F. J. Sierro, J. A. Flores, N. Shackleton, Dansgaard-Oeschger and Heinrich event imprints in Alboran Sea paleotemperatures, *Paleoceanography* **14**, 698 (1999).
11. W. Dansgaard, S. J. Johnsen, H. B. Clausen, D. Dahl-Jensen, N. S. Gundestrup, C. U. Hammer, C. S. Hvidberg, J. P. Steffensen, A. E. Sveinbjörnsson, J. Jouzel, G. Bond, Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record, *Nature* **364**, 218 (1993).
12. M. F. S. Goñi, I. Cacho, J.-L. Turon, J. Guiot, F. J. Sierro, J.-P. Peyrouquet, J. O. Grimalt, N. J. Shackleton, Synchronicity between marine and terrestrial responses to millennial scale climatic variability during the last glacial period in the Mediterranean region, *Climate Dynamics* **19**, 95-105 (2002).
13. F. Burjachs, R. Julia, Abrupt Climatic Changes During the Last Glaciation Based on Pollen Analysis of the Abric-Romani, Catalonia, Spain, *Quaternary Research* **42**, 308 (1994).
14. J. S. Carrion, Patterns and processes of Late Quaternary environmental change in a montane region of southwestern Europe, *Quaternary Science Reviews* **21**, 2047 (2002).
15. J. R. M. Allen, B. Huntley, W. A. Watts, The vegetation and climate of northwest Iberia over the last 14000 yr, *Journal of Quaternary Science* **11**, 125 (1996).
16. M. Leira, L. Santos, An early Holocene short climatic event in the northwest Iberian Peninsula inferred from pollen and diatoms, *Quaternary International* **93-4**, 3 (2002).
17. D. A. Hodell, M. Brenner, J. H. Curtis, T. Guilderson, Solar forcing of drought frequency in the Maya lowlands, *Science* **292**, 1367 (2001).

18. M. B. Vallve, J. Martín-Vide, Secular climatic oscillations as indicated by catastrophic floods in the Spanish Mediterranean coastal area (14th-19th centuries), *Climatic Change* **38**, 473 (1998).
19. J. A. Luque, R. Julia, Lake sediment response to land-use and climate change during the last 1000 years in the oligotrophic Lake Sanabria (northwest of Iberian Peninsula), *Sedimentary Geology* **148**, 343 (2002).
20. S. Desprat, M. F. S. Goni, M. F. Loutre, Revealing climatic variability of the last three millennia in northwestern Iberia using pollen influx data, *Earth and Planetary Science Letters* **213**, 63 (2003).
21. M. Barriendos, Climatic variations in the Iberian Peninsula during the late Maunder Minimum (AD 1675-1715): An analysis of data from rogation ceremonies, *Holocene* **7**, 105 (1997).
22. F. S. Rodrigo, M. J. Esteban-Parra, D. Pozo-Vazquez, Y. Castro-Diez, Rainfall variability in southern Spain on decadal to centennial time scales, *International Journal of Climatology* **20**, 721 (2000).
23. B. A. S. Davis, S. Brewer, A. C. Stevenson, J. Guiot, The temperature of Europe during the Holocene reconstructed from pollen data, *Quaternary Science Reviews* **22**, 1701 (2003).
24. N. Rambu, G. Lohmann, J.-H. Kim, H. W. Arz, R. Schneider, Arctic/North Atlantic Oscillation signature in Holocene sea surface temperature trends as obtained from alkenone data, *Geophysical Research Letters* **30**, 13 (2003).
25. J. L. Arous, A. Febrero, R. Buxo, M. D. Camalich, D. Martín, F. Molina, M. O. Rodríguez Ariza, I. Romagosa, Changes in carbon isotope discrimination in grain cereals from different regions of the western Mediterranean Basin during the past seven millennia. Palaeoenvironmental evidence of a differential change in aridity during the late Holocene, *Global Change Biology* **3**, 107 (1997).
26. G. Jalut, A. E. Amat, S. R. I. Mora, M. Fontugne, R. Mook, L. Bonnet, T. Gauquelin, Holocene climatic changes in the western Mediterranean: installation of the Mediterranean climate, *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule a- Sciences De La Terre Et Des Planetes* **325**, 327 (1997).
27. G. Jalut, A. E. Amat, L. Bonnet, T. Gauquelin, M. Fontugne, Holocene climatic changes in the Western Mediterranean, from south-east France to south-east Spain, *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **160**, 255 (2000).
28. D. M. Sigman, E. A. Boyle, Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide, *Nature* **407**, 859 (2000).
29. N. J. Shackleton, Oxygen Isotope Stratigraphic Record of Late Pleistocene, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences* **280**, 169 (1977).
30. W. S. Broecker, Ocean Chemistry During Glacial Time, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **46**, 1689 (1982).
31. J. L. Sarmiento, J. R. Toggweiler, A new model for the role of the oceans in determining atmospheric pCO₂, *Nature* **308**, 621 (1984).
32. L. Bopp, K. E. Kohfeld, C. Le Quere, O. Aumont, Dust impact on marine biota and atmospheric CO₂ during glacial periods, *Palaeoceanography* **18** (Jun, 2003).
33. P. G. Falkowski, R. T. Barber, V. Smetacek, Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production, *Science* **281**, 200 (1998).
34. W. S. Broecker, Ocean Chemistry during glacial time, *Geochim Cosmochim Acta* **46**, 1689 (1982).
35. J. J. Rich, D. Hollander, G. E. Birchfield, Role of regional bioproductivity in atmospheric CO₂ changes, *Global Biogeochemical Cycles* **13**, 531 (1999).
36. R. C. Dugdale, J. J. Goering, Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity, *Limnol. Ocean.* **12**, 196 (1967).
37. R. W. Eppley, *New Production: History, Methods, Problems*, Berger (1989).
38. R. W. Eppley, B. J. Peterson, Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean, *Nature* **282**, 677 (1979).
39. P. J. Williams, B. Von Bodungen, Group report Export Productivity from the photic zone. Berger, W.H., Smetacek, V.S., and Wefer G. (Eds) *Productivity of the Ocean : Present and Past*. Dahlem Workshop on Productivity of the Ocean; Present and Past. Bath (Wiley) 99 (1989).
40. L. Legendre, J. Le Fèvre, Hydrodynamical singularities as controls of Recycled versus Export Production in oceans, Berger (1989).
41. P. Falkowski, R. J. Scholes, The global carbon cycles: a test of our knowledge of earth as a system, *Science* **290**, 291 (2000).
42. E. A. Laws, P. G. Falkowski, W. O. Smith Jr., H. Ducklow, J. J. McCarthy, Temperature Effects on Export Production in the Open Ocean, *Global Biogeochemical Cycles* **14**, 1231 (December 2000, 2000).
43. J. K. B. Bishop, Regional Extremes in Particulate Matter Composition and Flux: Effects on the Chemistry of the Ocean Interior, Berger (1989).
44. W. H. Berger, V. S. Smetacek, W. G., *Ocean Productivity and Paleoproductivity- An Overview*, Berger (1989).
45. F. Azam, Microbial control of oceanic carbon flux : the plot thickens, *Science* **280**, 694 (1998).
46. P. G. Harris, M. Zhao, A. Rosell-Melé, R. Tiedemann, M. Sarnthein, J. R. Maxwell, Chlorin accumulation rate as a proxy for Quaternary marine primary productivity proxy, *Nature* **383**, 63 (1996).
47. F. G. Prahl, L. A. Muehlhausen, in *Productivity of the ocean: present and past* W. H. Berger, V. S. Smetacek, G. Wefer, Eds. (John Wiley & Sons, 271-289, 1989).
48. J. K. Volkman, G. Eglinton, E. D. S. Corner, J. R. Sargent, in *Advances in Organic Geochemistry 1979* A. G. Douglas, J. R. Maxwell, Eds. (Pergamon, Oxford, 1980) pp. 219-227.
49. J. P. Jasper, J. M. Hayes, A carbon isotope record of CO₂ levels during the late Quaternary, *Nature* **347**, 462 (1990).
50. E. W. Baker, J. W. Louda, in *Biological markers in the sedimentary record* R. B. Johns, Ed. (Elsevier, Amsterdam, 1986) pp. 125-226.
51. E. McClymont, University of Durham, U.K. (2004).
52. A. Rosell-Mel, J. Carter, A. Parry, G. Eglinton, Novel procedure for the determination of the Uk37 in sediment samples, *Analytical Chemistry* **67**, 1283 (1995).
53. T. F. Pedersen, Sedimentary Organic-Matter Preservation - an Assessment and Speculative Synthesis - a Comment, *Marine Chemistry* **49**, 117 (1995).
54. S. E. Calvert, in *Marine Petroleum Source Rocks* J. Brooks, A. J. Fleet, Eds. (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987) pp. 137-151.
55. J. I. Hedges, R. G. Keil, Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis, *Marine Chemistry* **49**, 81 (1995).
56. B. A. Bergamaschi, E. Tsamakis, R. G. Keil, T. I. Eglinton, D. B. Montluçon, J. I. Hedges, The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **61**, 1247 (1997).
57. M. Lutz, R. Dunbar, K. Caldeira, Regional variability in the vertical flux of particulate organic carbon in the ocean interior, *Global Biogeochemical Cycles* **16** (Jul-Aug, 2002).

58. C. P. Summerhayes, D. Kroon, A. Rosell-Melé, R. W. Jordan, H. J. Schrader, R. Hearn, J. O. Grimalt, G. Eglinton, Variability in the Benguela Current upwelling system over the past 70,000 years, *Progress in Oceanography* **35**, 207 (1995).
59. W. W. Gregg, N. W. Casey, Global and regional evaluation of the SeaWiFS chlorophyll data set, *Remote Sensing Of Environment* **93**, 463 (2004).
60. J. P. Hurley, D. E. Armstrong, Fluxes and transformation of aquatic pigments in lake Mendota, Wisconsin, *Limnology and Oceanography* **35**, 384 (1990).
61. P. R. Leavitt, S. R. Carpenter, Aphotic pigment degradation in the Hypolimnion- Implications for sedimentation studies and paleolimnology, *Limnology and Oceanography* **35**, 520 (1990).
62. M. Y. Sun, C. Lee, R. C. Aller, Anoxic and Oxidic Degradation of C-14-Labeled Chlorophylls and a C-14-Labeled Diatom in Long-Island Sound Sediments, *Limnology and Oceanography* **38**, 1438 (1993).
63. M.-Y. Sun, C. Lee, R. C. Aller, Laboratory studies of oxic and anoxic degradation of chlorophyll-a in Long Island Sound sediments, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **57**, 147 (1993).
64. J. R. Petit, J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Barkov, J. M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V. M. Kotlyakov, M. Legrand, V. Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, M. Stievenard, Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature* **399**, 429 (1999).
65. D. Luthi, M. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J.-M. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura, T. F. Stocker, High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present, *Nature* **453**, 379 (2008).
66. P. Tans, in *National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Earth System Research Laboratory (ESRL), Global Monitoring Division*. (2009).
67. J. Martin, Glacial-interglacial CO₂ change: The iron hypothesis, *Paleoceanography* **5**, 1 (1990).
68. A. Martínez-García, A. Rosell-Melé, W. Geibert, R. Gersonde, P. Masqué, V. Gaspari, C. Barbante, Links between iron supply, marine productivity, sea surface temperature, and CO₂ over the last 1.1 Ma, *Paleoceanography* **24**, PA1207 (2009).
69. J. Jouzel, V. Masson-Delmotte, O. Cattani, G. Dreyfus, S. Falourd, G. Hoffmann, B. Minster, J. Nouet, J. M. Barnola, J. Chappellaz, H. Fischer, J. C. Gallet, S. Johnsen, M. Leuenberger, L. Loulergue, D. Luethi, H. Oerter, F. Parrenin, G. Raisbeck, D. Raynaud, A. Schilt, J. Schwander, E. Selmo, R. Souchez, R. Spahni, B. Stauffer, J. P. Steffensen, B. Stenni, T. F. Stocker, J. L. Tison, M. Werner, E. W. Wolff, Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years, *Science* **317**, 793 (Aug 10, 2007).
70. E. W. Wolff, H. Fischer, F. Fundel, U. Ruth, B. Twarloh, G. C. Littot, R. Mulvaney, R. Rothlisberger, M. de Angelis, C. F. Boutron, M. Hansson, U. Jonsell, M. A. Hutterli, F. Lambert, P. Kaufmann, B. Stauffer, T. F. Stocker, J. P. Steffensen, M. Bigler, M. L. Siggaard-Andersen, R. Udisti, S. Becagli, E. Castellano, M. Severi, D. Wagenbach, C. Barbante, P. Gabrielli, V. Gaspari, Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles, *Nature* **440**, 491 (Mar 23, 2006).
71. EPICA Community Members, Eight glacial cycles from an Antarctic ice core, *Nature* **429**, 623 (Jun 10, 2004).
72. B. Diekmann, G. Kuhn, Sedimentary record of the mid-Pleistocene climate transition in the southeastern South Atlantic (ODP Site 1090), *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **182**, 241 (2002).

Agradecimientos

Este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo de FUNDACION MAPFRE. También se agradece al apoyo dado en diferentes fases del proyecto al Max Planck Institut de Alemania por mediación de la Dra Sandy Harrison, la Fundación La Caixa (beca a Natalia Núñez) y el Ministerio de Ciencia e Innovación (beca FPU a Alfredo Martínez). Pol Bracke y Gemma Rueda han contribuido a la generación de diferentes resultados del proyecto durante sus trabajos de master y de final de carrera de la licenciatura de ciencias ambientales de la Universitat Autònoma de Barcelona.