

La incidencia de la bomba biológica en el clima

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

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, realizado en el marco de las Ayudas a la Investigación de FUNDACIÓN MAPFRE, pretende acotar el papel de la bomba biológica de carbono oceánico durante los ciclos glaciales-interglaciales y determinar cuál es su influencia en la disminución de concentraciones de CO₂ en la atmósfera. Los resultados del 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.

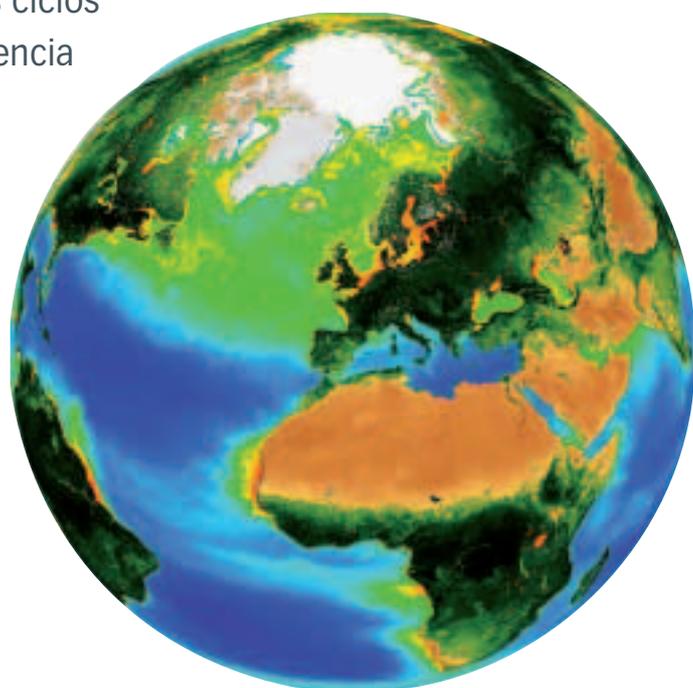


Imagen generada a partir de datos de satélite del proyecto SeaWiFS, que muestra la distribución y magnitud (escala de azul: mínimo, a rojo: máximo) en la productividad de la biosfera en la primavera boreal u otoño austral de la Tierra.

Por **ANTONI ROSELL MELÉ**. Ing. Instituto Químico de Sarrià, PhD en Química de la University of Bristol (Reino Unido), Profesor de Investigación de la Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) en el Institut de Ciència y Tecnología Ambientals (ICTA), profesor asociado del departamento de geografía, *Guest Professor* de la Barcelona Graduate School of Economics, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). (antoni.rosell@uab.cat). **ALFREDO MARTÍNEZ GARCÍA**. Lic. Ciencias Ambientales UAB, Becario doctoral FPU Institut de Ciència y Tecnología Ambientals (ICTA) Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). (alfredo.martinez@uab.cat). **NATALIA NÚÑEZ GIMENO**. Lic. Ciencias Ambientales UAB, Becaria doctoral La Caixa y Técnica Superior de Investigación Institut de Ciència y Tecnología Ambientals (ICTA), Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). (natalia.nunez@uab.cat).



Latinstock

Introducción

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 afecta-

do 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 sólo 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 acción de toda una serie de factores naturales que han interaccionado

de forma compleja desde hace muchos años, y sólo muy recientemente han empezado a tener un papel significativo los factores antropogénicos en cualquier proceso de 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 glaciales y épocas más cálidas llamadas interglaciales en ciclos de decenas de miles de años (5). Durante periodos glaciales, una gran parte del Hemisferio Norte ha estado bajo varios kilómetros de hielo, incluyendo gran parte de Norteamérica, Escandinavia, Islandia y las Islas Británicas (6). La extensión de los glaciares de alta montaña era mucho mayor, el nivel del mar era unos 120 metros más bajo y, aparte 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 glaciales han dejado numerosas huellas en el paisaje o registros paleoclimáticos en tierra o en el mar. Estos cambios han tenido, no obstante, una expresión local que es resultado de la modulación del cambio global por las variables fisiográficas de las distintas zonas peninsulares. Numerosos registros de cambios en la vegetación obtenidos del polen depositado 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 varias ocasiones durante el último periodo glacial (10).

Los periodos glaciales son mucho más largos que los interglaciales y en ellos se producen oscilaciones climáticas muy abruptas, como serían los ciclos Dansgaard-Oeschger (11) (figura 1). Aunque su origen esté en el océano, en la variabilidad de las corrientes oceánicas, también dieron lugar a cambios climáticos abruptos en la península Ibérica refleja-

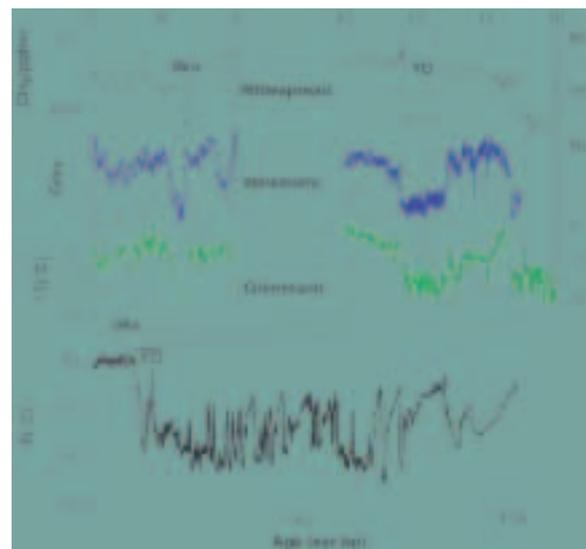


Figura 1. Registro paleoclimático representativo de los cambios climáticos en la región del Atlántico Norte durante los últimos 100.000 años. El panel de abajo muestra las temperaturas del aire en Groenlandia. Los paneles superiores son una ampliación de los episodios climáticos conocidos como el *Younger Dryas* (YD) y el episodio frío de hace 8.200 años. Fuente: (1).

dos 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 éstos 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).

La transición de los periodos glaciales a los interglaciales es muy rápida y puntuada por abruptos retrocesos a condiciones cuasi-glaciales, 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



A través del Estrecho de Gibraltar entraron en el Mediterráneo aguas polares y probablemente icebergs en repetidas ocasiones durante el último periodo glacial.

Históricamente, el océano y su actividad biológica han sido infravalorados a la hora de abordar el ciclo de carbono global y su repercusión en el clima

periodos interglaciales como en el que nos encontramos desde hace 10.000 años (el Holoceno) son en comparación climáticamente más estables, aunque ha habido algunos breves episodios de inestabilidad, pero no obstante más atenuados en comparación a los cambios representados en registros marinos y polares (16). Éstas 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, en algunas zonas de España se han producido episodios climatológicos extremos de forma natural en el pasado, y está especialmente documentada la frecuencia de inundaciones catastróficas (18). La frecuencia de estos fenómenos no es constante en el tiempo, siendo muy alta en ciertos pe-

riodos y absente 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. Éstos se dieron en el periodo denominado 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 se han incrementado gradualmente (23-27). Algunos 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 aún 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 en torno 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 han sido infravalorados a la hora de abordar el ciclo del carbono global y su repercusión en el clima. Sin embargo, en los últimos años aumentan 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 cen-

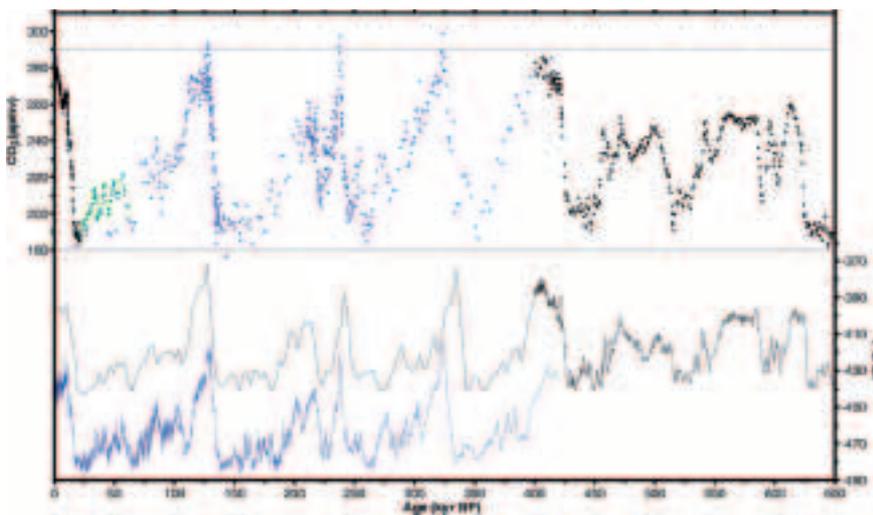


Figura 2. Registro compuesto de CO_2 atmosférico durante seis ciclos glaciales y medio, 650.000 años A.P. hacia atrás en el tiempo. El registro es el resultado de la combinación de datos de CO_2 de tres registros antárticos de testigos de hielo: Dome C (negro), 0 a 22 k años A.P. y 390 a 650 kaños A.P.; 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 la 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).

Los científicos dedican cada vez más atención al estudio de la actividad de la bomba biológica, ya que de su caracterización depende la mejora de los modelos climáticos

tral en el secuestro del dióxido de carbono atmosférico. Este secuestro de dióxido de carbono (CO_2) 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 CO_2 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 el CO_2 atmosférico y la temperatura durante los seis últimos ciclos glaciales/interglaciales (figura 1; (2)). Sin embargo, se desconoce la causa por la cual las concentraciones de dióxido de carbono empiezan a disminuir de manera natural conduciendo al sistema climático a una era glacial. Ésta es una incógnita de vital importancia dado que el incremento postindustrial de CO_2 es de una magnitud comparable a estas variaciones de CO_2 observadas en la historia climática de nuestro planeta.

Diversas hipótesis han intentado explicar durante casi dos décadas estas variaciones naturales en las concentraciones de CO_2 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 CO_2 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 CaCO_3 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 CO_2 en la atmósfera en épocas glaciales. Dado que durante los periodos glaciales la intensidad de vientos era mayor, se cree 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.

El ciclo de carbono oceánico

En el océano actual, el fitoplancton marino fija 45 gigatoneladas de carbono orgánico por año, de las cuales 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 entre el océano y la atmósfera (34). Hay numerosos mecanismos oceánicos que pueden dar cuenta de un cambio en el CO_2 , 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 el CO_2 atmosférico glacial usando sólo mecanismos físicos, los cambios en biología marina se invocan a menudo como un mecanismo adicional para reducir el CO_2 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 sólo un único factor responsable de los valores menores de CO_2 durante los periodos glaciales. No obstante, sería esencial acotar el papel de la bomba biológica durante estos periodos y su relación con el CO_2 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 materia orgánica. 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 años setenta cuando se desarrollaron nuevos conceptos de productividad en los océanos, como los conceptos de producción nueva y producción regenerada (36-38), que



Dado que durante los periodos glaciales la intensidad de vientos era mayor, se cree que el océano pudo sufrir una mayor aportación de hierro en forma de polvo procedente de los continentes.

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 externas de la zona fótica, como de las aguas profundas, la atmósfera 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 transferencia de material biogénico (p.e., partículas en deposición, advección de carbono orgánico disuelto y migración del zooplancton) desde la zona eufótica. Porque se ha de mantener un régimen permanente de flujo de nutrientes, la producción exportada en escalas de tiempo más largas de un año se-

ría igual a la producción nueva, aunque ambos conceptos deben separarse en el espacio y el tiempo (39). Estas producciones diferentes se refieren al origen de los nutrientes utilizados por los productores primarios, que son matemáticamente equivalentes sólo a escala global, y cuando todos los *inputs* y *outputs* se tienen en cuenta (p.e., procesos de fijación de nitrógeno y desnitrificación) (40). La eficiencia de la bomba biológica de carbono está 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 qué 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 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 CO_2 en la superficie del océano, promoviendo así la absorción del CO_2 de la atmósfera. Uno de los procesos más importantes en el ciclo de carbono es la transformación del carbono inorgánico disuelto de la superficie del océano en materia orgánica en sedimentación, creando un flujo de carbono orgánico hacia el mar profundo. Se estima que un 25% del carbono fijado en la superficie del océano se hunde hacia su interior (33, 42), donde sería parcialmente oxidado

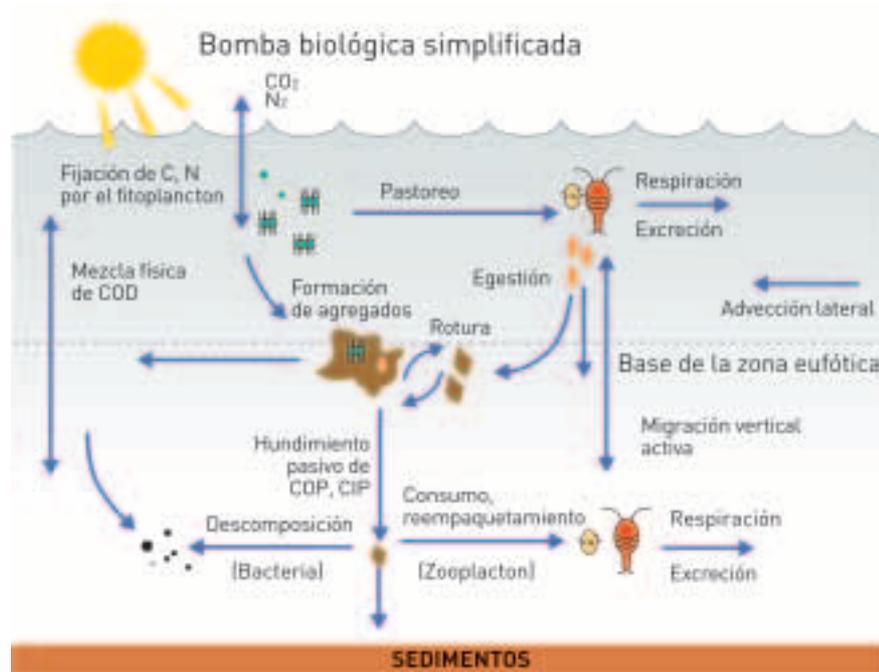


Figura 3. Esquema simplificado de la bomba biológica de carbono.

por la respiración heterotrófica. La operación de la bomba no depende sólo de la actividad fotosintética, sino también de la alimentación del zooplancton. La consumición de partículas por el zooplancton es otro factor importante, conectando la productividad primaria y los flujos de partículas al océano profundo. La actividad de alimentación del zooplancton empaqueta una fracción del carbono orgánico producido por el fitoplancton en 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 materia 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 dada por 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 hay importantes lagunas en nuestro conocimiento sobre los factores que controlan la exportación de carbono al registro sedimentario. (p.e., (45), (33).

Métodos de paleorreconstrucción 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 una *proxy*. Para conocer la relación algebraica que permitirá transformar los datos de la *proxy* al parámetro a determinar, se realiza una calibración utilizando datos observados del parámetro y de la *proxy*. La validez de la

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 afectada por más de un parámetro, por lo tanto, una correlación perfecta entre la *proxy* y el parámetro sólo se dará en caso de que se consideren todos los factores influyentes, poco frecuente en las *proxies* conocidas hasta ahora. Por otra parte, la presencia de material alóctono en la zona estudiada, errores analíticos y alteraciones posdeposicionales diversas (p.e., diagenesis) pueden enmascarar el registro inicial de la *proxy*. Por eso, las estimaciones se realizan con una combinación de diversos *proxies* independientes. De lo contrario, las 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 $\delta^{13}\text{C}$) pueden contener información sobre la química del agua de mar en la que se llevó a cabo la producción (es decir, el balance de nutrientes). Cada grupo tiene diferentes puntos fuertes y débiles, y algunas de las *proxies* se refuerzan mutuamente cuando se aplican de forma conjunta.

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 de 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 significados diferentes.

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 autóctonos del sistema marino, su presencia en el sedimento ha



El carbono extraído de la superficie hacia el interior del océano está correlacionado con el flujo de carbono orgánico que llega al sedimento.

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 proporciona una valiosa información sobre las concentraciones de CO₂ disuelto de-

bido 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.

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:

- Poner a punto una metodología analítica para el análisis rutinario de biomarcadores de derivados de clorofilas.
- Estudiar la relación entre la abundancia de clorofilas en sedimentos modernos y su relación con medidas de productividad primaria.
- Compilar una base de datos de productividad exportada para los máximos glaciales.
- 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 glaciales a escala global y en zonas claves como el océano Antártico. 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 una mayor aportación 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 en torno a la problemática del cambio climático.

En definitiva, los resultados derivados del presente estudio contribuirán a au-

mentar 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.

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 la 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 materia 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 sustitui-

tos de éste, muestran una banda característica de absorción de la luz a 400 nm, 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 de cerca de 665 nm, 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 665 nm es más fiable para cuantificar las clorinas sedimentarias.

Operaciones básicas de laboratorio

Testigos sedimentarios

Todos los testigos analizados se almacenaron bajo condiciones frías y en la oscuridad. Aquellos provenientes de repositorios internacionales de sedimentos se enviaron congelados. Una vez en el laboratorio, se congelaron aproximadamente a -20°C hasta su posterior análisis.

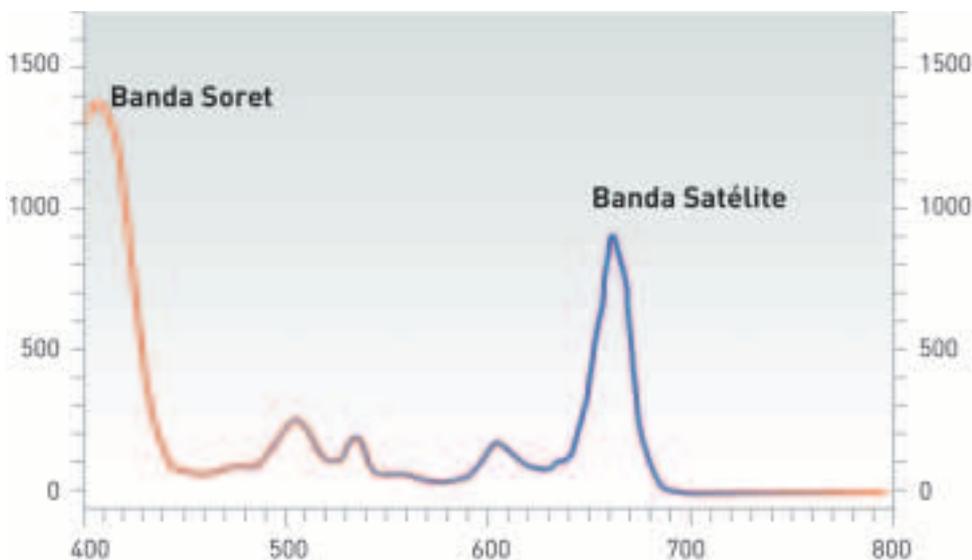


Figura 4. Espectro representativo de absorción de ultravioleta/visible de un extracto orgánico en acetona de un patrón (*Phytophaeophorbide a methyl ester*) representativo de las clorinas donde dominan las bandas de absorción a 410 nm y 662 nm.

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	iso-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
Pentaóxido di-fosforo	P ₂ O ₅	PRS	Panreac Química, España

Tabla 2. Notación y propiedades de los patrones empleados.

Nombre	Notación	Puerza	Aplicación
Dotriacontano ^ψ	nC ₃₂	97%	GC
2-Nonadecanona [∇]	nC ₁₉ O	97%	GC
Phytophaeophorbide a methyl ester ^ψ	C ₃₄ H ₃₆ N ₄ O ₃	95%	HPLC

^ψ patrones obtenidos de Sigma-Aldrich, USA. [∇] patrones obtenidos de Fluka chemika, Switzerland.

Productos químicos y equipo preparativo

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

Reactivos y disolventes. Están enumerados en la tabla 1.

Patrones. Todos se han preparado mediante su peso en una balanza analítica del patrón y el disolvente, y calculando la densidad del disolvente. El patrón de

pigmentos *phytophaeophorbide a methyl ester* fue preparado por disolución en acetona. Los compuestos usados como patrones internos y de recuperación fueron preparados por disolución en iso-Octano Suprasolv.

Equipo especial de laboratorio

■ Liofilizador Telstar Cyodos. El sistema elimina agua de una muestra por sublimación a baja presión, es decir, liofilización. Éste es el método más eficaz para eliminar agua de una muestra sin modificar o alterar su composición orgánica (e.g., (51)).

■ 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.

■ 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.

Esquema general

El material sedimentario fue analizado usando extracción con disolventes orgánicos, de acuerdo con la metodología en (52), y de acuerdo con la figura 5.

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

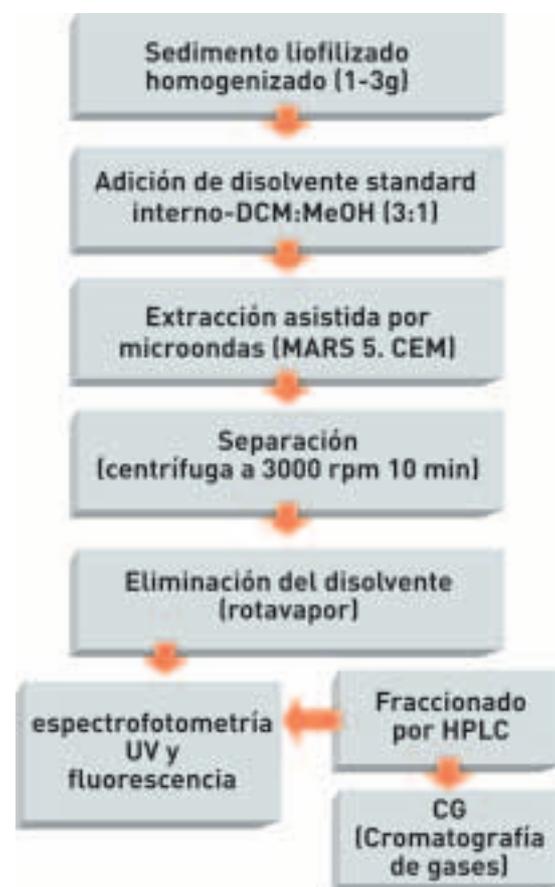


Figura 5. Esquema de la metodología analítica para analizar clorinas total en muestras de sedimentos.

Análisis instrumental

Los residuos orgánicos de las muestras extraídas fueron diluidos con 0,5 y 45 ml de 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 fue calibrado usando un filtro *almonium*. Los extractos orgánicos fueron finalmente inyectadas en el PDA usando un Finnigan *High Pressure Liquid Chromatograph* (HPLC) (Thermo Electron Corporation), que consiste en una bomba Finnigan *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 17 cm 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 lavó con acetona. Cada muestra se inyectó dos veces. Las alícuotas inyectadas se recuperaban y combinaban con el resto de las muestras, y posteriormente fueron 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 absorción (mAU) en el detector de PDA.

En las muestras sedimentarias, la abundancia de clorinas se determinó con la siguiente ecuación:

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

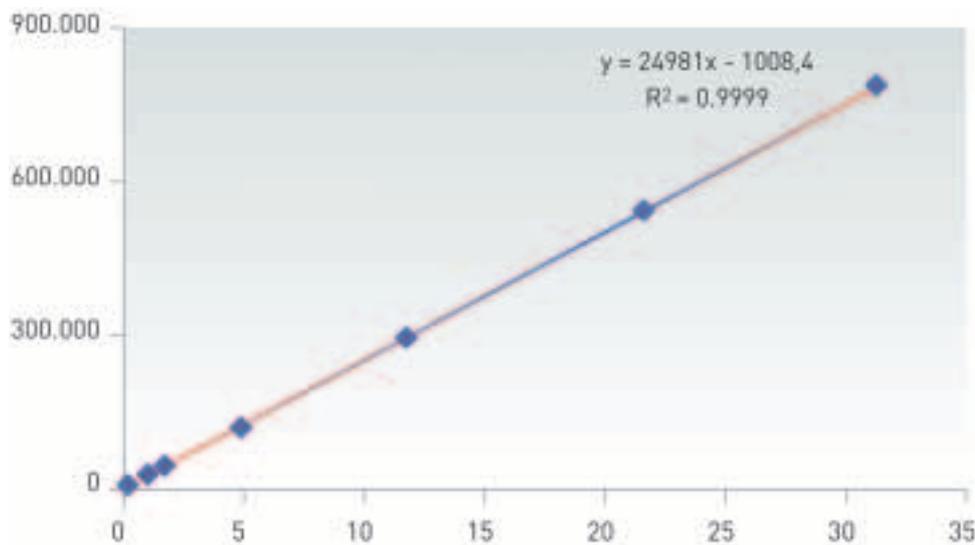


Figura 6. Rango lineal de la curva de calibración del patrón de *pyropheophorbide a methyl ester* para cuantificar las clorinas totales en sedimentos medido a 662 nm de absorción.

donde $P\lambda$ es la magnitud relativa de la absorción a una longitud de onda dada (λ) en [unidades de área / g sedimento seco] unidades; $A\lambda$ es el 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:

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

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 por el volumen de la alícuota inyectada.

Resultados y discusión

Calibración y reconstrucción de la productividad exportada

Tal como se ha expuesto anteriormente, el poder reconstruir el flujo de carbono 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, 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 medido por medio de 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 producti-

vidad 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, 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, uno de los primeros objetivos del presente proyecto consiste en 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 2.000 años). Para ello, el presente estudio ha generado una com-

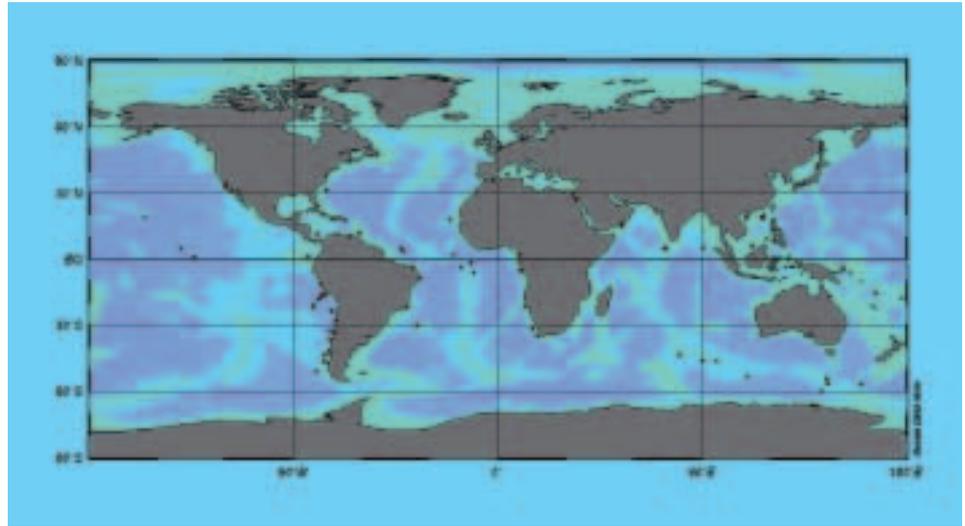


Figura 7. Localización de las muestras de sedimentos superficiales para el estudio de calibración descrito en la sección 4.1.

pilación de un total de 73 testigos sedimentarios que cubre la mayor parte del océano global (figura 7). Los testigos sedimentarios han sido seleccionados según la calidad de su modelo de edad y su localización geográfica. La compilación de muestras sedimentarias cubre

un diverso rango de provincias 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 está relacionada con



El presente estudio se centra en el análisis de la abundancia de clorinas (derivados de la clorofila-a) presentes en los sedimentos marinos.

La reconstrucción del flujo de carbono orgánico exportado desde la superficie hasta capas profundas del océano es vital en el estudio del ciclo de carbono marino

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 2.000 años como promedio. Es, por tanto, de esperar que en escalas de tiempo más cortas, como los ciclos estacionales, la coherencia entre la PP y los flujos bénticos vaya desacompañada debido a las diferentes velocidades con que funcionan cada uno de los dos sistemas; sin embargo, la información preservada en los sedimentos superficiales promedia todos los procesos de corta respuesta que controlan la variabilidad estacional y anual en el flujo de materia orgánica. De acuerdo 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 clorofila-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 éste sea el caso de las lo-

calizaciones 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 Sáhara (localizaciones del noroeste de la costa africana) o bien del desierto de Atacama (localizaciones de la costa sudoeste de Sudamérica). Así pues, consideramos que la existencia de una segunda recta es tan sólo un artefacto derivado de las limitaciones del SeaWiFS a la hora de estimar las concentraciones de clorofila en superficie. En la figura 8 representamos los datos en escala logarítmica para inspeccionar 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 indica-

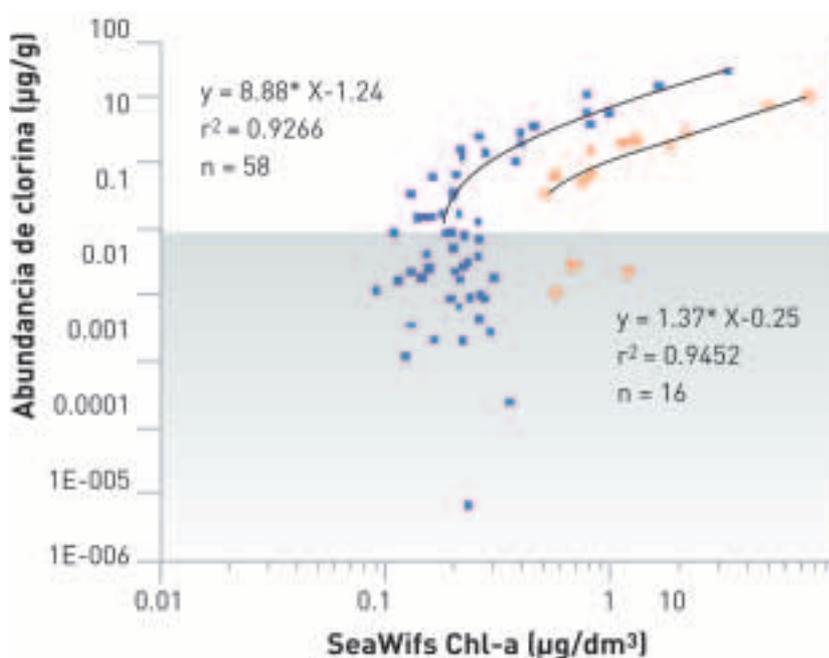


Figura 8. Calibración de la concentración de derivados de clorofila en los sedimentos marinos de la figura 7 con datos de productividad marina de satélite del programa SeaWiFS.



Latinstock

Los *inputs* fluviales o de polvo procedente de desiertos cercanos pueden ser los causantes de una sobreestimación de CHI-a procedente del SeaWiFS en ciertas regiones oceánicas.

tivo 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 Antártico (testigo sedimentario PS2489/ODP1090) mediante el análisis de la abundancia de clorinas, alquenonas y carbono 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 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 pe-

riodos 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 periodos 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 acumulación 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 *proxymás* que a cambios en la producción de clorofila-a en superficie.

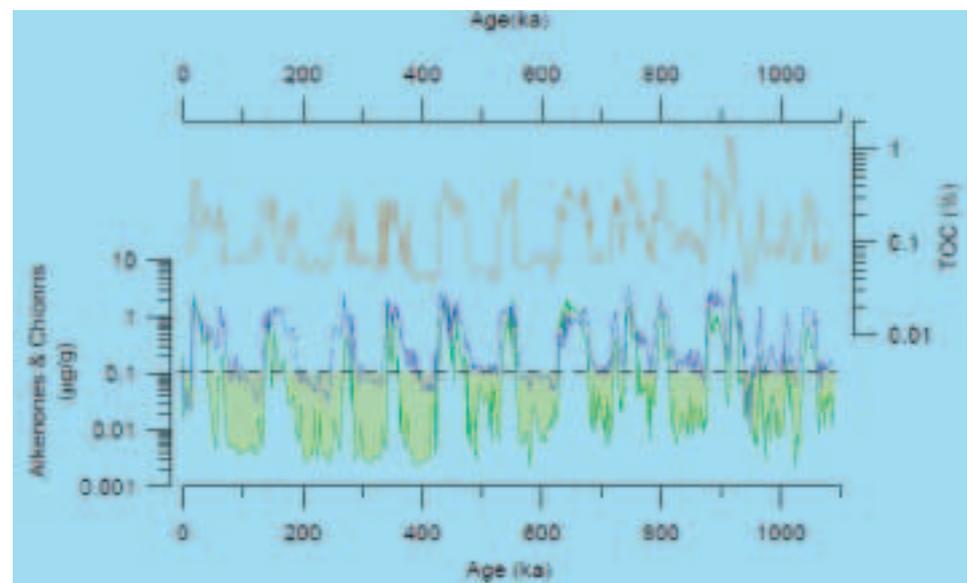


Figura 9. Registros de productividad primaria del testigo sedimentario ODP 1090 (ver figura 12) utilizando *proxies* de biomarcadores (alquenonas y clorinas) y TOC (carbono orgánico total).

Hierro, productividad oceánica y CO₂ durante los ciclos glaciales 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 280 ppmv durante los periodos interglaciales (como el actual) y aproximadamente 180 ppmv durante los picos glaciales (figura 11) (2, 64, 65). Estos datos han mostrado que las concentraciones actuales de CO₂ en la atmósfera (~387 ppmv) (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 estima 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 pro-

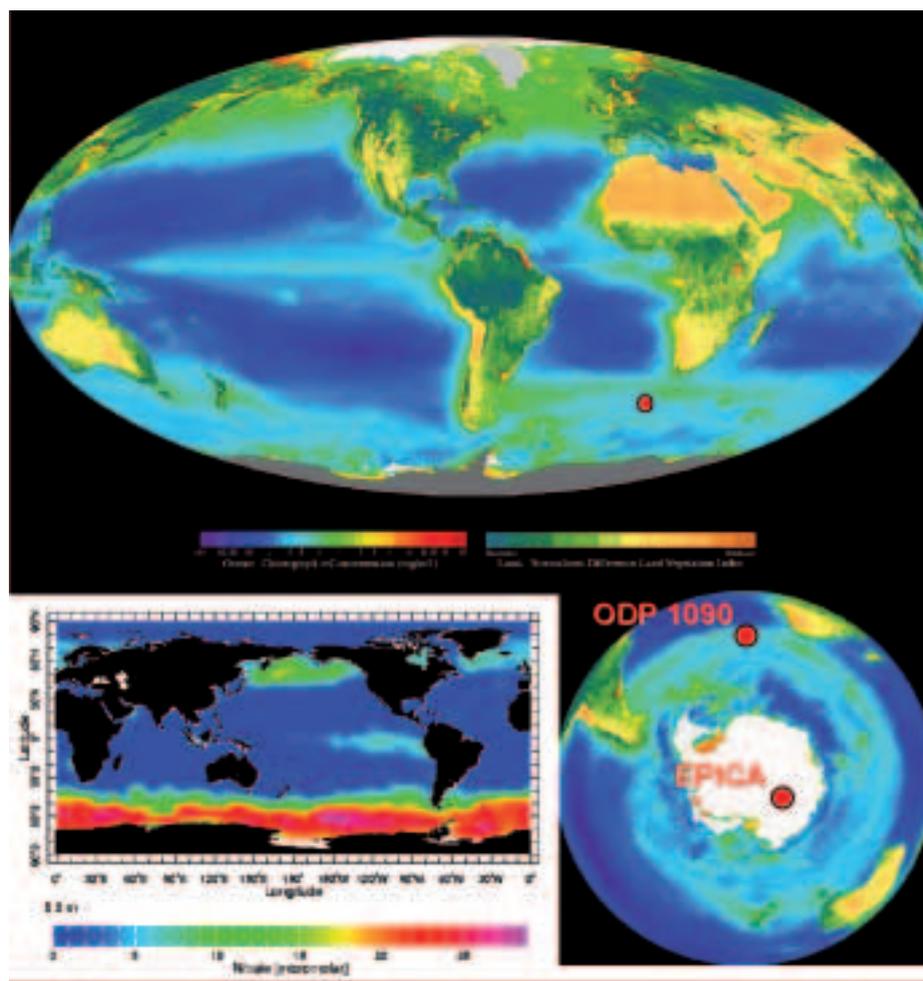


Figura 10. Distribución de la productividad oceánica en la actualidad, concentración de nitrato en el océano y localización del registro sedimentario ODP 1090 utilizado en el estudio (Imágenes: <http://oceancolor.gsfc.nasa.gov/SeaWiFS/>).

fundo a consecuencia del 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 atmósfera. Esta idea se basa en el hecho de que en el océano actual la productividad oceánica se encuentra limitada en grandes regiones del océano por la ausencia de ciertos micronutrientes (principalmente hierro). Este hecho se observa fácilmente en la figura 10, 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 zonas de alta concentración de nutrientes pero de baja productividad (*High Nutrient Low Chlorophyll*, HNLC), como son principalmente los océanos Antártico y Pacífico Ecuatorial,



Latinstock

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.

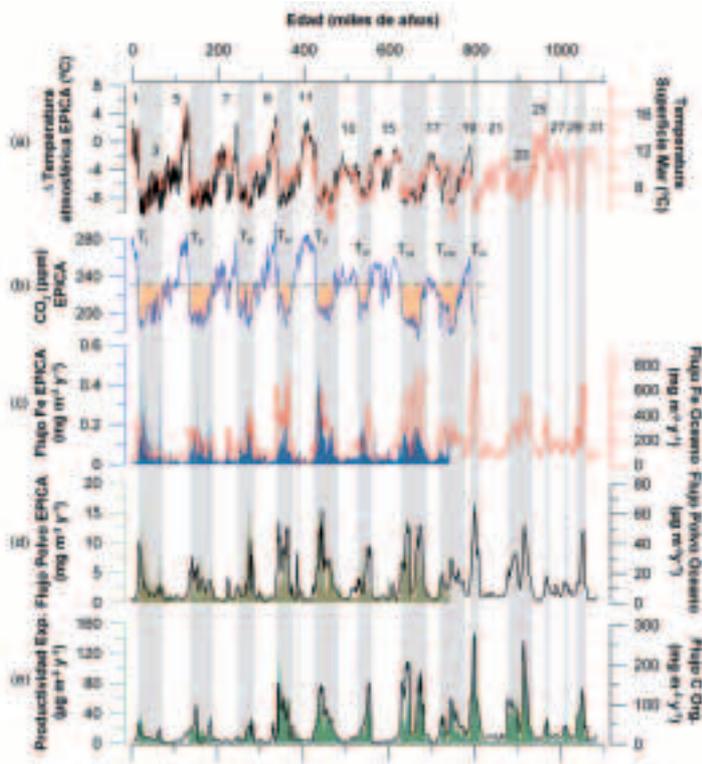


Figura 11. (a) Diferencia de temperatura respecto a la actual (negro) reconstruida a partir de la composición isotópica del hielo de la Antártida (69), y temperatura de la superficie del mar en el registro ODP 1090 (rojo) reconstruida a partir de biomarcadores orgánicos(68). (b) Concentración de CO₂ 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).

el hierro es el nutriente que limita la productividad. Esto llevó al oceanógrafo John Martin a plantear a principios de los años 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 atmósfera. Esta hipótesis (*the iron hypothesis*) ha recibido en la actualidad una creciente atención científica y mediática, 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 atmósfera 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 está demostrado que esto produzca un incremento del carbono secuestrado en el océano profundo. Además, por el momento se desconocen los posibles efectos nocivos para la estabilidad de las redes tróficas marinas de una fertilización artificial a gran escala con hierro.

Con objeto de mejorar el conocimiento del funcionamiento de este mecanismo en el pasado, en el presente estudio (68) se han reconstruido los cambios en la temperatura superficial, las aportaciones de hierro y polvo, así como el efecto en la bomba biológica de carbono en el sector atlántico del océano Antártico, una de las regiones HNLC. Para ello se han analizado diferentes trazadores orgánicos e inorgánicos en muestras de un testigo sedimentario del *Ocean Drilling Program* (ODP Site 1090) localizado en la región subantártica (figura 10). Los resultados obtenidos muestran la influencia de las aportaciones 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 establecer la correlación del testigo sedimentario marino (ODP 1090) y los registros obtenidos en el hielo de la Antártida (figura 11a), 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 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 de productividad exportada no se produce durante todo el ciclo glacial, sino



La productividad primaria de los océanos juega un papel fundamental en la modulación de las concentraciones de CO₂ atmosférico

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 230 ppmv, 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 Antártico asociado al incremento de hielo marino durante dichos periodos, y no con cambios en la bomba biológica de carbono (68).

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. De-

terminar la importancia relativa de los distintos procesos es básico para establecer el papel de cada uno en la modulación del CO₂ y, por 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. Esto 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 de productivi-

dad 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 unos 30 ppmv, 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 Antártico asociado al incremento de hielo marino durante dichos periodos, y no con cambios en la bomba biológica de carbono. ♦

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo de FUNDACIÓN 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.

PARA SABER MÁS

- [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, *Palaeoecology 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. Sveinbjrnsdottir, 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. Turron, 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. Martin-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 1.000 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. Rimbu, 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. Martin, 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'Académie 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, *Palaeoecology 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).

PARA SABER MÁS

- [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 CO₂, *Nature* 308, 621 (1984).
- [32] L. Bopp, K. E. Kohfeld, C. Le Que- re, O. Aumont, Dust impact on marine biota and atmospheric CO₂ during glacial periods, *Paleoceanography* 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 bio-productivity 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, *Limnology and Oceanography* 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, Grup 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-Melé, 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), *Paleoceanography Palaeoclimatology Palaeoecology* 182, 241 (2002).