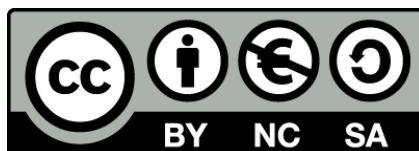




UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Estudi de molècules orgàniques fòssils per a la caracterització dels esdeveniments climàtics ocorreguts durant períodes glacials i interglacials

Anuar El Ouahabi El Ghazi



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – CompartirIgual 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – CompartirIgual 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0. Spain License.**

Programa de Doctorat
Química Analítica del Medi Ambient i la Pol·lució

**Estudi de molècules orgàniques fòssils per a la
caracterització dels esdeveniments climàtics ocorreguts
durant períodes glacials i interglacials**

Memòria presentada per Anuar El Ouahabi El Ghazi per optar al
grau de **Doctor per la Universitat de Barcelona**

Anuar El Ouahabi El Ghazi

Director de Tesi

Dr. Joan Grimalt Obrador

Professor d'Investigació
Institut de Diagnosi Ambiental
i Estudis de l'Aigua–Consell
Superior d'Investigacions
Científiques (IDÆA-CSIC)

Tutor de Tesi

Dr. Francisco Javier Santos
Vicente

Professor Titular
Departament d'Enginyeria
Química i Química Analítica
Universitat de Barcelona

Aquest treball ha gaudit del suport del “Ministerio de Economía, Industria y Competitividad” i del Consell Superior d’Investigacions Científiques mitjançant una Beca Predoctoral del Programa “Junta para Ampliación de Estudios” (JAE-PRE).

AGRAÏMENTS

Per això i molt més, puc dir que m'acabo d'adonar que estic començant una altra etapa. Abans però, m'agradaria agrair en aquestes línies l'ajuda que moltes persones m'han prestat durant el procés d'investigació i redacció d'aquesta memòria de Tesi Doctoral.

En primer lloc, voldria agrair a en Joan Grimalt per la dedicació i suport que ha brindat a aquest treball, pel respecte als meus suggeriments i idees i per la direcció i el rigor que ha facilitat a les mateixes. Al Xavier Santos, per la seva orientació, predisposició i atenció a les meves consultes en tot moment. Tanmateix, vull agrair a en Jordi López, la Belen Martrat, la Pilar Fernández i en Barend Van Dronge per recolzar-me sempre que han pogut, per escoltar els meus dubtes i donar-me consells.

Un agraïment molt especial, als companys i companyes de laboratori, molts d'ells amics i amigues, que han aconseguit donar-me l'afecte necessari per gaudir del dia a dia. Gràcies de tot cor.

A tot el personal del centre, molt especialment, al personal de gasos i masses, i al personal treballador que dia a dia han fet que el lloc de treball i els vidres del laboratori estiguin nets com una patena. També voldria agrair a molta altra gent, col·legues d'altres departaments, de congressos, de seminaris, etc. A tots i totes, gràcies.

També m'agradaria donar les gràcies als investigadors que em van acollir en l'estada d'investigació al NIOZ, a l'Stefan Schouten i en Jaap Sinninghe-Damste, i a la Marta Rodrigo per la càlida rebuda, orientar-me i ajudar-me sempre que els hi he demanat.

Molt especialment, a la meva família i a la meva companya, als que ja no hi son i als que hi son per venir, gràcies pel suport incondicional durant tots aquests anys. Amb el vostre afecte tot ha estat molt més fàcil.

ÍNDEX	I
RESUM	III
SIGLES I ACRÒNIMS	VII
CAPITOL 1. INTRODUCCIÓ	1
1. Introducció	3
1.1 La rellevància del passat climàtic	3
1.2 El sistema climàtic de la terra	5
1.2.1 Variabilitat climàtica orbital	5
1.2.2 Variabilitat climàtica suborbital	10
1.3 Els sediments marins	13
1.3.1 La matèria orgànica sedimentaria—Origen, distribució i composició química	14
1.3.2 Anàlisi química de la matèria orgànica sedimentaria com a eina de reconstrucció climàtica	19
1.4 Biomarcadors ambientals	21
1.4.1 Composició orgànica elemental	21
1.4.2 Marcadors orgànics	22
1.4.2.1 Hidrocarburs	23
1.4.2.2 Compostos oxigenats	27
1.4.2.3 Triterpenoides	35
CAPITOL 2. OBJECTIUS I ESTRUCTURA DE LA TESI	39
CAPITOL 3. METODOLOGIA	43
3.1 Àrea d'estudi	45
3.1.1 Localització i descripció de l'àrea d'estudi	45
3.1.2 Masses d'aigua i circulació oceànica actual	46
3.1.3 Productivitat i aflorament d'aigües profundes	47
3.1.4 Interacció marina i terrestre	49
3.2 Estudi del testimoni de sediment marí	50
3.2.1 Reactius, productes i materials	50
3.2.2 Mostreig i preparació de les mostres	51
3.2.3 Determinació del contingut total de carboni i nitrogen	52
3.2.4 Extracció i fraccionament de la fracció lipídica	52
3.2.5 Determinació instrumental	55
3.2.5.1 Cromatografia de gasos acoblada a ionització de flama	55
3.2.5.2 Cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses	56
3.2.5.3 Cromatografia líquida acoblada a espectrometria de masses per ionització química a pressió atmosfèrica	57
3.3 Base de dades climàtica	57
3.3.1 Desenvolupament de la base de dades climàtica	57
3.3.2 Abast temporal i distribució espacial dels registres climàtics	59
3.3.3 Estructura de la base de dades	61
3.3.4 Preparació de les dades—Homogeneïtzació i harmonització de les sèries	

Temporals	63
3.3.5 Anàlisi de les dades–Detecció de canvis climàtics ràpids	64
CAPITOL 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	67
4.1 Estudi del testimoni de sediment marí	71
4.1.1 Canvis en la composició lipídica sedimentària en períodes glacials i interglacials antics	71
4.1.1.1 Introducció	71
4.1.1.2 Caracterització del contingut de lípids neutres sedimentaris glacials i interglacials	72
4.1.1.3 Conclusions	84
4.1.2 Matèria orgànica sedimentària marina en períodes glacials i interglacials (MIS 45-33)	85
4.1.2.1 Introducció	85
4.1.2.2 Composició lipídica sedimentària	87
4.1.2.3 Origen predominant de la MO durant les etapes glacials i interglacials	103
4.1.2.4 Conclusions	106
4.1.3 Reconstrucció de la temperatura superficial del mar a partir de diversos marcadors orgànics de temperatura durant els períodes glacial (MIS 38) i interglacial (MIS 37) en el marge Ibèric occidental	108
4.1.3.1 Introducció	108
4.1.3.2 Resultats i discussió	110
4.1.3.3 Conclusions	126
4.2 Estudi de la base de dades climàtica	129
4.2.1 Creació d'una base de dades global de temperatura d'alta resolució per l'estudi de la variabilitat climàtica durant períodes càlids – el present i últim interglacials	129
4.2.1.1 Introducció	129
4.2.1.2 Resultats i discussió	131
4.2.1.3 Conclusions	160
CAPITOL 5. CONCLUSIONS GENERALS	163
CAPITOL 6. BIBLIOGRAFIA	169
CAPITOL 7. ANNEXES	187

RESUM

Arribar a comprendre les causes i efectes dels canvis globals i les interaccions sinèrgiques del sistema climàtic continua sent un repte científic complex. Els informes del Panell Intergovernamental sobre el Canvi Climàtic (IPCC) han proporcionat avenços substancials en la comprensió del canvi climàtic. No obstant, es basen en l'extrapolació de les condicions actuals i s'hauria de tenir en compte que en el passat l'evolució natural del clima ha manifestat reorganitzacions importants. La matèria orgànica (MO) sedimentària està formada per una gran varietat de components, de diferents estructures, característiques geoquímiques, fonts i estat de conservació. La matèria orgànica, tot i que originalment forma part de diferents organismes (Bacteria, Archaea o Eucarya), acaba acumulant-se en arxius sedimentaris de milers d'anys d'antiguitat, on es preserva, tot deixant registrades les condicions ambientals de l'hàbitat on vivien aquells organismes que les varen sintetitzar originalment. D'aquesta manera, les molècules orgàniques fòssils proporcionen una biblioteca molt valuosa d'esdeveniments climàtics, donat que, per exemple, proporcionen informació sobre temperatura, balanç hídric, productivitat primària fotosintètica, processos d'alteració diagenètica o l'activitat pre/post-deposicional (metanogènesi, oxidació aeròbica, etc.).

En aquest context, la memòria de Tesi Doctoral que s'ha elaborat se centra en l'anàlisi de molècules orgàniques fòssils dipositades en sediments marins situats a la plataforma continental de la Península Ibèrica, amb l'objectiu de determinar l'origen, distribució, evolució i processos d'alteració de la matèria orgànica sedimentària, i contribuir a la reconstrucció de les condicions ambientals que van tenir lloc en el passat. Amb aquesta finalitat, es van agafar sediments marins del testimoni IODP U1385 situats en la confluència de l'oceà Atlàntic i Mar Mediterrani. Aquesta àrea d'estudi té un gran interès perquè correspon a una regió sensible als canvis climàtics ràpids, sotmesa a la influència de l'entrada de compostos continentals i de processos d'aflorentament d'aigua profunda, que juntament amb taxes elevades de sedimentació, afavoreix l'acumulació ràpida i la preservació de la matèria orgànica sedimentària.

Paral·lelament, la recerca desenvolupada també va incloure la generació d'una base de dades de temperatura d'alta resolució temporal. L'element essencial d'aquesta base provenia dels arxius d'alquenones, juntament amb altres marcadors derivats de diferents registres ambientals, tals com els testimonis de gel i els espeleotemes. Aquesta base de dades nova té com a objectiu proporcionar informació sobre l'estructura espacial i temporal dels

esdeveniments/transicions de la temperatura superficial del mar, les relacions de fase entre les variacions del clima regional, els canvis globals i el forçament extern del clima.

En aquest context, els estudis que conformen el cos d'aquesta Tesi Doctoral són:

Estudi per espectrometria de masses dels canvis en la composició lipídica sedimentària en períodes glacials i interglacials antics. L'anàlisi del contingut de lípids neutres mitjançant cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses ha ofert una gran quantitat d'informació continguda en els sediments marins antics. Aquesta informació ha resultat útil per esbrinar els processos associats als canvis climàtics del passat, com els dels períodes glacial i interglacial. L'estudi de mostres dipositades al marge Ibèric fa uns 1.300.000-1.400.000 anys ha proporcionat la identificació qualitativa i quantitativa de les distribucions d'*n*-alcans, *n*-alcan-1-ols, isoprenoides, triterpenoides, esterols, hopanols, alquenones, alquenols i hidrocarburs aromàtics policíclics. Aquesta informació química, derivada de l'ús de tècniques analítiques en lipidòmica, ha permès identificar diferències en les temperatures de la superfície del mar (SST), la productivitat marina, els processos de degradació microbiana, les contribucions de plantes continentals en els períodes glacial, i les diferències entre les espècies de plantes superiors en relació amb els canvis climàtics.

Matèria orgànica sedimentària marina en períodes glacials i interglacials (MIS 45-33). La distribució temporal de la composició lipídica dels diferents grups de compostos orgànics presents en la matèria orgànica sedimentària del testimoni IODP U1385 al llarg de diversos períodes glacials (MIS 34, 36, 40, 42 i 44) i interglacials (MIS 33, 35, 37, 43 i 45) ha permès avaluar les contribucions d'aquests materials i els processos de diagènesi durant el Pleistocè. Concretament, l'anàlisi química dels diferents grups de marcadors orgànics (*n*-alcans, *n*-alcan-1-ols, isoprenoides, triterpenoides, esterols, hopanols, alquenones, alquenols i hidrocarburs aromàtics policíclics) ha proporcionat la identificació de les tendències temporals de les temperatures de la superfície del mar, la productivitat marina, diversos processos de degradació microbiana, aportacions de plantes continentals i diferències entre espècies, relacionats amb els canvis climàtics del passat. Les abundàncies relatives dels compostos lipídics d'origen terrestre i marí han revelat diferències significatives en la distribució molecular entre les diferents etapes glacials i interglacials. Els canvis observats en la contribució de MO estan relacionats principalment amb els patrons climàtics glacials i interglacials i les

contribucions del riu a la plataforma continental. Els marcadors lipídics identificats han proporcionat informació útil sobre els processos biogeoquímics i climàtics en el marge Ibèric occidental que influeixen en els ecosistemes continentals i marins durant els períodes glacials i interglacials entre els estadis isotòpics MIS 45-33.

Reconstrucció de la temperatura superficial del mar a partir de diversos marcadors orgànics de temperatura durant els períodes glacial (MIS 38) i interglacial (MIS 37) en el marge ibèric occidental. La temperatura de la superfície del mar del passat és un paràmetre clau per a l'avaluació de l'evolució del clima de la Terra. Diferents marcadors orgànics de temperatura, basat en el contingut de lípids produïts per algues Haptofícies i Eustigmatofícies (U^{K}_{37} i LDI, respectivament) i els arquea Thaumarchaeota (TEX^{H}_{86}) s'han comparat per primera vegada per reconstruir la SST del passat. Aquesta comparació s'ha estudiat en alta resolució temporal en els estadis isotòpics MIS38 (glacial) i MIS37 (interglacial). En general, els tres registres de temperatura mostren que la SST durant el període interglacial va resultar relativament estable en comparació amb el període glacial. Aquest darrer s'ha caracteritzat per canvis ràpids de la SST registrats de forma sincrònica pels tres marcadors de temperatura. Alguns esdeveniments de refredament ràpid van ser simultanis amb els desplaçaments en direcció sud d'aigua dolça subpolar reflectida en l'augment del percentatge d'alquenona tetra-insaturada. L'ús de l'equació de calibració regional del TEX^{H}_{86} , que té en compte la influència de la comunitat de Thaumarchaeota d'aigües profundes, ha mostrat valors de la mitjana de la SST dels períodes glacial i interglacial de 15 °C i 18 °C, respectivament, que són similars als obtinguts amb els índexs U^{K}_{37} (14 °C i 18 °C) i LDI (16 °C i 16 °C), i dins de l'error de calibració dels tres marcadors de temperatura. No obstant, la intensitat dels canvis enregistrats ha estat més gran per als marcadors de temperatura procedents d'algues, i més baix pel TEX^{H}_{86} , que també va mostrar valors absoluts més baixos. Els resultats han mostrat que l'ús combinat dels tres marcadors independents de la SST ajuda a limitar millor l'estimació de la SST i genera una comprensió millor dels canvis en la SST durant els períodes glacials i interglacials antics.

Creació d'una base de dades global de temperatura d'alta resolució per l'estudi de la variabilitat climàtica durant períodes càlids – el present i últim interglacials. Els sediments marins han mostrat que són una font poderosa per la caracterització dels canvis ràpids de temperatura del passat. Mentre que els períodes glacials han estat paradigmàtics pel que fa als canvis climàtics abruptes, cal estudiar els períodes interglacials (més calents i amb

menor extensió del gel), atès que s'espera que el clima esdevingui més càlid en els propers segles. En aquest estudi, s'ha generat una base de dades de les temperatures superficials del mar nova a partir dels registres d'alquenones i les relacions d'isòtops estables d'oxigen amb suficient resolució temporal per estudiar el processos de canvi climàtic ràpid al llarg de l'interglacial actual (PIG, *present interglacial*) i interglacial anterior (LIG, *last interglacial*), juntament amb les seves respectives desglaciacions. S'ha descobert un criteri de control de qualitat i homogeneïtat de les dades compilades rigorós per a la inclusió dels registres tant del PIG com del LIG en cada localització. Aquest control avalua la cronologia de manera exigent i revisa les equacions de calibració de temperatures. S'han recopilat les dades en intervals de cada 250 anys, i la generació de *stacks* regionals ha demostrat que proporcionen una estratègia útil per a la validació temporal i espacial (és a dir, per avaluar les possibles transicions i els gradients latitudinal i longitudinal de temperatura, l'amplificació polar i l'organització del monsó). La base de dades creada ha demostrat ésser una eina important per avaluar els canvis climàtics ràpids ocorreguts de forma global durant els períodes de relatiu excés de calor de les condicions de l'era preindustrial.

SIGLES I ACRÒNIMS

S'ha tractat d'evitar el màxim possible l'ús d'abreviatures en el text general de la Tesi Doctoral, però algunes no s'han pogut evitar, sobretot en el cos de les figures i taules. Molts acrònims estan traduïts directament de l'anglès. Per a cada un d'ells s'especifiquen les sigles en anglès perquè és el més habitual en la literatura científica.

MO	matèria orgànica
Ma	milions d'anys
SST	temperatura de la superfície del mar
Ka	milers d'anys
LR04	corba global de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminífers bentònics
HE	esdeveniments de Heinrich
D/O	Dansgaard/Oeschger
NADW	aigua profunda del nord de l'Atlàntic
THC	circulació termohalina global
<i>Upwelling</i>	surgència d'aigües profundes
GC	cromatografia de gasos
PM	pes molecular
DCM	diclorometà
TOC	contingut total de carboni
TN	contingut de nitrogen
TS	contingut de sofre
<i>n-C₂₃</i>	tricosà
<i>n-C₂₅</i>	pentacosà
<i>n-C₂₇</i>	heptacosà
<i>n-C₂₉</i>	nonacosà
<i>n-C₃₁</i>	hentriacontà
<i>n-C₃₃</i>	tritriacontà
HVI	índex de vegetació d'hidrocarburs

CPI	índex de preferència de carboni
ACL	llargada mitja de cadena
TIC	corrent total d'ions
HBI	isoprenoides altament ramificats
PAHs	hidrocarburs aromàtics policíclics
C ₂₆ OH	hexacosà-1-ol
LCDs	alquil diols de cadena llarga
LDI	índex de diols de cadena llarga
GDGTs	glicerol dialquil glicerol tetraèters
isoGDGTs	GDGTs isoprenoides
cren	crenarqueol
cren'	regioisòmer del crenarqueol
TEX ₈₆	índex de tetraèters
brGDGTs	GDGTs ramificats
BIT	índex dels tetraèters ramificats en relació als isoprenoides regulars
C _{37:2}	heptatriaconta-15E,22E-dien-2-ona
C _{37:3}	heptatriaconta-8E,15E,22E-trien-2-ona
C _{37:4}	heptatetraconta-8E,15E,22E-trien-2-ona
C _{38:2} Et	octatriaconta-16E,23E-dien-3-ona
C _{38:2} Me	octatriaconta-16E,23E-dien-2-ona
C _{38:3} Et	octatriaconta-9E,16E,23E-trien-3-ona
C _{38:3} Me	octatriaconta-9E,16E,23E-trien-2-ona
U ₃₇ ^k	índex d'instauració d'alquenones
C ₂₈ 1,13-diol	octacosa-1,15-diol
C ₃₀ 1,13-diol	triaconta-1,15-diol
C ₂₈ 1,14-diol	octacosa-1,14-diol
C ₃₀ 1,14-diol	triaconta-1,14-diol
C ₃₀ 1,15-diol	triaconta-1,15-diol
C ₃₂ 1,15-diol	dotriaconta-1,15-diol
Δ ⁵ -C ₂₇	5α(H)-colestán-3β-ol
PIG	interglacial present

LIG	interglacial anterior
Mbsl	metres sota el nivell del mar
LaC	corrent del Labrador
NAC	corrent del nord de l'Atlàntic
PC	corrent de Portugal
AzC	corrent de les Açores
IPC	corrent cap el pol Ibèric
CC	corrent de Canàries
MOW	aigua sortint del Mediterrani
Mcd	metres de profunditat composta
AMOC	corrent de retorn Atlàntica
MeOH	metanol
BSTFA	N,O-bis-trimetilsililtrifluoroacetamida
THF	tetrahidrofurà
ASE	extracció accelerada amb solvents
PTFE	politetrafluoroetilè
GC-FID	cromatografia de gasos acoblada a ionització de flama
GC-MS	cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses
GC-EI-MS	cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses en mode impacte electrònic
ps	pes sec
SIM	monitoreig de ions selectius
IPCC	panell internacional del canvi climàtic
BP	abans del present (1950, per conveni)
Xls	arxiu de format microsoft excel
Ascii	codi estàndard nord-americà per a l'intercanvi d'informació
Txt	text sense format
EC	era comuna
B2K	abans del 2000
WOA	atles de temperatura mundial
MIS	estadi isotòpic marí
IS	patró intern

RSD	desviació estàndard relativa
IODP	programa internacional d'exploració marina. <i>International Ocean Drilling Project</i> .
C ₂₇ 5β(H)	5β(H)-Colestan-3α-ol
C ₂₇ 5α(H)	5α(H)-Colestan-3α-ol
Epi-C ₂₇ 5α(H)	5α(H)-Colestan-3α-ol
IRD	material terrigen groller
SCS	mar de la Xina del sud
ITCZ	zona de convergència intertropical

CAPÍTOL 1

INTRODUCCIÓ

1. INTRODUCCIÓ

1.1 LA RELLEVÀNCIA DEL PASSAT CLIMÀTIC

Comprendre com funciona el clima té una gran importància a la vista dels canvis climàtics que està experimentant el nostre planeta. Aquests canvis tenen un impacte sobre els ecosistemes i en conseqüència, la nostra qualitat de vida. En sentit ampli, el sistema climàtic ve determinat per les interaccions entre de l'atmosfera, la hidrosfera, la criosfera, la biosfera i la geosfera (Figura 1; Ruddiman, 2001). Aquestes interaccions depenen de la història recent i antiga del nostre planeta on a sobre d'aquestes intervé l'activitat humana. Per a caracteritzar quin és l'efecte de l'activitat humana primer cal comprendre com funciona el sistema climàtic sense aquesta. Per això cal estudiar com funcionava el clima en el passat.

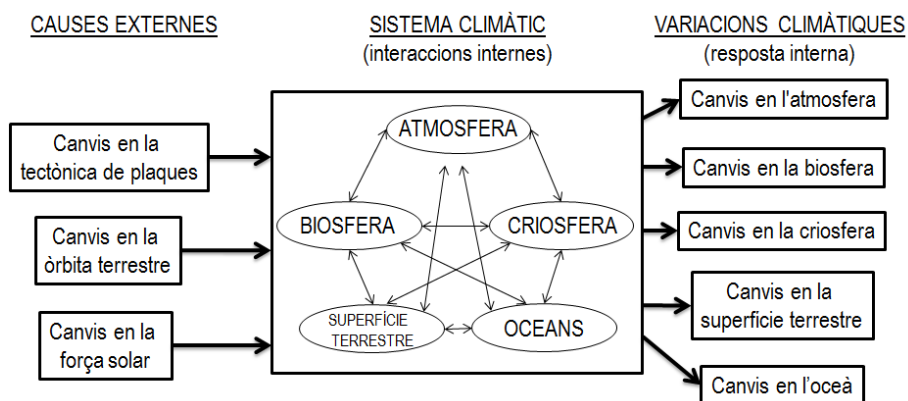


Figura 1. Representació esquemàtica del sistema climàtic, els seus components, les interaccions entre ells i els factors que poden generar variacions climàtiques (modificat de Ruddiman, 2001).

El clima és un sistema complex, que en general experimenta tres tipus de forçaments externs—la tectònica de plaques, la configuració orbital de la Terra i la força del sol—. A més d'aquests factors principals també n'hi ha d'altres moguts per components i variacions internes (Ruddiman, 2001). Aquestes causes de variació operen en escales de temps molt diferents; des d'anys, milers o desenes de milions d'anys (Palaeosens Project members, 2012). El clima sempre ha estat variable, amb una variabilitat intensa. Per entendre i avaluar la variabilitat climàtica cal disposar de marcadors adients que ens

informin i proporcionin informació dels subsistemes climàtics i dels factors que modulen el clima a nivell local, regional i global. A partir de l'estudi de com era el clima anys enrere, és possible estendre les sèries en el temps i en l'espai, i veure com les variables del sistema climàtic van anar evolucionant en resposta als factors externs. Certament, els canvis climàtics naturals del planeta han ocorregut per causes molt diferents a la situació actual, però els mecanismes que els van provocar i modelar essencialment són els mateixos que els que operen actualment. Entendre la seva capacitat d'amplificar i/o esmortir un canvi climàtic a escala global i regional obre l'oportunitat de millorar el nostre coneixement i millorar les prediccions de l'evolució climàtica. Durant les últimes dècades el coneixement de la variabilitat climàtica natural ha millorat considerablement. El creixent nombre de reconstruccions climàtiques i la millora de la seva resolució temporal, mitjançant la disponibilitat de marcadors més precisos han permès caracteritzar molts aspectes de la variabilitat climàtica passada, que opera a diferents escales temporals. No obstant, l'estudi climàtic del passat encara té molts factors limitants derivats de la seva necessitat de reconstruir el clima sense mesures instrumentals i la necessitat de basar-se en indicadors indirectes amb limitacions pròpies i sovint errors difícils d'eliminar o rebaixar. El clima del passat es pot estudiar a partir de l'anàlisi de diferents arxius naturals a partir de registres marins –testimonis de sediment marí, coralls, etc– o terrestres –testimonis de glaç, espeleotemes, etc–. Cada arxiu té indicadors que es poden analitzar. Aquests arxius proporcionen informació sobre la temperatura de la superfície del mar (de l'anglès, SST), la precipitació, l'impacte en la vegetació, la resposta dels ecosistemes marins i terrestres, entre d'altres (Bradley, 1999).

Entre els arxius disponibles, els registres marins presenten diverses avantatges com que estan presents a molts de llocs del planeta i, per tant, representen la variabilitat climàtica en zones amples d'aquest. A més, es poden datar de forma comparable entre ells, i contenen una quantitat d'informació enorme sobre els canvis ambientals del passat. Aquesta informació està inclosa en bona part de la matèria orgànica emmagatzemada en aquests sediments. Un dels objectius d'aquesta tesi doctoral és augmentar la informació disponible. La gran extensió geogràfica que presenten, ocupant aproximadament el 70% de la superfície de la Terra –des de les zones polars a les regions tropicals a una profunditat mitjana d'uns 4000 metres–, fa que permetin estudiar els canvis climàtics en zones amples del planeta. L'acumulació anual de sediment a les conques oceàniques proporciona així una font d'informació essencial emmagatzemada en els ecosistemes profunds. Així doncs, els oceans

representen un dipòsit natural de gran valor. Per l'estudi del clima a partir de sediments de l'oceà antic, se solen obtenir testimonis de sediment, caracteritzats per un llarg cilindre de sediment de diàmetre estret. Alguns testimonis poden arribar als centenars de metres de llargada, i poden proporcionar registres fins a un període de temps de 165 milions d'anys (Ma). Els sediments marins per estudis paleoceanogràfics s'agafen en zones que no han estat sotmeses als processos d'erosió, és a dir en zones de mar obert de sedimentació pelàgica. La uniformitat de sedimentació els fa ideals per a l'estudi de processos cíclics, com per exemple els processos de glaciació i desglaciació i per a la identificació dels canvis abruptes.

Els sediments, per tant, acumulen una gran quantitat d'informació sobre els processos que han tingut lloc a la columna d'aigua en forma de mescles de molècules fonamentalment lipídiques. Aquesta informació es troba en la composició química de les mescles, i és necessari esbrinar l'estructura dels seus components. L'anàlisi química del material biogènic marí permet identificar i quantificar molècules que contenen informació important, els indicadors moleculars, per reconstruir les condicions ambientals del passat (p.ex., la SST, el contingut de nutrients, la salinitat, els patrons de circulació oceànica, entre d'altres). A més a més, el material d'origen terrestre inclòs en els sediments, especialment rellevant en sediments propers als marges continentals, proporcionen restes de minerals i de MO principalment vegetal, que es transportada per mitjà dels rius i el vent. L'anàlisi química d'aquests components d'origen terrestre proporciona informació substancial de les condicions continentals (p.ex., aportació de material continental, intensitat del riu, canvis d'humitat i aridesa, direcció i intensitat del vent, etc).

1.2 EL SISTEMA CLIMÀTIC DE LA TERRA

1.2.1 VARIABILITAT CLIMÀTICA ORBITAL

El clima ha canviat molt al llarg de la història del planeta. Durant el Quaternari (últims 2.6 Ma), l'evolució climàtica es va caracteritzar per una sèrie d'alternances climàtiques que han condicionat bona part de la geomorfologia del present. El clima de la Terra ha anat oscil·lant entre períodes freds (glacials) i càlids (interglacials) (Figura 2). Aquests es caracteritzen per moments d'avenç i retrocés extrems dels casquets glacials des de zones polars a latituds equatorials, produint canvis notables del nivell del mar i la temperatura de l'aigua del mar i l'atmosfera. Mentre que al llarg

de l'últim milió d'anys, els successius cicles glacial-interglacial han seguit una quasi-periodicitat d'aproximadament 100.000 anys (Lisiecki i Raymo, 2005) (Figura 2). Anteriorment els registres de les variacions climàtiques mostraren que els cicles glacial-interglacial tingueren una periodicitat de 41.000 anys (Lisiecki i Raymo, 2005). La causa de les oscil·lacions climàtiques que van regular aquesta expansió i contracció de les masses de gel està en elevada correspondència amb les diferents freqüències dels cicles astronòmics de radiació solar predits per l'astrònom serbi Milutin Milankovitch l'any 1920.

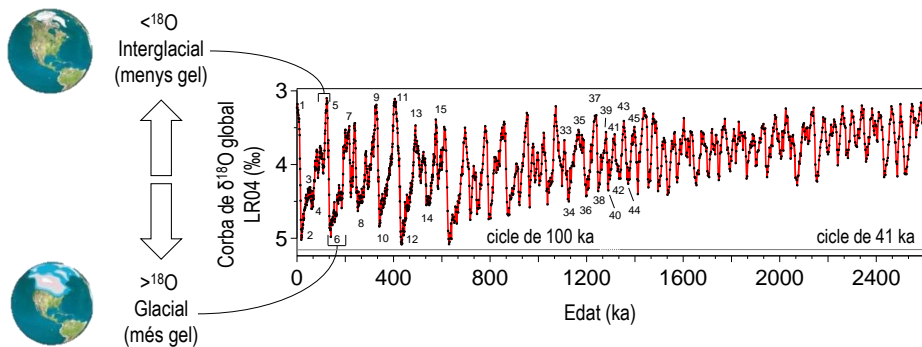


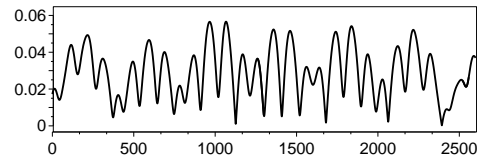
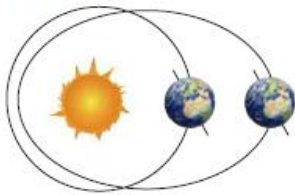
Figura 2. Corba global de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminífers bentònics (LR04) (Lisiecki i Raymo, 2005). A l'eix Y els valors de $\delta^{18}\text{O}$ es representen de forma invertida. A l'eix X es representa l'edat en milers d'anys (ka), on el temps avança de dreta a esquerra. Els nombres imparells indiquen períodes interglacials (valors $\delta^{18}\text{O}$ baixos) i els nombres parells, períodes glacials (valors $\delta^{18}\text{O}$ alts).

Aquests cicles astronòmics son causa de la diferent incidència dels raigs solars sobre la superfície de la Terra al llarg del temps degut a tres tipus d'oscil·lacions de l'òrbita terrestre. Aquests moviments cíclics es componen de tres components principals (Figura 3):

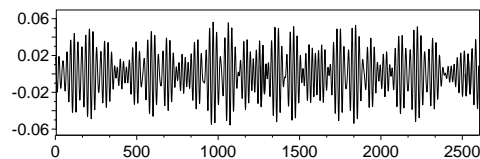
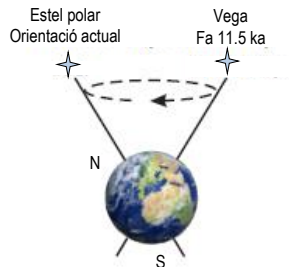
(i) Excentricitat de l'òrbita terrestre. Es una mesura de la desviació de l'òrbita terrestre respecte una circumferència perfecte, fent variar la distància de la Terra al Sol. Amb el temps l'excentricitat de l'òrbita de la Terra canvia lentament des de a prop de 0 (circumferència) fins a un màxim de 0.05 com a resultat de l'atracció gravitatòria entre els planetes (sobretot Júpiter). Actualment, l'excentricitat de l'òrbita de la Terra es de 0.0167. Les dues periodicitats mitjanes d'aquest paràmetre son de 100.000 i 400.000 anys. Quan major es l'excentricitat, major es la diferència entre la distància màxima i la mínima de la Terra al Sol, el que intensifica l'efecte del moviment de

precessió (descriu més endavant). Aquestes variacions petites influeixen en la diferència d'energia solar entre el periheli (quan la Terra està en el punt més proper al Sol) i l'afeli (posició més llunyana) sent de l'ordre d'un 20-30% major. Els canvis en l'excentricitat suposen variacions del 0.3% en la insolació global.

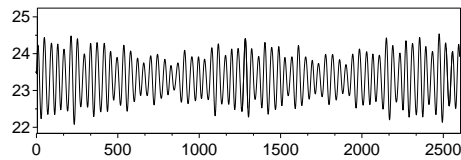
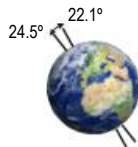
Excentricitat de l'òrbita (100 i 400 ka)



Precessió dels equinoccis (19 i 23 ka)



Obliqüitat de l'eix de rotació terrestre (41 ka)



Edat (ka)

Figura 3. Representació esquemàtica de les variacions de cada un dels paràmetres orbitals que afecten a la quantitat de radiació solar que arriba a la Terra i acoten l'inici i final dels períodes glacial i interglacial durant el Quaternari (Laskar, 1990; Paillard et al., 1996).

(ii) Precessió dels equinoccis. Es correspon al moviment circular que descriu l'eix de la Terra en el firmament respecte a la referència fixa dels estels llunyans de manera simultània al gir del planeta sobre sí mateix. Aquest moviment es similar al d'una baldufa, amb una ciclicitat de 19.000 i 23.000 anys. Aquest paràmetre determina els moments de l'any en els que té lloc el periheli i l'afeli. Com a conseqüència dels canvis en la precessió, es produeix un desplaçament de les estacions respecte dels punts afeli i periheli. Els canvis

en la insolació degut al moviment de precessió són més acusats en els tròpics que en altes latituds.

Actualment el periheli es produeix el 3 de Gener i l'afeli el 3 de Juliol. Això vol dir que les estacions d'estiu i hivern són més suaus a l'hemisferi nord (quan es estiu en aquest hemisferi la Terra està més enfora del Sol i viceversa) i més extremes a l'hemisferi sud (quan és estiu en aquest hemisferi la Terra està més aprop del Sol i viceversa).

(iii) Obliquïtat de l'eix de rotació terrestre. Aquest moviment correspon a l'angle d'inclinació de l'eix de la Terra respecte al pla de l'eclíptica. Aquest afecta a la distribució geogràfica de la insolació, tot generant l'estacionalitat del clima terrestre. Es a dir, si l'eix no estigués inclinat, no existirien les estacions tal com les coneixem. No obstant, l'obliquïtat no és constant, varia entre 22.1° i 24.5° amb una ciclicitat de 41.000 anys. Actualment, el valor es de 23.5°. La influencia del moviment d'obliquïtat sobre la insolació es més important a mesura que ens aproximem als pols, i es mínima als tròpics. En augmentar la inclinació del l'eix terrestre, els hiverns són més freds i els estius més càlids.

En general, i com a conseqüència d'aquests tres moviments, l'excentricitat de l'òrbita té una influència petita sobre els canvis en la insolació anual global. No obstant, aquesta exerceix una notable influencia sobre l'evolució dels casquets polars. Els efectes sobre el clima de l'obliquïtat de l'eix de rotació terrestre i de la precessió dels equinoccis donen lloc a l'alteració de la quantitat de radiació solar rebuda en cada estació a cada latitud, tot modificant entre d'altres, els corrents oceànics i la seva intensitat, les temperatures, el transport de calor i l'acumulació de neu en els pols. En conjunt, la radiació rebuda per la Terra en un any varia poc en el temps. El que varia és la seva distribució latitudinal i al llarg de l'any. D'una forma àmplia, el model de Milankovitch mostra que els canvis dels paràmetres orbitals i les rotacions de la Terra són suficients per induir canvis significatius en la distribució estacional i latitudinal de radiació solar rebuda, i per tant, forçar la variabilitat climàtica dels cicles glacial-interglacial tal com s'observa en el registre de sediment marí de la Figura 2.

Posteriorment, es definí de manera més precisa la variabilitat dels cicles glacial-interglacials a partir de l'anàlisi isotòpica de diferents elements químics en sediments marins i en les closques de foraminífers, especialment a partir de la relació isotòpica entre els dos isòtops principals de l'àtom d'oxigen –l'isòtop lleuger (^{16}O) i l'isòtop pesat (^{18}O). Les diferències en el pes

atòmic dels isòtops de l'oxigen fan que experimentin un fraccionament diferenciat dins l'aigua de mar segons sigui la quantitat de gel continental present en els pols pequè aquest prové de l'evaporació de l'aigua i està enriquit en ^{16}O . Atès que la composició isotòpica del carbonat de les closques està estretament lligada a la relació $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) de l'aigua de mar en el moment de la seva formació, l'oscil·lació en les seves proporcions relatives es va relacionar amb els canvis en el volum de gel acumulat en els mantells i casquets glacials. Aquest fet va permetre diferenciar entre èpoques glacials (enriquides de l'isòtop d'oxigen més pesant) i interglacials (valors de $\delta^{18}\text{O}$ baixos). Es a dir, com més gel tinguem acumulat al planeta més gran serà la quantitat de ^{16}O que s'ha extret de l'oceà, i en conseqüència, menor serà la relació entre els dos isòtops que hi haurà (Figura 2).

A partir d'aquest fonament, la correlació de diversos registres de $\delta^{18}\text{O}$ d'arreu del món va permetre establir una corba patró anomenada corba LR04 (Lisiecki i Raymo, 2005), i utilitzada com a referència de l'evolució del passat climàtic del planeta. La corba isotòpica LR04 és un exemple clar de com la geologia es relaciona amb altres ciències, en aquest cas amb la química. Però aquesta corba no només serveix per distingir els moments glacials dels interglacials, sinó que també és útil per conèixer la freqüència amb què es produeixen aquests cicles climàtics, és a dir, quina és la ciclicitat dominant dels cicles glacial-interglacial. A partir de l'anàlisi espectral de la corba LR04 (Lisiecki i Raymo, 2005) es va corroborar que els cicles que es repetien corresponien a les freqüències de 100.000, 41.000 i 21.000 anys predites per Milankovitch, i es va demostrar que les variacions en la insolació solar són la causa principal dels canvis climàtics d'escala orbital durant el Quaternari (Imbrie et al., 1984, 1992). No obstant, la relació exacta entre les variacions en la insolació i els canvis climàtics durant alguns moments puntuals de la història del Quaternari no sembla poder ser explicada només mitjançant la teoria de Milankovitch (p.ex., Imbrie et al., 1993; Raymo, 1998; Clark et al., 1999; Chappellaz et al., 1993; Broecker i Denton, 1989). Les discrepàncies dels registres climàtics respecte les equacions astronòmiques es poden explicar per la intervenció d'altres variables en el sistema climàtic; tals com per exemple la concentració de gasos hivernacle a l'atmosfera (CO_2 , CH_4) i/o per la influència de l'albedo a cada moment, etc. (p.ex., Denton et al., 2010; Ruddiman, 2003; Toggweiler et al., 2006). Tanmateix, alguns canvis climàtics no es produeixen fins que no es superen unes condicions llindar d'insolació i volum de gel, com passa per exemple en els processos que condueixen a una desglaciació (Parrenin i Paillard, 2003).

1.2.2 VARIABILITAT CLIMÀTICA SUBORBITAL

Els registres climàtics a alta resolució temporal han permès identificar ciclicitats ocorregudes en períodes de temps més curts que els canvis climàtics associats a les freqüències de Milankovitch descrites anteriorment (p.ex., Johnsen et al., 1992). Aquests canvis, identificats primerament en registres de l'últim període glacial, es coneixen com esdeveniments de Heinrich (HE, de l'anglès Heinrich events) i oscil·lacions Dansgaard/Oeschger (D/O) (Bond et al., 1992; Broecker et al., 1992; Grootes et al., 1993). Els HE es corresponen a períodes de temperatures baixes que ocorren de forma ràpida. Aquests s'identificaren primerament en sediments del nord de l'Atlàntic en forma d'aportacions massives de material detrític d'origen continental (Bond et al., 1992; Heinrich, 1988). Aquests esdeveniments, ocorreguts fins i tot durant els refredaments dels cicles D-O (Boyle, 2000), s'han associat a la descàrrega de nombrosos icebergs al nord de l'Atlàntic procedents de les extenses capes de gel de latituds altes alliberades a causa de desestabilitzacions dels casquets polars de l'hemisferi nord (Bond et al., 1992; Broecker et al., 1992; Hemming, 2004). Conseqüentment, a mesura que viatgen a latituds més baixes, es van fonent, tot deixant una empremta del material transportat que es diposita en el fons de l'oceà (Broecker, 1994).

Diversos estudis suggereixen que, durant aquest procés, la injecció d'aigua dolça procedent de la fusió dels icebergs a l'Atlàntic nord afecta a la hidrologia de la regió, tot generant a una disminució de la salinitat (Labeyrie et al., 1987). Aquest fet, a la vegada, alteraria les condicions de les aigües superficials i profundes, i provocaria una disminució en les taxes de formació d'aigua profunda del nord de l'Atlàntic (de l'anglès, NADW), debilitant així la circulació termohalina global (de l'anglès, THC) (Broecker et al., 1985, 1989; Cortijo et al., 1995). L'alentiment i/o l'eventual aturada de la formació d'aigua profunda a l'Atlàntic nord degut a la fusió dels casquets polars, altera el transport de calor de la cinta transportadora oceànica, i amb això, influeix en el clima global. Conseqüentment, aquest mecanisme pot provocar un refredament encara més acusat de la regió de l'Atlàntic nord (Bond et al., 1993; Cortijo et al., 1997), tot reduint la formació de NADW (Keigwin i Lehman, 1994; Maslin et al., 1995). Tanmateix, els HE també s'han enregistrat en zones allunyades més enllà dels 50° N (Bauch et al., 2001), en el marge Ibèric sud-oest (Bard et al., 2000) o en la Mediterrània (Cacho et al., 1999). D'altra banda, el final d'un esdeveniment Heinrich està marcat per un augment de la producció de NADW i l'escalfament ràpid de la regió de l'Atlàntic nord (Bond et al., 1993).

Durant l'últim període glacial, els D/O han quedat registrats en els testimonis de gel de Groenlàndia com una sèrie d'oscil·lacions ràpides i intenses de la temperatura, d'entre 1000 i 3000 anys, i d'uns 10 °C d'amplitud (Grootes et al., 1993). Aquests esdeveniments van consistir en una successió de períodes d'escalfaments ràpids (de l'anglès interstadials o Greenland-interstadials) i refredaments graduals (de l'anglès stadials o Greenland-stadials). Inicialment es van atribuir a canvis en el clima local de Groenlàndia. No obstant, aquestes variacions també van aparèixer en diversos testimonis sedimentaris marins, principalment, de l'Atlàntic nord (p.ex., Voelker et al., 2002). Tot i això, encara no s'ha pogut aclarir si els D/O són un fenomen global, ni tampoc es coneix la seva influència sobre la dinàmica oceànica, encara que la hipòtesi més acceptada fins ara relaciona aquestes oscil·lacions amb canvis sobtats de la circulació termohalina (p.ex., Broecker et al., 1990; Rahmstorf, 2002). Registres climàtics a alta resolució temporal amb un abast de més d'un cicle glacial-interglacial, van mostrar que aquests canvis no només es van donar en l'últim període glacial, sinó que s'han trobat en altres períodes glacials i interglacials més antics (p.ex., Martrat et al., 2004; McManus et al., 1999; Tzedakis et al., 2003).

Com s'ha comentat, la circulació oceànica és un dels mecanismes de la dinàmica interna del planeta que pot amplificar la resposta al forçament (sub)orbital (Clark, et al., 2002; Rahmstorf, 2002). La coincidència dels canvis en la circulació oceànica i els efectes en el clima suggereixen que aquest pot jugar un paper clau en la dinàmica del canvi climàtic global. L'oceà, per la seva capacitat d'acumular i redistribuir l'energia calorífica, constitueix un element clau com a modulador climàtic (Berger et al., 1994; Blunier et al., 1998; Blunier i Brook, 2001; Jouzel et al., 2007). El transport de calor des de latituds baixes a altes, mitjançant els corrents oceànics, té una influència forta en el clima del planeta (Figura 4). D'altra banda, l'intercanvi d'aigües entre els oceans està controlat per les diferències de salinitat que resulta del transport atmosfèric de vapor d'aigua des de l'Atlàntic al Pacífic i l'Índic (Broecker i Denton, 1989; Broecker et al., 1985). Les aigües superficials atlàntiques, més salines i denses, s'enfonsen a les latituds altes de l'Atlàntic nord i recorren, en profunditat, tot l'Atlàntic, l'Índic i el Pacífic. En els oceans Índic i Pacífic tornen a la superfície per compensar el dèficit de sals d'aquestes regions (Figura 4).

Aquest circuit, que genera una redistribució del contingut en sals i d'energia (en forma de calor), constitueix el sistema de circulació oceànica (THC), tot i que, no sempre ha funcionat de la mateixa manera. Aquest moviment de

masses d'aigua també genera un transport de matèria (en forma de sòlids en suspensió, substàncies dissoltes i gasoses) al voltant del món. Mentre que durant les èpoques interglacials, aquesta circulació ha estat més o menys intensa, durant els períodes glacials es va observar un debilitament d'aquesta circulació. Aquesta oscil·lació de la THC s'ha associat a la major o menor producció d'aigua profunda a la part nord de l'Atlàntic. En enfonsar-se les aigües s'allibera una gran quantitat de calor a l'atmosfera que indueix al desglaç dels casquets polars. En condicions glacials, la salinitat de l'Atlàntic és menor a causa de l'aportació d'aigua dolça pel desglaç, i es forma menys aigua profunda, el que debilita la THC (Broecker et al., 1985; Broecker i Denton, 1989). Nombrosos registres han proporcionat evidències de la relació entre els canvis en la THC i les oscil·lacions climàtiques, tant a escala orbital com suborbital, que es produí durant l'últim període glacial (p.ex., Curry et al., 1998; Ganopolski i Rahmstorf, 2001; Stocker, 2000; Vidal et al., 1997) i que comportà reorganitzacions importants del sistema climàtic (Rahmstorf, 2002).

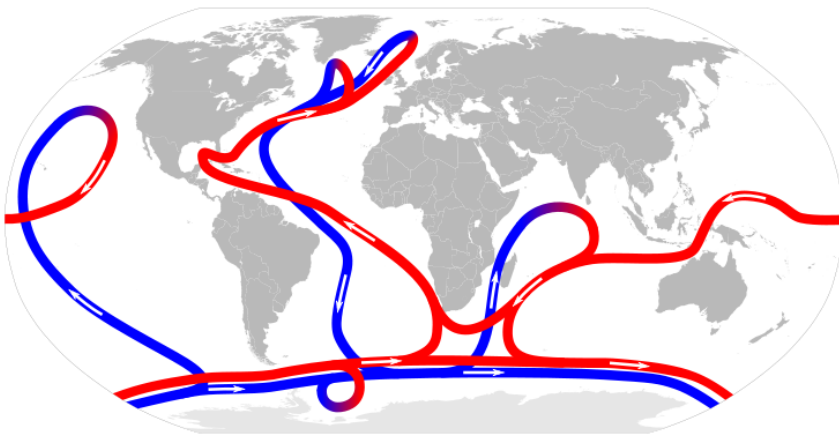


Figura 4. Esquema simplificat de la circulació termohalina global actual. Aquesta circulació està formada per corrents càlides superficials (en vermell) i corrents fredes profundes (en blau) (Broecker i Denton, 1989).

1.3 ELS SEDIMENTS MARINS

El fons de l'oceà constitueix un embornal natural que acumula tots els productes de degradació del continent, transportats per diferents mitjans –rius, vent, erosió costanera i erupcions volcàniques–. Els sediments recullen productes col·loïdals i partícules de meteorització continental. Després de la seva incorporació al medi marí aquests productes experimenten processos físics, químics i biològics lents que els transformen i modifiquen la seva estructura i composició original, abans de dipositar-se en el fons de l'oceà. D'aquesta manera, la composició dels sediments marins depèn de les condicions ambientals imperants en els llocs on aquest material s'origina, per on passa i on es diposita. L'anàlisi de la composició química dels sediments és fonamental com a font d'informació de la història dels continents i l'oceans. Els canvis diagenètics es produeixen en els primers metres de la columna sedimentària i sediments superficials.

Els sediments es dipositen sota una gran varietat d'ambients deposicionals i, particularment, els sediments propers a la costa la deposició es veu fortament influenciada per les masses continentals adjacents. Com a resultat, les condicions químiques, físiques i biològiques existents en aquestes àrees són molt més variables que en les regions més profundes de l'oceà. A diferència dels sediments profunds, els de plataforma continental presenten un ampli marge de mides de partícula. En general, contenen proporció major de fraccions fines de mida argila que de sòlids terrestres més grans. A més, les taxes d'acumulació de sediments disminueixen a mesura que ens allunyem de les àrees costaneres, cap a les regions profundes de l'oceà. En les condicions actuals, es calcula que els sediments d'origen terrestre s'acumulen en les regions costaneres amb taxes d'uns pocs mil·límetres per any, mentre que a les regions profundes ho fan a velocitats molt menors, d'uns pocs mil·límetres cada 1000 anys (Chester i Jickells, 2012).

La composició del material sedimentari es pot dividir en tres fraccions principals: (i) la fracció orgànica (i.e., cèl·lules vives i les seves restes orgàniques), (ii) la fracció inorgànica detrítica (minerals i metalls), i (iii) la fracció biogènica inorgànica (que integra el carbonat, o l'exosquelet de sílice del plàncton). L'anàlisi de la composició geoquímica a nivell qualitatiu i quantitatiu permet conèixer les condicions de la seva pròpia formació. Cal destacar, que els sediments marins no constitueixen una reserva inert, es veuen sotmesos a processos físics i biològics, que juntament amb les reaccions químiques post-deposicionals produeixen una mescla complexa de

components diferents a la composició del sediment original. D'aquesta manera, per poder avaluar els processos implicats en la formació dels components sedimentaris, i inferir informació sobre els orígens de les aportacions, s'han de considerar els processos de diagènesi que han tingut lloc.

1.3.1 LA MATERIA ORGÀNICA SEDIMENTARIA – ORIGEN, DISTRIBUCIÓ I COMPOSICIÓ QUÍMICA

La MO present en els sediments marins pot derivar de diferents fonts, tals com de la pròpia biomassa marina, per exemple plàncton, com de la biomassa terrestre, per exemple plantes superiors, transportada principalment pels rius i vents als oceans (Figura 5).

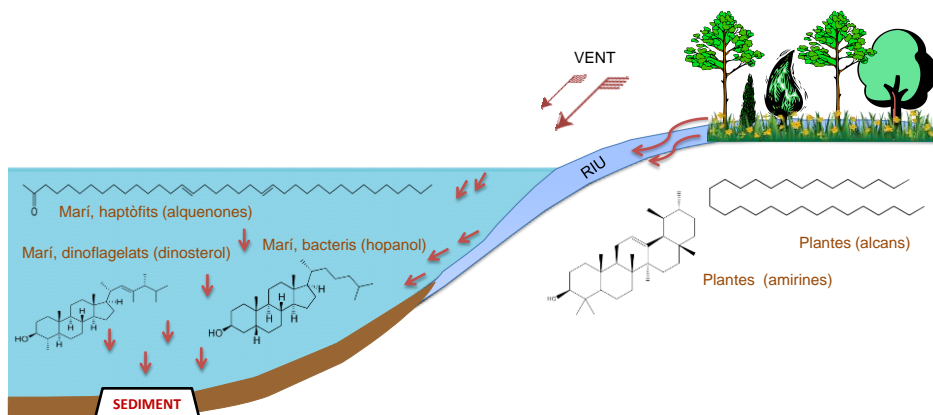


Figura 5. Representació esquemàtica dels compostos lipídics que es troben al fons de l'oceà derivats de fonts d'origen marí (autòcton) i terrestre (al·lòcton).

Aproximadament, el 90% del carboni orgànic es deposita en els deltes, plataformes continentals i el tal·lus superior (Grimalt et al., 1991). En aquest sentit, els rius constitueixen la principal font externa (al·lòctona) de MO en els oceans, contribuint al transport d'aproximadament un 1% de la productivitat terrestre (Hedges i Keil, 1995). Encara que la contribució aèria és relativament petita, el component atmosfèric proporciona un mecanisme important de transport de la MO terrestre a les regions profundes dels oceans (Moreno et al., 2005). La producció primària, per la seva part, majoritàriament deguda al fitoplàncton, està relacionada amb la disponibilitat de nutrients i llum, i constitueix la principal font interna (autòctona) de carboni orgànic en els oceans.

No obstant, la productivitat de l'oceà pot variar en l'espai i el temps en funció de l'aportació de nutrients i la insolació terrestre. Per exemple, els nivells de productivitat dels sediments situats en regions costaneres amb surgència d'aigües profundes (de l'anglès, upwelling) es elevada degut a l'advecció d'aigua rica amb nutrients. El mecanisme i les característiques generals del fenomen d'aflorament d'aigua profunda s'explicarà amb més detall més endavant. De la MO produïda pel fitoplàncton a la superfície de l'oceà només una petita fracció arriba al fons del mar (Figura 6) (Müller i Suess 1979; Suess 1980). La major part de la producció primària es recicla fàcilment dins de la zona epipelàgica, i gran part de la MO particulada que arriba a la columna d'aigua, es remineralitza abans que arribi al fons marí. A les zones profundes a mar obert (> 3000 m de profunditat), menys d'1% de la producció primària s'escapa de la remineralització a la columna d'aigua (Suess 1980). En canvi, fins a un 50% de la producció primària pot arribar als sediments en les zones costaneres poc profundes (Jørgensen et al. 1990).

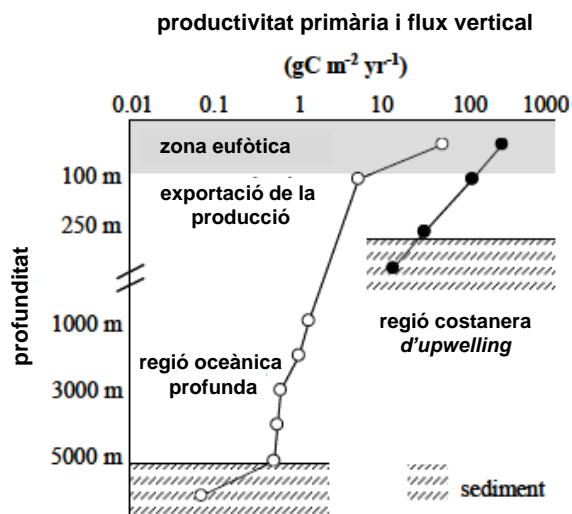


Figura 6. Representació esquemàtica de la producció primària i el flux vertical de MO en la columna d'aigua i els sediments de regions oceàniques profundes i costaneres d'aflorament d'aigües profundes (modificat de Stein, 1991).

Després de la deposició, continua la degradació de la MO en els sediments, i finalment només entre un 0.1 a 1% de la MO es conserva en els sediments d'aigües profundes (Calvert i Pedersen, 1992). No obstant, a les zones properes al marge continental, aquest percentatge és significativament major, i pot arribar fins a un >10% (Henrichs i Reeburgh 1987). En aquest sentit, la

composició química es caracteritza pel diferent grau de degradació dels diferents compostos, que es troba en contínua alteració durant el transport, l'enterrament i els processos de diagènesi (Figura 7) (Tissot i Welte, 1984; Tegelaar et al.,1989).

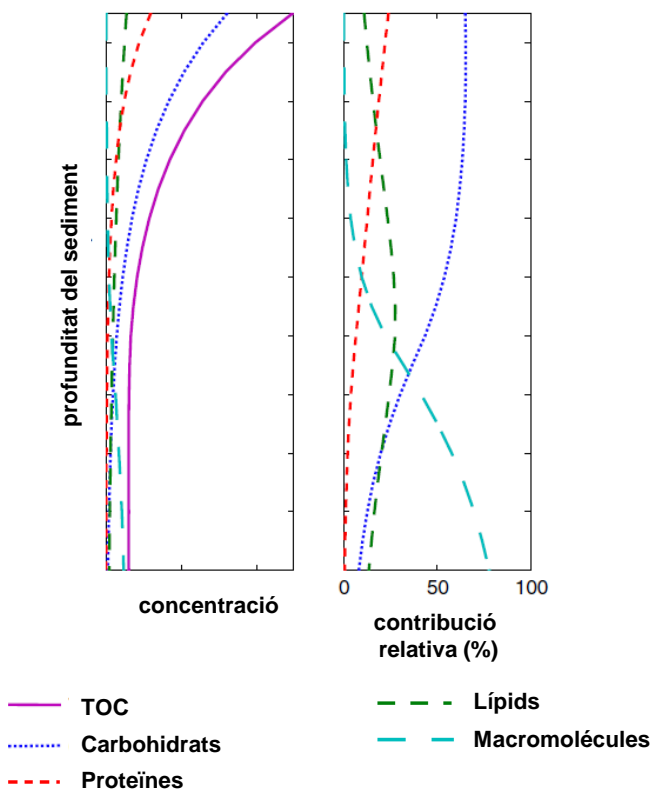


Figura 7. Representació dels perfils de profunditat característics de la MO sedimentària i els seus compostos en els sediments (Arndt et al., 2013).

Els sediments profunds propers als marges continentals presenten unes taxes de sedimentació i continguts de carboni orgànic menors que els sediments més superficials, caracteritzats pels seus nivells alts de producció primària. Existeix una correlació general entre el contingut de carboni orgànic i la taxa d'acumulació de sediments, que és un paràmetre ambiental que té conseqüències importants en la reactivitat i preservació de la MO. Tenint en compte la varietat de factors que controlen el procés, com ara l'efecte de dilució, s'assumeix que existeix una major preservació de la MO sedimentària a majors taxes d'enfonsament dels sediments (Chester i Jickells, 2012). La disponibilitat de MO es veu reduïda amb taxes de sedimentació més altes

perquè aquesta queda per sota de la zona diagenèticament activa i això dificulta l'activitat bacteriana que es desenvolupa majoritàriament en la superfície dels sediments.

La MO sedimentària està composta per una gran varietat de compostos orgànics i classes de compostos procedents de fonts molt diverses i amb diferent grau de preservació (Figura 8). La que finalment arriba a la superfície dels sediments marins és constituïda en gran part per macromolècules biogèniques, com ara proteïnes, carbohidrats, lípids (que inclouen hidrocarburs), lignines i altres substàncies no caracteritzades. Generalment, els compostos orgànics solubles en aigua, o macromolècules orgàniques, que s'hidrolitzen fàcilment a monòmers solubles, tenen un grau de conservació baix. Contràriament, els compostos amb una solubilitat en aigua baixa com ara els lípids i macromolècules resistents als processos d'hidròlisi s'enriqueixen selectivament. La seqüència completa d'alteració inclou els processos de diagènesi (fins a 1000 m), catagènesi (diversos km de profunditat) i metagènesi (Tissot i Welte, 1984).

La MO sedimentària està formada majoritàriament (>95%) per fraccions polimèriques insolubles en dissolvents orgànics, entre els quals es distingeixen els àcids fúlvics, els àcids húmics i la humina. En aquest sentit, el punt final dels processos de diagènesi es defineix en el moment de la desaparició d'àcids húmics i fúlvics per incorporació al querogen, que és el geopolímer format a partir de la humina. Degut a la seva naturalesa insoluble en solvents orgànics a causa de l'alta massa molecular, el querogen pot fer-se servir com un repositori particularment útil d'informació de l'entrada de MO primària, que pot facilitar la conservació dels compostos més degradats. D'altra banda, en els sediments que no han sofert processos de catagènesi significatius, una petita part de la MO sedimentària és soluble en dissolvents orgànics (ca. 5%). Tot i el percentatge baix de la fracció lipídica, la seva estabilitat química durant els processos de diagènesi fa que quedi preservada, mentre que la part polimèrica és profundament alterada. La part extraïble de la MO sedimentària engloba molts tipus de compostos bioquímics; tals com pigments i lípids de membrana. Dins d'aquesta, els compostos analitzables per cromatografia de gasos (de l'anglès, GC) es troben en una proporció de l'ordre del 5-10%. Els fòssils moleculars deriven dels components lipídics de les membranes cel·lulars dels organismes vius i, durant els processos de diagènesi, redueixen la seva complexitat química en formes geològicament més estables, tot i que el nucli d'hidrocarbur és molt resistent.

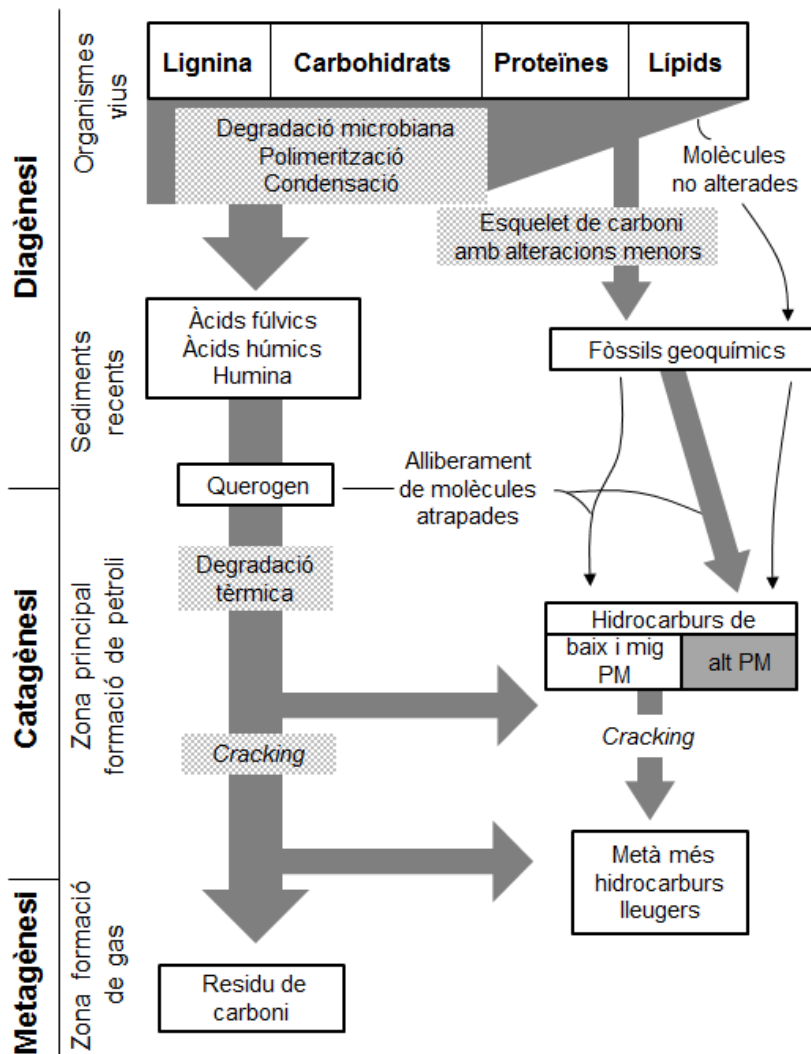


Figura 8. Representació esquemàtica de les etapes dels processos de diagènesi, catagènesi i metagènesi de la MO en els sediments (modificada de Tissot i Welte, 1984). PM=pes molecular.

La gran estabilitat que presenta el compost lipídic, degut principalment als enllaços C-C del nucli lipídic, permet que la majoria de l'esquelet d'hidrocarbur sobrevisqui als processos de diagènesi i catagènesi, mentre que d'altres compostos biològics que no tenen un nombre d'enllaços C-C alt són eliminats. Els compostos d'aquesta fracció inclouen substàncies individuals, així com sèries homòlogues de compostos estructuralment relacionats. La majoria dels compostos són lípids polars funcionalitzats que es sotmeten a descarboxilacions (àcids orgànics) i reaccions de deshidratació (alcohols)

durant el procés de diagènesi amb el que es generen hidrocarburs saturats i olefínics. Aquests últims es transformen progressivament en anàlegs saturats durant el final del procés de diagènesi. Alternativament, els hidrocarburs aromàtics es formen per la pèrdua d'hidrogen. Paral·lelament a la preservació de l'esquelet de carboni, hi pot haver diferents reorganitzacions estructurals durant els processos de transformació diagenètica dels lípids biogènics. Durant les primeres fases del procés de diagènesi, aquests processos solen dependre de l'activitat microbiana que pot actuar ja a la columna d'aigua.

A la secció següent es descriu l'anàlisi química de la MO sedimentària a nivell molecular. Concretament la fracció de compostos lipídics que és resistent als processos de degradació. Aquests tipus de compostos sovint tenen estructures que només deriven d'un grup específic d'organismes i es pot, per tant, obtenir informació detallada sobre els precursors. Els compostos que proporcionen aquesta informació se'ls descriu com a biomarcador molecular. Els biomarcadors moleculars tenen estructures prou específiques i estables com per permetre una relació directa amb els organismes dels que procedeixen (Brassell 1993; Hedges i Prahl 1993). Normalment, també es coneix l'estructura química dels seus precursors i, per tant, es poden esbrinar les transformacions que el biomarcador ha experimentat durant i després del procés de sedimentació.

1.3.2 ANALISI QUÍMICA DE LA MATÈRIA ORGÀNICA SEDIMENTÀRIA COM A EINA DE RECONSTRUCCIÓ CLIMÀTICA

L'anàlisi del contingut lipídic de la MO sedimentària en sediments marins antics i recents ha estat objecte de nombroses investigacions durant les últimes dècades. Com s'ha comentat anteriorment, la fracció lipídica obtinguda es compon d'una mescla complexa de lípids. Normalment, no existeix un procediment analític únic capaç de separar i analitzar tot el contingut lipídic. S'han utilitzat diferents mètodes en funció dels compostos a analitzar. S'han estudiat diferents mètodes d'extracció de la MO mitjançant diferents mescles de dissolvent (p.ex., Villanueva et al., 1997, 1999). Alguns estudis geoquímics han utilitzat hexà però el diclorometà (DCM) sol proporcionar una extracció bona i més completa dels lípids neutres. Malgrat això, aquest dissolvent sembla ser no adequat per a l'extracció de lípids complexos com ara els fosfolípids, on les recuperacions poden ser baixes (60-65%).

Sovint cal fraccionar els extractes per simplificar les mescles de dissolvents extrets per facilitar l'anàlisi cromatogràfica. Per exemple, la saponificació permet separar els àcids grassos dels components neutres, com ara els hidrocarburs, esterols, alcohols i similars (Christie i Han, 2003). Els procediments analítics que es van utilitzar en aquesta Tesi, s'expliquen de forma detallada més endavant en el capítol 3.

En estudis sobre el canvi climàtic, l'anàlisi química de la MO sedimentària en sediments marins antics i recents proporcionen una eina valuosa per la reconstrucció dels ambients sedimentaris passats (p.ex., Meyers, 1997; Eglinton i Eglinton, 2008; Castañeda i Schouten, 2011). Aquesta proporciona informació dels precursors biosintètics i, per tant, dels precursors biològics. L'anàlisi química de la MO obre una gran oportunitat per investigar els efectes químics i físics dels canvis climàtics. A més, també ofereix informació específica de la seqüència sedimentària, propietats fisicoquímiques dels sediments, microfòssils o variacions isotòpiques (Ficken et al., 1998; Schwark et al., 2002). Encara que la MO sedimentària constitueix una fracció minoritària dels sediments conté un gran nombre de molècules que es poden utilitzar en la reconstrucció de registres climàtics i ambientals, tant d'origen marí com continental (Meyers, 1997). La tipologia i quantitats de MO present en els sediments reflecteixen les condicions ambientals dels ecosistemes en temps passats. Existeix en l'actualitat un nivell de coneixements important sobre microalgues i bacteris que faciliten l'atribució dels orígens a partir de la composició de biomarcadors. Malgrat això, poques vegades els biomarcadors proporcionen senyals específics (Volkman, 1986). A més, els compostos químics individuals tenen estabilitats diferents i, per tant, les concentracions relatives dels indicadors específics poden no reflectir necessàriament les contribucions relatives dels organismes respectius que les originaren. Les concentracions de biomarcadors en els organismes poden canviar segons l'espècie i factors ambientals com la insolació, disponibilitat de nutrients i altres (Killops i Killops 1993).

A més de l'estructura molecular, l'ambient on es diposita la MO també juga un paper clau en la descomposició de les molècules. L'elecció adequada de qualsevol lípid específic o classes de lípids que representen les diferents fonts de la MO, fa possible identificar les contribucions relatives de les entrades autòctones i al·lòctones en el registre sedimentari en un ampli marge d'escales temporals i espacials (Wakeham et al., 1997). L'ús simultani i comparatiu de diferents marcadors ajuda a compensar els efectes d'alteració dels registres ambientals (Meyers, 1997). Així doncs, la composició química de la MO proporciona informació sobre les aportacions i el seu grau d'alteració per

processos de diagènesi. A continuació es descriuen els diversos marcadors disponibles i s'explica la informació paleoclimàtica i paleoceanogràfica que proporcionen

1.4 BIOMARCADORS AMBIENTALS

1.4.1 COMPOSICIÓ ORGÀNICA ELEMENTAL

La composició orgànica elemental d'un sediment marí està relacionada amb les quantitats de compostos biogènics. L'anàlisi del contingut total de carboni orgànic, nitrogen i sofre (de l'anglès, TOC, TN i TS, respectivament) proporciona informació sobre els orígens de la MO sedimentària i la seva evolució temporal, tot proporcionant informació sobre les diferents condicions ambientals dominants durant el període de deposició. Particularment, el TOC indica l'abundància de la MO sedimentària i informa de la fracció orgànica que no s'ha mineralitzat durant els processos de diagènesi. Els valors del TOC estan influïts principalment per la producció, el tipus de biomassa inicial i per el posterior grau de degradació. A més, processos de contribució de materials clàstics o de dissolució de minerals carbonatats poden influir en l'abundància relativa del TOC en el sediment, reduint o augmentant el seu contingut relatiu, respectivament. D'altra banda, la concentració del TOC també depèn de la mida de partícules del sediment, sent major en aquells sediments que tenen una mida fina i que es dipositen lentament, i menor en aquelles zones en què es produeix una acumulació ràpida de sediments (Thompson i Eglinton, 1978). D'altra banda, la relació atòmica TOC/TN constitueix un paràmetre àmpliament utilitzat en la determinació de l'origen de la MO sedimentària.

La degradació selectiva de components de la MO durant el procés de diagènesi, preferentment en compostos que contenen nitrogen, es reflecteix en l'augment de la relació TOC/TN. Concretament, la diferenciació entre diferents fonts –d'algues i plantes terrestres (Prahl et al., 1980, 1994; Meyers, 1994, 1997; Goñi et al., 2003)– ve donada pels valors del TOC/TN típics d'organismes marins que oscil·len entre 4 i 10, mentre que valors iguals o superiors a 12 reflecteixen aportacions de plantes vasculars (Meyers 1994) provinents del continent. Per tant, mentre que els paràmetres moleculars individuals s'adrecen només a una part de la MO extraïble, que només representa una petita porció de la MO total, la relació atòmica TOC/TN proporciona informació representativa sobre la composició de la MO total. No obstant, és necessari disposar de més d'un paràmetre per obtenir informació complementària, i poder reconèixer les variacions en les proporcions de la

MO d'origen marí i terrigen per aconseguir interpretacions fiables en estudis del clima del passat.

1.4.2 MARCADORS ORGÀNICS

Mentre que la composició orgànica elemental del conjunt de la MO permet identificar canvis en els orígens a nivell general, l'anàlisi de compostos a nivell molecular subministra informació detallada sobre els processos de producció, transport i preservació de la MO sedimentària. Malgrat els canvis més o menys importants soferts durant els processos de diagènesi i posteriors fases d'alteració, la fracció lipídica de la MO sedimentària reté una gran quantitat de biomarcadors moleculars. Aquests compostos, insolubles en aigua, però extraïbles per dissolvents orgànics, contenen claus valuoses sobre la història de la Terra. A més de l'estructura molecular, l'ambient deposicional també té un paper clau en la velocitat a la que es descomponen les molècules. D'aquesta manera, l'acumulació i la composició de la MO es veuen condicionades pels canvis ambientals i, en conseqüència, es poden utilitzar per reconstruir les condicions ambientals del passat (p.ex., Killops i Killops, 1993). En condicions estables de deposició, la concentració dels marcadors lipídics en els sediments pot estar relacionada, amb la taxa relativa de contribució de l'organisme en l'ambient marí antic. Degut a la seva especificitat i resistència a la degradació bacteriana, els biomarcadors moleculars s'han utilitzat àmpliament (p.ex., Brasell, 1993; Villanueva et al., 1997a; Martrat et al., 2007; Eglinton i Eglinton, 2008), tot constituint una eina poderosa per a la interpretació del registre sedimentari marí.

Nombroses investigacions geoquímiques en mostres naturals i en cultius cel·lulars han identificat un gran nombre de compostos que són útils com a biomarcadors (p.ex., Brassell i Eglinton 1983). Aquests poden estar relacionats amb les tres divisions principals (dominis) del món vivent: arqueobacteris, bacteris i eucariotes. L'arbre de la vida, basat en les relacions filogenètiques, proposa un origen comú dels tres grups (Woese, et al., 1990). Mentre que els organismes eucariotes es classifiquen principalment atenent al tipus de morfologia, els organismes procariotes ho fan d'acord a la seva bioquímica i els hàbitats en els quals es desenvolupen (Woese et al., 1990). Tots tres grups tenen una representació molt significativa pel que fa al nombre de biomarcadors que proporcionen. L'elecció adequada de qualsevol lípid específic o classes de lípids que representen les diferents fonts de la MO fa possible identificar les contribucions relatives de les entrades de MO autòctones i al·lòctones en el registre sedimentari en un ampli marge d'escales

temporals i espacials (Wakeham et al., 1997). El treball analític desenvolupat en les últimes dècades basat en tècniques cromatogràfiques i d'espectrometria de masses ha facilitat en gran mesura l'aïllament, identificació i quantificació dels biomarcadors en mostres naturals. A partir de l'extracció del material lipídic de la MO sedimentària s'identifiquen diferents grups de compostos tals com, hidrocarburs, alcohols, cetones, aldehids i altres compostos relacionats, molts dels quals tenen orígens biològics específics (Meyers, 1997). D'aquesta manera, l'estudi dels diferents grups de lípids proporciona informació sobre les aportacions de la MO i els processos biològics que tenen lloc en el medi marí sedimentari, el que permet reconstruir les condicions ambientals del passat.

A continuació, es descriuen detalladament cadascun dels diferents compostos extrets de la fracció lipídica de la MO sedimentària emprats en aquesta Tesi Doctoral, la informació que proporcionen i els diferents índexs que s'utilitzen per obtenir-la (Taula 1 i 2). Les estructures químiques de cada grup de compostos es troben en els annexes.

1.4.2.1 HIDROCARBURS

Aquest grup es compon d'una gran varietat d'estructures químiques sintetitzades per diversos organismes i altres estructures formades per la degradació de molècules lípidiques amb altres grups funcionals.

n-Alcans de cadena llarga

Aquests compostos es troben entre els més abundants en la fracció neutra de la MO sedimentària. Les distribucions de *n*-alcans s'han utilitzat satisfactòriament com a biomarcadors. Es troben en els sediments marins com a conseqüència de la síntesi de plantes superiors terrestres, algues i bacteris (Tissot i Welte, 1978). Les contribucions d'aquests organismes es distingeixen, principalment, per les diferències de la longitud de les seves cadenes. Els *n*-alcans d'alt pes molecular ($n\text{-C}_{27-31}$) s'originen a partir de les ceres epicuticulars de plantes terrestres superiors (Gagosian i Peltzer, 1986). En canvi, el predomini de *n*-alcans de baix pes molecular ($\text{C}_{15}\text{-C}_{21}$) s'associa a inputs d'algues aquàtiques (Tissot i Welte, 1984). L'entrada de *n*-alcans procedent de bacteris (interval de C_{10} a C_{29}) normalment es insignificant (Comet i Eglinton, 1987; Grimalt et al., 1987).

Taula 1. Resum descriptiu dels principals marcadors orgànics extrets de la fracció lipídica de la MO sedimentària (a la taula s'especifica l'organisme font del qual provenen els marcadors orgànics, el paràmetre ambiental que representen i les principals referències bibliogràfiques).

MARCADOR	ORGANISME FONT	PARÀMETRE AMBIENTAL	REFERÈNCIES
ALCANS	Plantes superiors	Contribució terrestre, Vegetació	Gagosian i Peltzer, 1986
HBIs	Diatomees	Productivitat	Volkman et al., 1994; Sinninghe-Damsté et al., 1999
PAHs	Producte diagenetic	Combustió, Transformacions post-deposicionals	Ramdahl, 1983; Grimalt et al., 2004; Alexander et al., 1987; Simoneit et al., 1986; Ventakesan, 1988
ALCOHOLS	Plantes superiors	Contribució terrestre	Simoneit, 1977; Gagosian et al., 1981
FITOL	Clorofil·la	Productivitat	Rontani i Volkman, 2003
1,13 i 1,15-LCDs	Eustigmatophyceae	SST, Productivitat	Volkamn et al., 1992; Rampen et al., 2012
1,14-LCDs	<i>Proboscia</i>	Productivitat	Sinninghe-Damsté et al., 2003
iso-GDGTs	Thaumarchaeota	SST	Schouten et al., 2002
br-GDGTs	Bacteria	Contribució terrestre	Hopmans et al., 2004; Weijers et al., 2007
ALQUENONES	Haptòfites	SST, Productivitat	Brasell et al., 1986; Prah i Wakeham, 1987
ESTEROLS	Fitoplàncton	Productivitat, Reducció microbiana	Wakeham i Lee, 1989; Volkman, 2005; Grimalt et al, 1990
HOPANOLS	Bacteris	Activitat microbiana	Ourişson et al., 1987
AMIRINES	Plantes superiors	Contribució terrestre	Hemes i Hedges, 2004
TETRAHIMANOL	Bacteris	Activitat microbiana	Venkatesan et al., 1989

A més, el caràcter parell o imparell dels àtoms de carboni que componen els hidrocarburs, permet diferenciar les aportacions terrestres i vegetals de la contribució microbiològica (Grimalt et al., 1985, 1988). Els n-alcans son compostos força abundants en sediments marins de tot el món. La seva concentració s'ha utilitzat com a indicadora d'entrades de MO de component terrestre cap al medi marí (p.ex., Villanueva et al, 1997a). Diferents índexs basats en la distribució dels n-alcans de cadena llarga s'han utilitzat en nombrosos estudis climàtics. A partir de l'anàlisi de l'abundància relativa dels n-alcans de cadena llarga amb predomini senar d'àtoms de carboni (n-C₂₇, n-C₂₉, n-C₃₁) es poden avaluar canvis en la composició de la vegetació terrestre.

Nombrosos estudis han relacionat els n-C₃₁ amb el predomini d'una vegetació dominada per plantes C₄ (herbes), mentre que una contribució dominada per n-C₂₇ i n-C₂₉ reflecteix fonamentalment una vegetació dominada per plantes C₃ (boscos; p.ex., Cranwell, 1973). S'ha observat que l'abundància relativa de n-C₂₇ pot estar relacionada amb els canvis de vegetació predominant durant els cicles glacials i interglacials (Simoneit,

Taula 2. Resum descriptiu dels diferents índexs que es calculen a partir dels marcadors orgànics, juntament amb el significat ambiental que representen i les principals referències bibliogràfiques.

ÍNDEX BIOMARCADOR	RELACIÓ EMPÍRICA	SIGNIFICAT AMBIENTAL	REFERÈNCIES
HVI	C_{31}/C_{27}	Canvis en la composició de la vegetació terrestre	Cranwell, 1973; Tareq et al., 2005
CPI	$[\Sigma(C_{23}-C_{31})_{\text{senar}} + \Sigma(C_{25}-C_{33})_{\text{senar}}] / (2 \Sigma(C_{24}-C_{32})_{\text{parell}})$	Maduresa del sediment	Bray i Evans, 1961
ACL	$(27[C_{27}] + 29[C_{29}] + 31[C_{31}]) / ((C_{27}] + C_{29}] + C_{31}])$	Variabilitat de la font de la MO	Peltzer i Gagosian, 1989
alcohol/alca	$C_{26}\text{OH} / C_{26}\text{OH} + C_{29}$	Intensitat de la degradació de la MO	Cacho et al., 1999; Martrat et al., 2007
LDI	$\text{LDE} = 0.033 \times \text{SST} + 0.095$; on $\text{LDH} = [C_{30} \text{ 1,15-diol}] / [C_{28} \text{ 1,13-diol}] + [C_{30} \text{ 1,13-diol}] / [C_{30} \text{ 1,15-diol}]$	SST	Rampen et al., 2012
Surgència	$((C_{28} \text{ 1,14-diol}) + [C_{30} \text{ 1,14-diol}]) / ((C_{30} \text{ 1,13-diol}) + [C_{30} \text{ 1,15-diol}])$	Productivitat, surgència costanera	Rampen et al., 2014
TEX₈₆	$T = (\text{TEX}_{86} - 0.28) / 0.015$; on $\text{TEX}_{86} = ([\text{GDGT-2}] + [\text{GDGT-3}] + [\text{CrenT}]) / ([\text{GDGT-1}] + [\text{GDGT-2}] + [\text{GDGT-3}] + [\text{CrenT}])$	Temperatura	Schouten et al., 2002; Kim et al., 2010
BIT	$([\text{GDGT-1}] + [\text{GDGT-2}] + [\text{GDGT-3}]) / ([\text{GDGT-1}] + [\text{GDGT-2}] + [\text{GDGT-3}] + [\text{CrenT}])$	Abundància dels br-GDGTs originats al sol front els lípids de membrana de la Thaumarchaeota	Hopmans et al., 2004
U^K₃₇	$U^K_{37} = 0.033 \times T + 0.044$; on $U^K_{37} = C_{37:2} / (C_{37:2} + C_{37:3})$	SST	Prahl i Wakeham 1987; Müller et al., 1998
Ratis esterols	$\Sigma \text{stanols} / \Sigma \text{stenols}$, $C_{27}5\alpha(\text{H}) / (C_{27}\Delta 5 + C_{27}5\alpha(\text{H}))$, epi- $C_{27}5\alpha(\text{H}) / (C_{27}\Delta 5 + \text{epi-}C_{27}5\alpha(\text{H}))$, $C_{27}5\beta(\text{H}) / (C_{27}\Delta 5 + C_{27}5\beta(\text{H}))$, $C_{27}5\beta(\text{H}) / (C_{27}\Delta 5 + C_{27}5\beta(\text{H}))$	Processos d'hidrogenació, activitat microbiana, condicions de deposició	Wakeham, 1989; Grimalt et al., 1990; Volkman, 2005

1977). Aquesta variació es pot quantificar a partir de l'índex de vegetació d'hidrocarburs (de l'anglès, HVI, Taula 2) (Tareq et al, 2005). D'altra banda, el càlcul de l'índex de preferència de carboni (de l'anglès, CPI, Taula 2) (Bray i Evans, 1961) s'utilitza habitualment com un indicador de la maduresa de les aportacions i proporciona informació sobre el grau d'evolució microbiològica i catagnètica del sediment (Eglinton i Hamilton, 1967). Valors de CPI > 3 s'associen amb matèria orgànica recent, mentre que valors de CPI < 3 s'atribueix a fonts fòssils.

El càlcul de la llargada mitja de cadena (de l'anglès, ACL, Taula 2) (Peltzer i Gagorian, 1989) també s'associa amb la variabilitat de les fonts de la MO. Les longituds de cadena relativament curtes es troben més sovint en sediments dipositats en climes freds (Poynter et al., 1989). Els valors de CPI baixos també es troben en sediments marins antics com a resultat del retreballament de la MO (Peters i Moldowan, 1993).

Els *n*-alcans són fàcilment identificables per espectrometria de masses. Tots presenten el mateix tipus de trencament, amb un pic base a m/z 57 i pics característics a m/z 57+14*n*, sent *n*=1, 2, etc. L'ió molecular es detecta fàcilment, encara que presenta una abundància relativament petita.

Isoprenoides altament ramificats

Els isoprenoides altament ramificats (de l'anglès, HBIs) són una família de compostos formats per un isoprenoide regular de 15 àtoms de carboni sobre el qual s'addiciona una altra cadena isoprenoide de longitud diversa (C₅-C₂₀). Els alguns HBI són components ubics identificats en sediments recents i antics (Rowland i Robson, 1990). En els últims anys s'ha posat de manifest que aquests compostos provenen de diverses espècies de diatomees (Volkman et al., 1994; Sinninghe-Damsté et al., 1999, 2004). Els HBI es diferencien d'altres compostos isoprenoides naturals cíclics i acíclics més comuns, per la característica distintiva de l'esquelet d'hidrocarbonat en forma de "T". Les diferències entre les seves cadenes, els factors ambientals i l'etapa de creixement semblen ser importants en la determinació de les abundàncies relatives dels diferents homòlegs. A partir de la literatura disponible, es pot obtenir informació específica sobre els espectres de masses, els temps de retenció i les estructures químiques de la majoria dels isòmers de HBI (Rowland i Robson, 1990; Volkman et al., 1994; Sinninghe-Damsté et al., 1999).

Hidrocarburs aromàtics policíclics.

Els hidrocarburs aromàtics policíclics (de l'anglès, PAHs) són una classe de compostos constituïts per un nombre variables d'anells de benzè condensats. Els PAHs es troben àmpliament distribuïts (p.ex., Grimalt et al., 2004), i s'han detectat en una varietat d'ambients com ara en sòls (p.ex., Blumer i Youngblood, 1975), sediments marins (p.ex., Wakeham et al., 1979), rius (p.ex., Hites et al., 1980), entre altres. Provenen de diverses fonts, fonamentalment de la combustió de la MO i de l'alteració per processos de diagènesi de lípids naturals (Ramdahl, 1983; Grimalt et al., 2004; Alexander et al., 1987; Simoneit et al., 1986). Aquests darrers representen uns pocs compostos com el perilè, el fenantrè i el retè (Fernandez et al., 2000; Ventakesan, 1988). Els HAPs es preserven bé en sediments antics (Rocha et al., 2011). Les seves distribucions poden proporcionar informació rellevant sobre aportacions de matèria orgànica i processos post-deposicionals de transformació en els sediments marins.

1.4.2.2 COMPOSTOS OXIGENATS

n-Alcanols de cadena llarga

Els alcohols lineals amb el grup hidroxil a principi de cadena, juntament amb els *n*-alcans, son un dels grups de compostos majoritaris de la composició lipídica de la MO sedimentària. Generalment, reflecteixen aportacions de MO procedent del continent, particularment, de ceres vegetals de les fulles de les plantes superiors (Simoneit, 1977; Gagosian et al., 1981). Normalment, els *n*-alcan-1-ols constitueixen distribucions d'homòlegs entre C₁₂ i C₃₄ àtoms de carboni, amb predomini dels de longitud de cadena parell. Els de cadena curta presenten distribucions centrades al voltant del *n*-hexacosan-1-ol (C₂₆OH) i provenen dels èsters cèrids de bacteris (Albro, 1976) i algues (Weete, 1976). En canvi, les distribucions centrades al voltant de l'alcohol de C₂₂ àtoms de carboni es troben en microorganismes que descomponen les algues (Johns et al., 1980). Finalment, els alcohols de cadena llarga centrats al voltant del compost *n*-hexaconan-1-ol amb fort predomini dels de longitud de cadena de nombre parell representen aportacions provinents de plantes superiors (Simoneit, 1977; Gagosian et al., 1981). Aquests compostos originàriament es troben en forma d'esters cèrids (Tulloch, 1976) o com a alcohols lliures (Eglinton i Hamilton, 1967). Les

distribucions d'alcohols centrades al voltant de l'homòleg C₃₂ també s'han relacionat amb la vegetació continental.

Els compostos d'origen continental, aquests poden arribar al sediment marí per via eòlica (Cacho et al., 2000), descàrrega dels rius (Rodrigues et al., 2011) i, fins i tot, arrossegats per icebergs (Villanueva et al., 1997a). La relació entre alcohols i alcans pot reflectir la intensitat de la degradació de la MO. Concretament, els compostos *n*-C₂₆OH i l'alcà *n*-C₂₉ deriven d'una font terrestre comuna, sent l'alcohol més susceptible a la degradació que l'alcà. D'aquesta manera, es creu que la proporció relativa de *n*-hexacosan-1-ol respecte el *n*-nonacosà el grau de d'oxidació de la matèria orgànica en els sediments profunds i la renovació de les aigües profundes i, en última instància, la intensitat dels fluxos de les aigües profundes del fons marí (Taula 2) (Martrat et al., 2007). Els *n*-alcan-1-ols són fàcilment identificables per espectrometria de masses. El grup funcional alcohol se sol protegir amb derivats trimetilsilil èters abans de l'anàlisi. Així s'evita l'adsorció dels alcohols en el sistema cromatogràfic (columna, glass liner) i es millora la separació cromatogràfica. Els derivats trimetilsilil dels alcohols linials es caracteritzen per un pic a *m/z* 75 degut al fragment CH₂SiOH, el pic a *m/z* 103 del fragment CH₂O₂SiCH₃ i el pic base corresponent a la pèrdua d'un grup metil de la funció trimetilsilil (M-15).

Fitol

El fitol és un dels compostos acíclics isoprenoides més abundant de la biosfera. En sediments marins usualment prové de la hidròlisi de la molècula de clorofil·la, i per tant, és característic de producció primària (Rontani i Volkman, 2003) i pot reflectir canvis en la productivitat total (Volkman i Maxwell, 1986). El procés de diagènesi primerenca de la clorofil·la condueix a la generació de grans quantitats de fitol que es transforma, posteriorment, en altres productes isoprenoides (Grimalt et al., 1991). El fitol i els seus productes de degradació; p.ex., dehidrofitol, s'han utilitzat amb freqüència com a marcadors de processos químics i biològics. No obstant, la multiplicitat de les seves fonts i la varietat dels processos de degradació que influeixen en la seva concentració en els sediments limiten la seva utilitat (Rontani i Volkman, 2003). La identificació per espectrometria de masses del derivat trimetilsililat d'aquest alcohol isoprenoide acíclic es caracteritza pels pics a *m/z* 75 i 143, i el pic base corresponent a la pèrdua d'un grup metil de la funció trimetilsilil.

Alquil diols de cadena llarga

Els alquil diols de cadena llarga (en anglès, LCDs) són un altre grup de lípids que es produeixen en una ampla varietat d'ambients (de Leeuw et al., 1981). Els LCDs estan constituïts per una cadena alquil amb grups funcionals alcohol en posició C_1 i a meitat de cadena. S'han identificat diversos LCDs amb longituds de cadena de carboni que van de C_{24} a C_{36} , i el grup funcional alcohol en posicions de cadena de C_{11} a C_{19} (Versteegh et al., 1997). En els sediments marins, els LCDs dominants corresponen als homòlegs C_{28} i C_{30} 1,13-diols, C_{28} i C_{30} 1,14-diols, i C_{30} i C_{32} 1,15-diols (Versteegh et al., 1997; Rampen et al., 2007). Els homòlegs C_{28} i C_{30} 1,14-diols s'han identificat en diatomees del gènere *Proboscia* (Sinninghe Damsté et al., 2003; Rampen et al., 2007) i en l'alga marina *Apedinella radiants* (Rampen et al., 2014a), mentre que els homòlegs C_{28} i C_{30} 1,13-diols i C_{30} i C_{32} 1,15-diols s'han documentat en algues eustigmatofícies (Volkman et al., 1992; Versteegh et al., 1997; Rampen et al., 2014a). No obstant, el rol de les algues eustigmatofícies com a font de LCDs en ambients marins segueix sent desconegut, perquè encara existeixen discrepàncies en la composició dels LCDs en la distribució que presenten en cultius cel·lulars i sediments marins (Volkman et al., 1992; Versteegh et al., 1997). Els LCDs sovint s'acompanyen d'alquil cetones de cadena llarga, on el grup carbonil substitueix el grup hidroxil a meitat de la cadena. Aquests compostos es troben de forma ubiqüa en els sediments marins, tot i que la font biològica encara és desconeguda. No obstant, sembla molt probable que aquestes cetones es podrien formar a partir de l'oxidació dels LCDs, tant a la columna d'aigua com en el propi sediment.

S'han utilitzat recentment diferents índexs basats en la distribució de LCDs com a indicadors en estudis del clima del passat, per estimar els fenòmens de surgència marina i la temperatura del mar (Taula 2). L'abundància dels LCDs provinents d'organismes de diatomees es relaciona sovint amb les condicions de productivitat, i son particularment rellevants en regions de surgència costanera (Sinninghe Damsté et al., 2003). El predomini de l'homòleg 1,14-diol sota condicions de surgència, ofereix la possibilitat d'enregistrar la intensitat dels fenòmens de surgència marina en diferents escales de temps (Rampen et al., 2007). La relació de l'abundància relativa dels homòlegs C_{28} i C_{30} 1,14-diols davant dels 1,13 o C_{30} 1,15-diol (Rampen et al., 2008, 2014; Willmott et al., 2010) s'ha utilitzat en diversos estudis climàtics per estimar aquestes condicions (Rampen et al., 2008, 2014a; Pancost et al., 2009; Willmott et al., 2010; Seki et al., 2012; Lopes dos Santos

et al, 2012; Nieto-Moreno et al., 2013; Rodrigo-Gámiz et al., 2014, 2015). D'altra banda, l'anàlisi de la distribució dels LCDs en un ampli conjunt de sediments marins superficials provinents de tot el món, va mostrar una correlació lineal entre la seva distribució qualitativa i la mitjana anual de la SST (Rampen et al., 2012). Recentment, a partir d'aquestes distribucions s'ha desenvolupat l'índex de diols de cadena llarga (de l'anglès, LDI), basat en les abundàncies relatives dels homòlegs C₂₈ 1,13-, C₃₀ 1,13-, i C₃₀ 1,15-diols, que s'ha utilitzat per estimar la temperatura del mar (Rampen et al., 2012). No obstant, aquest indicador de temperatura encara presenta algunes limitacions, i es recomana el seu ús simultàniament amb altres indicadors de temperatura més robustos (p.ex., alquenones). Diversos factors, tals com la font biològica, l'estacionalitat i el nínxol de productors, així com la seva preservació en el sediment i els processos de diagènesi, són paràmetres encara desconeguts que poden impactar significativament en la distribució dels LCDs esbiaixant els resultats respecte a la mesura de temperatures.

Els LCDs, en forma de trimetilsilil derivats, s'analitzen per espectrometria de masses. La característica principal d'aquests compostos consisteix en dos trencaments intensos continguts als grups trimetilsilil èter a m/z 341 i 387, els pics a m/z 75 i 103 propis dels fragments CH₂SiOH i CH₂O₂SiCH₃, respectivament, i el pic base corresponent a la pèrdua d'un grup metil de la funció trimetilsilil.

Glicerol dialquil glicerol tetraèters

Els glicerol dialquil glicerol tetraèters (de l'anglès, GDGTs) són un grup de lípids presents a les membranes dels arqueobacteris (Weijers et al., 2006a) que es produeixen de forma ubiqüa en el medi ambient (p.ex., Karner et al., 2001; Kim et al. 2008). Els GDGTs isoprenoides (isoGDGTs) són lípids de membrana exclusius dels organismes unicel·lulars del domini de les *Archaea*. Els productors principals de isoGDGTs són membres del fílum Thaumarchaeota, un grup d'organisme ubic en els oceans de tot el món (Karner et al., 2001). Aquest organisme biosintetitza una varietat de formes químiques de isoGDGTs amb una estructura molecular bàsica de dues cadenes isoprenoides amb 40 àtoms de carboni enllaçats a dos grups polars per enllaços èter i dos grups glicerol terminals. Les estructures bàsiques sovint s'abreugen com a GDGT-0, GDGT-1, GDGT-2 i GDGT-3, on els números indiquen els anells de ciclopentà interns que contenen i el crenarchaeol (cren). Aquest, juntament amb el seu regioisòmer (cren') conté a més dels quatre anells de ciclopentà, un grup ciclohexà (Schouten et al. 2002). La utilitat com

a biomarcadors d'aquests compostos es basa en la formació dels grups de ciclopentà a les cadenes isoprenoides en resposta a les variacions de temperatura de l'aigua, un mecanisme que es creu que serveix per mantenir l'estabilitat i permeabilitat de la membrana. D'aquesta manera, en augmentar el nombre d'anells de la seva estructura, incrementen el seu punt de fusió tot guanyant estabilitat a temperatures més altes (Uda et al., 2001; Wuchter et al., 2004; Schouten et al., 2007). En nombrosos estudis s'han utilitzat índexs diferents basats en aquesta variació de l'estructura química d'aquests lípids com a biomarcadors climàtics.

L'índex TEX_{86} (de l'anglès, *TetraEther index of tetraethers* corresponent a molècules de 86 àtoms de carboni) es basa en l'abundància relativa dels isoGDGTs, tot exclouent el GDGT-0 i el crenarchaeol (Taula 2) (Schouten et al., 2002). A partir de la mesura de les proporcions relatives dels isoGDGTs presents en els sediments marins, l'índex TEX_{86} s'ha utilitzat per estimar la temperatura del medi a la qual van viure les Thaumarchaeotes (p.ex., Schouten et al., 2002; Huguet et al., 2011; Kim et al., 2010). Experiments en cultius cel·lulars van confirmar que les Thaumarchaeotes canvien la seva composició de membrana amb l'augment de temperatura, però que aquesta variació també depèn de la disponibilitat de nutrients (Elling et al., 2015; Hurley et al., 2016). Posteriorment, modificacions diferents de l'índex TEX_{86} es van desenvolupar a escala global i regional (p.ex., Kim et al., 2010, 2015). No obstant, encara segueix sent incert com aquests biomarcadors poden reconstruir les mitjanes anuals de la SST a causa de diversos factors ecològics que compliquen l'aplicació i la interpretació de les reconstruccions de temperatures (Kim et al., 2016)

D'altra banda, un altre grup de lípids ramificats de GDGTs (brGDGTs), estructuralment similars als isoGDGT, però amb una estructura química de cadenes amb 30 àtoms de carboni i quantitats variables de ramificacions de grups metil i anells de ciclopentà, es produeixen de forma ubiqua en el medi ambient (p.ex., Weijers et al., 2006). Els brGDGTs s'han identificat en ambients terrestres (p.ex., Weijers et al., 2006) i en bacteris que viuen en sediments marins, transportats pels rius als oceans (Hopmans et al., 2004). Amb aquests antecedents s'ha elaborat l'índex BIT (de l'anglès, *branched versus isoprenoid tetraether*) (Taula 2) (Hopmans et al., 2004) per quantificar l'abundància relativa dels brGDGTs originats al sòl davant dels lípids de membrana de la Thaumarchaeota que predominen en el medi ambient marí. En aquest sentit, Weijers et al. (2006) van demostrar que una aportació elevada de MO terrestre esbiaixava els valors de l'índex TEX_{86} , degut a que els brGDGTs també podien contenir traces de isoGDGT I, II i III. D'aquesta

manera, l'índex BIT també es útil per limitar l'aplicabilitat del TEX_{86} (Weijers et al., 2006). Generalment, el valor BIT per sobre de 0.3 s'utilitza com a llindar per limitar l'aplicabilitat del TEX_{86} (Weijers et al., 2006). No obstant, aquest valor límit pot variar, perquè l'índex BIT no només depèn de l'entrada de MO del sòl, si no també de l'abundància i distribució dels GDGT del sòl i la productivitat de la Thaumarchaota a la columna d'aigua (p.ex., Weijers et al., 2014).

Els isoGDGTs i brGDGTs en sediments marins es poden analitzar per cromatografia líquida d'alta resolució acoblada amb espectrometria de masses per ionització química a pressió atmosfèrica (Schouten et al. 2007; Hopmans et al., 2004). A partir de la literatura disponible, es pot obtenir informació específica sobre els espectres de masses i les estructures químiques de la majoria dels compostos isoGDGTs i brGDGTs (Hopmans et al., 2004; Schouten et al. 2007).

Alquenones

El terme 'alquenones' es refereix a una sèrie de metil i etil cetones lineals d'entre 37 i 40 àtoms de carboni, de dues a quatre insaturacions, totes elles sota configuració *trans* en els dobles enllaços (Grimalt i Lòpez, 2007). Aquestes alquenones es troben de forma ubiqua en els oceans de tot el món, i normalment s'acumulen en els sediments marins, juntament amb els alquils alquenoats (Rontani et al., 2001). Les alquenones conformen una fracció molt important de la MO sintetitzada per un grup d'espècies d'algues unicel·lulars de la classe Haptofícies entre les quals l'espècie cocolitoforal *Emiliana huxleyi* i *Gephyrocapsa oceanica* constitueixen els principals productors actualment a l'oceà (Volkman et al., 1980; Marlowe et al., 1984ab; Conte et al. 1994; Volkman et al., 1995).

Els homòlegs més abundants que es troben són els (E,E,E)-8,15,22-heptatriacontatrien-2-one ($\text{C}_{37:3}\text{Me}$), (E,E)-15,22-heptatriacontadien-2-one ($\text{C}_{37:2}\text{Me}$), (E,E,E)-9,16,23-octatriacontatrien-3-one ($\text{C}_{38:3}\text{Et}$), (E,E,E)-9,16,23-octatriacontatrien-3-ol ($\text{C}_{38:3}\text{Me}$), (E,E)-16,23-octatriacontadien-3-one ($\text{C}_{38:2}\text{Et}$) i (E,E)-15,22-octatriacontadien-2-one ($\text{C}_{38:2}\text{Me}$). La biosíntesi d'alquenones es produeix a la zona fòtica. Per tant, la informació que proporcionen correspon a la capa superficial de l'aigua de mar. La concentració total d'alquenones en el sediment marí també es pot utilitzar com a mesura de la productivitat marina associada a les algues Haptofícies (p.ex., Villanueva et al., 1998, 2001). No obstant, l'interès més rellevant de les alquenones rau en la dependència del grau d'insaturació d'aquests compostos

amb la temperatura del medi on viu l'organisme (Marlowe et al., 1984; Prah i Wakeham 1987). En condicions fredes, aquests organismes sintetitzen proporcions relatives més elevades dels homòlegs amb estructures més insaturades ($C_{37:3}$ i $C_{37:4}$), mentre que en ambients temperats el grau d'insaturació disminueix i predominen els compostos amb menys insaturacions ($C_{37:2}$).

Com a resultat, es va definir els índexs U_{37}^k i U'_{37}^k (Taula 2) per expressar el grau d'instauració de les proporcions d'alquenones (Brassell et al., 1986; Prah i Wakeham 1987). Experiments amb cultius cel·lulars d'*Emiliana huxleyi* van demostrar una bona correlació entre aquests índexs i la temperatura superficial del mar (Prah i Wakeham, 1987; Prah et al., 1988). S'han utilitzat equacions de calibració diferents en diversos estudis (p.ex., Prah et al., 1988; Rosell-Mele et al., 1994, 1995; Sikes et al., 1991; Sonzogni et al., 1997; Pelejero i Grimalt, 1997; Müller et al., 1998). La robustesa d'aquest índex, i l'elevada preservació que presenten les alquenones en la MO sedimentària (degut molt probablement a l'elevada resistència a la degradació a causa de la llarga cadena d'àtoms de carboni, la baixa solubilitat en aigua i la atípica configuració dels dobles enllaços en posició *trans* (Grimalt i Lòpez, 2007)), han portat a la majoria d'estudis del clima del passat a utilitzar aquest mètode d'anàlisi com a eina primordial per a l'estimació de la SST. A demés, cal destacar que tot i les pèrdues d'alquenones; tant en la columna d'aigua o en el sediment després de la deposició (Prah et al, 2003), la relació entre els homòlegs $C_{37:2}$ i $C_{37:3}$ es manté estable i l'índex generalment no es veu modificat (Prah et al, 1989, 1993; Conte et al., 1992; Müller i Fischer, 2001; Grimalt i Lòpez, 2007). Per tant, l'índex d'alquenones depèn únicament de les proporcions relatives de les cetones C_{37} i no de les seves quantitats absolutes. A més, el senyal tampoc sembla afectat pels processos de dissolució del carbonat càlcic, canvis en la disponibilitat de nutrients, salinitat o processos de diagènesi (Sikes et al., 1991, 2002). Això representa un avantatge clar davant d'altres tècniques de reconstrucció de temperatures en el passat (p.ex., Pelejero et al., 1997).

Les alquenones són fàcilment identificables per GC-MS. El seu espectre de masses és similar al dels *n*-alcans. En general, les metilcetones es caracteritzen pel pic a m/z 58. L'ió molecular és poc abundant i com a ions diagnòstic presenten els fragments de M-15 (pèrdua del metil unit al carbonil) i M-18 (pèrdua d'aigua). En el cas de les etilcetones, aquests donen diversos fragments característics a m/z 72 i M-72, M-74 i M-29 (pèrdua del grup etil). En aquest cas, l'ió molecular també és poc abundant.

Esteroides

Els esterols i els seus productes de diagènesi, es troben de forma ubica en els sediments marins (p.ex., Volkman, 1986). Les seves estructures químiques contenen una sèrie de característiques úniques, com ara les posicions dels dobles enllaços, l'alquilació en el sistema d'anell i la cadena lateral, i l'estereoquímica, que els fa ideals per a l'assignació de fonts de la MO sedimentària (p.ex., Volkman et al., 2005). Aquests compostos generalment es troben en molècules de C₂₇ a C₃₀ amb un grup alcohol, un doble enllaç en l'anell A, i les cadenes fora de l'anell D. Els esteroides són característics dels organismes eucariotes, típicament com a esterols o alcohols esteroides, com per exemple el colesterol. Aquests poden estar presents com alcohols esteroides saturats, estanols o com alcohols esteroides insaturats, estenols. La seva gran varietat d'estructures suggereix la presència d'una barreja important d'aportacions autòctones i al·lòctones. Degut a la seva gran abundància en els éssers vius, la composició d'esteroides en el sediment marí s'ha utilitzat per avaluar els ambients de deposició de la MO (p.ex., Grimalt i Albaigés, 1990). No obstant, la interpretació geoquímica de les seves distribucions sedimentàries s'ha de fer amb precaució degut a la gran varietat d'organismes que els sintetitzen (p.ex., Volkman et al., 2005).

Els esterols de C₂₇ i C₂₈ són sintetitzats majoritàriament pel fitoplàncton (Wakeham, 1989), i només es troben en quantitats petites en plantes superiors en comparació amb els organismes marins. Els esterols de C₂₇ provenen d'organismes planctònics, com les algues haptòfites (*Emiliania huxleyi* (Conte et al., 1995, Volkman et al., 1998)), diatomees i dinoflagel·lats (C₂₈-C₃₀). D'altra banda, el zooplàncton també és una font important dels homòlegs C₂₇-nor i C₂₆ (Volkman, 1986). En ambients marins, els esterols de C₂₈ constitueixen els homòlegs majoritaris (Volkman, 1986), i se solen atribuir a diatomees. No obstant, també han estat detectats en cultius de dinoflagel·lats (Teshima et al., 1980; Nichols et al., 1984) i en haptòfites (Volkman et al., 1998). Els esterols de C₂₉, amb el β-sitosterol com l'homòleg més abundant provenen, principalment, de plantes superiors terrestres. No obstant, no se n'ha d'excloure un origen algal, com per exemple d'eustigmatòfites d'aigua dolça (Volkman et al., 1999). Els esterols amb un anell totalment saturat (5α(H)-estanols) s'han identificat en tots els sediments marins, i es creu que es poden formar per reducció bacteriana dels estenols.

S'han utilitzat diverses relacions per resumir la informació dels processos de reducció natural dels Δ⁵ esterols en l'ambient sedimentari marí (Taula 2) (p.ex., Grimalt et al., 1990; Wakeham i Lee, 1989; Volkman, 2005).

Les distribucions de Δ^5 -esterols i 5α (H)-estanols (també observada amb els derivats amb una insaturació a Δ^{22}) es relacionen amb processos d'hidrogenació (Grimalt et al, 1991). La reducció de Δ^5 -estanols a 5α (H)-estanols, és principalment, una transformació microbiana anaeròbica on les condicions anòxiques semblen contribuir a la conversió de biohidrogenació (Wakeham, 1989). La relació estanols/estenols, calculada a partir de la suma de cada homòleg C_{27} a C_{29} , proporciona informació sobre el grau d'activitat microbiana (Grimalt et al, 1991). Particularment, la reducció de Δ^5 - C_{27} esterols en ambients anòxics per transformació microbiana dóna lloc als estanols 5α (H) i 5β (H), essent aquest últim un marcador de les condicions de deposició ambientals òxiques-anòxiques (Grimalt et al., 1990).

Els esterols s'identifiquen a partir dels seus espectres de masses en forma de trimetilsilil derivats. L'espectre de masses dels esterols sililats es pot dividir en quatre regions característiques. Entre masses altes de m/z 428 a 502, trobem l'ió molecular i els fragments deguts a pèrdues de grups metil i algun tros de la cadena lateral. Els mateixos pics es troben aproximadament en proporcions semblants en l'interval de m/z 338 a 412, on es troben els fragments originats per la pèrdua del grup trimetilsililoxi (M-90 o M-(CH_3)₃SiOH) i alguns deguts a la pèrdua de la cadena lateral. Seguidament, entre m/z 200 i 280, hi ha fragments característics del sistema d'anells o nucli (m/z 215/213/211, 255/257 o 269/271), que permet determinar si hi ha substituents en posició 4 o el nombre d'insaturacions en aquesta estructura. En el marge de 50 a 150, dominat pels fragments m/z 75/73 deguts al grup trimetilsilil, també trobem fragments diagnòstic de substituents en la cadena lateral (m/z 69, 83, 97 o 111) o posicions del doble enllaç com el característic m/z 129 i 255 dels Δ^5 i $\Delta^{5,22}$ -estenols, respectivament. Tot i la similitud que presenten cadascun dels espectres de massa, els temps de retenció de cada compost també són útils per identificar els isòmers (p.ex., Itoh et al., 1982; Volkman et al. 1997).

1.4.2.4. TRITERPENOIDES

Hopanoides

Els hopanoides estan àmpliament distribuïts en mostres geològiques, tot constituint un dels grups de biomarcadors més utilitzats en estudis de geoquímica orgànica (Ourisson et al., 1987). Aquests compostos es poden trobar en una gran varietat de formes funcionalitzades incloent alguns,

cetones, àcids i alcohols. La majoria són derivats de procariotes. Encara que la seva presència dóna una informació poc específica del seu origen, la relació entre els diferents compostos d'aquest grup permet determinar el grau de maduresa de la MO i, en combinació amb altres biomarcadors, permet conèixer les condicions ambientals del medi marí.

Inicialment, en els sediments marins aquests compostos es troben com alcohols hopanoides, tot produint-se una ràpida desfuncionalització, per més tard durant els processos de diagènesi i aromatització, generar hidrocarburs hopanoides saturats i insaturats, els hopens (Killops i Killops, 1994). Generalment, els hopens són més abundants en sediments més recents i amb el temps, amb l'augment de l'aromatització, es redueix el nombre de compostos insaturats. Inicialment els organismes vius sintetitzen els hopens en la seva 'configuració biològica' 22R 17 β (H), 21 β (H). No obstant, aquesta configuració no és estable durant períodes geològics, i durant el procés de diagènesi i catagènesi aquesta configuració estereoisomèrica evoluciona a d'altres més estables. D'aquesta manera, la configuració biològica 22R 17 β (H), 21 β (H) canvia a mescles termodinàmicament més estables 22R+22S 17 α (H), 21 β (H) i 22R+22S 17 β (H), 21 α (H), tot augmentant la isomerització, fet que s'ha fet servir per avaluar el grau de maduresa geològica dels sediments (Peters i Moldowan, 1991).

L'espectre de masses dels hopens es caracteritza pels fragments característics de m/z 191, que conté la cadena lateral de m/z 148+R. En el cas dels hopens, també es troba el fragment m/z 367 i, en el cas dels hopanols, també es troba el fragment M^+-90 típic dels alcohols sililats.

Amirines

Les amirines són un grup de compostos triterpenoides pentacíclics provinents de les angiospermes, que són un dels grups de plantes més abundants a la Terra (Hernes i Hedges, 2004; Volkman, 2005). Aquests compostos produeixen l'hidrocarbur triterpenoide oleanà de C_{30} durant la diagènesi. La presència de compostos triterpenoides amb un sol grup hidroxil, com ara α - i β -amirina, s'utilitzen com a marcadors de plantes terrestres, a causa de la seva resistència a la degradació (Volkman, 2005; Venkatesan, 1989). Aquests compostos s'han identificat en estudis nombrosos (p.ex., Brasell i Eglinton, 1983; Volkman et al., 1987; 2000).

Tetrahimanol

El tetrahimanol (gammaceran-3 β -ol) és un compost triterpenoide pentacíclic que es troba en una varietat d'ambients sedimentaris presents en quasi tots els llocs en els que hi ha aigua (Venkatesan, 1989). L'origen d'aquest compost en la MO sedimentària es relaciona a la presència de ciliats, un dels grups més importants en organismes eucariotes unicel·lulars (Harvey i McManus, 1991). No obstant, també s'ha trobat en bacteris anaeròbics fototròfics (Kleemann et al., 1990), en petites quantitats en falgueres (Zander et al., 1969) i en el rumen de fongs anaeròbics (Kemp et al., 1984). La presència de tetrahimanol en sediments marins d'aigües profundes suggereix que aquest compost es produït durant les etapes primerenques del procés de diagènesi, i molt probablement procedeix de fonts autòctones (Venkatesan, 1989). A més, altres estudis en ambients aquàtics han relacionat la seva presència al procés d'estratificació de la columna d'aigua (p.ex., Sinninghe Damsté et al, 1995).

Aquest compost es pot analitzar per GC-MS. El seu espectre de masses es caracteritza pels fragments m/z 191, 249, i 470 (p.ex., Banta et al., 2015).

CAPÍTOL 2

OBJECTIUS I ESTRUCTURA DE LA TESI

La MO sedimentària està formada per una gran varietat de components, de diferents estructures, característiques químiques, fonts i estat de conservació. La matèria orgànica prové de diferents organismes (Bacteria, Archaea o Eucarya) i acaba acumulant-se en arxius sedimentaris de milers d'anys d'antiguitat, on es preserva, tot deixant registrades les condicions ambientals de l'hàbitat on vivien aquells organismes que les varen sintetitzar. D'aquesta manera, les molècules orgàniques fòssils representen una biblioteca molt valuosa d'esdeveniments climàtics, donat que per exemple proporcionen informació sobre temperatura, balanç hídric, productivitat primària fotosintètica o processos de diagènesi i activitat pre/post-deposicional (metanogènesi, oxidació aeròbica, etc).

El marge de la Península Ibèrica és particularment sensible als canvis climàtics ràpids i constitueix una zona representativa d'abundant MO que afavoreix els processos d'enterrament i estabilització. En aquest sentit, l'àrea d'estudi constitueix un entorn ambiental interessant, perquè està situat en la confluència de l'oceà Atlàntic i del Mar Mediterrani, i perquè rep aportacions continentals, que juguen un paper important en l'acumulació de la MO sedimentària.

L'objectiu general d'aquesta Tesi Doctoral es centra en extreure, aïllar i quantificar molècules orgàniques fòssils en mostres de sediment marí antics per estendre i millorar el coneixement dels canvis climàtics ocorreguts en períodes extrems de temps passats. A partir de l'estudi de la composició orgànica de la MO sedimentària, es determinarà l'origen, la distribució, l'evolució i els processos d'alteració de la MO, per mitjà de la identificació de precursors potencials dels compostos orgànics, que permetran la reconstrucció de les condicions ambientals que van tenir lloc en el passat. Paral·lelament, la recerca desenvolupada també inclou un esforç important en la generació d'una nova base de dades global de temperatura en alta resolució temporal derivada de l'índex d'insaturació d'alquenones, juntament amb altres marcadors de diferents arxius ambientals, tals com testimonis de gel i espeleotemes. La base de dades de temperatura proporcionarà informació sobre l'estructura espacial i temporal dels esdeveniments/transicions, les relacions de fase entre les variacions del clima regional, els canvis globals i el forçament extern. D'aquesta forma, els objectius específics que es persegueixen són els següents:

-Avaluar el potencial de l'anàlisi química de la composició de la fracció neutre de lípids marins sedimentaris, en el context de l'ús de tècniques analítiques en lipídica.

-Estudiar la composició i distribució de les principals famílies de marcadors moleculars de la MO lipídica, per contribuir a la reconstrucció de l'origen i composició de les potencials fonts de la MO sedimentària, i avaluar la dinàmica temporal entre períodes glacials i interglacials antics.

-Reconstruir i avaluar el potencial dels marcadors orgànics de temperatura com a eina robusta per estimar canvis en la temperatura superficial del mar al marge Ibèric occidental.

-Avaluar les interdependències entre els canvis dependents de l'aigua superficial i les fluctuacions produïdes pels fenòmens d'aflorament d'aigua profunda i els canvis de productivitat marina en el marge Ibèric occidental.

-Desenvolupar una nova base de dades global de temperatura enfocada en el Present Interglacial (PIG) i l'Últim Interglacial (LIG), i avaluar la variabilitat inter i intra-interglacial amb la finalitat de limitar la vulnerabilitat del sistema climàtic als canvis ràpids de temperatura.

-Avaluar les possibles interdependències entre els esdeveniments de temperatura observats i les seves propietats específiques com la taxa, intensitat, magnitud i freqüència de canvi.

-Identificar canvis ràpids de temperatura en el temps i l'espai, els factors precursors i la seva força relativa en el sistema climàtic.

L'estructura de la present memòria ha inclòs una introducció sobre la importància del canvi climàtic passat a partir de l'anàlisi química de la MO sedimentària en els sediments marins, a través de l'ús de marcadors orgànics. Seguidament, es descriuen els objectius de la Tesi. El capítol següent es centra en la metodologia presa, incloent la descripció de l'àrea d'estudi, el procediment experimental, i les tècniques instrumentals emprades. A continuació, hi ha un capítol dedicat als resultats i discussió dels estudis realitzats, juntament amb conclusions específiques per a cadascun d'ells. Per últim, s'inclou un capítol amb les conclusions generals de tots els estudis en conjunt, seguida de la bibliografia i els annexes.

CAPÍTOL 3

METODOLOGIA

3.1 ÀREA D'ESTUDI

3.1.1 LOCALITZACIÓ I DESCRIPCIÓ DE L'ÀREA D'ESTUDI

El testimoni de sediment marí IODP U1385, situat a 37°34.285' N, 10°7.562' W a 2578 metres sota el nivell del mar (de l'anglès, mbsl), va ser extret el desembre del 2011 en el marc de l'Expedició 339 (Expedition 339 Scientists, 2013). Aquest testimoni es troba situat en el marge Ibèric occidental sobre un esperó, el Promontori dos Principes d'Avis, al llarg del talús continental del sud-oest del marge Ibèric (Figura 9).

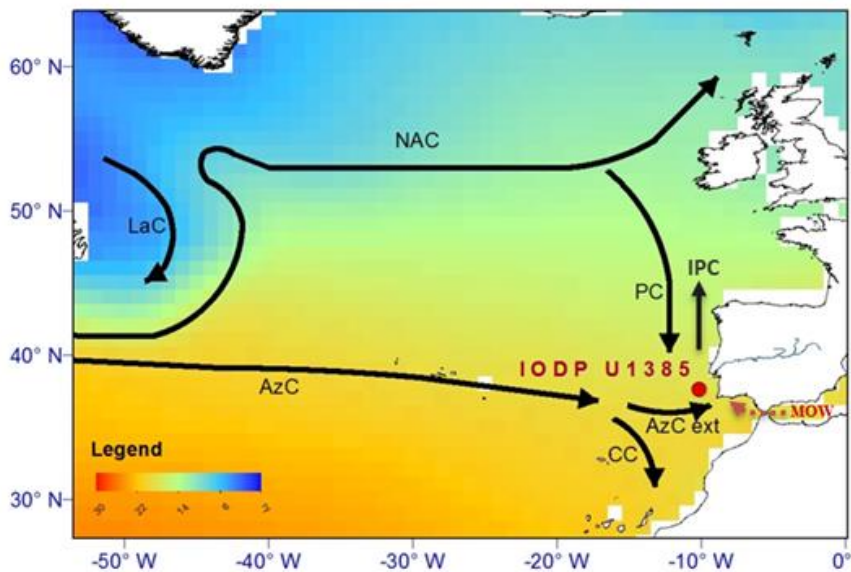


Figura 9. Mapa de l'àrea d'estudi on es troba el testimoni de sediment marí IODP U1385 (37°34.285' N, 10°7.562' W a 2578 mbsl) superposat sobre la mitjana anual de la SST (Locarnini et al, 2013). També s'identifiquen els corrents d'aigua superficials principals a l'Atlàntic nord amb fletxes negres: *LaC*, corrent del Labrador; *NAC*, corrent del nord de l'Atlàntic; *PC*, corrent de Portugal; *AzC*, corrent de les Azores; *PC*, corrent cap al pol Ibèrica; *CC*, corrent de Canàries (Voelker et al, 2009), i les masses d'aigua profunda principals indicada per la fletxa discontinua: *MOW*, Aigua Sortint del Mediterrani (vermell) (Hernández-Molina et al, 2011).

Aquesta zona d'estudi es coneix com la 'Shackleton Site' (el lloc de Shackleton), en honor a l'obra científica de Nick Shackleton per posar en relleu la importància global d'aquesta àrea d'estudi (Shackleton et al, 2000,

2004). La bona continuïtat, les taxes de sedimentació altes, i la representativitat dels registres sedimentaris pel que fa als fenòmens globals en superfície i profunditat de l'Atlàntic Nord, han fet d'aquesta regió un objectiu primordial per a l'anàlisi de sediments marins (p.ex., Shackleton et al., 2000, 2004; Sanchez Goñi et al., 2002; Tzedakis et al., 2004; Martrat et al., 2007; Rodrigues et al., 2011). D'acord amb Expedition 339 Scientists, (2013), es van perforar cinc forats a la zona del testimoni IODP U1385 a una profunditat màxima de 155.9 mbsf. La distància de desplaçament entre els forats va ser d'aproximadament d'uns 20 m. Es van extreure un total de 67 testimonis que representen una longitud total d'aproximadament 622 m de sediments. Els testimonis extrets de tots els forats es van analitzar per fluorescència de raigs X a bord del vaixell, per correlacionar els registres de forma precisa i construir una secció estratigràfica conjunta completa, sense la contenció de buits significatius o intervals pertorbats al llarg dels 166.5 metres de profunditat composta (de l'anglès, mcd) (Expedition 339 Scientists, 2013). Litològicament, els sediments extrets es componen, principalment, de llots i argiles calcàries, amb proporcions variables de carbonat biogènic (23-39%) i sediment terrigen (Expedition 339 Scientists, 2013). La sedimentació pelàgica preval durant els períodes interglacials, mentre que l'entrada de material terrigen és més pronunciada durant els períodes glacials. La velocitat de la taxa de sedimentació del testimoni es va estimar en una mitjana de ca. 10 cm/ka per els períodes glacials i interglacials (Expedition 339 Scientists, 2013). Aquest valor relativament elevat el fa especialment útil per a estudis climàtics del passat en alta resolució temporal.

3.1.2 MASSES D'AIGUA I CIRCULACIÓ OCEÀNICA ACTUAL

El nord de l'Atlàntic és una de les regions de la Terra més sensibles als canvis climàtics degut, principalment, a què qualsevol canvi ocorregut en les seves aigües té un impacte significatiu en la Corrent de Retorn Atlàntica (de l'anglès, *Atlantic Meridional Overturning Circulation* (AMOC)). Qualsevol fluctuació en els paràmetres que la componen (p.ex., balanç d'aigua dolça, salinitat) podria comportar canvis en el clima global (Broecker et al., 1990) (Figura 4). Conseqüentment, la part occidental de la Península Ibèrica és molt sensible a les variacions en la dinàmica de circulació del nord de l'oceà Atlàntic. Aquesta zona se situa en una regió clau que es caracteritza per la interacció d'aigües subpolars i subtropicals (Figura 9). Degut a la seva posició geogràfica i entorn hidrogràfic, la zona d'estudi es caracteritza per l'alternança estacional de camps hidrogràfics, fluxos i corrents, amb presència d'estacions d'aflorentament o surgència (de l'anglès, *upwelling*) sobre les zones

costeres i la plataforma continental (Peliz et al., 2005). Concretament, el sistema oceanogràfic al llarg del marge Ibèric occidental forma part del gir oriental del nord de l'Atlàntic (Aigües Orientals de l'Atlàntic Nord Central) format per dues branques, el corrent de Portugal al nord (origen subpolar) i el corrent de les Açores al Sud (origen subtropical) (Figura 9). El *PC* prové del Corrent del nord de l'Atlàntic, on es situa sobre els 10° N a l'hivern, i transporta aigües superficials i subsuperficials en direcció sud al llarg de la Península Ibèrica (Peliz et al., 2005). El *AzC*, un altre corrent derivat del Corrent del Golf, es mou cap a l'est en un llarg meandre, aproximadament sobre els 35-37° N, a través del nord de l'Atlàntic fins a la costa d'Àfrica (Gyory et al., 2003). Aquest corrent es divideix a la vegada en dues branques principals sobre els 25° W, el corrent de Canàries, movent-se cap al sud i una branca en direcció est que penetra cap al golf de Cadis (Gyory et al., 2003). El corrent Ibèric cap el Pol, que s'estén fins a 400 m de profunditat, transporta en direcció nord aigües d'origen subtropical (Frouin et al., 1990; Haynes i Barton, 1990; Peliz et al., 2005). A més, el marge Ibèric occidental també es veu influenciat per l'intercanvi de masses d'aigua a través de l'estret de Gibraltar, dominat per un corrent càlid i salí conegut com Aigua Sortint del Mediterrani (MOW). Aquest corrent constitueix una massa d'aigua intermèdia entre 500 i 1400 m de profunditat que domina la columna d'aigua al llarg del marge Ibèric occidental. El MOW constitueix una massa d'aigua intermèdia, que flueix en direcció nord-oest al llarg de la plataforma mitjana i deixa empremta sobre el registres sedimentaris al llarg de la costa del marge Ibèric (p.ex., Hernández-Molina et al., 2011 i referències en ell). A més profunditat en la columna d'aigua, per sota dels 2000 m, la massa d'aigua profunda del nord de l'Atlàntic (de l'anglès, NADW) rica en oxigen, més freda i menys salina, flueix per sota de la MOW (Llave et al., 2006). Els patrons de temperatura marina en superfície mantenen una bona correlació amb els vents locals, sobretot en l'època d'estratificació tèrmica condicionats per l'abrupta orografia de la costa. Actualment, la temperatura mitjana anual en superfície on es troba situat el testimoni IODP U1385 és de 17.9 °C a 0 m de profunditat. Per contra, els valors mínims, que es mesuren durant els mesos d'hivern, són de 15.5°C, i la temperatura més alta es troba a l'estiu, 20.4°C. A la temporada de primavera i tardor es registren valors més intermedis de 16.9 i 18.7 °C, respectivament (Locarnini et al., 2013) (Figura 9).

3.1.3 PRODUCTIVITAT I AFLORAMENT D'AIGUES PROFUNDES

Les regions d'aflorament o surgència costanera constitueixen un dels principals processos d'aportació de nutrients a la superfície oceànica, que

depenen de la riquesa en nutrients de les aigües subsuperficials. El sistema d'aflorament de l'est de l'Atlàntic, situat a l'extrem occidental del continent europeu, li confereix unes condicions oceanogràfiques molt específiques. La circulació superficial de l'oceà es caracteritza per l'alternança de dos règims marcats de circulació. Durant el període estival (principalment durant els mesos de maig i setembre) es caracteritza per l'aflorament intens d'aigües subsuperficials, que són fredes, de baixa salinitat i riques en nutrients. Aquest sistema és impulsat pel desplaçament en direcció nord de la zona d'altres pressions de l'anticicló de les Açores i els vents del nord resultants (Fiuza et al., 1982; Peliz et al., 2005) (Figura 10).

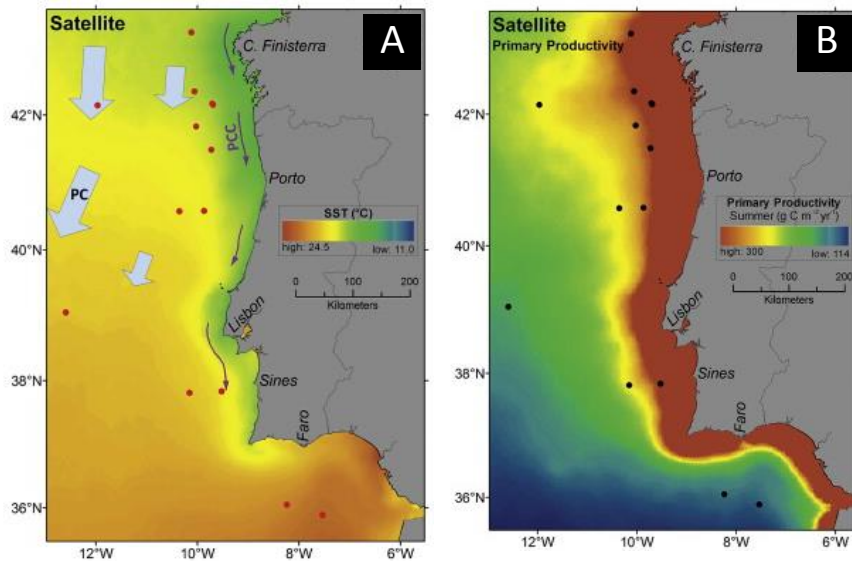


Figura 10. Condicions oceanogràfiques modernes: (A) de la temperatura superficial del mar amb les principals corrent i (B) de la productivitat primària a l'estiu derivat de mesures de satèl·lit (modificat de Salgueiro et al., 2014).

Aquest fet condueix a un augment de la productivitat, on els filaments de les aigües de surgència penetren a més de 200 km de distància des de la costa fins a l'oceà profund (Fiúza et al., 1998). En canvi, l'hivern, principalment entre els mesos d'octubre i març, predominen aigües càlides d'origen subtropical,

pobres en nutrients i relativament salines en que es desplacen en direcció nord (Frouin et al., 1990; Peliz et al., 2005; Relvas et al., 2007).

3.1.4 INTERACCIÓ MARINA I TERRESTRE

Un altre aspecte clau de la zona d'estudi és la proximitat del testimoni del marge continental, on els efectes combinats del riu i el vent, i l'estreta plataforma continental habiliten una aportació ràpida de MO continental a la zona d'estudi (Hodell et al., 2013a). Els rius tenen un paper important en la transferència de matèria dissolta, i en partícules des del continent cap a l'oceà. Generalment, l'exportació de MO mitjançant els rius es produeix principalment en suspensió, i depèn de les propietats químicofísiques, biològiques i geològiques de la dinàmica de cada sistema en particular. Les característiques específiques de cada conca hidrogràfica, clima, vegetació, geomorfologia i composició geoquímica i mineralògica del sòl, són determinants per la quantitat i la composició del material transportat per un riu. El marge Ibèric occidental constitueix un escenari particularment interessant per a l'estudi de l'origen, les aportacions de la MO sedimentària, i en particular, de les interaccions marina i terrestre. Els efectes combinats dels principals sistemes fluvials i l'estreta plataforma continental condueixen a un lliurament ràpid de material terrestre (p.ex., marcadors orgànics, pol·len), i posterior sedimentació (Hodell et al., 2013a). La conservació d'aquests materials davant la ràpida remineralització bacteriana, ha permès la correlació directa entre registres marins i terrestres (p.ex., Shackleton et al., 2000, Martrat et al., 2007; González-Vila et al., 2003; Sánchez-García et al., 2008; Sánchez-Goñi et al., 2002; Tzedakis et al., 2004; Rodrigues et al., 2011). Durant l'última dècada, estudis diferents en testimonis adjacents al marge Ibèric occidental han descrit els canvis que es van produir en els ecosistemes terrestres. Aquests estudis han descrit els canvis ambientals i els processos geoquímics, i han proporcionant informació sobre la variabilitat hidrològica i climàtica, tot incloent les condicions de productivitat i de vent en el context de la variabilitat climàtica del passat (p.ex., Martrat et al., 2007; Rodrigues et al., 2011). L'acumulació de marcadors orgànics derivats de les ceres de fulles de plantes superiors d'origen terrestre en els sediments marins han mostrat que aquests sediments són rics en material continental almenys en els últims sis cicles climàtics (Rodrigues et al., 2011). L'anàlisi química a nivell molecular de la MO de la zona d'estudi, permet doncs, avaluar la distribució de la MO sedimentària, i separar els components terrestre i marí de les condicions ambientals tant de la columna d'aigua com de la conca circumdant de manera simultània (p.ex., la reconstrucció de les temperatures superficials del mar, la variabilitat hidrològica, el tipus de vegetació terrestre d'entrada de MO als

ambients marins, etc.). D'aquesta manera, els testimonis de sediment marí propers a àrees d'acumulació de material continental; com és el cas d'estudi, poden enregistrar simultàniament l'empremta de la influència continental i marina i trobar les condicions ambientals que les han condicionat al llarg del temps (p.ex., Sánchez-Goñi et al. 1999, 2016; Tzedakis et al., 2004).

3.2 ESTUDI DEL TESTIMONI DE SEDIMENT MARI

3.2.1 REACTIUS, PRODUCTES I MATERIALS

Els dissolvents que es van utilitzar al llarg de la part experimental –metanol (MeOH), hexà, diclorometà (DCM), toluè, isopropanol i acetat d'etil, N,O-bis-trimetilsililtrifluoroacetamida (de l'anglès, BSTFA)– foren de qualitat per a l'anàlisi. També s'utilitzà tamís molecular de 4Å, hidròxid de potassi (KOH), òxid d'alumini (Al₂O₃) i sulfat de sodi anhidre (Na₂SO₄), adquirits juntament amb els dissolvents a la companyia Merck (Darmstadt, Alemanya). D'altra banda, el tetrahidrofurà anhidre (THF) i la ciclopropilamina (99%) s'adquiriren a Aldrich (Milwaukee, Estats Units). Els patrons interns *n*-hexatriacontà i *n*-nonadecan-1-ol i el GDGT C₄₆ i C_{22-7,16}-diol s'adquiriren a Fluka (Buchs, Suïssa). El tamís molecular de 4Å es va escalfar durant la nit a 400°C en un forn de mufla, i es va tornar a activar-se per escalfament a 150°C durant 1h abans del seu ús. Les alíquotes de toluè i THF anhidre es van emmagatzemar durant la nit amb tamisos moleculars activats abans del seu ús. Els vials que es van utilitzar per injecció i reacció van ser amb tap de rosca segellat amb un septum de goma de silicona recobert amb tefló. Els septums es van rentar per immersió en DCM, tot canviant el dissolvent fins que la formació d'escuma es va reduir a un mínim. D'aquesta manera s'elimina la silicona que pot interferir amb els analits a estudiar. Els dissolvents destil·lats es guardaren en ampolles de vidre amb tap roscat i es protegiren internament amb paper d'alumini. L'aigua desionitzada fou purificada mitjançant un sistema milli-Q, i emmagatzemada en ampolles de vidre netes, prèviament escalfades en un forn de mufla a 400°C, amb tap roscat protegit amb paper d'alumini.

El material de vidre –vials, tubs de centrífuga, tubs d'assaig, tubs ASE (de l'anglès, *Accelerated Solvent Extraction*), vials per a la injecció i pipetes Pasteur– prèviament al seu ús, es va escalfar durant dotze hores en una mufla a 400°C, per eliminar qualsevol traça de MO existent. El material emprat no es re-utilitzava, a excepció dels tubs de centrífuga i els tubs ASE que es poden

rentar. El procés de rentat consistí en una neteja amb aigua i sabó. Seguidament, es va submergir en un aparell d'ultrasons amb aigua destil·lada i detergent alcalí Extran AP13 (Merk) durant 15 minuts. Després, es va esbandir amb aigua corrent, aigua destil·lada i finalment acetona per facilitar l'asseccament. Finalment, es va assecar a 80°C a una estufa. Tot el material s'emmagatzemà embolicat en paper d'alumini per tal d'evitar contaminació de l'entorn del laboratori.

3.2.2 MOSTREIG I PREPARACIÓ DE LES MOSTRES

Les mostres de sediment marí utilitzades es van obtenir del testimoni IODP U1385 agafades amb el vaixell oceanogràfic JOIDES *Resolution* en el marc del projecte IODP *Expedition 339*. Tot i que l'autor d'aquesta memòria de tesi no participà en l'extracció del testimoni en el vaixell, es considera important tenir clars alguns conceptes relacionats amb la obtenció i emmagatzematge del sediment abans del mostreig del material. Molt resumidament, el mecanisme d'extracció dels testimonis consisteix en un cap cilíndric de gran pes, connectat a un tub cilíndric d'acer, dins del qual s'hi introdueix una carcassa de clorur de polivinil que és on queda emmagatzemat el sediment. Per una informació en detall veure IODP *Expedition 339* en <https://iodp.tamu.edu>. Un cop a coberta, la columna de sediment obtinguda es talla en seccions cilíndriques i els diferents fragments es tallen transversalment. Aquests es guarden en cambres frigorífiques fins l'arribada a port on s'emmagatzemen als diferents dipòsits que existeixen habitualment als centres d'investigació. Un cop els testimonis sedimentaris han estat extrets, tallats en seccions i emmagatzemats en els dipòsits adients, es procedeix al mostreig del material sedimentari de petites quantitats per a cadascun dels grups científics interessats en la seva anàlisi.

Concretament, en el cas d'estudi, el testimoni es va tallar en seccions primes de cada centímetre. La manipulació del sediment es realitzà amb espàtules d'acer inoxidable. S'evità l'ús de materials plàstics, que poden contaminar les mostres amb compostos plastificants que s'extreuen fàcilment amb dissolvents orgànics. Per aquesta raó, una vegada les mostres foren recollides, aquestes s'emmagatzemaren amb paper d'alumini i es congelaren (>-20°C). Així s'evita la contaminació i degradació dels compostos presents en el sediment. Les mostres es mantingueren en aquestes condicions fins al moment de ser analitzades al laboratori.

3.2.3 DETERMINACIÓ DEL CONTINGUT TOTAL DE CARBONI I NITROGEN

La caracterització global del sediment es va dur a terme mitjançant la determinació dels continguts de carboni orgànic i nitrogen total (TOC i TN, respectivament). Les mostres s'analitzaren al servei de microanàlisi del Departament de Química Ambiental de l'Institut de Diagnosi Ambiental i Estudis de l'Aigua (IDAEA-CSIC). Previ a la pesada, aquestes es van homogeneïtzar directament mitjançant agitació amb una espàtula d'acer inoxidable sobre vials de vidre, i, en alguns casos també es va fer servir el morter d'àgata. Posteriorment, les mostres es van liofilitzar per eliminar l'aigua continguda mitjançant una liofilitzadora SF50 adaptada a una bomba de buit CVP100 MK4 de la companyia Genevac. Posteriorment, es van pesar aproximadament 0.5-1 g de sediment en tubs de centrífuga. A continuació, es va afegir uns 3 ml d'àcid clorhídric al 7% per tal d'eliminar la fracció de carbonat. Seguidament, es va centrifugar durant 10 minuts a 3000 rpm, per evitar pèrdues de partícules fines, i es va extreure l'àcid clorhídric. El sediment descarbonat es va neutralitzar mitjançant varis rentats amb aigua desionitzada de qualitat Milli-Q. Finalment, les mostres de sediment es van liofilitzar novament i es van tornar a pesar per conèixer el pes sec descarbonat. La determinació del contingut de TOC i TN es va dur a terme a partir de l'analitzador Carlo Erba-Elemental Analyser (NA 1500). Breument, aquesta tècnica es basa en l'oxidació total de la mostra per combustió instantània i completa. El CO₂ i N₂ formats són arrossegats mitjançant un gas portador (He) fins l'equip de detecció (sensors d'infraroig o detector de conductivitat tèrmica). El contingut de carbonat de calci es va determinar per diferència de pes sec de la mostra abans i després del tractament amb àcid i els percentatges de MO es van calcular després de la correcció de la fracció carbonatada per diferències de pes.

3.2.4 EXTRACCIÓ I FRACCIONAMENT DE LA FRACCIÓ LIPÍDICA

Un cop caracteritzat el contingut global dels sediments (TOC i TN), es va procedir a l'extracció, fraccionament i quantificació de la fracció lipídica. Com s'ha comentat anteriorment, aquesta està constituïda per una mescla heterogènia d'un gran nombre de compostos que tenen en comú la seva solubilitat en dissolvents orgànics. Dins d'aquesta fracció es troben des de compostos relativament senzills com els alcans i alcohols de cadena lineal, fins a substàncies més complexes, com els terpens, esterols, hopanols, etc. Els procediments experimentals que es van utilitzar es basen en metodologies desenvolupades anteriorment en el Departament de Química Ambiental de

l'institut IDAEA-CSIC (A) (Villanueva et al., 1997a) i en el Departament de Biogeoquímica Marina Orgànica de l'institut *The Royal Netherlands Institute for Sea Research* (NIOZ) (B) (Huguet et al., 2006; Schouten et al., 2007; Rampen et al., 2012).

(A) Procediment per a l'estudi del contingut de lípids neutres

Previ a l'extracció i fraccionament de la fracció lipídica, la mostra de sediment, aproximadament 1-2 g, es va liofilitzar i homogeneïtzar. Seguidament, es va preparar una solució de patró intern composta per nonadecan-1-ol, hexatriacontà i dotetracontà en toluè de 51, 103 i 100 ppm. L'extracció es féu amb DCM mitjançant ultrasons. Aquesta es va realitzar per triplicat, directament en tubs de centrifuga, amb uns 6 ml de dissolvent i 10 µl de patró intern. Abans i després de cada extracció la mescla es va agitar manualment mitjançant el vòrtex, i va deixar uns 15 minuts a l'aparell d'ultrasons. Posteriorment, l'extracte es va centrifugar a 5000 rpm i es va separar la solució líquida. Seguidament, els extractes es van ajuntar en tubs de centrifuga per a la seva evaporació sota un corrent de N₂ a 35-40 °C. Després de l'evaporació, es van afegir 100 µl de toluè i 2 ml de KOH en metanol al 10% (potassa metanòlica) per purificar la mostra. La mescla es va agitar al vòrtex i es va deixar uns 15 minuts a l'aparell d'ultrasons. Es va deixar reaccionar tota la nit a temperatura ambient. L'endemà es va afegir 2 ml d'hexà i unes gotes d'aigua Milli-Q i la mescla es va agitar al vòrtex i es va deixar uns 15 minuts a l'aparell d'ultrasons.

A continuació, es van separar les dues fases. Aquest procés d'extracció es va repetir per triplicat tot ajuntant els extractes hexànics en tubs d'assaig. Els extractes recol·lectats es van evaporar sota un corrent de N₂ tot deixant un volum final d'uns 2-3 ml. Es va afegir 2 ml d'aigua Milli-Q per eliminar possibles traces de potassa metanòlica que hagin pogut passar a la fase orgànica. L'extracte es va transferir a un altre tub d'assaig, i es va evaporar sota un corrent de N₂. Un cop separats els compostos lipídics neutres i polars no acídics, aquests es transferiren a vials per anàlisi mitjançant l'addició de tres volums de 300 µl d'una solució DCM:Hexà (8:2). Posteriorment, es va evaporar el dissolvent en un evaporador rotatori (speed-Vac) fins a sequedat. A continuació, es va dur a terme la derivatització dels grups hidroxil tot afegint 50 µl de bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida diluït al 50% amb toluè. Es va deixar reaccionar la mescla tota la nit. L'endemà es va procedir al seu anàlisi.

(B) Procediment per a l'estudi dels GDGTs i alquil diols de cadena llarga

Es va pesar una quantitat determinada de sediment d'aproximadament 4 g de sediment sec, prèviament liofilitzat i homogeneïtzat amb l'ajuda d'un morter d'àngata. Per a l'extracció de la MO sedimentària es va utilitzar el mètode d'extracció accelerada a pressió i temperatura elevades de la companyia DIONEX model 200. El dissolvent emprat va ser una mescla de DCM:MeOH 1:9 (v/v) en 3 cicles d'extracció a una temperatura i pressió de 100°C i 7,6 10⁶ Pa, respectivament. Aquesta tècnica va permetre extreure la MO sedimentària dels sediments en aproximadament 12 minuts per mostra de manera automatitzada i programable. Un cop extret, l'extracte es va evaporar sota un corrent de N₂ a 35°C fins a un volum de 1 ml. A continuació, es va passar per una columna empacada amb Na₂SO₄ anhidre per tal d'eliminar l'aigua continguda, i es va recollir en tubs nous.

A continuació, es va evaporar sota un corrent de N₂ a 35 °C fins a sequedat. En totes les mostres es va afegir la mateixa quantitat de patró intern GDGT C₄₆ (0.1 µl) i C_{22-7,16}-diol (2.58 µg), tot assecant sota un corrent de N₂ cada vegada que es va afegir cada patró. Tot seguit, es va passar per una columna d'Al₂O₃, activada prèviament, i es va separar en dues fraccions (apolar i polar) tot utilitzant com a dissolvents Hexà:DCM 9:1, Hexà:DCM 1:1 i DCM:MeOH 1:1 (v/v), respectivament. Finalment, la fracció polar es va evaporar sota un corrent de N₂ fins a sequedat. A continuació, aquesta fracció es va redissoldre en 400 µl de DCM:MeOH 1:1 (v/v), i es va dividir en dues alíquotes, tot assecant-les sota un corrent de N₂. Una alíquota s'utilitzà per analitzar els GDGTs i l'altra els LCDs. La primera es va dissoldre en hexà/isopropanol 99:1 (v/v) a una concentració de 2 mg ml⁻¹ i es va transvasar a un vial cromatogràfic, tot filtrant-lo a través d'un filtre de 0.45 µm de politetrafluoroetilè (de l'anglès, PTFE), i es va procedir al seu anàlisi. La segona es va dissoldre en BSTFA (10 µ) i piridina (10 µ). La mescla es va agitar i escalfar a 60 °C durant 20 min. Posteriorment, les mostres es van dissoldre en acetat d'etil a una concentració de 2 mg ml⁻¹ i es va procedir a la seva anàlisi.

Determinació dels dobles enllaços de les alquenones

El procediment experimental dut a terme per a la determinació dels dobles enllaços de les alquenones es va fer mitjançant la preparació de derivats imino dels grup cetona basat en Lopez i Grimalt, (2006). Les reaccions de derivatització es van dur a terme en vials de 2 ml amb tap de rosca segellada

amb sèptum de silicona folrat amb tefló. Els derivats es van preparar a partir de mostres tractades amb el mètode experimental (A) i evaporades a sequedat. Es van addicionar 1/3 part de la capacitat del vial amb tamisos moleculars, prèviament activats (2h a 110°C). Seguidament, es van addicionar 200 µl de THF anhidre, i l'aire es va purgar amb argó abans de tancar el vial. A continuació, es va agitar manualment al vòrtex, i es van afegir 50 µl de ciclopropilamina anhidre, i es va tornar a omplir el vial amb argó, i es va tancar el vial tot agitant-ho suaument. La solució es va mantenir en un forn a 80°C durant 2 h. Posteriorment, es va deixar refredar a temperatura ambient i es va emmagatzemar a -20°C. Abans de l'anàlisi, el cru de reacció es va evaporar a sequedat sota un corrent suau de N₂ i es va dissoldre en toluè (10 µl).

3.2.5 DETERMINACIÓ INSTRUMENTAL

S'han utilitzat diverses tècniques cromatogràfiques per a dur a terme la determinació de les diferents famílies de compostos analitzats. La fracció lipídica s'analitzà per cromatografia de gasos amb ionització de flama (GC-FID). Els GDGTs s'analitzaren per cromatografia líquida acoblada a espectrometria de masses per ionització química a pressió atmosfèrica (HPLC-APCI-MS) i els LCDs per GC acoblada a un espectròmetre de masses (GC-MS).

També es va fer servir la cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses en mode impacte electrònic (GC-EI-MS) per analitzar alguns hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), per a la localització dels dobles enllaços de les alquenones, i per confirmar la identitat dels biomarcadors.

3.2.5.1 CROMATOGRAFIA DE GASOS ACOBLADA A IONITZACIÓ DE FLAMA

L'anàlisi dels hidrocarburs, compostos oxigenats i triterpenoides es va realitzar mitjançant un cromatògraf de gasos de la companyia Varian model 3800 equipat amb un injector *on column* de temperatura programable i un detector FID. La injecció de les mostres va ser automàtica i d'un volum d'1 µl. Com a gas portador es va usar hidrogen (50 m/s). Es va utilitzar una columna³ capil·lar CP-SIL 5CB de 50 m de longitud, 0.32 mm de diàmetre intern i 0.12 µm de gruix de fase recoberta amb un 100% de dimetilsiloxà. La rampa de temperatures del forn va començar a 90°C durant 1 minut, i després augmentà ràpidament a 20°C/min fins a 170°C, a continuació a 6°C/min fins arribar a 280°C, on es va mantenir durant 35 minuts, i finalment augmentà a

10°C/min fins a 320°C, on es mantenia durant 30 minuts. La rampa de temperatura de l'injector anava de 90°C, on s'estava 0.5 minuts, fins a 315°C a 200°C/min, amb un període de temps final de 20 minuts. A continuació l'injector es refredava amb un corrent de CO₂ fins a 90°C per a la pròpia anàlisi. La temperatura del detector FID es va mantenir constant a 325°C. La integració dels pics es va fer manualment. Els compostos es van quantificar a partir de l'àrea de la solució de patró intern hexatriacontà i nonadecanol. El primer es va utilitzar per calcular les concentracions dels alcohols i esterols i el segon pels alcans i les alquenones, a partir de l'equació següent [biomarcador ng/g]=(àrea biomarcador/àrea patró)×(ng de patró/pes sec de sediment).

3.2.5.2 CROMATOGRAFIA DE GASOS ACOBLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSES

Les mostres es van analitzar amb dos instruments:

(i) Per a confirmar la identificació d'alguns compostos PAHs, per a la localització dels dobles enllaços dels derivats imino dels grup cetona de les alquenones, i per confirmar els lípids biomarcadors identificats i avaluar possibles coelucions, es va utilitzar un cromatògraf de la companyia Thermo model DQS II. Es va treballar amb la mateixa columna que es va utilitzar en el sistema GC-FID (CPSil-5), i com a gas portador es va usar heli a un flux de 1 ml/min. Es va utilitzar un programa de gasos igual a l'emprat en la GC-FID per facilitar les comparacions entre els cromatogrames obtinguts amb ambdós sistemes. Els espectres de masses es van adquirir en mode d'ionització per impacte d'electrons a 70eV amb un rastreig de 50-700 m/z cada segon. Els compostos es van identificar mitjançant el seu espectre de masses obtingut per GC-MS i/o mitjançant els índexs de retenció de Kovats (Kissin et al., 1986), i els temps de retenció dels compostos en les mostres. La quantificació dels compostos es va realitzar a partir de les àrees cromatogràfiques dels compostos obtingudes per GC-MS. Aquest fou el cas dels HAPs.

(ii) La separació dels LCDs es va realitzar mitjançant un cromatògraf de gasos de la companyia Agilent model 7890B acoblat a un detector MSD Agilent model 5977A, equipat amb un injector *on column* de temperatura programable. La injecció de les mostres va ser automàtica i d'un volum d'1 µl. Com a gas portador es va usar heli amb un flux constant de 2 ml/min. Es va utilitzar una columna capil·lar de sílice fosa Agilent CP7740 CP-SIL5-CB de 25 m de longitud, 0.32 mm de diàmetre intern i 0.12 µm de gruix de fase.

La rampa de temperatures del forn va començar a 70°C, i després augmentà ràpidament a 20°C/min fins 130°C i, a continuació, a 4°C/min fins arribar a 320°C, on es va mantenir durant 25 minuts. L'espectròmetre de masses treballà a una energia d'ionització de 70 eV. Els LCDs es van quantificar en mode de monitoreig d'ions selectius SIM (de l'anglès, *Selected. Ion Monitoring*) a partir dels respectius fragments característics. La confirmació de la identitat es va fer en mode complet d'escombrat (de l'anglès, *full scan*) a partir dels espectres característics de fragmentació (Versteegh et al., 1997).

3.2.5.3 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOBLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSES PER IONITZACIÓ QUÍMICA A PRESSIÓ ATMOSFÈRICA

La separació dels compostos de GDGTs es va realitzar mitjançant un HPLC-APCI-MS de la companyia Agilent model 1100 equipat amb un injector automàtic. Es va utilitzar una columna Alltech Prevail Cyano de 150 mm de longitud, 2.1 mm de diàmetre intern i 3 µm de gruix, mantinguda a una temperatura de 30°C. Per l'anàlisi dels GDGTs es va eluir isocràticament amb hexà-isopropanol (99:1) durant un temps de 5 min, seguit d'un gradient lineal de 1.8% d'isopropanol en 45 min. La velocitat de flux es programà a un cabal de 0.2 ml/min. La detecció es va dur a terme en mode APCI del eluent en mode positiu. Les condicions que instrumentals foren les següents: pressió del nebulitzador 60 psi, temperatura del vaporitzador 400°C, assecat del gas (N₂) amb flux de 6 l/min, temperatura 200°C i voltatge capil·lar de -3 kV. Els GDGTs es van detectar en mode SIM per les seves formes protonades [M+H] (temps de permanència = 234 ms). Finalment, la quantificació dels GDGTs i de l'estàndard GTGT C₄₆ es va realitzar mitjançant integració automàtica (prèvia revisió manual) de les àrees dels pics de masses corresponents.

3.3 BASE DE DADES CLIMÀTICA

El plantejament metodològic per a la creació de la base de dades va combinar tècniques documentals i estadístiques per assegurar la qualitat i homogeneïtat de les sèries de dades de temperatura. El material i mètode de treball proposat fou desenvolupat mitjançant les anàlisis i procediments analítics que es detallen a continuació.

3.3.1 DESENVOLUPAMENT DE LA BASE DE DADES CLIMÀTICA

Es posà un èmfasi especial en el control de qualitat de les dades sel·leccionades per a la base. L'aplicació d'un control de qualitat ben definit

va preveure d'errors potencials que podien haver compromès els anàlisis realitzats. Tot i que les dades climàtiques compilades foren revisades pels autors originals abans de la seva publicació, s'han identificat errors múltiples en la sèrie temporal procedents d'un ampli ventall de possibilitats, per exemple, durant el procés de transcripció, digitalització, manipulació, etc. En cada una de les sèries de dades es va aplicar prèviament un mecanisme de detecció simple per a la identificació d'aquests errors possibles. A més, a aquelles sèries en què es van detectar algun tipus d'anomalia, es van contrastar i revisar les dades originals. D'aquesta manera, es va poder recuperar una fracció important de dades sospitoses de ser errònies, ja sigui validant-les i/o substituint-les pels valors correctes. Les dades sospitoses que no es van poder validar o recuperar es van descartar.

Totes les dades incloses a la base de dades han estat publicades a la literatura. Les sèries temporals es van obtenir mitjançant diferents plataformes d'emmagatzematge de dades; com per exemple, la NOAA *Paleoclimatology World Data Center* (www.ngdc.noaa.gov/paleo/paleo.html) i la PANGAEA (www.pangaea.de), però altres, es van obtenir directament dels autors dels estudis originals o dels propis articles científics i/o tesis doctorals. La base de dades es va centrar, principalment, en registres de temperatura de testimonis de sediments marins, juntament amb altres arxius ambientals àmpliament utilitzats en estudis climàtics, com ara els testimonis de gel i els espeleotemes. A més, la base de dades va incloure el recull d'una selecció de dades instrumentals actuals, com ara la temperatura de la superfície del mar (Locarnini et al., 2013), la temperatura mitjana anual de l'aire (Kalnay et al., 1996), el senyal isotòpic d'oxigen de l'aigua meteòrica (Bowen i Wilkinson, 2002, Bowen i Revenaugh, 2003) i del mar (LeGrande i Schmidt, 2006), amb la finalitat de validar les reconstruccions climàtiques davant les estimades. Per a la inclusió d'un registre a la base de dades s'aplicà el criteri de selecció següent:

- (i) Cobrir els dos interglacials més recents –el Present Interglacial i l'Últim Interglacial– amb les seves respectives desglaciacions, o almenys una part del marge temporal d'interès. Tanmateix, les sèries de dades podien incloure més registres temporals.
- (ii) Registrar canvis a escala sub-orbital. Els registres havien de tenir una resolució temporal suficient per distingir entre canvis abruptes i esdeveniment graduals.

(iii) Estar raonablement ben datats i incorporar tota la informació sobre la generació del model d'edat, i preferentment, incorporar l'estimació de les incerteses corresponents al model cronològic establert. La incertesa en l'edat de les sèries temporals fou una limitació fonamental en les reconstruccions del clima del passat, especialment per a l'avaluació de la sincronia de canvis entre diferents regions.

(iv) Disposar d'un mètode validat que inclogués una variable climàtica per quantificar els canvis climàtics passats (preferentment, la SST), i disposar de les equacions de calibració adequades. Per cada variable, es va indicar la incertesa de l'error de calibració. A més, per ampliar la cobertura de la base de dades, també es van incloure registres de variables que no han estat transformades en estimacions quantitatives, però que han estat interpretades pels autors de l'estudi original en relació amb una o més variables climàtiques.

3.3.2 ABAST TEMPORAL I DISTRIBUCIÓ ESPACIAL DELS REGISTRES CLIMÀTICS

El període d'estudi se centra en els dos interglacials més recents –PIG i LIG. Ambdós períodes interglacials ofereixen la possibilitat d'explorar la resposta del clima a la variació orbitària amb contextos més o menys comparables en termes de concentració de volum de gel i gasos d'efecte hivernacle (IPCC 2013), que són dos dels principals motors durant les transicions glacial-interglacial (Masson-Delmotte et al., 2011). A més, el LIG és un període amb temperatures significativament més elevades en moltes parts de l'hemisferi nord en comparació amb l'interglacial actual (IPCC 2013), i ofereix així, l'oportunitat d'avaluar el grau d'impacte que es va produir en períodes càlids anteriors similars a l'actual. Ambdós períodes interglacials –PIG i LIG– incloses les seves respectives desglaciacions, es van definir per mitjà d'estudis cronostratigràfics. Específicament, el PIG abasta els últims 17 ka BP (de anglès, *Before Present*), i en el LIG, l'interval de temps es troba comprès entre 136 i 109 ka BP. Aproximadament, els intervals de temps es corresponen a un cicle de precessió. El nombre de registres i la resolució temporal durant aquests períodes d'estudi va disminuir ràpidament a mesura que s'avança en el temps (i.e., nombre de registres PIG > nombre de registres LIG).

La base de dades es troba àmpliament distribuïda a nivell global, tot proporcionant una àmplia cobertura espacial (Figura 11). Les diferents regions marines estudiades es van dividir en funció de la diferència d'edat aparent que

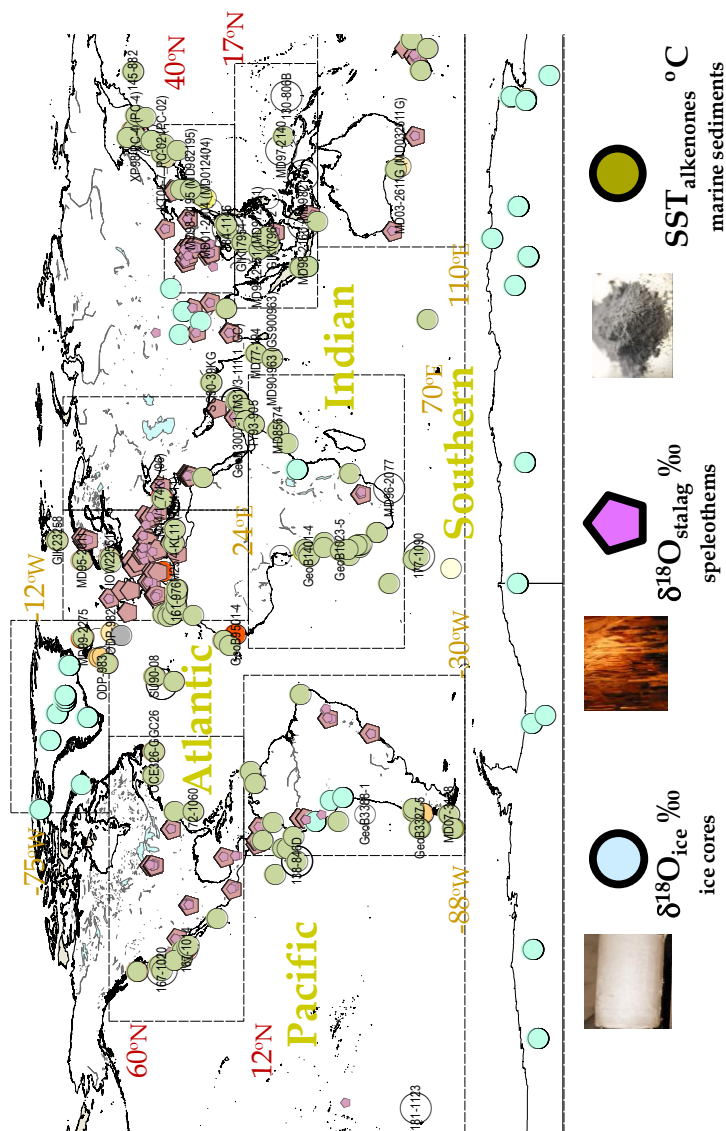


Figura 11. Representació de la distribució espacial del conjunt de registres de la base de dades. Els cercles de color verd corresponen als testimonis de sediments marins, els cercles blaus als testimonis de gel, i els rombes violats als espeleotemes.

presenten les aigües superficials i profundes. Aquests tipus de clarificació emfatitza els mecanismes de la cinta transportadora oceànica –des d’aigües més “joves” situades en les regions polars (Àrtic i Antàrtida), fins a les més “velles” establertes al Pacífic–. Així es posa èmfasi especial en els gradients latitudinals tèrmics, que tenen molta influència en la circulació atmosfèrica la cèl·lula de Hadley, que és clau en la determinació dels cinturons de pluges tropicals, i on es troben situats els grans deserts.

Cada arxiu inclòs a la base de dades té certs avantatges i limitacions per reconstruir el clima quantitativament. Cada marcadore climàtic que se'n deriva té un temps de resposta característic i una sensibilitat associada a les variacions climàtiques, i per tant, cadascun respon a diferents aspectes del clima.

3.3.3 ESTRUCTURA DE LA BASE DE DADES

L'estructura es va pensar per proporcionar una eina robusta de gran abast que servís per establir comparacions ràpides, i correlacions creuades entre diferents marcadors en una mateixa o diferents localitzacions. La integració dels registres climàtics va incloure documentació individual de cada indicador i les metadades de cada localització. La base de dades es va posar en un únic arxiu d'extensió *xls*, un format de fitxer de full de càlcul simple i fàcil de gestionar. Tanmateix, les dades també es van emmagatzemar en altres extensions, com ara en els formats *ascii* (de l'anglès, *American Standard Code for Information Interchange*) i *txt*, considerats formats universals (o independents de la plataforma) de fàcil lectura per qualsevol terminal i programari del sistema. A més, aquest llenguatge informàtic independent es fàcilment llegible pels principals llenguatges de programació (p.ex., Matlab, Fortran).

L'arxiu de metadades va proporcionar informació descriptiva sobre el conjunt de dades primàries, i es va caracteritzar per diferents camps essencials. Per a cada entrada (fila), es van proporcionar arxius individuals de cada registre amb descripcions de les dades primàries, informació sobre les tècniques de datació (absoluta i relativa), i les cites de les publicacions científiques més rellevants. Els registres continguts en l'arxiu de metadades es va ordenar seguint un criteri alfabètic a partir de la cita original. No obstant, la base de dades conté un gran nombre de camps d'entrada potencialment rellevants, i pot treballar amb múltiples criteris d'ordenació i/o combinació de diferents filtres que permetent ajudar l'usuari en la recerca de les dades. Cal destacar el nivell elevat d'estandardització de la seva estructura amb l'objectiu de garantir coherència i compatibilitat entre les dades produïdes pels diferents autors, i garantir el seu creixement a mesura que s'agreguen més registres. Les instruccions utilitzades per estandarditzar les dades es van fer a partir del programari Matlab, i es troben disponibles dins de la mateixa base de dades, de manera que sigui possible normalitzar dades noves emprant el mateix criteri.

L'arxiu de metadades va incloure informació bàsica individual de cada un dels registres afegits. Aquells registres que van incloure més d'una variable es van consolidar individualment en altres files emprant la mateixa etiqueta, i la variable corresponent per separar les entrades individuals. Els camps de dades descrits van incloure etiquetes diferents, tals com: la ubicació de la localització del registre, el tipus d'arxiu ambiental, el marcador mesurat, les coordenades del registre (longitud, latitud i profunditat/elevació), l'edat de cadascuna de les mostres utilitzades, la cita original de la publicació de les dades i informació bibliogràfica rellevant.

La inclusió de les cites dels registres publicats garanteix l'autoria i un control de qualitat de les dades originals per l'anàlisi i síntesi posteriors. A més, s'han inclòs diversos camps addicionals amb la intenció d'afegir més funcionalitat a la base de dades, amb dos objectius complementaris. D'una banda, proporcionar més variables pel filtratge de dades, i per l'altre, facilitar la comprensió de la informació per donar cobertura a un sector més ampli de la comunitat científica que permeti fer un ús complet de les dades sense tenir un coneixement avançat en la disciplina en particular en què es van recollir les dades.

Els camps addicionals afegits foren:

(i) La regió del mapa: Aquest camp proporciona detalls sobre la localització d'on s'ha extret el registre (p.ex., pel que fa als sediments marins s'especifica l'oceà o mar o pels registres continentals, el continent o la regió representativa).

(ii) Resolució temporal: Aquesta es deriva del model d'edat i de la regularitat dels valors d'aquest (valor/any).

(iii) Estacionalitat climàtica: Paràmetre important en els canvis abruptes.

(iv) Control cronològic: Detallat per a cada registre, juntament amb les edats originals, l'error analític i l'error de calibració.

A més, pels testimonis de sediment marí, s'inclouen altres paràmetres, tals com:

(v) Efecte reservori marí: Causat per la barreja d'aigües profundes d'edat més jove amb aigües poc profundes. Aquest pot arribar a l'ordre de diversos

centenars d'anys i es un aspecte addicional important a tenir en consideració per limitar l'error cronològic.

(vi) Equació de calibració: Es detalla el tipus d'equació emprada per a cadascun dels indicadors quantitativs, juntament amb la interpretació donada pels autors originals.

(vii) Taxa de sedimentació: Paràmetre del control cronològic que depèn de com les mostres analitzades registren la velocitat de sedimentació en relació a la mesura.

El conjunt de dades individuals i les metadades de la base de dades es van arxivar en línia al lloc web www.pangaea.de/Projects/Past4Future (revisat el mes de maig de l'any 2017).

3.3.4 PREPARACIÓ DE LES DADES – HOMOGENEÏZACIÓ I HARMONITZACIÓ DE LES SÈRIES TEMPORALS

La cronologia de les sèries temporals de cada registre introduït a la base de dades es van homogeneïtzar i harmonitzar a anys abans del present (de l'anglès, BP), on el present fa referència a l'any 1950 de l'era comuna (EC), l'edat zero per al radiocarboni. Quan les sèries de temps van ser més recents que l'any 1950 EC, els valors d'edat es van convertir en signe negatiu. En les escales de temps referides abans de l'any 2000 de l'EC (de l'anglès, B2K), utilitzades principalment en els testimonis de gel, on l'edat zero correspon a l'any 2000 de l'EC. En alguns estudis d'espeleotemes es fa referència a l'any en què es va recollir el material. En aquest sentit, l'escala temporal es va canviar a anys BP. A més, es van eliminar els punts de discontinuïtat detectats en les sèries de dades. Això s'aconseguí mitjançant una detecció simultània del conjunt de dades de manera automàtica amb el programari Matlab.

El conjunt de les sèries de dades compilades s'utilitzà a partir dels models d'edat originals. En alguns casos, en els testimonis de sediment marí, els autors de les dades indicaven l'error analític però no l'error de calibració i, sovint no era clar si aquest últim es referiria a 1σ o 2σ . Per mitigar l'efecte de la incertesa pròpia del model d'edat, es va redefinir la sèrie temporal de cada variable mitjançant el càlcul del valor mitjà obtingut en intervals cada 250 anys. A efectes de comparació, els mateixos càlculs es van realitzar amb els registres continentals, tant pels testimonis de gel com pels espeleotemes. D'aquesta manera, s'aconseguí que els esdeveniments no estiguessin barrejats

entre nivells a causa de les incerteses dels models d'edat. No obstant, mentre que gairebé tots els registres de sediments marins del PIG es van datar per mesures de radiocarboni, les incerteses derivades dels models d'edat del LIG eren molt més grans.

Els registres de dades se simplificaren mitjançant la construcció de registres representatius de cada regió. Per a la interpretació individual de cada registre es remet el lector a veure els estudis originals (Taula 8). La sèrie de dades de cada registre individual procedent de testimonis de sediments marins, testimonis de gel i espeleotemes es van agrupar regionalment, a través de la construcció individual de diferents *stacks* per a cada regió del planeta (veure annexes Taula 1): Groenlàndia (G), Antàrtida (Aa) i les glaceres tropicals (Trop); Europa (Eu), mar Negre (Bla), Àsia (As), Amèrica del Nord (Nam), Amèrica del Sud (Sam) i Austràlia (Au); Atlàntic Nord (Na), Mediterrani (Med), Atlàntic Sud (Sa), Japó (Jap), Califòrnia (Cal), Oceà Antàrtic (S), Xina (Chi), Índia (Ind) i Panamà (Pan). Es van quantificar les intensitats de canvi i les tendències detectades per cada regió (veure annexes Taula 2).

3.3.5 ANÀLISI DE LES DADES – DETECCIÓ DE CANVIS CLIMÀTICS RÀPIDS

Es van enregistrar les diferències de temperatura de cada registre per tots dos períodes–PIG i LIG– en relació amb les condicions climàtiques actuals, les tendències a curt i llarg termini i els canvis climàtics ràpids, juntament amb l'estimació de les seves incerteses.

La quantificació de la SST global dels últims dos mil·lennis resultà essencial per la comprensió dels canvis climàtics passats i avaluar així la tendència actual d'escalfament i/o refredament global. Amb aquesta finalitat, es va comparar la diferència de temperatura entre la sèrie de dades estimada per cada un dels registres d'alquenones de la base de dades i la temperatura instrumental actual, aquesta última proveïda de l'Atles de Temperatura Mundial WOA (de l'anglès, *World Ocean Atlas*) al llarg d'una quadrícula regular de 0.25° per cada punt (Locarnini et al., 2013). Es va aplicar el mètode de regressió lineal entre la temperatura d'aquest Atles corresponent al mateix punt o al punt més proper de la quadrícula i les diferències de temperatura mitjana de cada registre d'alquenones corresponent a l'interval de l'era industrial –al voltant de 1000-1500 CE i/o dels últims 2000 anys per a cada un dels registres que disposaven de valors durant aquest interval.

D'altra banda, per estudiar el canvi de temperatura en relació a la variabilitat natural del clima durant els dos últims períodes interglacials, es va comparar la diferència entre la mitjana global de la SST del PIG corresponent a l'interval de l'era industrial i la SST corresponent al màxim interglacial durant el LIG al voltant de 120 ka BP. A partir de la re-definició del conjunt de dades de cada sèrie temporal en intervals de cada 250 anys, es van detectar les tendències i transicions climàtiques, i els gradients de temperatura durant els dos períodes d'estudi. Concretament, el mètode de regressió lineal s'utilitzà per identificar les variacions temporals a curt i llarg termini al llarg dels períodes d'estudi.

El càlcul dels patrons temporals a llarg termini proporcionà la magnitud i la tendència dels canvis climàtics detectats per a les reconstruccions individuals de la SST. Amb aquesta finalitat, es va representar el signe dels principals canvis climàtics (tot identificant un escalfament o refredament) durant els dos períodes d'interès. L'estimació de mínims quadrats de la tendència de regressió lineal (pendent en $^{\circ}\text{C} / \text{ka BP}$ i la intersecció en $^{\circ}\text{C}$) va il·lustrar el patró temporal i la magnitud de canvi sobre l'evolució de la SST (veure annexes Taula 2). Per a la caracterització a curt termini, es van calcular les tendències lineals de temperatura per a diferents instantànies temporals durant el PIG (12, 8, 5, i 3 ka BP), i el LIG (129, 125, 121 i 115 ka BP), i es van comparar entre elles (Annexes Taula 2).

CAPÍTOL 4

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A continuació, en un primer estudi s'ha avaluat el potencial de l'anàlisi química de la composició de la fracció neutra de lípids marins sedimentaris (capítol 4.1.1). La discussió dels resultats obtinguts en aquest estudi es presenta en el context de les diferències observades a partir d'un ampli ventall de molècules orgàniques –hidrocarburs (*n*-alcans, isoprenoides altament ramificats, hidrocarburs aromàtics policíclics) i compostos oxigenats (*n*-alcohols, isoprenoides acíclics, triterpenoides pentacíclics, esterols, hopanols, alquenones, alquenols)– entre sediments marins corresponents als períodes glacial (MIS 44) i interglacial (MIS 43).

Els resultats obtinguts en el primer estudi s'ampliaren amb més mostres de sediment marí corresponents a varis períodes glacials i interglacials consecutius (MIS 45-33). En aquest segon estudi (capítol 4.1.2) es va discutir la distribució temporal de la composició lipídica dipositada en la matèria orgànica sedimentària per obtenir una major informació sobre els ambients biogeoquímics i els impulsors climàtics de les condicions dels ecosistemes continental i marí. Aquest estudi va proporcionar un rerefons de la naturalesa i distribució de la matèria orgànica dipositada en diverses capes representatives glacials i interglacials en el context dels canvis climàtics del passat, mitjançant la combinació de l'anàlisi química elemental (TOC, TN i TOC/TN) i de la composició lipídica a nivell molecular.

El capítol 4.1.3 s'ha centrat en comparar els resultats obtinguts amb l'ús de l'índex U_{37}^k com a termòmetre orgànic del passat amb altres marcadors de temperatura independents com són els GDGTs i els LCDs en alta resolució temporal en el marge Ibèric occidental durant els períodes glacial (MIS 38) i interglacial (MIS 37).

El material d'estudi que es va emprar per els tres primers estudis (capítol 4.1) de recerca va ser abordat a través de l'anàlisi química del testimoni de sediment marí IODP U1385. La identificació dels períodes glacials i interglacials s'ha fet a partir dels registres de $\delta^{18}O$ d'espècies de foraminífers del sediment marí, concretament *Globigerina bulloides* i *Cibicides wuellerorfi*. La datació es va realitzar a partir de la comparació dels perfils de $\delta^{18}O$ amb la corba estàndard LR04 (Lisiecki i Raymo, 2005). Concretament, el model cronològic adaptat per a l'estudi del testimoni IODP U1385 es basa en el model d'edat de Birner et al. (2016). Aquest model cronològic es basa en una versió modificada del model d'edat proposat per Hodell et al. (2015), desenvolupat a partir de la correlació entre la lluminositat del sediment (L^*) amb el moviment de precessió de l'òrbita terrestre. El valor de l'edat de cada mostra analitzada es va calcular per interpolació lineal entre els punts de

referència de la recta entre l'edat i la profunditat (Birner et al. 2016) (veure capítol 4.1.3).

Les taxes de sedimentació mitjana en l'interval temporal d'estudi s'estimaren en aproximadament 11.6 cm/ka (períodes glacials i interglacials), i es calcularen a partir de la correlació entre la profunditat i l'edat del sediment (Hodell et al., 2015). Tot i la seva uniformitat, és important tenir present que el càlcul de la taxa d'acumulació és un valor estimat, que pot estar afectat pels errors propis en la datació del sediment.

La bona estabilitat i robustesa que ha demostrat l'índex U_{37}^k com a marcador de la SST del passat fou el punt de partida del quart estudi de recerca (capítol 4.2.1). La descripció dels canvis de temperatura dels oceans permeté conèixer els canvis climàtics de l'oceà en diferents períodes interglacials. La base de dades generada permeté estendre el nombre de registres de temperatura derivats d'alquenones de diferents zones geogràfiques, i permetre donar una visió detallada del canvi climàtic passat a nivell global. Així es creà una nova base de dades de registres de la SST en alta resolució temporal pels dos períodes interglacials més recents, el present (PIG) i l'últim interglacials (LIG). A més, juntament amb la informació proveïda pel marcador de temperatura U_{37}^k , aquest es va complementar amb altres paràmetres proveïts a partir d'altres arxius ambientals disponibles a la literatura (testimonis de gel i espeleotemes). Aquest estudi permeté explorar en un context global, tant l'evolució temporal i espacial de la temperatura dels oceans del passat durant els dos períodes interglacials més recents, com els desencadenants i els mecanismes operacionals dels canvis climàtics passats, juntament amb els impactes resultants.

4.1 ESTUDI DEL TESTIMONI DE SEDIMENT MARI

4.1.1 CANVIS EN LA COMPOSICIÓ LIPÍDICA SEDIMENTÀRIA EN PERÍODES GLACIALS I INTERGLACIALS ANTICS

4.1.1.1 INTRODUCCIÓ

Els lípids sedimentaris marins constitueixen un grup divers de compostos moleculars que registren una gran quantitat de contribucions de fonts d'origen marí i terrestre. Es poden emprar com a indicadors de la productivitat del fitoplàncton o de fonts al·lòctones (Volkman et al., 1980; Grimalt i Albaigés, 1990; Goñi i Hedges, 1995; González-Vila et al., 2003; Sánchez García et al., 2008). Alguns lípids, per exemple, les alquenones di- i tri-insaturades de C₃₇, es poden utilitzar per registrar les temperatures superficials del mar del passat, perquè reflecteixen l'adaptació metabòlica del microorganisme precursor (algues haptòfites) als canvis climàtics en el medi marí (Martrat et al., 2004, 2007). Aquestes aplicacions es reforcen quan hi ha una dependència unívoca entre molècules lipídiques i un o uns pocs organismes precursors, sempre i quan el grau de conservació durant i després del procés de sedimentació sigui bo (Meyers, 1997). Així doncs, l'estudi detallat i complet dels lípids dipositats en ambients sedimentaris marins, pot proporcionar grans quantitats d'informació per a la reconstrucció de la història climàtica i ambiental de la Terra.

Amb aquesta finalitat s'han emprat diverses tècniques instrumentals, tals com la cromatografia de gasos acoblada a la detecció de ionització de flama (GC-FID) i l'espectrometria de masses (GC-MS). En aquest sentit, en aquest capítol s'avaluarà el potencial d'aquest plantejament per a l'estudi dels sediments marins corresponents a dos períodes representatius de clima extrem, glacial i interglacial. L'estudi explora la utilitat de la fracció neutra dels lípids sedimentaris. Aquesta s'obté després de la hidròlisi alcalina de l'extracte amb dissolvents orgànics. Aquest procés d'hidròlisi elimina els àcids grassos de la mescla. La fracció neutra es compon d'una gran diversitat de molècules (Garcia de Oteyza et al., 2004; Grimalt et al., 1991). Les fraccions neutres es van derivatitzar amb N, O-bis-trimetilsilyltrifluoroacetamida (BSTFA).

Com a resultat de l'estudi realitzat s'han identificat vuitanta-un compostos orgànics en concentracions elevades. Els resultats obtinguts es presenten en el

context de les diferències observades entre els sediments corresponents als períodes glacial i interglacial.

4.1.1.2 CARACTERITZACIÓ DEL CONTINGUT DE LÍPIDS NEUTRES SEDIMENTARIS GLACIALS I INTERGLACIALS

L'estudi de mostres de sediment marí del testimoni IODP U1385 dipositades fa uns 1.300.000-1.400.000 anys ha permès la identificació qualitativa i quantitativa de diferents grups de compostos químics. La Figura 12 mostra els perfils cromatogràfics representatius dels extractes lipídics de la fracció neutra que es van obtenir a partir de les mostres de sediment glacial i interglacial del testimoni IODP U1385. Les seccions de testimoni corresponents a aquest estudi corresponen als estadis isotòpics marins (MIS) 43 i 44. Aquestes seccions representen patrons sedimentaris estàndard de períodes interglacial i glacial que es van mantenir estables després de les transformacions sedimentàries post-deposicionals. La composició lipídica s'ha estudiat per cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses. Els compostos identificats (Taula 3) es van classificar en cinc grups principals: *n*-alcans, alcan-1-ols, esterols, hohanols i alquenones de cadena llarga. Aquests grups de compostos van representar aportacions de plantes superiors (*n*-alcan-1-ols, *n*-alcans i alguns esterols), diatomees (isoprenoides altament ramificats – HBI–, i alguns esterols), algues haptòfites (alquenones), procariotes (hohanols), i fitoplàncton (esterols). Aquests compostos es van identificar en ambdues mostres de sediment glacial i interglacial. Els pics dominants dels perfils cromatogràfics respectius van correspondre a les distribucions d'*n*-alcans C₂₉-C₃₁ de predomini imparell de nombre d'àtoms de carboni, *n*-alcan-1-ols C₂₂-C₂₈ de predomini parell de nombre d'àtoms de carboni, 24-metilcolesta-5,22-dien-3β-ol, 24-etil-5α(H)-colestan-3β-ol, 4α,23,24-trimetil-5α(H)-colest-22-en-3β-ol, HBI (2,6,10,14,18-pentametil-7-(3-metilpentil)nonadecà tetrainsaturat), 17β(H),21β(H)-bishomohopan-32-ol, (E,E,E)-8,15,22-heptatriacontatrien-2-ona i (E,E)-15,22-heptatriacontadien-2-ona. El cromatograma de la mostra interglacial va mostrar abundàncies més elevades dels compostos C₃₀ HBI tetrainsaturats i 4α,23,24-trimetil-5α(H)-colest-22-en-3β-ol (diatomees). En el perfil corresponent a la mostra glacial les contribucions de marcadors provinents de plantes superiors, com per exemple el *n*-nonacosà i *n*-hentriacontà, són més altes que en la mostra interglacial.

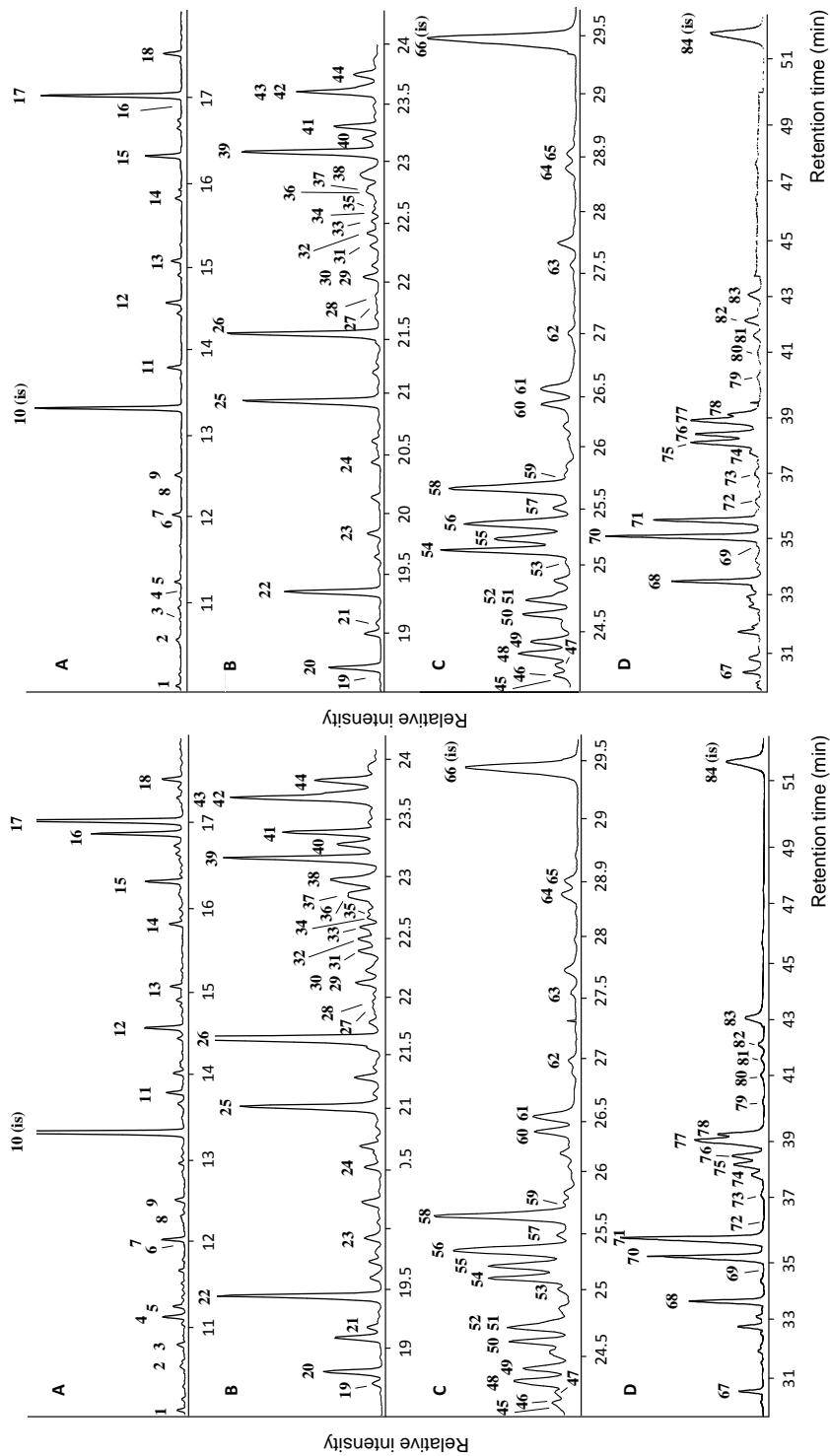


Figura 12. Cromatogrames de gasos d'alta resolució representatius de la fracció neutra (A-D) de les mostres interglacial (costat esquerre) i glacial (costat dret). Els números representen els compostos enumerats a la Taula 3. Els grups funcionals alcohol es van derivatitzar en trimetilsilil èters abans de l'anàlisi per GC. IS=patró intern.

Taula 3. Compostos orgànics que es troben en els sediments glacial i interglacial del testimoni marí IODP U1385. IS=patró intern.

Pic	Compostos	Pic	Compostos	Pic	Compostos
1	<i>n</i> -Eicosà	29	<i>n</i> -Triacontà	57	Urs-12-en-3 β -ol (α -amirina)
2	Dehidrofitol	30	5 β -Colestan-3 β -ol	58	4 α ,23,24-Trimetil-5 α (H)-colest-22-en-3 β -ol
3	<i>n</i> -Heptadeca-1-ol	31	5 α -Colestan-3-ona	59	<i>n</i> -Triacontan-1-ol
4	C _{25:4} HBI	32	5 β -Colestan-3 α -ol	60	4 α ,23,24-Trimetil-5 α (H)-colestan-3 β -ol
5	<i>n</i> -Heneicosà	33	17 α ,18 α ,21 β (H)-28,30-Bisnorhopà	61	4 β ,23,24-Trimetil-5 α (H)-colestan-3 β -ol
6	Retè	34	<i>n</i> -Heptacosan-1-ol	62	<i>n</i> -Henatriacontan-1-ol
7	<i>n</i> -Octadeca-1-ol	35	27-nor-24-Metilcolest-5,22(E)-dien-3 β -ol	63	Tetraimanol
8	Fitol	36	Colesta-5,22-dien-3 β -ol	64	17 β (H),21 β (H)-hopan-30-ol
9	<i>n</i> -Docosà	37	27-nor-24-Metilcolest-22(E)-en-3 β -ol	65	<i>n</i> -Dotriacontan-1-ol
10	<i>n</i> -Nonadeca-1-ol (is)	38	Colest-22-en-3 β -ol	66	<i>n</i> -Hexatriacontà (is)
11	<i>n</i> -Tricosà	39	<i>n</i> -Henatriacontà	67	17 β (H),21 β (H)-Homohopan-31-ol
12	<i>n</i> -Eicosa-1-ol	40	Colest-5-en-3 β -ol	68	17 β (H),21 β (H)-Bishomohopan-32-ol
13	<i>n</i> -Tetracosà	41	5 α (H)-Colestan-3 β -ol	69	(E,E,E,E)-8,15,22,29-Heptatriacontatetraen-2-ona
14	<i>n</i> -Heneicosan-1-ol	42	<i>n</i> -octacosan-1-ol	70	(E,E,E)-8,15,22-Heptatriacontatrien-2-ona
15	<i>n</i> -Pentacosà	43	24-Metilcolest-5,22-dien-3 β -ol	71	(E,E)-15,22-Heptatriacontadien-2-ona
16	C _{30:4} HBI	44	24-Metil-5 α (H)-colest-22(E)-en-3 β -ol	72	(E,E,E,E)-8,15,22,29-Heptatriacontatetraen-2-ol
17	<i>n</i> -Docosa-1-ol	45	<i>n</i> -Dotriacontà	73	(E,E,E)-8,15,22-Heptatriacontatrien-2-ol
18	<i>n</i> -Hexacosà	46	24 α -Metil-22(E)-dehidrocolesterol	74	(E,E)-15,22-Heptatriacontadien-2-ol
19	<i>n</i> -Tricosan-1-ol	47	24-Metilcolest-5,24(28)-dien-3 β -ol	75	(E,E,E,E)-9,16,23-Octatriacontatrien-3-ona
20	<i>n</i> -Heptacosà	48	24-Metilcolest-5-en-3 β -ol	76	(E,E,E)-8,15,22-Octatriacontadien-2-ona
21	Perilè	49	24-Metil-5 α (H)-colestan-3 β -ol	77	(E,E)-16,23-Octatriacontadien-3-ona
22	<i>n</i> -Tetracosan-1-ol	50	<i>n</i> -Nonacosan-1-ol	78	(E,E)-15,22-Octatriacontadien-2-ona
23	<i>n</i> -Octacosà	51	24-Etilcolest-5,22-dien-3 β -ol	79	(E,E,E)-9,16,23-Octatriacontatrien-3-ol
24	<i>n</i> -Pentacosan-1-ol	52	24-Etil-5 α (H)-colest-22-en-3 β -ol	80	(E,E)-16,23-Octatriacontadien-3-ol
25	<i>n</i> -Nonacosà	53	Olean-12-en-3 β -ol (β -amirina)	81	(E,E)-15,22-Octatriacontadien-3-ol
26	<i>n</i> -Hexacosan-1-ol	54	<i>n</i> -Triacontà	82	(E,E,E)-9,16,23-Nonatriacontatrien-3-ona
27	24-nor-Colesta-5,22(E)-dien-3 β -ol	55	24-Etilcolest-5-en-3 β -ol	83	(E,E)-16,23-Nonatriacontadien-3-ona
28	24-nor-5 α (H)-Colest-22(E)-en-3 β -ol	56	24-Etil-5 α (H)-colestan-3 β -ol	84	<i>n</i> -Dotetracontà (is)

Els estàndards interns, *n*-nonadecan-1-ol, *n*-hexatriacontà i *n*-dotetracontà, s'han utilitzat per cobrir tot el marge de compostos lipídics volàtils i semivolàtils que es troben a la fracció neutra dels extractes de sediment. Els patrons escollits no es van superposar amb els principals constituents lipídics dels extractes de les mostres glacial o interglacial. Les recuperacions que es van obtenir van variar entre 47 ± 4.9 i 92 ± 4.4 per els compostos de *n*-nonadecan-1-ol i *n*-hexatriacontà, respectivament (Taula 4). Les desviacions estàndard relatives (de l'anglès, RSD) de la repetibilitat i la reproductibilitat van oscil·lar entre 2.3%-6.5% i 1.4%-7.0%, respectivament (Taula 4).

Taula 4. Percentatges de recuperació, repetibilitat i reproductibilitat dels patrons interns.

	Recuperació (%)	Repetibilitat (%RSD, n = 8)	Reproductibilitat (%RSD, n = 6)
<i>n</i> -nonadecan-1-ol	47 ± 4.9	4.5	4.9
<i>n</i> -hexatriacontà	92 ± 4.4	2.3	1.4
<i>n</i> -dotetracontà	88 ± 1.8	6.5	7.0

***n*-Alcans.** El fragmentograma de l'ió representatiu dels *n*-alcans (m/z 85, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]^+$) mostrà les distribucions obtingudes en els períodes glacial i interglacial (Figura 13). El perfil de distribució dels *n*-alcans va estar dominat pels homòlegs *n*-C₂₁ i *n*-C₃₅ amb predomini imparell, i màxims a *n*-C₂₉ i *n*-C₃₁. Com s'ha comentat en el capítol introductori, aquesta distribució es característica dels *n*-alcans usualment derivats de les ceres de plantes superiors (Gagosian i Peltzer, 1986). Les concentracions totals de *n*-alcans foren de 1070 i 860 ng/g de pes sec en les mostres glacial i interglacial, respectivament (Taula 5). La diferència fou fins i tot més elevada quan les concentracions d'aquests compostos es refereixen al carboni orgànic, 360 i 170 µg/g C, respectivament. Aquestes diferències revelen dos trets predominants. Primerament, els perfils de distribució entre les mostres de sediments glacial i interglacial es caracteritzen per un comportament distintiu. La quantitat d'alcans totals es superior durant el període glacial, fet que a priori indica una contribució d'origen continental molt superior durant períodes freds que durant els períodes càlids. Aquest augment en la contribució de plantes superiors d'origen continental durant el període glacial és coherent amb el que ja s'havia observat anteriorment en períodes climàtics més recents a la mateixa zona d'estudi, com per exemple, durant l'última era glacial (Rodrigues et al., 2010).

Taula 5. Concentració dels lípids neutres més abundants, en ng/g de pes sec –entre parèntesi en µg/g C–, i les seves relacions en els sediments marins del marge Ibèric occidental dels períodes glacial i interglacial (IODP U1385).

	Glacial	Interglacial
Composició elemental		
TOC (%)	0.30	0.50
TN (%)	0.036	0.028
TN/TOC	0.12	0.056
CaCO ₃ (%)	28.0	43.3
<i>n</i>-Alcans		
Σ C ₂₅ -C ₃₃ <i>n</i> -alcans	1070 (360)	860 (170)
ACL ₂₅₋₃₃	29.4	29.6
C ₃₁ /C ₂₉ <i>n</i> -alcans	0.86	1.3
<i>n</i>-Alcan-1-ols		
Σ C ₂₂ -C ₃₂ <i>n</i> -alcan-1-ols	890 (300)	870 (170)
ACL ₂₂₋₃₂	25	26
Esterols i hopanols		
Σ C ₂₇ -C ₂₉ esterols	730 (240)	930 (190)
Σ estanol/Σ estenols	1.8	2.0
C ₂₇ Δ ⁵	39 (13)	37 (7.4)
C ₂₇ 5β(H)/(C ₂₇ Δ ⁵ +C ₂₇ 5β(H))	0.33	0.53
C ₂₇ 5β(H)/(C ₂₇ 5α(H)+C ₂₇ 5β(H))	0.18	0.29
C ₂₇ 5α(H)/(C ₂₇ Δ ⁵ +C ₂₇ 5α(H))	0.69	0.74
epi-C ₂₇ 5α(H)/(C ₂₇ Δ ⁵ +epi-C ₂₇ 5α(H))	0.37	0.66
Σ hopanols	150 (50)	260 (52)
Isoprenoides and terpenoides		
Fitol	1.1 (0.38)	3.5 (0.7)
C _{25:4} HBI	0.8 (0.27)	15 (2.9)
C _{30:4} HBI	0.7 (0.23)	15 (3.0)
α-Amirina	28 (9.2)	36 (7.1)
Tetrahimanol	5.6 (1.9)	11 (2.1)
Alquenones i alquenols		
Uk ³⁷ -SST	10.7	19.8
Σ C _{37:(2+3)} alquenones	600 (200)	1500 (290)
C _{37:4} /C _{37:(2+3+4)} alquenones	0.02	0
Σ C ₃₇₋₃₉ alquenones	1300 (440)	2900 (580)
Σ C ₃₇₋₃₈ alquenols	50 (17)	160 (31)
Hidrocarburs aromàtics policíclics		
Retè	0.05 (0.017)	0.09 (0.018)
Perilè	0.28 (0.093)	0.31 (0.062)

El segon tret distintiu comporta les distribucions diferencials dels perfils cromatogràfics, amb màxims dels homòlegs de *n*-nonacosà i *n*-hentriacontà en la mostra de sediment glacial i interglacial, respectivament. Aquests contrast és consistent amb altres estudis publicats, i mostra que els homòlegs de *n*-alcans de cadena més llarga son sintetitzats per la vegetació terrestre que predomina en climes més càlids (Simoneit, 1977; Simoneit et al., 1991).

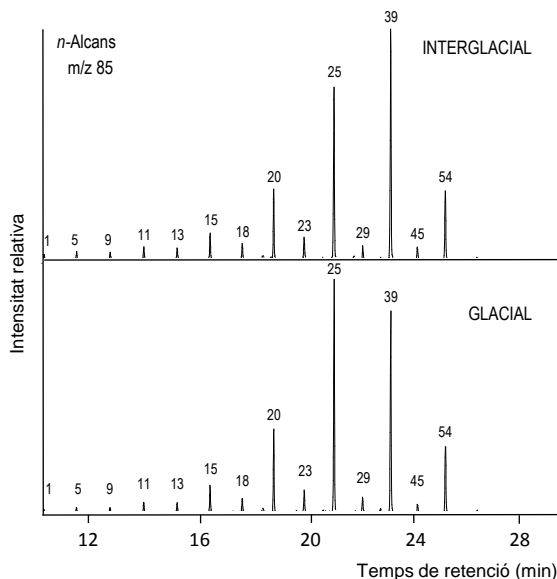


Figura 13. Fragmentogrames de l'ió representatiu dels *n*-alcans ($m/z = 85$) corresponents a les fraccions neutres de les mostres interglacial (superior) i glacial (inferior). Aquests cromatogrames mostren els patrons de distribució típics de períodes interglacial i glacial. Els números es refereixen als compostos orgànics de la Taula 3.

***n*-Alcan-1-ols.** Aquests compostos constitueixen un altre grup majoritari de lípids neutres en els sediments marins analitzats. Generalment, aquest grup de compostos es troba en major abundància que els *n*-alcans, i en concentracions més elevades en els sediments glacials, en relació a les concentracions de carboni orgànic (Taula 5). El fragmentograma de l'ió representatiu dels *n*-alcan-1-ols ($m/z 75$, $[\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2]^+$) de les mostres de sediment glacial i interglacial es presenta a la Figura 14. Les distribucions característiques dels fragmentogrames de l'ió representatiu són semblants en ambdues mostres. La distribució dels *n*-alcan-1-ols comprèn els homòlegs *n*-C₁₇ i *n*-C₃₄, amb

predomini parell, dominat per l'*n*-hexaconan-1-ol. Les distribucions característiques dels fragmentogrames són molt similars en ambdues mostres. Les distribucions dels *n*-alcan-1-ols centrades en l'*n*-hexacosan-1-ol són típiques d'aportacions de plantes superiors (Simoneit, 1977; Gagosian et al., 1981).

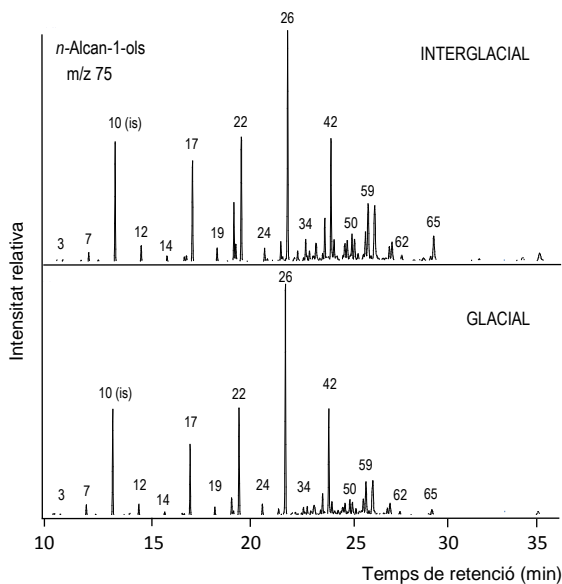


Figura 14. Fragmentogrames de l'ió representatiu dels *n*-alcan-1-ols ($m/z = 75$) corresponents a les fraccions neutres de les mostres interglacial (superior) i glacial (inferior). Aquests cromatogrames mostren les distribucions típiques dels períodes interglacials i glacials. Els números es refereixen als compostos orgànics de la Taula 3.

Esterols. Les distribucions d'aquests compostos en ambdós sediments estan dominades per $5\alpha(\text{H})$ -colestan- 3β -ol (41), 24-metilcolest-5,22(E)-dien- 3β -ol (43), 24-metilcolest-5-en- 3β -ol (48), 24-etilcolest-5,22-dien- 3β -ol (51), 24-etil- $5\alpha(\text{H})$ -colest-22-en- 3β -ol (52), 24-etilcolest-5-en- 3β -ol (55), 24-etil- $5\alpha(\text{H})$ -colest- 3β -ol (56) i 4 α ,23,24-trimetil- $5\alpha(\text{H})$ -colest-22-en- 3β -ol (58) (Figura 15). Altres esterols com ara 24-nor- $5\alpha(\text{H})$ -colest-22(E)-en- 3β -ol (27), 27-nor-24-metilcolest-5,22(E)-dien- 3β -ol (28), colest-5,22-dien- 3β -ol (36), colest-22-en- 3β -ol (38), 24 α -metil-22E-dehidrocolesterol (46) es van trobar en quantitats més baixes (Figura 15).

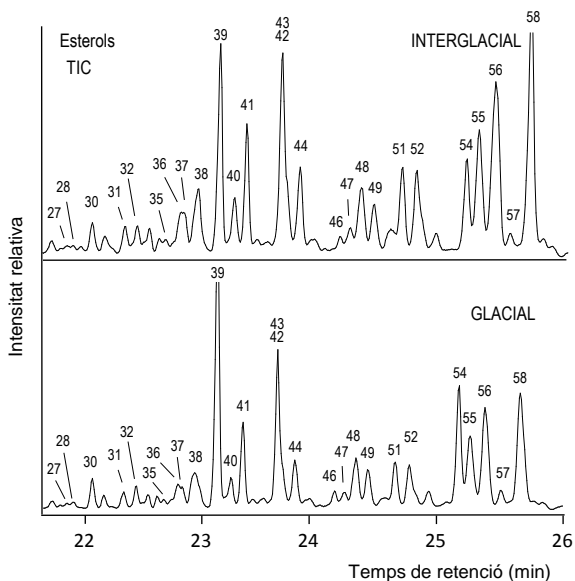


Figura 15. Cromatogrames de gasos d'alta resolució representatius de la fracció neutra de les mostres interglacial (superior) i glacial (inferior) corresponents als esterols. Aquests cromatogrames mostren els patrons de distribució típics de períodes interglacial i glacial. Els números es refereixen als compostos orgànics de la Taula 3.

Aquests compostos es troben en una gran varietat d'organismes, tant en plantes superiors com en algues i organismes heteròtrofs, i per tant, ofereixen poca informació taxonòmica. No obstant això, cal destacar l'elevat nombre de compostos detectats en ambdues mostres. L'observació detallada de les parelles de compostos en els perfils cromatogràfics mostren diferències substancials entre períodes. L'elevada abundància dels $5\alpha(\text{H})$ -estanols (Figura 15, Taula 5) constitueix un tret distintiu d'aquestes barreges d'esterols, per exemple, els $5\alpha(\text{H})$ -colestan- 3β -ol i 24-etil- $5\alpha(\text{H})$ -colestan- 3β -ol són més abundants que els seus homòlegs insaturats Δ^5 . Això és un tret característic dels processos microbians de reducció en els ambients sedimentaris (Wakeham i Lee, 1989; Volkman, 2005). Aquests processos també generen $5\beta(\text{H})$ -estanols, però en concentracions més baixes que els epímers $5\alpha(\text{H})$ (Grimalt et al., 1990). La proporció relativa de $5\beta(\text{H})$ i $5\alpha(\text{H})$ estanols i $5\beta(\text{H})$ -colestan- 3α -ol va constituir un tret representatiu més per a la diferenciació entre els sediments glacial i interglacial, amb una abundància major dels isòmers $5\beta(\text{H})$ i $5\beta(\text{H})$ en el sediment interglacial (Taula 5). La proporció

major dels isòmers $5\beta(H)$ indica un augment de les condicions reductores que és consistent amb l'abundància elevada de marcadors de productivitat primària detectats, com ara les alquenones, fitol i HBI corresponents a la mostra de sediment interglacial (Taula 5).

Hopanols. Les distribucions d'aquests compostos estan dominades pels homòlegs $17\beta,21\beta(H)$ -hopan-30-ol (64), $17\beta,21\beta(H)$ -homohopan-31-ol (67) i $17\beta,21\beta(H)$ -dihomohopan-32-ol (68) en ambdues mostres glacial i interglacial (Figura 16). Aquests compostos són indicadors de l'activitat microbiana en els sediments (Ourisson et al., 1987). Els hopanols es van trobar en concentracions més altes en les mostres interglacials que en les d'origen glacial, 260 ng/g i 150 ng/g de pes sec, respectivament. Aquest tret entre períodes es correspon amb una major activitat microbiana durant l'època càlida i és consistent amb els resultats obtinguts en la composició del contingut d'esterols.

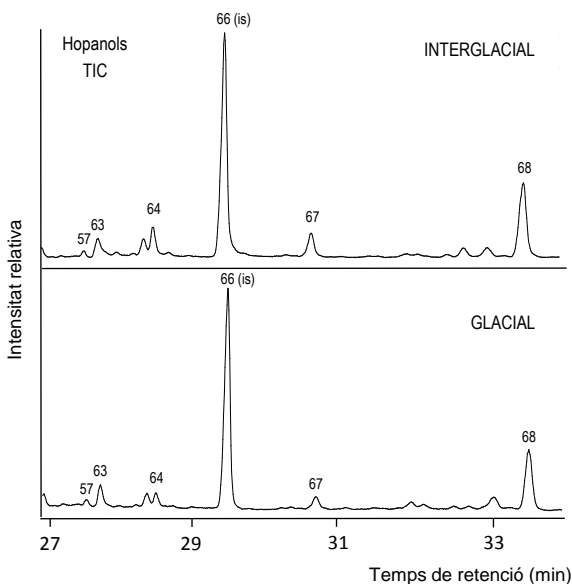


Figura 16. Cromatogrames de gasos d'alta resolució representatius de la fracció neutra de les mostres interglacial (superior) i glacial (inferior) corresponents als hopanols. Aquests cromatogrames mostren els patrons de distribució típics de períodes interglacial i glacial. Els números es refereixen als compostos orgànics de la Taula 3.

Alquenones. Les metil i etil cetones lineals (alquenones) de 37 a 40 àtoms de carboni trobades en ambdues mostres glacial i interglacial es mostren en els cromatogrames de la Figura 17. Les alquenones més abundants que es van identificar corresponen principalment als metil i etil homòlegs de C_{37} i C_{38} amb dos, tres o quatre insaturacions: (E,E,E)-8,15,22-heptatriacontatrien-2-ona ($C_{37:3}Me$, 70), (E,E)-15,22-heptatriacontadien-2-ona ($C_{37:2}Me$, 71), (E,E,E)-9,16,23-octatriacontatrien-3-ona ($C_{38:3}Et$, 75), (E,E,E)-9,16,23-octatriacontatrien-3-ol ($C_{38:3}Me$, 76), (E,E)-16,23-octatriacontadien-3-ona ($C_{38:2}Et$, 77) i (E,E)-15,22-octatriacontadien-2-ona ($C_{38:2}Me$, 78). També es va trobar l'etil cetona de C_{39} però en concentracions menors (Figura 12, Taula 5). Aquests compostos, sintetitzats per algues haptòfites, exhibeixen diferències quantitatives entre les mostres de sediment glacial i interglacial. En la mostra glacial es van observar majors proporcions relatives de l'homòleg $C_{37:3}Me$ que del $C_{37:2}Me$.

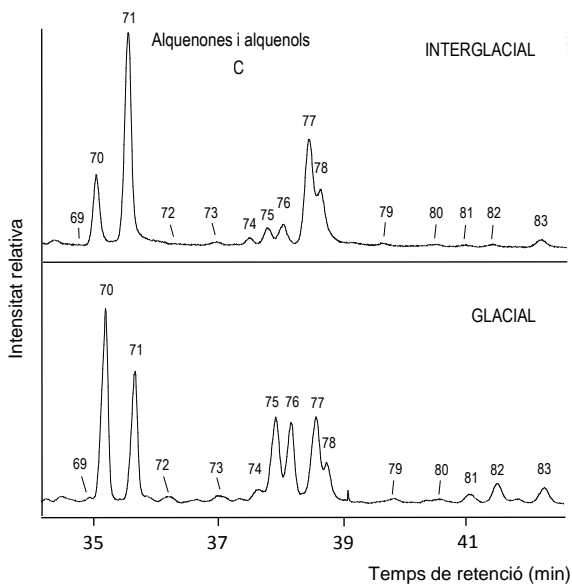


Figura 17. Cromatogrames de gasos d'alta resolució representatius de la fracció neutra de les mostres interglacial (superior) i glacial (inferior) corresponents a les alquenones i alquenols. Aquests cromatogrames mostren els patrons de distribució típics de períodes interglacials i glacials. Els números es refereixen als compostos orgànics de la Taula 3.

Aquests resultats van ser consistents amb les proporcions relatives de la relació d'aquests dos compostos d'alquenones i la temperatura de la superfície del mar (Marlowe et al., 1984ab; Prahl i Wakeham, 1987; Müller et al., 1998). Els valors de $U^{K'}_{37}$ obtinguts emprant la recta de calibració de Muller et al. (1998) a partir de les composicions de les mescles estudiades en els períodes glacial i interglacial, van proporcionar valors de temperatura equivalents a 10.7 °C i 19.8 °C, respectivament. A més, l'abundància elevada de l'homòleg C_{37} triinsaturat durant el període glacial també s'observa en la distribució d'homòlegs de C_{38} , que exhibeixen pics més intensos dels homòlegs $C_{38:3}Et$ i $C_{38:3}Me$ (Figura 17, Taula 5). Les concentracions totals d'alquenones també es poden utilitzar com a indicador de la productivitat marina (Martrat et al., 2007, Villanueva et al., 1998, 2001). La suma total de la concentració d'alquenones fou de 1321 i 2890 ng/g de pes sec per la mostra glacial i interglacial, respectivament. Aquests resultats mostren concentracions més elevades en la mostra de sediment interglacial que és indicatiu d'aigües més riques en nutrients. Aquest resultat es consistent amb les concentracions detectades en altres marcadors orgànics de productivitat marina, com ara els esterols i fitol (Taula 5).

Alquenols. A les mostres estudiades també es troben distribucions d'alquen-2- i 3-ols di- i tri-insaturats de C_{37} - C_{38} àtoms de carboni (Figura 17) que són paral·les a les distribucions de les alquenones abans esmentades. Aquests tenen concentracions molt més baixes que les alquenones, 50 i 157 ng/g de pes sec en la mostra glacial i interglacial, respectivament. La presència d'alquenols fa pensar que aquests també poden provenir de les algues haptòfites o bé ésser generats per reducció microbiana de les alquenones (Rontani et al., 2001). A més, i contràriament a les distribucions d'alquenones, l'alquenol $C_{37:2}Me$ va ser l'homòleg C_{37} predominant en les barreges d'alquenols. Aquesta distribució es va observar fins i tot en la mostra de sediment glacial, on l'alquenona $C_{37:3}Me$ era el component principal del perfil cromatogràfic.

Isoprenoides. El fitol (3,7,11,15-tetrametil-2(E)-hexacosenol) es va trobar a unes concentracions de 1.1 a 3.5 ng/g de pes sec a la mostra glacial i interglacial, respectivament. Aquest compost forma part de l'estructura química de la clorofil·la. La seva identificació, per tant, reflecteix contribucions d'algues (Rontani i Volkman, 2003), tot mostrant contribucions més elevades en l'època interglacial. Altres isoprenoides altament ramificats, els alquens de C_{25} i C_{30} , amb estructures químiques 2,6,10,14-tetrametil-7-(3-metilpentil)pentadecà (4) i 2,6,10,14,18-pentametil-7-(3-metilpentil)nonadecà (16) es trobaven amb concentracions de 1.5 i 15 ng/g de pes sec en mostres

glacial i interglacial, respectivament. Els HBI mostraren un perfil cromatogràfic diferenciat entre períodes. L'origen d'aquests compostos ve de la síntesi d'algunes espècies de diatomees (Volkman et al., 1994; Sinninghe Damsté et al., 2004; Hernes i Hedges, 2004), i mostrar una concentració total més elevada en la mostra de sediment interglacial, amb una disminució considerable en l'època glacial. Aquests resultats son consistents amb l'elevada productivitat marina registrada en la composició de lípids neutres del període climàtic càlid corresponent a la mostra interglacial.

Triterpenoides. En ambdues mostres s'han identificat triterpenoides pentacíclics, com ara olean-12-en-3 β -ol (β -amirina, 53) i el urs-12-en-3 β -ol (α -amirina, 57). Aquests compostos són constituents de plantes superiors (Volkman, 2005; Venkatesan, 1989). La concentració de l'isòmer principal (α -amirina) mostrà continguts de 28 ng/g de pes sec i 36 ng/g de pes sec, en les mostres glacial i interglacial, respectivament. L' α -amirina era sensiblement més alta en el sediment interglacial. Aquest resultat obtingut no segueix la tendència observada per a tots els altres lípids detectats provinents de plantes superiors, que són més abundants en la mostra de sediment glacial. En canvi, entre espècies de plantes superiors representades per l' α -amirina, es mostra que les contribucions d'aquest constituent són més abundants en l'època interglacial. Un altre triterpenoide pentacíclic, el tetrahymanol (63), també s'identificà en una concentració relativa destacable. Aquest compost és característic de l'activitat microbiana (Venkatesan, 1989), i es detectà en concentracions de 5.6 i 11 ng/g de pes sec en les mostres glacial i interglacial, respectivament (Taula 5). La concentració major en el sediment interglacial és coherent amb el grau més alt de transformacions microbianes observades en la composició d'esterols durant aquest període climàtic.

Hidrocarburs aromàtics policíclics. Les mostres estudiades també contenen hidrocarburs aromàtics policíclics. Els únics compostos trobats d'aquest grup de molècules foren el retè (6) i el perilè (21). Aquests compostos tenen concentracions relativament semblants en ambdues mostres glacials i interglacials de 0.05 i 0.09 ng/g pes sec (0.017 i 0.018 μ g/g C) i 0.28 i 0.31 ng/g pes sec (0.093 i 0.062 μ g/g C), respectivament (Taula 5). El retè es pot originar a partir de la combustió de coníferes (Ramdahl, 1983; Grimalt e al., 2004) o bé per transformació post-deposicional de compostos diterpènics (Alexander et al., 1987; Simoneit et al., 1986). La similitud de concentracions en ambdós períodes suggereix un origen més aviat relacionat amb processos de transformació post-deposicional enlloc de contribucions directes com ara la combustió de fusta. D'altra banda, l'altre hidrocarbur aromàtic policíclic detectat, el perilè, és també un producte dels processos de diagènesi de la

transformació de la MO que generalment es troba en sediments d'aigua dolça (Fernandez et al., 2000) i marins (Ventakesan, 1988). De la mateixa manera que el retè, la similitud de concentracions de perilè en ambdós períodes glacials i interglacials en concentracions relativament similars (Taula 5) suggereix una contribució relacionada amb processos de transformació post-deposicional.

4.1.1.3 CONCLUSIONS

Els lípids neutres sedimentaris glacials i interglacials permeten la caracterització de les diferències d'aquests canvis climàtics en els ecosistemes pelàgics marins. L'anàlisi per GC-MS d'aquests compostos després de formar els trimetilsilil èters dels grups hidroxil proporciona un mètode analític útil per a la caracterització dels ambients deposicionals glacials-interglacials. L'estudi d'aquests en el marge Ibèric continental ha permès identificar diversos aspectes dels ambients marins a alta mar relacionats amb aquests períodes, com ara les diferències de la temperatura de la superfície del mar (a partir de les relacions d'alquenones de C₃₇), la productivitat marina, més elevada en el període interglacial (concentració major d'alquenones, esterols, fitol, HBI, alquenols), i diversos processos de degradació microbiana, també més extensos en el període interglacial (major abundància relativa de 5 α (H)- i 5 β (H) estanols, concentracions més altes d'hopanols i tetrahimanol). El contingut de lípids neutres del període glacial mostrà contribucions més elevades de plantes superiors originàries d'àrees continentals. Aquestes contribucions es van posar de manifest en les distribucions d'*n*-alcans de C₂₅-C₃₃ àtoms de carboni i *n*-alcan-1-ols de C₂₂-C₃₀ àtoms de carboni amb predomini imparell i parell, respectivament. La composició relativa dels *n*-alcans fou coherent amb les diferències observades en les espècies de plantes predominants en períodes freds i càlids, i, concretament, mostraren una longitud de cadena mitjana més curta durant els períodes freds.

4.1.2 MATÈRIA ORGÀNICA SEDIMENTÀRIA MARINA EN PERÍODES GLACIALS I INTERGLACIALS (MIS 45-33)

4.1.2.1 INTRODUCCIÓ

El marge Ibèric occidental és una regió estratègica que registra diferents influències climàtiques presents a l'Oceà Atlàntic (p.ex., Shackleton et al., 2000, Vautravers i Shackleton de 2006, Martrat et al., 2007, Voelker et al., 2009, Rodrigues et al., 2010, 2011; Expedició 339 científics, 2013). Aquesta registra canvis en el sistema de transport global de calor i permet correlacionar de manera inequívoca aportacions marines i terrestres. L'entorn oceanogràfic es veu afectat per la descàrrega del riu (Tajo) (Rodrigues et al., 2010) i per ser una regió sensible al registre dels processos impulsats pel vent, com el transport de pols, l'aflorament d'aigües profundes i la precipitació (Abrantes et al., 1991, Silva et al., 2009, Tzedakis et al., 2009; Hodell et al., 2013). Per tant, en un mateix registre sedimentari, fora d'ambigüitats provinents de la comparació de dades de registres diferents, es poden comparar fenòmens climàtics ocorreguts al mar i als continents.

En els últims anys, l'ús de marcadors orgànics s'ha convertit cada vegada més en un eina essencial dels estudis ambientals per distingir els diferents ambients sedimentaris i la reconstrucció dels ecosistemes i ambients terrestres i marins del passat (p.ex., la reconstrucció de les temperatures de la superfície del mar, la salinitat, la variabilitat hidrològica, el tipus de vegetació, les aportacions de material continental als ambients marins, etc.) (Eglinton i Eglinton, 2008). La regió d'estudi constitueix doncs una àrea interessant perquè es va rebre una concentració alta de MO i permet avaluar l'origen i redistribució de les aportacions sedimentàries dipositades en el fons marí. Tot i que el contingut de lípids representa només una petita proporció de la MO sedimentària (Tegelaar et al., 1989), la seva complexitat i l'estabilitat geoquímica ofereix una gran quantitat d'informació que es pot utilitzar per caracteritzar els ambients deposicionals. L'anàlisi de la composició de marcadors orgànics s'ha estudiat en ambients propers al marge continental (p.ex., Grimalt et al., 1990; Grimalt i Albaigès, 1990; Goñi i Hedges, 1995; González-Vila et al., 2003; Sánchez-García et al., 2008), i s'ha vist que representa una eina geoquímica valuosa. No obstant, s'ha treballat poc la significació d'aquests canvis en relació a les variacions climàtiques del planeta.

Com a conseqüència dels resultats obtinguts en el primer estudi, aquest capítol de la memòria de Tesi es va enfocar en l'avaluació i interpretació dels marcadors lipídics prèviament detectats en un context d'interval de temps llarg i continuu tot emprant un nombre de mostres més elevat de sediments marins corresponents a varis períodes glacials i interglacials consecutius (MIS 45-33). Les mostres de sediments analitzades es prengueren de la part superior del testimoni marí IODP U1385 a 161.3-126.6 metres de profunditat. Es va seleccionar una mostra representativa per a cada un dels períodes glacials (MIS 34, 36, 38, 40, 42 i 44) i interglacials (MIS 33, 35, 37, 39, 41, 43 i 45). El model d'edat estimat fou derivat del de Hodell et al 2015, d'acord amb els criteris d'unificació de models d'edat acordats per aquest testimoni (Taula 6). Aquest estudi té com objectiu proporcionar una informació exhaustiva de les distribucions lipídiques sedimentàries marines que permeti obtenir una major informació sobre l'evolució temporal dels ambients biogeoquímics i els impulsors climàtics marins i continentals registrats en el marge Ibèric occidental durant els períodes glacials i interglacials

Taula 6 Selecció de les mostres representatives de períodes glacials i interglacials del testimoni IODP U1385. La cronologia adoptada segueix el model d'edat de Hodell et al. (2015), que deriva de la correlació del registre $\delta^{18}\text{O}$ bentònic (Figura 2b) amb el registre conjunt de referència de Lisiecki i Raymo, (2005). Ka=quilo anys; Exp=expedició; crmcd = metres corregits del conjunt de testimonis; MIS=estadi isotòpic marí.

Exp.	Lloc	Testimoni	Profunditat (crmcd)	Edat (ka)	MIS
339	U1385	E17H5	160.57	1395.1	45
339	U1385	E17H3	157.81	1374.2	44
339	U1385	D16H2	155.04	1355.7	43
339	U1385	D16H1	152.45	1336.3	42
339	U1385	E16H6	149.17	1315.4	41
339	U1385	D15H6	146.87	1298.6	40
339	U1385	D15H4	144.43	1278.6	39
339	U1385	D15H2	141.77	1251.1	38
339	U1385	D15H1	140.07	1233	37
339	U1385	D14H7	136.15	1198.1	36
339	U1385	D14H3	132.73	1167.3	35
339	U1385	E14H4	128.42	1128.4	34
339	U1385	D13H6	126.17	1108.2	33

4.1.2.2 COMPOSICIÓ LIPÍDICA SEDIMENTÀRIA

Donats els resultats positius descrits en el capítol anterior, en aquest segon estudi es va aplicar la mateixa metodologia analítica per a la identificació sistemàtica de l'àmplia varietat de marcadors lipídics dipositats en les mostres representatives dels períodes glacials i interglacials del testimoni marí IODP U1385 (Taula 6, Figura 18ab). Les distribucions lipídiques permeten obtenir informació sobre les font, origen i processos diagenètics. Les concentracions de cada grup de compostos lipídics i els càlculs respectius dels índexs i relacions característiques dels marcadors orgànics es presenten en les Taules 8 i 9. La significació de cada tipus de les distribucions lipídiques es comenta en els paràgrafs següents.

Composició orgànica elemental. Les concentracions i càlculs estadístics de la composició orgànica elemental (TOC i TN) mesurats en les mostres glacials i interglacials del testimoni IODP U1385 es mostren a les Taules 7 i 8. El TOC és un indicador de la MO en els sediments, residu dels processos de remineralització (Meyers, 2003). El valors del TOC, expressats com a percentatge (%), oscil·len entre 0.3 i 0.6% (Figura 19, Taula 7).

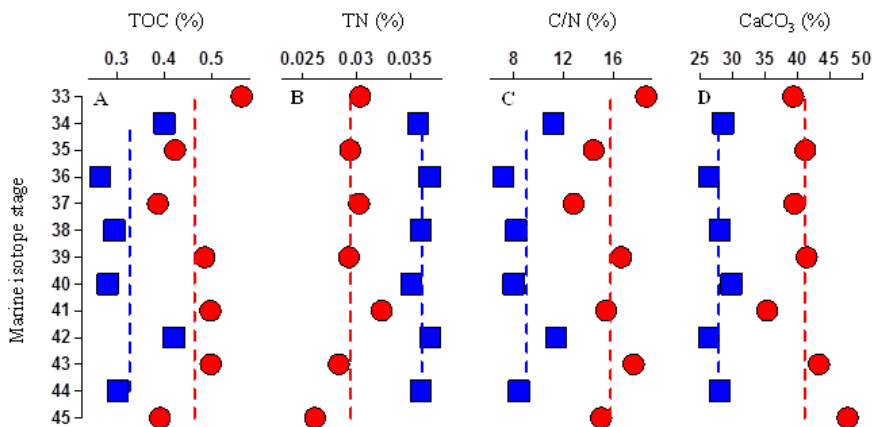


Figura 19. Composició orgànica elemental de la matèria orgànica en les mostres representatives dels períodes glacials (quadrats blaus) i interglacials (cercles vermells) del testimoni IODP U1385 entre el MIS 45 a 33. (A) TOC, (B) TN, (C) la relació entre el TOC i TN (TOC/TN) i (D) el contingut de carbonat de calci (CaCO₃). Les línies discontinües indiquen el valor mig del conjunt de mostres interglacials i glacials.

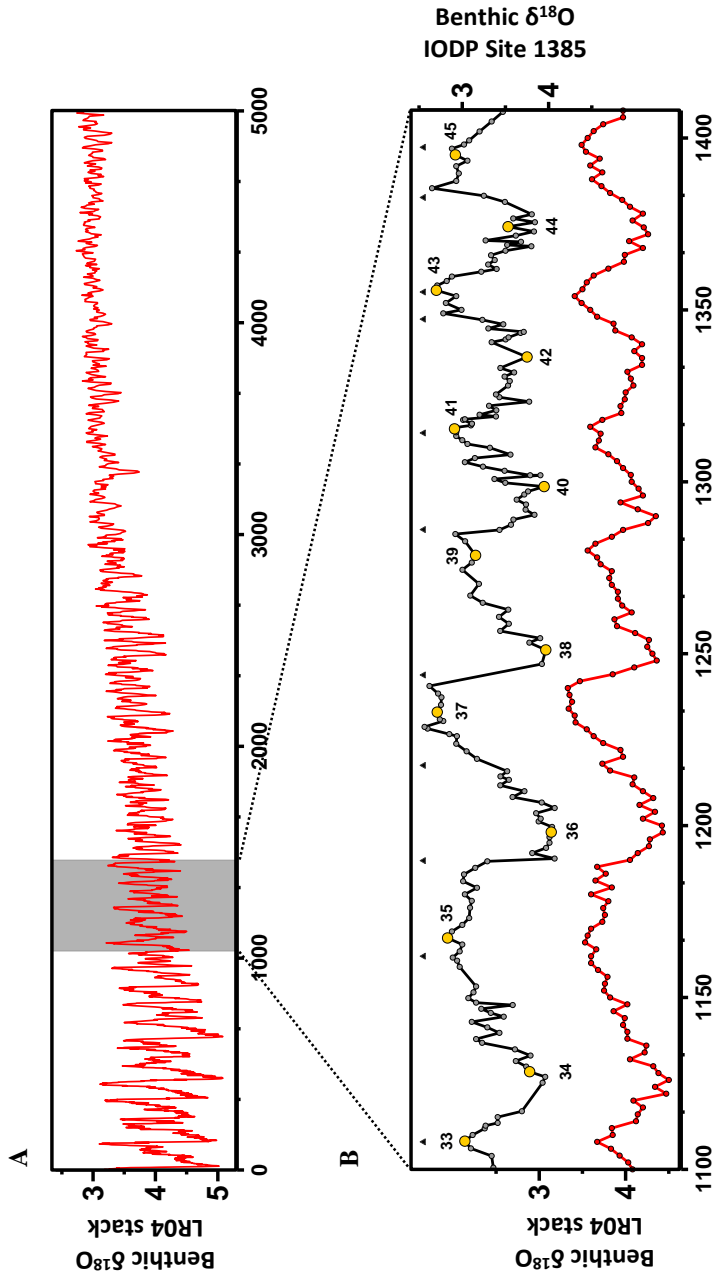


Figura 18a. (A) Registre conjunt de $\delta^{18}\text{O}$ bentònic LR04 (Lisiecki i Raymo, 2005) (B) Registre $\delta^{18}\text{O}$ bentònic LR04 (Lisiecki i Raymo, 2005) en vermell (a baix), i registre $\delta^{18}\text{O}$ bentònic IODP U1385 (Hodell et al., 2015) en negre (a dalt) amb la identificació dels MIS 45-33. Els triangles negres representen els punts de control cronològics, i els cercles grocs marquen les mostres de sediments glacials i interglacials seleccionades d'acord amb la Taula 6.

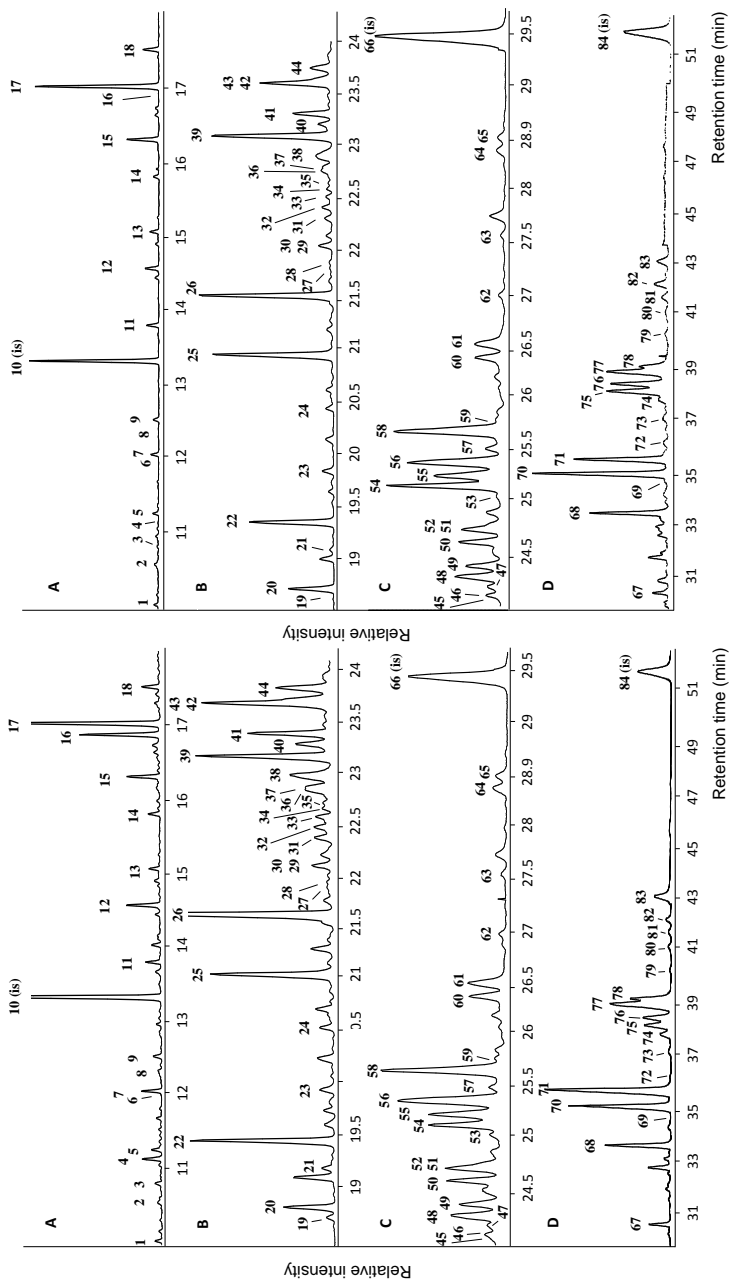


Figura 18b. Cromatogrames de gasos representatius de la fracció neutra (A-D) d'una de les mostres interglacials (MIS 43, costat esquerre) i glacial (MIS 44, costat dret). Els números representen els compostos de la Taula 3. Els grups hidroxil es van derivatitzar en trimetilsilil èters abans de l'anàlisi per GC. IS=patró intern.

Taula 7. Concentració dels lípids neutres més abundants, en ng/g de pes sec, i les seves relacions en els sediments marins del marge Ibèric occidental dels períodes glacials i interglacials del MIS 45 a 33 (IODP U1385). ND=no detectat.

	Marine Isotope Stage (MIS)												
	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33
<u>Bulk organic matter</u>													
TOC (%)	0.39	0.30	0.50	0.42	0.50	0.28	0.49	0.30	0.39	0.27	0.42	0.40	0.56
TN (%)	0.026	0.036	0.028	0.037	0.032	0.035	0.029	0.036	0.030	0.037	0.029	0.036	0.030
TOC/TN	15.0	8.4	17.0	11.0	15.0	8.0	16.6	8.2	12.8	7.2	14.4	11.2	18.6
CaCO ₃ (%)	47.8	28.0	43.3	26.3	35.3	29.8	41.4	28.0	39.5	26.3	41.2	28.5	39.3
<u>n-Alkanes</u>													
Σ C ₂₅ -C ₃₃ n-alkanes	690	1070	860	1060	1020	1010	960	1100	730	1100	740	1050	950
ACL ₂₅₋₃₃	30.0	30	30.2	30.0	30.2	29.9	30.2	30.1	30.3	29.9	30.2	30.1	30.4
CPI	6.0	9.0	6.9	5.4	6.6	9.4	5.6	8.7	8.3	9.3	7.0	7.6	5.8
C ₃₁ /C ₂₇ n-alkane	4.1	2.9	3.6	2.8	3.6	2.9	3.5	3.2	4.1	2.9	3.8	3.1	4.4
<u>n-Alkan-1-ols</u>													
Σ C ₂₂ -C ₃₂ n-alkan-1-ols	400	890	870	810	1080	520	440	970	550	1030	890	980	1270
ACL ₂₂₋₃₂	26.0	25.0	26.0	25.9	26.4	26.0	25.8	26.0	26.4	26.3	26.0	25.6	26.5
CPI	10.8	13.2	11.0	13.5	11.1	14.2	9.3	14.1	13.4	12.7	13.1	12.7	13.1
API	0.36	0.47	0.54	0.49	0.64	0.48	0.32	0.48	0.47	0.55	0.57	0.58	0.62
HPA	0.26	0.38	0.40	0.37	0.39	0.33	0.22	0.38	0.32	0.41	0.44	0.44	0.49
<u>Sterols and hopanoids</u>													
Σ C ₂₇ -C ₂₉ sterols	440	730	930	540	899	292	453	490	412	445	731	795	1296
Σ stanols/Σ stenols	1.8	1.8	2.0	1.9	2.0	1.8	1.9	1.8	2.1	2.1	2.0	1.7	1.8
C ₂₇ Δ ⁵	28.0	39.0	37.0	24.0	25.0	13.0	22.0	27.0	11.0	10.0	26.0	52.0	72.0
C ₂₇ 5β(H)/C ₂₇ Δ ⁵ +C ₂₇ 5β(H)	0.39	0.33	0.53	0.38	0.47	0.42	0.48	0.34	0.52	0.47	0.42	0.40	0.16
C ₂₇ 5β(H)/C ₂₇ 5α(H)+C ₂₇ 5β(H)	0.31	0.18	0.29	0.27	0.23	0.29	0.36	0.25	0.26	0.24	0.23	0.27	0.09
C ₂₇ 5α(H)/C ₂₇ Δ ⁵ +C ₂₇ 5α(H)	0.58	0.69	0.74	0.62	0.75	0.63	0.62	0.61	0.75	0.73	0.71	0.64	0.65
epi-C ₂₇ 5α(H)/C ₂₇ Δ ⁵ +epi-C ₂₇ 5α(H)	0.43	0.37	0.66	0.47	0.60	0.43	0.55	0.4	0.73	0.63	0.66	0.49	0.39
Σ hopanols	87	149	261	129	209	58	115	114	114	95	202	168	254
<u>Isoprenoids and terpenoids</u>													
Phytol	3.4	1.1	3.5	1.3	3.5	0.4	4.9	2.7	0.8	0.5	2.0	5.1	4.1
C _{25:4} HBI	8.2	0.8	14.6	0.3	10.7	0.7	9.4	0.2	0.2	0.2	3.3	0.7	6.5
C _{30:4} HBI	10.2	0.7	15.0	4.8	32.9	0.5	27.3	0.5	3.8	0.5	0.1	0.5	1.2
α-Amyrin	12.0	27.7	35.6	18.1	17.0	5.3	17.5	4.2	18.2	5.5	25.7	19.3	30.0
Tetrahymanol	4.7	5.6	10.7	5.7	7.5	3.9	5.5	5.0	6.2	4.7	7.7	7.2	11.5
<u>Alkenones and alkenols</u>													
Uk ³⁷ -SST	19.1	10.7	19.8	14.4	19.5	9.3	17.4	9.7	19.2	12.8	19.4	6.0	18.0
Σ C _{37:(2+3)} alkenones	786	602	1464	504	931	295	621	350	467	355	969	862	1505
C _{37:4} /C _{37:(2+3+4)} alkenones	ND	0.02	ND	ND	ND	0.01	ND	0.05	ND	0.02	ND	0.05	ND

Taula 8. Càlculs estadístics a partir de la composició de les mostres de sediment dels períodes glacials (MIS 34, 36, 38, 40, 42 i 44) i interglacials (MIS 33, 35, 37, 39, 41, 43 i 45) del testimoni IODP U1385. La concentració mitjana dels lípids neutres més abundants s'expressa en ng/g de pes sec. També s'indiquen les desviacions estàndard (σ) i les distribucions de probabilitat de Student.

	TOC (%)		TN (%)		TOC/TN		CaCO ₃ (%)				
	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ			
Interglacial	0.46	0.065	0.029	0.002	15.8	2.0	41.1	3.8			
Glacial	0.33	0.066	0.036	0.001	9.1	1.8	27.8	1.4			
	$\Sigma C_{27}-C_{33}$		ACL ₂₅₋₃₃		CPI		C ₃₁ /C ₂₇				
Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ		
Interglacial	134	0.006	30.2	0.10	0.002	6.6	0.9	0.048	3.9		
Glacial	1060	32	30.0	0.08	0.048	8.2	1.5	0.32	0.0006		
	$\Sigma C_{27}-C_{33}$		ACL ₂₂₋₃₂		CPI		API		HPA		
Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ
Interglacial	785	333	26	0.35	0.11	11	1.8	0.007	0.50	0.12	0.32
Glacial	867	184	25.9	0.30	0.68	13	0.68	0.51	0.04	0.38	0.04
	$\Sigma C_{27}-C_{29}$ sterols		Σ stanols/ Σ sterols		C ₂₇ A ⁵		Σ hopanols				
Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ
Interglacial	737	329	1.9	0.13	0.02	31	20	0.34	0.09	0.06	0.23
Glacial	548	186	1.8	0.14	0.16	27	16	0.06	0.02		
	$C_{27}5\alpha(H)/C_{27}A^{5}+C_{27}5\alpha(H)$		$ept-C_{27}5\alpha(H)/(C_{27}A^{5}+ept-C_{27}5\alpha(H))$		$C_{27}5\beta(H)/(C_{27}A^{5}+C_{27}5\beta(H))$		$C_{27}5\beta(H)/C_{27}5\alpha(H)+C_{27}5\beta(H)$				
Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ
Interglacial	0.69	0.07	0.17	0.58	0.13	0.0005	0.42	0.13	0.008	0.25	0.09
Glacial	0.66	0.05	0.47	0.47	0.09	0.0005	0.39	0.05	0.25	0.25	0.04
	Phytol		C _{28,34} HBI		C _{30,32} HBI		σ -Amyrin		Tetrahymanol		
Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ
Interglacial	3.2	1.4	0.14	7.6	4.8	0.009	12.9	0.03	22.3	8.4	7.7
Glacial	1.8	1.8	0.5	0.5	0.3	1.7	1.2	1.7	13.3	9.7	5.3
	U ⁿ -SST		$\Sigma C_{37,42,49}$ alkenones		$\Sigma C_{37,39}$ alkenones		$C_{37,42}/C_{37,42,49}$ alkenones		$\Sigma C_{37,38}$ alkenols		
Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ
Interglacial	18.9	0.9	0.0004	963	396	0.02	1885	766	0.05	104	39
Glacial	10.5	2.9	0.0004	495	213	0.02	1105	500	0.03	75	30
	Retene		Perylene								
Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ
Interglacial	0.060	0.026	0.42	0.29	0.14	0.38					
Glacial	0.064	0.044	0.34	0.12							

Durant els períodes interglacials es van observar valors de TOC més alts amb una mitjana de 0.46%, mentre que els períodes glacials van mostrar valors més baixos amb una mitjana de 0.34%. El contingut de TN mostra un comportament invers al TOC, amb valors més alts durant les etapes glacials que oscil·len en tendències oposades. El contingut mig de TN varia entre 0.03 i 0.04% (Figura 19B, Taula 8) en els períodes interglacials i glacials, respectivament, i es correlaciona positivament amb el TOC ($r^2 = 0,37$, $p < 0,05$, no es mostra). La relació entre el carboni orgànic total respecte del nitrogen total (TOC/TN) s'ha utilitzat àmpliament per distingir l'origen de la MO (Meyers, 1994, 1997; Goñi et al., 2003). El valor del fitoplàncton marí de la relació TOC/TN és troba generalment prop de 7, mentre que per a les plantes vasculars es troben proporcions superiors a 12 (Meyers, 1994). La relació de TOC/TN trobat per les mostres glacials i interglacials del testimoni IODP U1385 va ser generalment alt, del 7 al 19 (Figura 3C, Taula 7) amb mitjanes de 9.5 i 15.6, respectivament. Els alts valors observats (> 7) suggereixen que la matèria orgànica dipositada en el lloc d'estudi està dominada per contribucions de plantes vasculars terrestres, i probablement per l'escorrentia del riu Tajo. La relació TOC/TN també es correlaciona bé amb les mesures de susceptibilitat magnètica publicades per Hodell et al. (2015), que mostren valors més alts durant els períodes interglacial.

n-Alcans. A partir del fragmentograma de l'ió representatiu dels *n*-alcans (m/z 85, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]^+$) es van obtenir les distribucions d'homòlegs en els períodes glacials i interglacials (no es mostren). De forma coherent amb el primer estudi, el perfil de distribució dels *n*-alcans estava dominat entre els *n*-C₂₁ i *n*-C₃₅ amb predomini imparell, i màxims a *n*-C₂₉ i *n*-C₃₁. Com ja em vist anteriorment, aquesta distribució es característica dels *n*-alcans derivats de les ceres de plantes superiors (Gagosian i Peltzer, 1986). Les concentracions totals de *n*-alcans van ser de 1745 i 1127 ng/g de pes sec per les mostres glacial i interglacial, respectivament (Figura 20A, Taula 7), sent durant els períodes glacials les aportacions més elevades (només un).

Els valors de l'índex de preferència de carboni dels *n*-alcans (CPI_{alk}) (Bray i Evans, 1961) oscil·len entre 5.4 i 9.4, tot indicant que la majoria dels *n*-alcans de cadena llarga deriven de fonts vegetals terrestres (Hedges i Prahl, 1993).

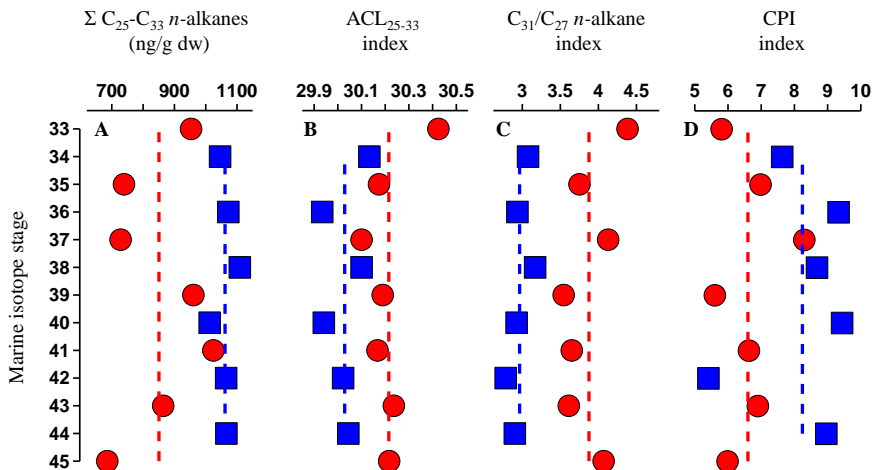


Figura 20. (A) Concentració total dels *n*-alcans de C₂₅-C₃₃, (B) Índex de la mitjana de longitud de cadena (ACL) dels *n*-alcans de C₂₅-C₃₃, (C) Relació dels *n*-alcans C₃₁/C₂₇ i (D) l'índex de preferència de carboni dels *n*-alcans (CPI_{alk}) en les mostres representatives dels períodes glacials (blau) i interglacials (vermell) del testimoni IODP U1385 entre el MIS 45 a 33. Les línies discontinües indiquen els valors mitjans dels períodes interglacials i glacials.

En particular, per a les mostres glacials el registre de CPI_{alk} mostra valors més elevats, amb l'excepció del MIS 42, amb una mitjana per a tots els períodes glacials i interglacials de 8.2 i 6.6, respectivament. Aquestes diferències es poden atribuir a un augment de la biodegradació de la MO durant les etapes interglacials en correspondència a un augment dels processos diagenètics post deposicionals de la MO. Tanmateix, també es pot associar amb una susceptibilitat magnètica més elevada, és a dir, a més entrada de minerals transportats per corrents fluvials més intensos. El valor de la longitud mitjana de la cadena dels *n*-alcans (ACL_{alk}) descriu el nombre mig d'àtoms de carboni per molècula. Aquest es calcula utilitzant únicament els carbonis de numeració imparell de C₂₅-C₃₃ derivat de plantes superiors (Poynter i Eglinton, 1990). La Figura 20B mostra els valors de ACL_{alk} amb una variació entre 30 i 30.2 indicant petites fluctuacions en la font de procedència de les aportacions procedents de plantes superiors al llarg dels períodes glacials i interglacials.

A més, s'observa una correlació, tot i que feble, entre el ACL_{alk} (alcans *n*-C₂₃-C₃₃) i el TOC ($r^2 = 0.35$, $p < 0,05$, no es mostra), que suggereix que una fracció

important del contingut de carboni orgànic implica aportacions procedents de plantes vasculars. Com ja s'ha comentat, els *n*-alcans de cadena llarga ($> C_{27}$) s'utilitzen com a marcadors biològics de plantes superiors perquè són relativament resistents a la degradació bioquímica i als processos de diagènesi en els registres sedimentaris. Les seves distribucions poden reflectir el tipus de vegetació rebuda (Cranwell, 1973; Poynter i Eglinton, 1990). La distribució de *n*-alcans de cadena llarga dominada pels homòlegs *n*-C₂₇-C₂₉ indica, principalment, aportacions vegetals procedents de boscos, mentre que les dominades per l'homòleg *n*-C₃₁ indiquen aportacions procedents de plantes herbàcies. La relació entre *n*-C₃₁ i *n*-C₂₇ s'ha utilitzat per representar l'entrada de plantes procedents de boscos enfront plantes herbàcies (Figura 20C). La distribució observada al llarg dels períodes glacials i interglacials estudiats mostra un patró dual. Per a les mostres corresponents als períodes interglacials la relació entre homòlegs és més alta, el que indica una major concentració de *n*-C₃₁ i, en conseqüència, més aportacions procedent de vegetació herbàcia. No obstant això, el contingut més elevat de l'homòleg *n*-C₂₇ és més freqüent durant els períodes glacials indicant una contribució continental de plantes procedents de boscos. A més, la comparació entre *n*-C₃₁ i *n*-C₂₇ amb la temperatura superficial del mar derivada de les alquenones ($U_{37}^{k'}\text{-SST}$) (Figures 20C i 23A) mostra una correspondència directa consistent en una major contribució de plantes forestals, que creixen sota condicions fredes (glacials) on sintetitzen cadenes de *n*-alcans més curtes per mantenir la viscositat de les ceras de les fulles (Gagosian i Peltzer, 1986). Mentre que valors alts apunten a una vegetació més herbàcia que creix sota condicions climàtiques càlides (interglacials).

***n*-Alcan-1-ols.** Les distribucions característiques dels fragmentogrames de l'ió representatiu dels *n*-alcan-1-ols (m/z 75, $[\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2]^+$) són similars en les mostres de sediment glacials i interglacials (no es mostra). La distribució dels *n*-alcan-1-ols va oscil·lar entre els homòlegs *n*-C₁₇ i *n*-C₃₄, amb predomini senar, i dominat pel compost *n*-hexaconan-1-ol. En línia amb els resultats del primer estudi, les distribucions dels perfils de *n*-alcan-1-ols es troben centrades en l'*n*-hexaconan-1-ol tot indicant aportacions provinents de plantes superiors (Simoneit, 1977; Gagosian et al., 1981). Concretament, es van trobar en major concentració en els sediments dels períodes glacials. La concentració total de *n*-alcan-1-ols va oscil·lar en un marge d'entre 400 i 1270 ng/g de pes sec per les mostres glacials i interglacials (Figura 21A, Taula 7).

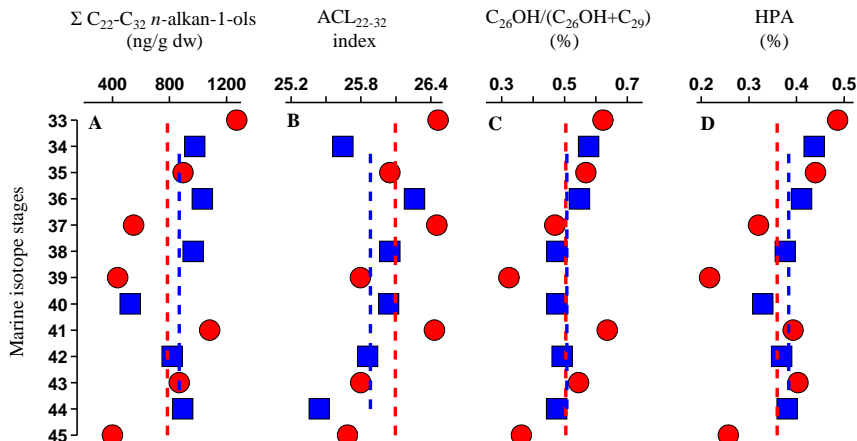


Figura 21. (A) Concentració total dels *n*-alkan-1-ols de C₂₂-C₃₂, (B) Índex de la mitjana de longitud de cadena (ACL) dels *n*-alkan-1-ols de C₂₂-C₃₂, (C) Relació C₂₆OH/(C₂₆OH+ *n*-C₂₉) i (D) Relació *n*-alkan-1-ols de nombre parell de carboni C₂₄-C₂₈ / *n*-alcans de nombre imparell de carboni C₂₇-C₃₁ en les mostres representatives dels períodes glacials (blau) i interglacials (vermell) del testimoni IODP U1385 entre el MIS 45 a 33. Les línies discontinües indiquen els valors mitjans dels períodes interglacials i glacials.

Els valors de l'índex de preferència de carboni dels *n*-alkan-1-ols (CPI_{OH}) oscil·len entre 9.3 i 14.2, i són coherents amb aportacions de fonts terrestres. El patró de CPI_{OH} (Taula 8) manté similituds amb el patró de CPI_{alk}, però a diferència d'aquest, les variacions de CPI_{OH} mostren diferències menys significatives al llarg de les mostres de glacials i interglacials. Els valors del paràmetre ACL_{OH} varien entre 25.4 i 26.5 (Figura 21B, Taula 7). L'abundància relativa de *n*-C₃₂ i la distribució dels homòlegs *n*-C₂₄-C₂₈ indiquen un desplaçament cap a longituds de cadena de *n*-alkan-1-ols més llargues durant les mostres corresponents a les èpoques interglacials, que és coherent amb les diferències observades per als *n*-alcans (Figura 21). El potencial de degradació dels *n*-alcans i *n*-alkan-1-ols de cadena llarga es va estimar a partir de dos índexs. La relació entre els *n*-alkan-1-ols i els *n*-alcans, conegut com l'índex de plantes superiors d'alcans (acrònim en anglès, HPA), proporciona una estimació de la preservació selectiva dels compostos de *n*-alcans, més saturats i més resistents, davant dels *n*-alkan-1-ols, amb grups funcionals més làbils. Es a dir, la disminució en l'índex de HPA indica menys conservació o bé un augment de la descomposició. La relació HPA va variar

de 0.2 a 0.5 tot mostrant un valor mig superior i menys variabilitat durant les mostres corresponents a períodes glacials (0.44) que en les mostres interglacials (0.33) (Figura 21D, Taula 8). D'altra banda, i de forma similar, l'índex de preservació de *n*-alcan-1-ols (acrònim en anglès, API), estimat a partir de només dels compostos de hexacosan-1-ol i l'alcà nonacosà, va estimar la resistència a la degradació entre compostos deguda a l'oxigenació dels fons marí (Cacho et al., 2000; Martrat et al., 2007). La relació API va variar de 0.3 a 0.6 i mostra valors més alts durant els períodes glacials (Figura 21C). Tot i que la diferència de les mitjanes entre els períodes interglacials i glacials no és significativa (Taula 8) com ho és en l'índex de HPA, la variabilitat es més pronunciada durant les mostres glacials que en les interglacials (Taula 8). L'índex API no va mostrar una correspondència clara amb els canvis de productivitat (alquenones de C₃₇ i TOC), que indicaria que les variacions observades en els marcadors d'origen terrigen i marins no estan relacionades amb canvis d'oxigenació del fons marí.

Esterols. El contingut d'esterols trobats en les mostres representatives dels períodes glacials i interglacials pot ajudar a l'avaluació dels ambients deposicionals de la zona d'estudi (Taula 7). A partir de la distribució dels esterols principals identificats s'ha avaluat el potencial de l'ús d'esterols com a marcadors tant marins com d'aportacions continentals. No obstant, la interpretació dels patrons d'esterols s'ha de fer amb precaució a causa de les múltiples fonts d'on poden provenir la majoria dels esterols identificats, i s'ha de recolzar en altres dades de lípids (Volkman, 1986). Les distribucions d'esterols de les mostres de sediments glacials i interglacials foren similars a les de la Figura 15. La concentració de la suma d'esterols de C₂₇-C₂₉ es trobà en un marge entre 292 i 1296 ng/g de pes sec (Figura 22A), amb una mitjana al llarg dels períodes glacials i interglacials de 548 i 737 ng/g de pes sec, respectivament (Taula 8). Els 5 α (H)-estanols es trobaren en concentracions molt altes (Taula 8).

La relació d'estanols/estenols va variar de 1.7 i 2.1 ng/g de pes sec, amb una mitjana al llarg dels períodes glacials i interglacials de 1.8 i 1.9 ng/g de pes sec, respectivament. És a dir, lleugerament més alts durant les etapes interglacials, tot indicant un augment de les condicions reductores, a causa d'una major activitat microbiana, probablement promoguda per un augment en la productivitat marina (Figures 22C, 23B i 24A). A la Figura 8D-F es presenten diversos índexs per avaluació dels processos de reducció dels Δ^5 esterols sedimentaris (Grimalt et al., 1990; Wakeham i Canuel, 1990).

Les abundàncies relatives elevades dels $5\alpha(H)$ estanols ($5\alpha(H)$ colestan- 3β -ol, pic 41) davant dels Δ^5 -estenols (colest-5-en- 3β -ol, pic 40) són de 0.58 a 0.75 ng/g de pes sec, amb una mitjana al llarg dels períodes glacials i interglacials de 0.66 i 0. ng/g de pes sec, respectivament (Taules 7 i 8, i la Figura 22F).

L'abundància elevada dels estanols reflecteix una degradació biòtica d'esterols després de la deposició. L'epi-coprostanol i epi-colestanol també es troben en concentracions significatives. Encara que el primer va ser difícil de quantificar a causa de la elució amb altres lípids (Figura 18b, pic 32), el segon apareix com un compost destacat en totes les mostres glacials i interglacials (Taula 7). La presència d'aquests compostos s'atribueix a transformacions bacterianes (Cordeiro et al., 2008). La concentració d'epi-colestanol i la suma de tots els hopanols (pics 64, 67 i 68) presenta una correlació lineal significativa ($r^2 = 0.66$, $p < 0.05$, no es mostra). La concentració d'epi-colestanol davant de la suma d'epi-colestanol i colesterol varià entre 0.4 i 0.7, amb una concentració mitjana per a totes les mostres interglacials i glacial de 0.6 i 0.5 ng/g de pes sec, respectivament (Taula 7, Figura 22G). Aquests índexos són consistents amb un major grau d'aportacions microbianes durant les mostres corresponents als períodes interglacials (Taula 8, Figura 22H).

Hopanols. Els hopanols tenen abundància relativa alta en totes les mostres glacials i interglacials (Taula 7, Figura 18b). L'ordre general d'abundància relativa es consistent amb estudis anteriors (Venkatesan et al., 1990, Buchholz et al., 1993; Innes et al., 1997). La suma de la concentració total d'hopanols va oscil·lar entre 58 i 261 ng/g de pes sec, amb una mitjana de 115 ng/g pes ses i 177 ng/g de pes sec per a les etapes glacials i interglacials, respectivament (Taula 7, Figura 22G). La presència d'aquests compostos són indicadors de l'activitat microbiana en els sediments (Ourisson et al., 1987), sent més elevada en les mostres interglacials. Aquest contrast és consistent amb els resultats obtinguts en la composició del contingut d'esterols.

Alquenones. Les metil i etil cetones lineals (alquenones) de 37 a 40 àtoms de carboni es van trobar en totes les mostres glacials i interglacials (Taula 7, Figura 18b). Les alquenones més abundants identificades corresponen a les metil i etil cetones de C_{37} i C_{38} amb dos, tres o quatre insaturacions. Aquesta distribució majoritària és coherent amb l'observat en el primer estudi (Figura 12).

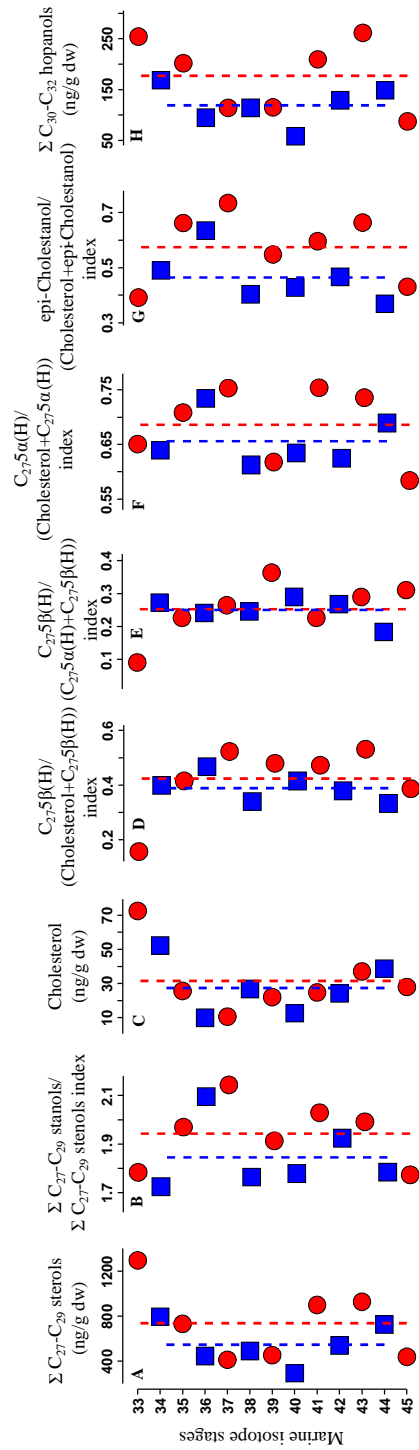


Figura 22. Concentració total d'esterols i hopanols i les seves relacions característiques (A-H) en les mostres representatives dels períodes glacials (blau) i interglacials (vermell) del testimoni IODP U1385 entre el MIS 45 a 33. Les línies discontinues indiquen els valors mitjans dels períodes interglacials i glacials.

La suma total de la concentració d'alquenones de C₃₇ a C₃₉ fou de 659 i 2921 ng/g de pes sec, amb una mitjana de 1105 i 1885 ng/g de pes sec per a les èpoques glacials i interglacials, respectivament (Figura 23C, Taula 7).

Aquests resultats mostren concentracions més elevades en les mostres de sediment corresponents als períodes interglacials i corresponen a aigües més riques en nutrients. Aquest resultat es consistent amb les concentracions detectades en altres marcadors orgànics de productivitat marina, com ara els esterols (Figura 22A) i el TOC (Figura 19A). La concentració total de la suma de C_{37:2} i C_{37:3} oscil·la entre 295 i 1505 ng / g ps amb una mitjana de 495 i 963 ng / g de pes sec en les etapes glacials i interglacials, respectivament (Figura 23B).

Com era d'esperar, es va observar una major proporció dels homòlegs tri-insaturats de C₃₇ durant les mostres glacials corresponent a temperatures més baixes. En les etapes interglacials els homòlegs di-insaturats van ser més abundants. Els valors de U^K₃₇ obtinguts emprant la recta de calibració de Muller et al., (1998) mostren valors de temperatura entre 6.0 °C i 19.8 °C, amb una mitjana de 10.4 i 18.9 °C corresponents als períodes glacials i interglacials, respectivament (Figura 23A). En les mostres interestadials (interglacials) la SST es va mantenir relativament estable amb diferències no superiors a 2.4 °C. No obstant, en les mostres glacials es va observar una major variació de fins 8.4°C (Figura 23A). L'amplitud mitjana entre mostres de períodes glacials i interglacials va ser de 8.5°C, que és consistent amb estudis anteriors a en la mateixa regió durant el Pleistocè (p.ex., Naafs et al., 2012, 2013). D'altra banda, l'abundància relativa de l'alquenona C₃₇ tetra-insaturada va variar entre 0 i 5% (Figura 23E). En aquesta zona, els esdeveniments de baixa SST (glacials) coincideixen simultàniament amb l'augment de l'abundància d'alquenona C_{37:4} (Figura 23A i 23E) que reflecteix entrades de masses d'aigua dolça i l'arribada d'aigües procedents del nord de l'Atlàntic la zona d'estudi. Aquest compost no es va observar en les mostres interglacials. Hidrogràficament, el marge Ibèric occidental és sensible a les fluctuacions de diferents masses d'aigua i dels canvis en la posició dels fronts hidrogràfics subtropicals i subpolars (p.ex., Bard et al., 1987; 2000; Martrat et al., 2007; Voelker i col., 2009; Eynaud et al., 2009; Rodrigues et al., 2011).

Alquenols. També es van trobar alquen-2- i 3-ols di- i tri-insaturats de C₃₇-C₃₈. En línia amb els resultats del primer estudi, les distribucions d'aquests compostos van mostrar concentracions molt més baixes que les alquenones.

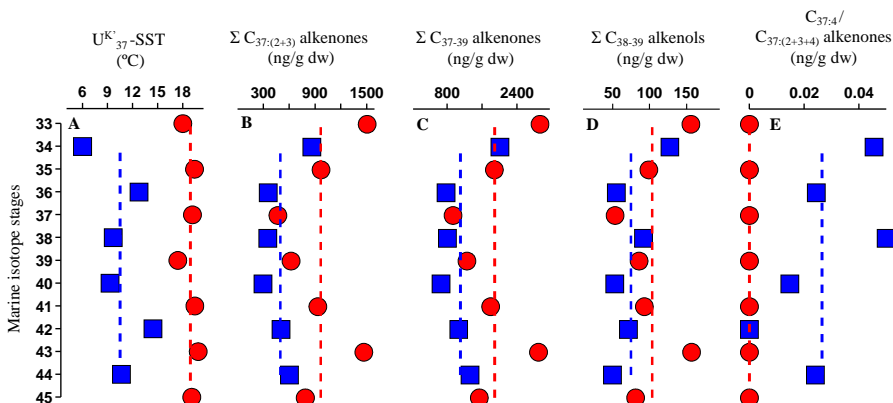


Figura 23. Contingut total d'alquenones i alquenols en les mostres representatives dels períodes glacials (blau) i interglacials (vermell) del testimoni IODP U1385 entre el MIS 45 a 33. (A) U_{37}^K -SST, (B) suma de les de les metil cetones di- i tri-insaturades de C_{37} , (C) suma de les metil i etil cetones di- i tri-insaturades de C_{37} - C_{39} , (D) suma dels alquenols di- i tri-insaturats de C_{37} - C_{38} alquenols i (E) concentració de l'alquenona tetra-insaturada de C_{37} (tots els sediments dels períodes interglacials i el període glacial MIS32 no detectada).

La concentració total va variar entre 50 i 157 ng g de pes sec, amb una mitjana de 75 i 104 ng/g de pes sec per als períodes glacials i interglacials, respectivament (Figura 23D). Les correlacions positives observades entre aquests dos tipus funcional de lípids (homòlegs d'alquenones i alquenols, no mostrada) per a les mostres glacials i interglacials suggereixen un origen biosintètic similar (Ferrer M., tesi 2007). Aquest origen podria provenir d'una síntesi comuna d'algues haptòfites o per reducció microbiana de les pròpies alquenones (Rontani et al., 2001).

Isoprenoides. El fitol forma part de l'estructura química de la clorofil·la en el medi marí. La seva detecció, per tant, reflecteix essencialment contribucions procedents d'algues (Rontani i Volkman, 2003). El fitol i els seus productes de degradació s'han utilitzat amb freqüència com a marcadors orgànics de processos químics i biològics. No obstant això, la multiplicitat de les seves fonts i la varietat dels processos de degradació que pateix limiten la seva utilitat com a marcador selectiu (Rontani i Volkman, 2003). El fitol i l'hidrofitol, un producte de la diagènesi i marcador de l'activitat bacteriana

anaeròbica (Barakat et al., 2013) (Figura 18a, pics 2 i 8, respectivament), es van trobar en totes les mostres glacials i interglacials. El marge de concentracions del fitol oscil·là entre 0.4 a 5.1 ng/g de pes sec, amb una mitjana de 1.8 i 3.2 ng/g de pes sec per als períodes glacials i interglacials, respectivament (Figura 24A). En les mostres corresponents a les etapes interglacials s'observa més concentració d'aquest alcohol isoprenoide, però no es van trobar diferències significatives entre etapes (Taula 8).

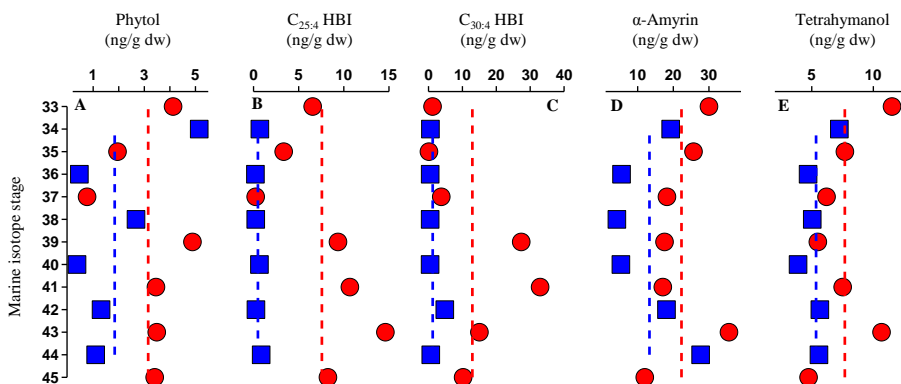


Figura 24. Concentracions dels compostos isoprenoides i triterpenoides (A-E) en les mostres representatives dels períodes glacials (blau) i interglacials (vermell) del testimoni IODP U1385 entre el MIS 45 a 33. Les línies discontinúes indiquen els valors mitjans dels períodes interglacials i glacials.

També es van identificar en totes les mostres glacials i interglacials altres isoprenoides altament ramificats, els alquens de C₂₅ i C₃₀. La distribució relativa d'aquests compostos va ser força similar entre mostres (Taula 7 i 8). La concentració dels alquens de C₂₅ i C₃₀ va oscil·lar entre 0.2-14,6 i 0.1-32,9 ng/g de pes sec, respectivament, amb mitjanes de 7,6 i 12,9 i 0,5 i 1,2 ng/g de pes sec per les mostres glacials i interglacials, respectivament (Figura 24B i 24C). Aquests compostos es van trobar principalment en les mostres interglacials, encara que en algunes mostres glacials també se n'observen contribucions menors. Es van trobar diferències quantitatives de la composició d'aquests HBIs entre mostres interglacials. Així durant els MIS 33 i 37 mentre que la presència de l'alquè de C₃₀ no es detecta regularment tal com ocorre en les mostres glacials entre el MIS 34 i 38, l'alquè de C₂₅ mostra

un augment constant. Aquest increment s'observa malgrat que durant els períodes interglacials anteriors entre el MIS 39 i 45, tots dos isoprenoides van ser més abundants que durant els períodes glacials entre el MIS 40 i 44. Aquests resultats són consistents amb l'elevada productivitat marina registrada en la composició d'altres marcadors lipídics, com ara els compostos d'esterols, les alquenones i el fitol, durant els períodes interglacials.

Triterpenoides. S'han identificat els constituents de plantes superiors β -amirina i α -amirina (Figura 18b, pics 53 i 57, respectivament) (Volkman, 2005; Venkatesan, 1989) en totes les mostres glacials i interglacials. Les concentracions de l'isòmer principal (α -amirina) mostraren continguts entre 4.2 i 35.6 ng/g de pes sec, amb una mitjana de 13.3 i 22.3 ng/g de pes sec en les etapes glacials i interglacials, respectivament (Figura 24D). Aquestes diferències significatives indiquen continguts creixents en les mostres corresponents als períodes interglacials amb una forta variació entre mostres (Taula 8). En línia amb els resultats del primer estudi, l' α -amirina és més abundant en les èpoques interglacials. Un altre triterpenoide pentacíclic, el tetrahymanol (63), també es va identificar en concentracions que oscil·len entre 3.9 a 7.2 ng/g de pes sec, amb una mitjana de 5.3 i 11.5 ng/g de pes sec per a les etapes glacials i interglacials, respectivament (Figura 24E). Es van observar diferències importants en les mostres de períodes interglacials (Taula 8). A més, la relació similar entre l' α -amirina i tetrahymanol suggereix un origen terrestre comú (Figures 24D i 24E). Aquest resultat es coherent amb el major grau de transformacions microbianes observades en les distribucions d'esterols durant els interglacials.

Hidrocarburs policíclics aromàtics. Es troba retè (pic 6) i perilè (pic 21), en pràcticament totes les mostres de sediment analitzades. Aquests compostos presenten concentracions entre 0.13 i 0.30 ng/g pes sec i 0.14 i 0.55 ng/g pes sec, respectivament (Taula 7). Aquests dos compostos es troben en concentracions mitjanes similars durant els períodes glacials i interglacials MIS 33-45 (Taula 8). No obstant, abans i després del MIS 38, mostren diferències significatives (Figura 25). Hi ha una tendència creixent de concentració de perilè del MIS 45 a 40 que s'interromp per una disminució durant el període de MIS 39 a 37, després s'observa un augment durant el MIS 35, i finalment una davallada fins al MIS 33.

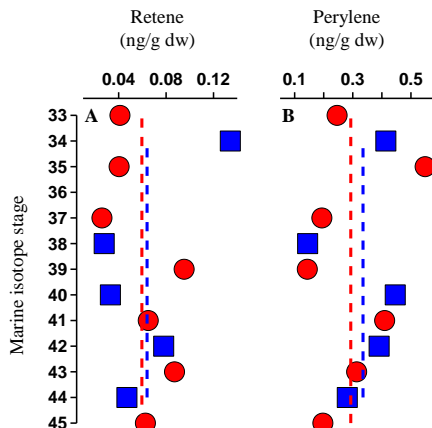


Figura 25. Concentracions dels hidrocarburs aromàtics policíclics en les mostres representatives dels períodes glacials (blau) i interglacials (vermell) del testimoni IODP U1385 entre el MIS 45 a 33. Les línies discontinúes indiquen els valors mitjans dels períodes interglacials i glacials (la mostra corresponent al MIS 36 no va ser analitzada).

El retè mostra una variació oscil·lant entre el MIS 45 i 39, amb una disminució significativa de concentració just després del MIS 38, i un valor alt durant el MIS 34 (Figura 25A i 25B). Aquesta evolució diferenciada de concentracions en els sediments glacials i interglacials analitzats és coherent amb l'origen divers dels dos compostos, que poden arribar als sediments mitjançant diferents fonts o processos ambientals. El retè pot estar relacionat amb processos de transformació postdeposicional (Alexander et al., 1987; Simoneit et al., 1986) i també pot originar-se a partir de la combustió de coníferes (Ramdahl, 1983; Grimalt et al., 2004). La variabilitat observada en el perilè, s'ha relacionat més aviat amb processos de diagènesi de la MO i, per tant, a priori està menys afectat per les variacions climàtiques (Ventakesan, 1988).

4.1.2.3 ORIGEN PREDOMINANT DE LA MO DURANT LES ETAPES GLACIALS I INTERGLACIALS

Interacció marina i terrestre

La composició de n-alcans i n-alcan-1-ols indica una major proporció de compostos d'origen terrigen en els períodes glacials (Figures 20A i 21A).

Aquesta tendència es contradiu amb els valors més alts de la relació TOC/TN en els períodes interglacials (Taula 7). No obstant, com que en aquests períodes també s'observa molta més activitat microbiana, aquesta pot haver eliminat bona part del nitrogen de la MO sedimentària. En aquest sentit, el valor de la relació TOC/TN és menys específica de l'origen algal/terrestre que els lípids. En aquest sentit, la relació entre *n*-hentriacontà (*n*-C₃₁) i colest-22-en-3β-ol (Δ^{22}) representa l'entrada de material terrigen (plantes superiors) respecte de fonts marines (zooplàncton) (Figura 26A), mostrant valors mitjans més alts durant els períodes glacials. Probablement, les aportacions fluvials eren més abundants en els períodes glacials que descarregaven més material d'origen terrestre a la zona.

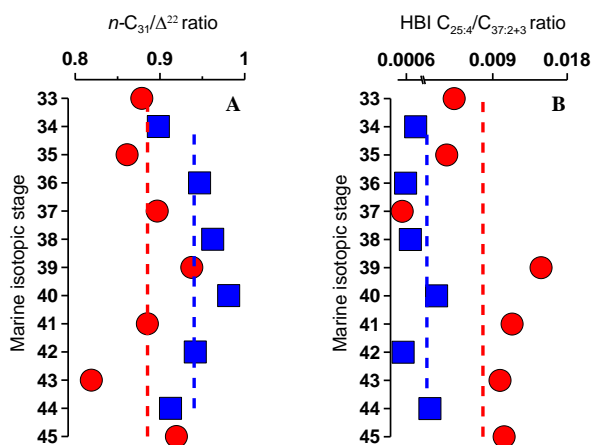


Figura 26. Relacions de (A) $n\text{-C}_{31}/\Delta^{22}$ i (B) HBI $C_{25:4}/C_{37:2+3}$ en les mostres representatives dels períodes glacials (blau) i interglacials (vermell) del testimoni IODP U1385 entre el MIS 45 a 33. Les línies discontinúes indiquen els valors mitjans dels períodes interglacials i glacials (la mostra corresponent al MIS 36 no s'analitza). Els compostos $n\text{-C}_{31}$, Δ^{22} , HBI $C_{25:4}$ i $C_{37:2+3}$ corresponen als pics 39, 40, 4, 73 i 74 de la Taula 3, respectivament.

La relació entre la producció biogènica marina (Ca) i el material detrític terrestre (Ti) en els sediments s'ha utilitzat per construir el model cronològic i datar els sediments del testimoni IODP U1385 (Hodell et al., 2015). Aquesta relació també és un marcador equivalent per el contingut de CaCO_3 que es pot utilitzar per avaluar la productivitat marina. Tot i que no es mostra aquí, la

relació de Ca/Ti conté valors més alts durant els períodes interglacials, i segueix el mateix patró que es mostra en les mesures del TOC (Figura 19A), tot suggerint que la MO derivada de fonts marines és més abundant en els sediments interglacials, o bé que es dilueix degut a l'escorrentia fluvial durant les etapes glacials.

Productivitat marina

Les dades de biomarcadors obtingudes mostren una productivitat més alta en els períodes interglacials. Així, en aquests períodes és quan hi ha concentracions més altes d'esterols, fitol, HBIs, alkenones i alkenols (Taula 8, Figures 23B i 24B). Aquesta productivitat major ve reflectida per increments de biomarcadors que representen algues molt diferents com són les haptofícies (calcàries) i les diatomees (silícies). Això vol dir que en les èpoques interglacials hi ha d'haver un augment general de nutrients, i entre ells Si.

Una font potencial d'aquests nutrients podrien esser les aportacions del Tajo (Abrantes i Moita, 1999). Les estimacions modernes obtingudes per satel·lit de la matèria suspesa del riu Tajo (Williams, 1994) indiquen una entrada al llarg de tot l'any amb augments elevats durant l'hivern. Els biomarcadors estudiats mostren que és durant els períodes glacials quan s'observa una contribució d'aportacions terrígenes més alta. No és, per tant, l'aportació fluvial la responsable de l'increment de productivitat observat en el marge ibèric.

La surgència costanera d'aigües profundes és una alternativa plausible perquè comporta l'aflorament d'aigües profundes riques en nutrients. En aquest sentit, la relació entre els marcadors de productivitat marina associats amb diatomees (alquens de C₂₅ (pic 4)) i coccolitoforis (alquenones de C₃₇ (pics 73 i 74)) es caracteritzen per una major contribució de l'alquè de C₂₅ en els sediments interglacials (Figura 26B). En condicions d'aflorament d'aigües profundes és habitual que predominin espècies que necessiten més nutrients i, sobretot Si, com les diatomees (p.ex., Abrantes et al., 2002; Barbosa et al., 2009; Ziveri i Thunell, 2000; Seki et al., 2012). Per tant, l'augment de l'alquè de C₂₅ en relació amb les alquenones de C₃₇ en els sediments interglacials és coherent amb l'augment del fenomen de surgència i la productivitat.

En l'actualitat, el Marge Ibèric occidental es caracteritza per un augment del règim de surgència estacional durant la temporada d'estiu, quan el sistema d'alta pressió de les Açores amb vents de component nord-oest bufen al llarg

de la costa (Fiuza, 1982). La productivitat marina augmenta degut a l'aflorament d'aigües riques en nutrients.

En els períodes interglacials, el sistema de les Açores d'alta pressió migrà cap al nord (p.ex., Amore et al, 2002; Pausata et al, 2009; Voelker et al, 2010; Toucanne et la, 2015). En aquestes condicions s'intensifiquen les aigües riques en nutrients del corrent de Portugal, que estimulen la productivitat primària (Figura 1; Wooster et al., 1976). Contràriament, en els períodes glacials, la migració cap al sud subtropical del sistema de l'anticicló de les Açores pot haver afavorit l'arribada d'aigües d'origen subpolar a l'àrea d'estudi (p.ex., Bard et al., 1987, 2000; Martrat et al, 2007; Voelker et al, 2009; Eynaud et al, 2009; Rodrigues et al, 2011) (Figura 23A i 23E), tal com es reflecteix en els biomarcadors estudiats pel percentatge més alt de l'alquenona $C_{37:4}$. En aquestes condicions, la baixa relació de diatomees/coccolitoforis (Figura 26B), suggereix unes condicions desfavorables relacionades probablement amb un debilitament de l'activitat de surgència marina.

4.1.2.4 CONCLUSIONS

S'ha avaluat per primera vegada l'empremta geoquímica relacionada amb la variabilitat temporal de les distribucions de marcadors orgànics dipositats en la MO sedimentària, juntament amb la composició orgànica elemental de sediments representatius de períodes glacials i interglacials cobrint els estadis isotòpics marins 45 al 33 del marge Ibèric occidental. L'anàlisi química de la composició lipídica ha permès aprofundir en la identificació de les fonts i processos de transformació de la MO sedimentària d'origen marí i terrestre acumulada durant aquests períodes climàtics extrems. La composició lipídica va estar dominada per aportacions provinents d'algues, bacteris i plantes superiors, mostrant canvis significatius entre èpoques glacials i interglacials. En general, en els períodes interglacials han predominat les aportacions d'algues que reflecteixen una major productivitat marina mentre que en els períodes glacials han predominat les aportacions continentals. En aquest sentit, durant els períodes interglacials s'observa un percentatge més alt de processos de transformació microbiana.

Malgrat aquest processos de transformació, reflectits en una gran proporció de $5\alpha(H)$ i $5\beta(H)$ estanols respecte als Δ^5 esterols, hi ha un contingut de TOC més alt en els sediments interglacials. Ara bé, el contingut de TN és més baix

en aquests que en els glacials i això pot reflectir l'efecte de l'assimilació dels compostos nitrogenats en els processos bacterians.

La major productivitat marina en els períodes interglacials queda de manifest per les concentracions més altes d'esterols, fitol, HBIs, alkenones i alkenols, que reflecteixen contribucions d'algues haptòfites, diatomees, dinoflagel·lades i eustigmatòfites. La major proporció d'aportacions continentals en les èpoques glacials queda reflectida en la major proporció d'n-alcans i n-alcan-1-ols de cadena llarga. A més a més, els canvis en la longitud de cadena dels n-alcans són coherents amb canvis de vegetació predominant entre aquests tipus de períodes. Durant aquests períodes, la composició de les alquenones reflecteix la presència d'aigües més fredes i l'arribada d'aigües subpolars provinents del nord.

4.1.3 RECONSTRUCCIÓ DE LA TEMPERATURA SUPERFICIAL DEL MAR A PARTIR DE DIVERSOS MARCADORS ORGÀNICS DE TEMPERATURA DURANT ELS PERÍODES GLACIAL (MIS 38) I INTERGLACIAL (MIS 37) EN EL MARGE IBÈRIC OCCIDENTAL

4.1.3.1 INTRODUCCIÓ

L'ús de marcadors orgànics o biomarcadors dipositats en la MO sedimentària per a l'anàlisi d'un únic paràmetre físic, com es la SST, per a la reconstrucció de les condicions ambientals del passat ha estat objecte de gran interès en els últims anys (Sachs et al., 2013). Al llarg de les últimes dècades s'han desenvolupat diversos termòmetres orgànics del passat o paleotermòmetres. Com s'ha comentat en la par introductòria d'aquesta Tesi, l'índex d'insaturació d'alquenones (U_{37}^K) (Brassell et al., 1986; Prahl i Wakeham, 1987) es basa en l'abundància relativa dels homòlegs di ($C_{37:2}$) i tri-insaturats ($C_{37:3}$). L'índex U_{37}^K mesurat en sediments superficials distribuïts globalment va demostrar una bona correlació lineal amb SST mitjana anual (Müller et al., 1998). Tot i les possibles pèrdues d'alquenones, tant a la columna d'aigua com en el sediment després de la deposició, la relació entre els homòlegs $C_{37:2}$ i $C_{37:3}$ es mantenen estables i el senyal de temperatura U_{37}^K -SST generalment no es veu modificat (Prahl et al, 1989, 1993; Conte et al., 1992; Müller i Fischer, 2001; Grimalt i López, 2007). D'aquesta manera, aquest índex s'ha convertit en una eina de referència, extensament emprada en estudis ambientals per estimar la SST del passat degut a la seva fiabilitat i robustesa.

En l'última dècada, s'ha desenvolupat un altre índex de temperatura, el TEX_{86}^H , basat en l'abundància relativa dels glicerol dialquil glicerol tetraèters isoprenoides (isoGDGTs) (Schouten et al., 2002) amb un nombre variable de d'anells ciclopentà en l'estructura química. Aquests compostos provenen del grup d'arques marines Thaumarchaeota (Schouten et al., 2000). Estudis anteriors van mostrar que aquests organismes canvien les seves distribucions de GDGT amb la temperatura (Uda et al., 2001; Wuchter et al., 2004; Schouten et al, 2007), però que la relació afectada parcialment per la disponibilitat de nutrients (Elling et al, 2015; Hurley et al., 2016). S'ha demostrat que l'índex TEX_{86}^H manté una bona correlació amb la mitjana de la SST anual mesurada en testimonis superficials de sediment marí (Kim et al., 2010).

No obstant, les thaumarchaeotes marines són organismes nitrificants quimioautotròfs (Könneke et al., 2005), es troben presents al llarg de tota la columna d'aigua (p.ex., Wuchter et al., 2003; Herndl et al., 2005). Per tant

poden produir isoGDGTs en una gran varietat de profunditats i també reflectir la temperatura subsuperficial (p.ex., Huguet et al., 2007; Rommerskirchen et al., 2011; Kim et al., 2012.; Chen et al., 2014.; Tierney i Tingley, 2015). A més, en un estudi recent en la regió de la Mediterrània, es va observar una forta correlació entre els valors de profunditat de l'aigua i l'índex $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ (Kim et al., 2015). Per tant, la distribució dels isoGDGT d'aigües més profundes podria ser diferent de la trobada en aigües poc profundes, a causa de la presència de diferents comunitats de Thaumarchaeota marina (p.ex., Villanueva et al., 2015; Kim et al., 2015). Recentment, aquestes diferències es van documentar en el marge portuguès i a la mar Mediterrània, on es van identificar que les comunitats de Thaumarchaeota d'aigües profundes produïen isoGDGTs amb distribucions diferents que les observades en les comunitats de Thaumarchaeota d'aigües poc profundes (Kim et al., 2015, 2016).

Un altre marcador orgànic de temperatura recentment desenvolupat és l'índex de LCD (LDI). Aquest es basa en les abundàncies relatives dels octacosan-1,13-diol, triacontan-1,13-diol i triacontan-1,15-diol (Rampen et al., 2012), produïts principalment per algues eustigmatofites (Volkman et al., 1992; Versteegh et al., 1997; Rampen et al., 2014a). L'índex LDI va demostrar una bona correlació amb la mitjana anual de la SST en sediments superficials distribuïts globalment (Rampen et al., 2012). A part dels alquil 1,13- i 1,15-diol, també es troben sovint en els sediments marins els alquil 1,14-diol (Rampen et al., 2014a), produïts principalment per les diatomees del gènere *Proboscia* (Sinninghe Damste et al., 2003; Rampen et al., 2007), que són abundants en ambients rics en nutrients (Sinninghe Damste et al., 2003). Els seus lípids es poden emprar com a marcadors d'aquestes condicions en diferents escales de temps (Rampen et al., 2008, 2014a; Pancost et al., 2009; Wilmott et al., 2010; Seki et al., 2012; Lopes dos Santos et al., 2012; Nieto-Moreno et al., 2013).

Així doncs, la disponibilitat de diversos marcadors orgànics per a l'anàlisi d'un únic paràmetre físic, com es la SST, resulta un aspecte important per obtenir reconstruccions més exactes del canvi climàtic. L'aplicació combinada de múltiples marcadors orgànics de temperatures en les mateixes mostres de sediments pot proporcionar registres independents, i a la vegada limitar el grau d'incertesa. Estudis de comparació d'aquests marcadors orgànics, duts a terme en diversos entorns oceanogràfics, han documentat diferències en les temperatures registrades (p.ex., Castañeda et al., 2010; Huguet et al., 2011; Shintani et al., 2011; Jia et al., 2012; McClymont et al., 2012; Kim et al., 2012, 2015; Rampen et al., 2012; Grauel et al., 2013; Li et al., 2013; Lopes

dos Santos et al., 2013; Nieto-Moreno et al., 2013; Smith et al., 2013; Shaari et al., 2013; Turich et al., 2013; Zhang et al., 2013; Rodrigo-Gámiz et al., 2014b, 2015b; O'Brien et al., 2014; Ho and Laepple, 2015; Darfeuil et al., 2016) i això proporciona en una gran quantitat d'informació sobre les variacions de temperatura registrades. Generalment, alguns estudis han documentat diferències degut a l'efecte de l'estacionalitat o a la profunditat de l'aigua, perquè cada marcador orgànic depèn dels diferents grups d'organismes que els sintetitzen, i per tant reflectiran el senyal de la temperatura del seu hàbitat específic i de l'estació en la qual es troben. La comparació de les diferents mesures dels marcadors disponibles, realitzades en les mateixes mostres, és un element molt important per avaluar les possibles incerteses de la seva aplicació, especialment quan s'apliquen durant períodes de temps llargs i antics.

En aquest estudi s'han generat diferents perfils de temperatura basats en els tres marcadors de temperatura orgànics esmentats anteriorment a partir del testimoni sedimentari IODP U1385 durant els estadis isotòpics marins (MIS) 37 i 38. La selecció de mostres de sediment marí dins d'aquest interval de temps, resulta útil per avaluar la fiabilitat d'aquests marcadors orgànics de temperatura en períodes de temps distants diferents de les condicions actuals en els quals van ser calibrats. Aquesta avaluació resulta necessària a la vista del creixent ús de marcadors orgànics per a estudis marins d'alta resolució en períodes de temps cada vegada més remots. L'enfoc comparatiu de múltiples marcadors en el present estudi proporciona per primera vegada registres de temperatures en alta resolució temporal en la regió d'estudi durant el Pleistocè primerenc, i permet paral·lelament, la comparació de tres perfils independents de temperatures per avaluar la resposta dels marcadors orgànics als canvis bruscos del clima i les condicions de desglaç. També proporciona informació sobre la possible influència de les aportacions continentals al sediment marí, i les variacions de la productivitat marina en el marge Ibèric occidental.

4.1.3.2 RESULTATS I DISCUSSIÓ

Distribucions dels marcadors orgànics

Les distribucions d'alquenones van estar dominades pels homòlegs $C_{37:2}$ i $C_{37:3}$, que apareixen juntament amb l'homòleg $C_{37:4}$ en algunes seccions. L'elevada proporció relativa de l'homòleg $C_{37:4}$ durant el període glacial (Figura 27D) és consistent amb el contingut d'aquest compost a baixes temperatures. L'augment de l'abundància de $C_{37:4}$ probablement reflecteix les

entrades de masses d'aigua dolça i l'arribada d'aigües de l'Atlàntic Nord a la zona d'estudi (Bard et al., 2000). Les distribucions de GDGT mostren una elevada abundància relativa de GDGT-2 i del regió isòmer crenarchaeol, i en menor mesura dels compostos GDGT-1 i GDGT-3. Aquest resultat suggereix que la població de Thaumarchaeota que resideix en aigües profundes pot contribuir en gran part al contingut total (*pool*) de GDGTs sedimentaris (Kim et al., 2015). Un estudi recent basat en l'anàlisi de la matèria en suspensió particulada i en sediments superficials en la regió del marge portuguès, en combinació amb l'anàlisi integrat de lípids i d'àcids nucleics de la Thaumarchaeota, va mostrar que la població d'aigües profundes que resideixen en la corrent marina MOW va contribuir significativament al senyal sedimentari dels isoGDGT, tot esbiaixant les reconstruccions de temperatura calculades amb l'índex TEX_{86}^H (Kim et al., 2016). Les abundàncies observades del contingut de LCDs en les mostres de sediment marí IODP U1385 mostren distribucions relativament similars (Figures 27F-27I) a les presentades en el conjunt global de sediments marins superficials per Rampen et al (2012) (Figura 28). No obstant, un tret significatiu que s'observa de la composició de LCDs en les mostres de sediment estudiades, és la gran abundància de dotriaconta-1,15-diol (Figures 27F-27I). Les concentracions de triaconta-1,15-diol i dotriaconta-1,15-diol són bastant similars i, en alguns períodes, per exemple durant el màxim glacial (1258-1253 ka) i al final del període interglacial (1227-1219 ka), les concentracions d'aquest últim són més elevades encara. Aquest últim compost no està inclòs en l'equació de l'índex de LDI. En conseqüència, l'elevada abundància del compost dotriaconta-1,15-diol podria indicar la presència d'una composició d'espècies diferents a les que han donat lloc a la relació amb la temperatura definida en l'equació, els 1,13- i 1,15-diols, podent influir en les estimacions de l'índex LDI, i en conseqüència la SST. Els homòlegs octacosa-1,14-diol i triaconta-1,14-diol estan presents en totes les mostres de sediments analitzades i, de vegades exhibeixen abundàncies relatives més elevades en relació amb els 1,13-diol i 1,15-diol (Figures 27F-H). Aquest fet podria indicar que els organismes de diatomees del gènere *Proboscia* eren probablement abundants durant aquests períodes, probablement a causa de l'entrada de nutrients elevada i l'aflorament d'aigües profundes. A més, estudis anteriors van identificar quantitats traça dels homòlegs octacosa-1,13-diols i triaconta-1,13-diol en diatomees del gènere *Proboscia* (Rampen et al., 2007). En conseqüència, aquest fet suggereix que la *Proboscia* també pot contribuir com a font parcial de producció de 1,13-diols, sumada al de les algues eustigmatofites, durant períodes d'intens aflorament d'aigües profundes.

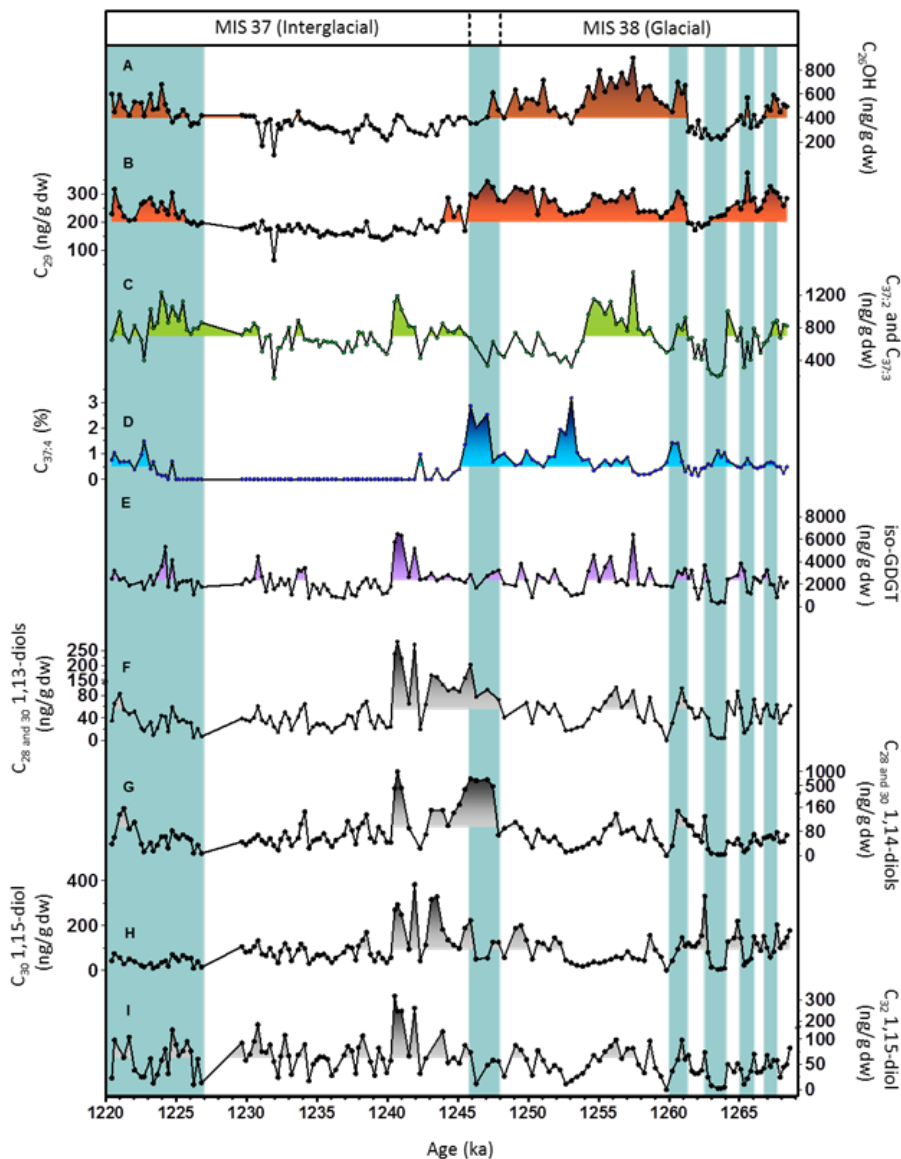


Figura 27. Comparació de les distribucions de les concentracions sedimentàries de diversos registres de biomarcadors extrets en el testimoni marí IODP U1385 durant el període del Pleistocè primerenc (MIS38 i MIS37; ca. 1269-1219 ka). (A) *n*-hexacosanol ($C_{26}OH$) i (B) *n*-hexacosà (C_{29}); (C) Abundància de les alquenones C_{37} di- i tri-saturats; (D) Abundància relativa de l'alquenona tetra-insaturada ($C_{37:4}$) respecte les alquenones totals; (E) Abundància dels iso-GDGTs (F) octacos-1,15-diol i triaconta-1,15-diol; (G) octacos-1,14-diol i triaconta-1,14-diol; (H) triaconta-1,15-diol (I) dotriaconta-1,15-diol. Les barres blaves representen els períodes freds i la transició glacial-interglacial. Els valors per sobre de la mitjana estan ombrejats.

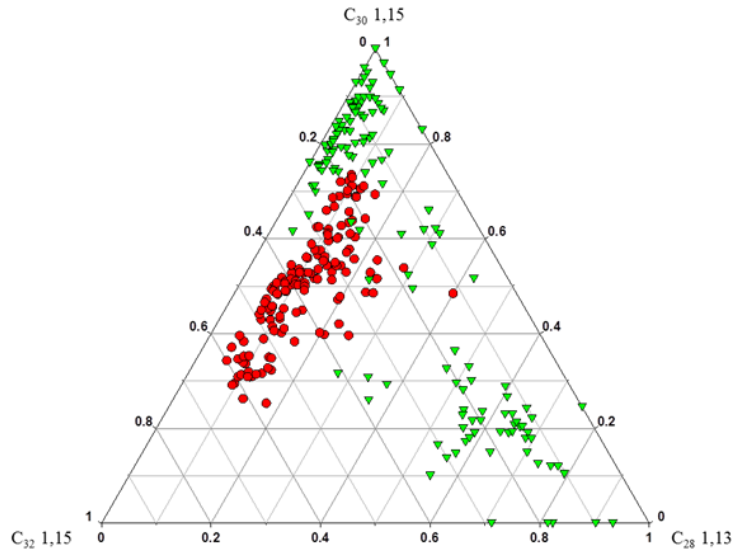


Figura 28. Diagrama ternari que mostra l'abundància relativa dels diols C₂₈-1,13, C₃₀-1,15 i C₃₂-1,15 de les mostres de sediments marins d'aquest estudi (cercles vermells) i del conjunt global de sediments marins superficials publicades per Rampen et al., (2012) (triangles verds).

Comparació dels registres independents de temperatura obtinguts amb els índexs $U_{37}^{k'}$, TEX_{86}^h i LDI

Les estimacions de la mitjana de la SST (Figura 29) al llarg de tot el període estudiat van mostrar valors de $16 \pm 2.5^\circ\text{C}$, $16 \pm 3.2^\circ\text{C}$, $21 \pm 2.1^\circ\text{C}$ i $17 \pm 1.6^\circ\text{C}$ per l'índex U_{37}^K , LDI, TEX_{86}^H (amb l'equació global de Kim et al., 2015) i TEX_{86}^H (amb l'equació regional de Kim et al., 2015), respectivament.

Pel que fa a les temperatures mesurades amb l'índex TEX_{86}^H , els valors absoluts obtinguts mitjançant la calibració global (Kim et al., 2010) mostraren valors més elevats que els obtinguts amb la calibració regional (Kim et al., 2015). Estudis recents han mostrat que una part substancial dels isoGDGTs en els sediments marins pot no derivar de les aigües superficials i que la producció d'arquees a més profunditat en la columna d'aigua pot contribuir al senyal sedimentari (p.ex., Pearson et al., 2001; Huguet et al., 2007; Villanueva et al., 2015; Kim et al., 2012, 2015).

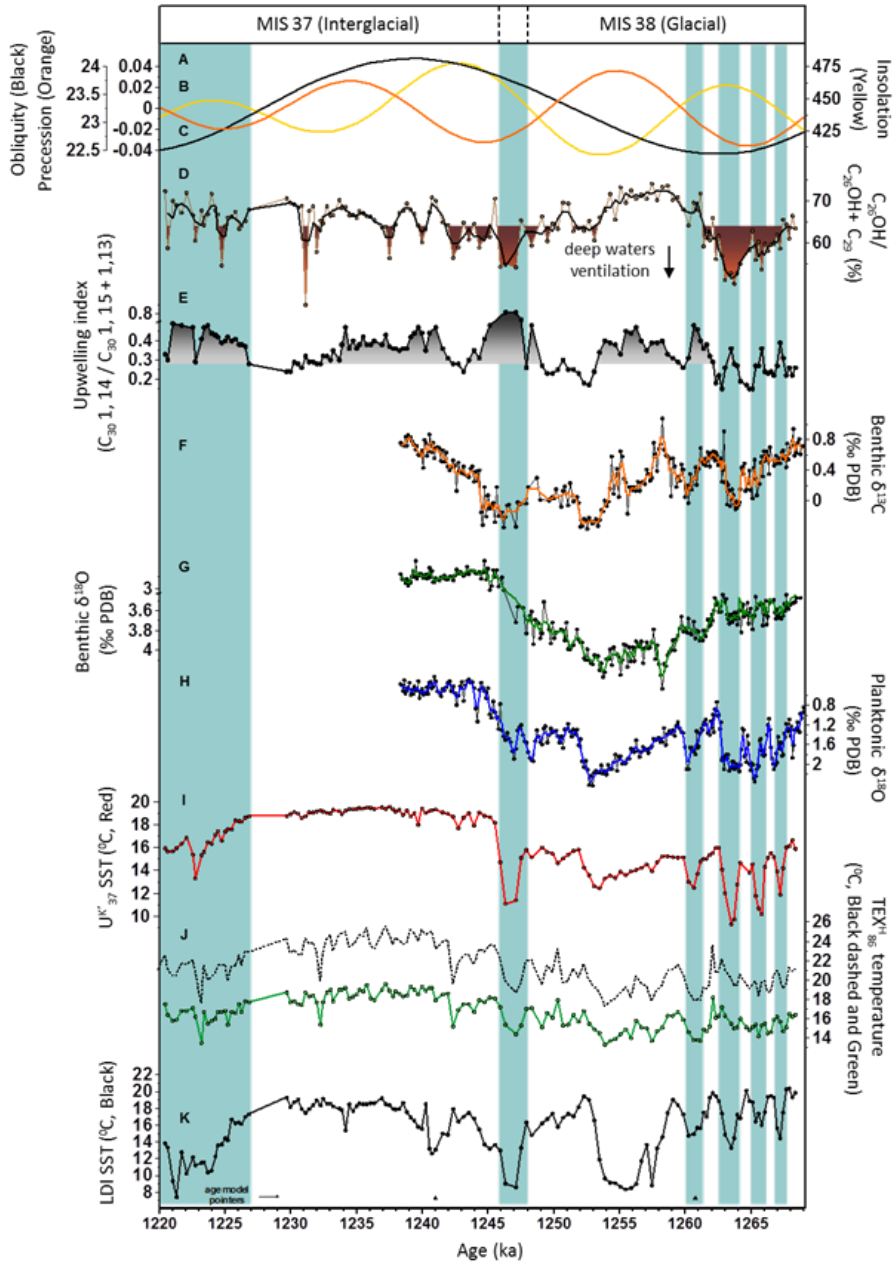


Figura 29. Perfils temporals de biomarcadors ambientals i de temperatures del testimoni marí IODP U1385 durant el període del Pleistocè primerenc (MIS38 i MIS37; ca. 1269-1219 ka). (A) Obliquïtat de l'òrbita de la Terra (negre); (B) Precessió (taronja) i (C) Radiació solar a 65° N durant el solstici d'estiu (groc) (Berger, 1978); (D) Abundància relativa de la relació de $C_{26}OH$ davant de $C_{26}OH + C_{29}$ (per sobre, la corba mitja cada tres punts (negre), els valors per sobre de la mitjana estan ombrejats en marró);

Figura 29 (Continuació); (I) Abundància relativa de la relació dels 1,14-diols davant de la suma de 1,13- i 1,15-diols (índex de surgència o índex *Proboscia* / eustigmatophyceae); (F) $\delta^{13}\text{C}$ bentònic i (G) i (H) $\delta^{18}\text{O}$ bentònic i planctònic de Birner et al. (2016) (corbes de la mitja cada tres punts, taronja, verd i blau, respectivament); (I) U^{K}_{37} (vermell), (J) $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ basat a partir de la calibració global (corba negra discontinua, (Kim et al., 2010)) i regional (corba verda, (Kim et al., 2015)) i (K) LDI (negre). Els triangles negres (referència dels punts del model d'edat) marquen les alineacions d'acord amb la Taula 9. Les barres blaves representen els períodes freds i la transició glacial-interglacial.

Taula 9. Punts de referència del model cronològic emprat (profunditat-edat) basat en el model d'edat sintonitzat a partir de la precessió de l'òrbita (Birner et al., 2016).

Profunditat (crmcid)	Model d'esdat (ka) Birner et al., 2016	Sedimentació (cm/ka)
134.58	1184.25	10.50
140.54	1241	7.54
142.03	1260.75	12.89
144.64	1281	7.88
146	1298.25	15.17

Les diferències observades entre les reconstruccions de temperatura amb els dos índexos $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ poden reflectir les aportacions dels GDGTs d'aigües profundes. A causa de la posició geogràfica del testimoni d'estudi, l'ús de la calibració regional (Kim et al., 2015) proporcionarà, probablement, una reconstrucció més precisa del marge Ibèric occidental perquè l'equació incorpora la influència de la població de Thaumarchaeota d'aquestes aigües profundes (p.ex., Villanueva et al 2015; Kim et al., 2015, 2016). A més, el fet de que les estimacions a partir de la calibració regional de l'índex $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ siguin relativament similars a les dels altres marcadors orgànics estudiats, ens porta a utilitzar aquesta equació d'aquí en endavant.

Els índexs U^{K}_{37} i $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ mostraren correlacions significatives ($r^2 = 0,63$, $n = 145$, Figura 30C) però la correlació d'aquests amb l'índex LDI fou relativament baixa ($r^2 = 0,15$ i $0,3$, $n = 145$, respectivament, Figures 30A-B), tot i que significatives ($p < 0,001$). Tot i les baixes correlacions que presenten ambdós índexs, U^{K}_{37} i $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$, amb el LDI, tots tres perfils mostren un patró

temporal semblant i els canvis ràpids de temperatura registrats per tots tres marcadors orgànics ocorren simultàniament (Figura 29). En conseqüència, no es va observar cap desplaçament temporal en els registres de temperatures degut a la composició lipídica dels organismes de cocolitòfors, d'algues eustigmatòfites, i de la Thaumarchaeota, fet que suggereix que els factors que podrien conduir a diferències en la sedimentació del material orgànic procedents d'aquests organismes són negligibles, almenys en les escales de temps que es consideren en aquest estudi.

Durant l'interval de transició glacial-interglacial (ca. 1246 ka) els tres perfils de temperatures mostren un escalfament en l'etapa de desglaciació de 8°C (U_{37}^K i LDI) i 4°C (TEX_{86}^H) que comprèn un període d'uns 600 anys, precedida per una ràpida fase de refredament, observada especialment en els registres de U_{37}^K i LDI. Aquests marcadors mostren una caiguda abrupta en la SST de 6 °C entre l'interval de temps 1270 i 1260 ka (Figures 29I i 29K). Aquests períodes curts de refredament brusc s'observen també en el registre disponible de $\delta^{18}O$ planctònic (Figura 20H; (Binner et al, 2016)), però no tan ben definits com en els registres de temperatura dels índexs U_{37}^K i LDI. Aquests períodes de refredament també són visibles en el registre de TEX_{86}^H (Figura 29J), però menys pronunciats ($\leq 1^\circ C$), excepte per a l'últim esdeveniment de refredament a 1261 ka.

El període interglacial es va caracteritzar per temperatures relativament estables, d'acord amb la baixa variabilitat mostrada en els registres disponibles de $\delta^{18}O$ de foraminífers planctònics (*G. bulloides*) i bentònics (Figures 29G i 29H) (Birner et al., 2016). En comparació amb el registre de U_{37}^K , els del TEX_{86}^H i LDI mostren variacions a escala sub-mil·lenària més grans durant el període interglacial.

La comparació de les diferències glacial-interglacial dels tres perfils de temperatura mostra certes discrepàncies significatives. Els valors mitjans de la SST estimats amb l'índex U_{37}^K per als períodes glacial i interglacial mostren valors de $14 \pm 1.6^\circ C$ i $18 \pm 1.4^\circ C$, respectivament, que resulta en una diferència de 4°C entre ambdós períodes.

Pel que fa a la temperatura amb l'índex TEX_{86}^H els valors mitjans dels períodes glacial i interglacial mostren valors de $15 \pm 1.1^\circ C$ i $18 \pm 1.2^\circ C$ (equació regional de Kim et al., 2015), resultant en una diferència de 3°C (Figura 29J).

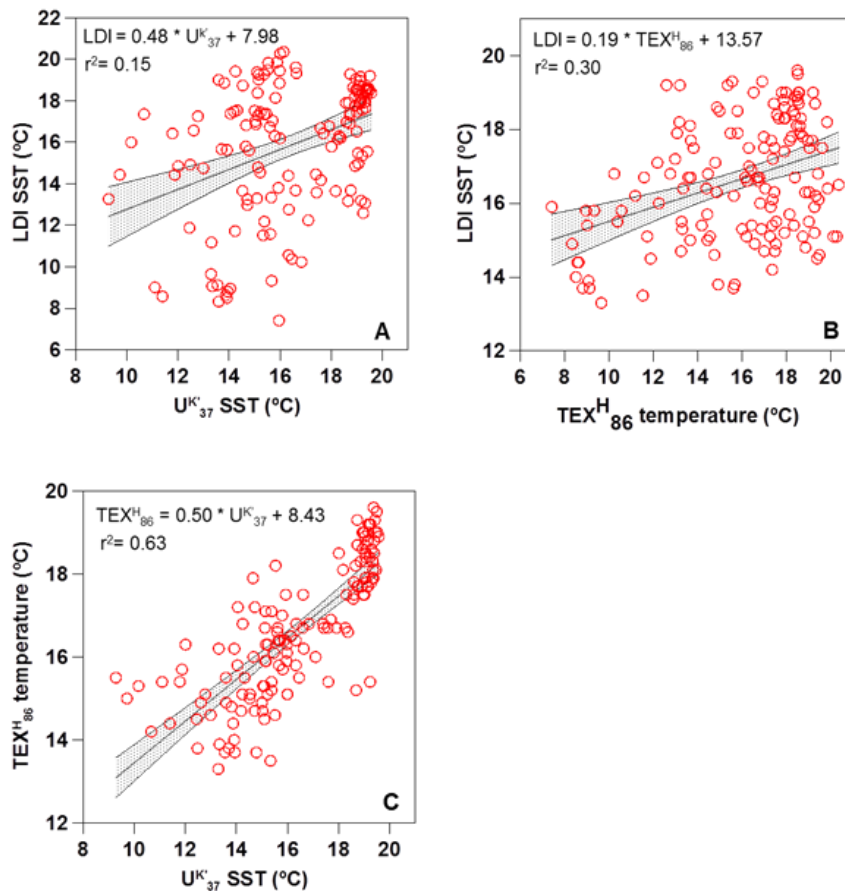


Figura 30. Correlacions i intervals de confiança (95%) entre els diferents índexs de temperatura extrets en el testimoni marí IODP U1385. Correlació entre (A) U_{37}^K SST i LDI SST, (B) TEX_{86}^H i LDI SST i (C) U_{37}^K SST i TEX_{86}^H (equació 6).

En canvi, contràriament als resultats obtinguts per el U_{37}^K i TEX_{86}^H , no es va observar cap diferència significativa entre els períodes glacial i interglacial amb l'índex LDI, que mostra valors mitjans de la SST de $16 \pm 3.5^\circ\text{C}$ i $16 \pm 2.8^\circ\text{C}$, respectivament. Aquesta manca de diferència entre períodes no era esperada, perquè tots els estudis anteriorment publicats propers a la zona d'estudi, mostren valors més baixos durant els períodes glacials que en els interglacials (encara que es refereixen a altres MIS) (Cacho et al., 1999; Martrat et al., 2007; Hugué et al., 2011). Per exemple, els valors mitjans dels últims quatre interglacials amb l'índex U_{37}^K d'un testimoni de sediment marí proper a la zona d'estudi ($37^\circ33.68'\text{N}$, $10^\circ8.53'\text{W}$) mostra valors entre 16.8°C i 19.5°C , mentre que durant els últims quatre glacials mostra valors entre

12.4°C i 13.6°C (Martrat et al., 2007). En una altra localització propera, el testimoni de sediment marí ODP-977A (36°1.907'N, 1°57.319'W) situat a la Mediterrània occidental, mostrà valors mitjans de SST amb l'índex $U^{K'}_{37}$ durant el MIS 7 i MIS 6 de 17.8°C i 15.0°C, respectivament, mentre que en l'índex TEX^H_{86} els valors mitjans d'aquests dos períodes foren 18.5°C i 14.2°C, respectivament (Huguet et al., 2011).

En el testimoni de sediment marí IODP U1385, les diferències entre la SST estimada amb els índexs LDI i $U^{K'}_{37}$ i el TEX^H_{86} van ser generalment elevades, variables i no sistemàtiques. Aquestes van oscil·lar entre els 3 ± 1.7 i 6 ± 1.8 °C (Figura 31A) i els -11 ± 3.1 i 3 ± 3 °C (Figura 31C), respectivament. Aquest resultat no permeten atribuir aquestes desviacions a les diferències en la profunditat de l'hàbitat dels diferents organismes o l'estacionalitat de les algues eustigmatòfites (Lopes dos Santos et al., 2013).

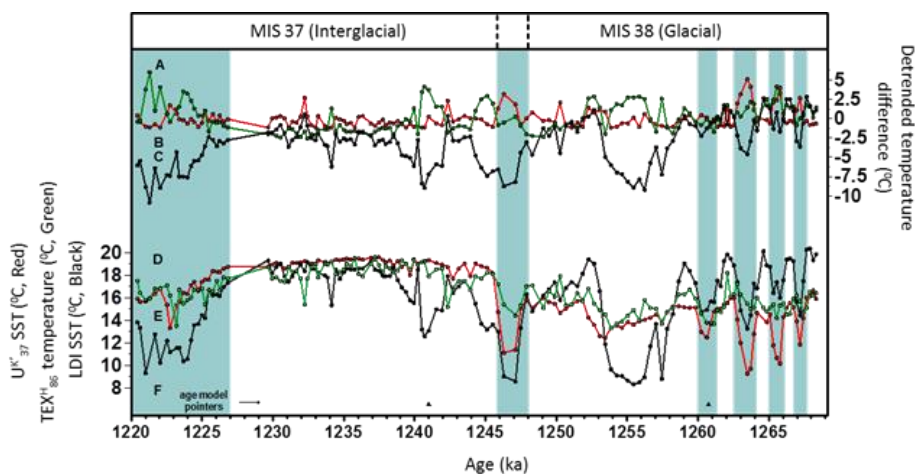


Figura 31. Diferències de mesures de temperatura de la superfície del mar estimada amb (A) $U^{K'}_{37}$ i LDI (verd), (B) i $U^{K'}_{37}$ i TEX^H_{86} (vermell), (C) LDI i TEX^H_{86} (negre), juntament amb els perfils de la SST de (D) $U^{K'}_{37}$ (vermell), (i) TEX^H_{86} (verd) i (F) LDI (negre). Els triangles negres (referència dels punts del model d'edat) marquen les alineacions d'acord amb la Taula 9. Les barres blaves representen els períodes freds i la transició glacial-interglacial.

Tant les algues eustigmatòfites com les haptòfites viuen a la zona fòtica superior de la columna d'aigua. L'anàlisi de components principals (PCA (Smilde et al., 2004), Figura 32) mostra les similituds i/o diferències que

presenten els grups de diols (C_{28} , C_{30} i C_{32} 1,13 i 1,15-diols) i alquenones ($C_{37:2}$ i $C_{37:3}$), aportant informació sobre el(s) factor(s) principal(s) que controlen la variabilitat geoquímica observada en les mostres de sediment analitzades (Figura 27C i 27F, 27H, 27I).

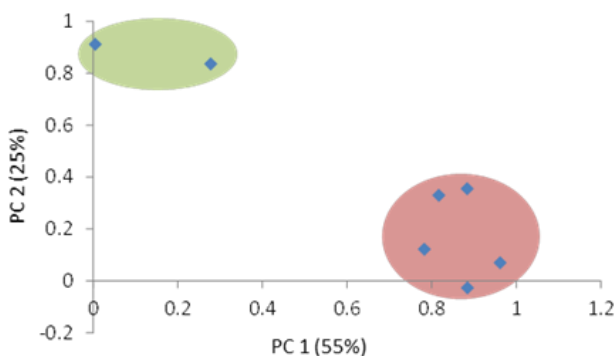


Figura 32. Representació gràfica de les categories d'anàlisi i classificació de les mostres per PCA dels diols (C_{28} 1,13, C_{30} 1,15 i C_{32} 1,15; cercle vermell) i les alquenones ($C_{37:2}$ i $C_{37:3}$; cercle verd).

El senyal climàtic dominant és coherent en tots dos grups, separant les mostres analitzades en dos grups de compostos diferents sensibles a la SST. Els resultats extrets del PCA ressalta també que el factor principal que controla l'abundància del compost dotriaconta-1,15-diòl també podria ser la temperatura, fet que no va ser observat per Rampen et al. (2012) en el conjunt global de dades de sediments superficials. A més, els estudis anteriors de la composició de $\delta^{13}C$ dels LCDs en sediments recents i en partícules suspeses en localitzacions properes de descàrrega dels rius Sado i Tajo han demostrat que espècies diferents podrien contribuir a la composició dels LCDs en els compostos que s'inclouen en l'índex de LDI (de Bar et al., 2016). Això suggereix que altres factors, a més de la SST, podrien influir en l'índex. De fet, l'índex de LDI fou calibrat per mescles de LCDs en què l'abundància de dotriaconta-1,15-diòl no superava el < 20% dels LCDs totals (Rampen et al., 2012).

La contribució de *Proboscia* a les concentracions de octacosa-1,14-diòl i triacota-1,14-diòl, poden haver comportat canvis significatius de l'índex LDI en moments de gran abundància dels homòlegs 1,14-diòls, tot esbiaixant les

estimacions de la SST (Rodrigo-Gámiz et al., 2015). En qualsevol cas, les discrepàncies observades requereixen un estudi més específic de les espècies marines que contribueixen a la composició dels LCDs.

La SST mesurada amb els índexs $U_{37}^{K'}$ i TEX_{86}^H en els períodes glacial i interglacial mostra una diferència de temperatura de l'ordre de dos vegades més gran. La diferència de la tendència entre els índexs mostra un patró doble de comportament (Figura 31B). Les temperatures de l'índex TEX_{86}^H són relativament més baixes que en l'índex $U_{37}^{K'}$ durant el període glacial, tot mostrant una diferència mitjana de -0.3°C , mentre que en el període interglacial són més altes, exhibint una diferència mitjana de 0.2°C . L'entrada de material continental registrada en el sediment marí IODP U1385 (p.ex., material terrigen derivat dels GDGTs a través del riu Tajo) podria esbiaixar les estimacions de temperatura calculada amb l'índex TEX_{86}^H (Hopmans et al., 2004; Weijers et al., 2006). No obstant, els valors mitjans de l'índex BIT durant el període interglacial (0.08 ± 0.06) i glacial (0.07 ± 0.03) indiquen que les aportacions fluvials de GDGTs terrestres son insignificants. Per tant, d'acord amb els resultats obtinguts, l'impacte terrestre en les estimacions estimades a través de l'índex TEX_{86}^H es pot considerar negligible.

A més, les diferències d'estacionalitat en el creixement dels organismes que sintetitzen aquests biomarcadors també poden influir en les temperatura absolutes, i en la variabilitat de cada marcador orgànic (p.ex., Castañeda et al., 2010; Prahl et al., 2010; Leider et al., 2010; Hugué et al., 2011; Grauel et al., 2013; Lopes dos Santos et al., 2013; Sicre et al., 2013; Darfeuille et al., 2016). En estudis anteriors duts a terme en la part occidental de la Mediterrània, les diferències entre els registres de $U_{37}^{K'}$ i TEX_{86}^H s'atribueixen a canvis en la època de producció de la Thaumarchaeota, on l'índex TEX_{86}^H era un reflex principalment de les temperatures d'estiu i l'índex $U_{37}^{K'}$ de la mitjana anual de la SST (Hugué et al., 2011; Nieto-Moreno et al., 2013). No obstant, tal com s'ha comentat anteriorment, estudis recents han demostrat que els canvis fisiològics i/o en la població d'organismes generadors de TEX_{86}^H depèn de la profunditat, podent influenciar en la distribució de GDGTs marins, i en conseqüència en els valors de l'índex (p.ex., Kim et al., 2015, 2016; Pearson et al., 2016). Curiosament, la influència dels isoGDGT de les espècies de Thaumarchaeota d'aigües profundes, on els canvis de temperatura són molt més baixos en comparació amb els de la superfície, poden explicar la variabilitat baixa observada del registre de l'índex TEX_{86}^H a valors baixos de temperatura (p.ex., esdeveniments bruscs entre 1270 i 1260 ka; Figura 27J).

D'altra banda, pel que fa a les temperatures més càlides del $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ a valors baixos (p.ex., esdeveniments bruscs entre 1270 i 1260 ka; Figura 27J), Kim et al. (2016) van suggerir que els GDGTs del marge portuguès també podrien haver estat influenciats per entrades de GDGTs de Thaumarchaeota procedents d'aigües profundes del Mediterrani. Aquestes aigües es caracteritzen per ser més càlides, més salines, i més denses que en altres conques circumdants (Kim et al., 2016). D'aquesta manera, aquest tipus de distribució de GDGT procedents d'aquestes aigües profundes podrien desviar els senyal de temperatura de l'índex $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ de la zona d'estudi cap a valors més càlids. Com es mostra en el MIS 3, la intensitat de les aigües profundes del Mediterrani es molt més intensa durant els períodes freds estadials que durant els períodes càlids interestadials (Cacho et al., 2000), el que és consistent amb una influència major de GDGTs procedents d'aigües profundes més càlides del Mediterrani en aquest període, i en una menor variabilitat de la temperatura. En qualsevol cas, altres factors addicionals diferents de la pròpia dinàmica de la comunitat de GDGTs (p.ex., Villanueva et al, 2015; Kim et al, 2016), com ara les taxes de nitrificació (p.ex., Hurley et al., 2016), també podrien exercir una influència significativa en les distribucions de GDGTs.

Canvis paleoambientals i les implicacions paleoceanogràfics

Període glacial MIS 38

Els registres de la SST durant el MIS 38 en el sediment marí IODP U1385 es caracteritzen per tres transicions principals: (i) un període de variabilitat d'alta freqüència (1268-1260 ka); (ii) una fase de refredament progressiu (1260-1252 ka) seguit d'una fase d'escalfament, i (iii) un període d'escalfament (1253-1248 ka).

Durant la primera fase (1268-1260 ka), es van observar una sèrie d'esdeveniments de refredament bruscs a 1260, 1263, 1265 i 1267 ka (Figures 27, 29 i 31; marcat amb barres blaves). Aquests esdeveniments coincideixen simultàniament amb l'augment de l'abundància d'alquenona $C_{37:4}$ (fins a un 3.5%) (Figura 27D). Com s'ha esmentat anteriorment, l'augment de $C_{37:4}$ reflecteix les entrades de masses d'aigua dolça i l'arribada d'aigües procedents del nord de l'Atlàntic a la zona d'estudi. Hidrogràficament, el marge Ibèric occidental és sensible a les fluctuacions de diferents masses d'aigua i dels canvis en la posició dels fronts hidrogràfics subtropicals i subpolars (Rodrigues et al., 2011). Durant aquests esdeveniments freds, el front polar

pot arribar a situar-se a latituds del marge Ibèric tot afavorint l'advecció d'aigües subpolars a l'àrea d'estudi, de la mateixa manera que es va observar en estudis anteriors durant èpoques més recents en testimonis propers a aquesta regió (p.ex., Bard et al., 1987; 2000; Martrat et al., 2007; Voelker i col., 2009; Eynaud et al., 2009; Rodrigues et al., 2011).

D'altra banda, pel que fa a la variabilitat de les aigües profundes, valors alts i baixos de la relació $C_{26}OH/(C_{26}OH+C_{29})$ es corresponen amb una ventilació baixa i alta de les profunditats de l'oceà, respectivament (Figura 29D). El registre disponible de $\delta^{13}C$ bentònic en el mateix testimoni d'estudi pot reflectir la influència de les aigües profundes de tots dos hemisferis (Shackleton et al., 2000; Birner et al., 2016) (Figura 29F). A partir dels marcadors orgànics de temperatura utilitzats, juntament amb el registre de $\delta^{13}C$ bentònic i la relació de $C_{26}OH/(C_{26}OH+C_{29})$, es pot aportar informació sobre els canvis ocorreguts tant en superfície com en el fons marí per la influència de les masses d'aigua procedents de diferents latituds en el marge Ibèric occidental durant el MIS 38. Els refredaments ràpids de la SST observats en l'inici del període glacial, van estar precedits per la disminució conjunta dels registres de $\delta^{13}C$ bentònics i $C_{26}OH/(C_{26}OH+C_{29})$ (Figures 29I-29K i 29F i 29D), el que indica un augment de l'oxigenació de les aigües del fons i una revitalització dels corrents oceànics profunds. Concretament, aquest últim pot ser causat per l'entrada d'aigües profundes del sud d'origen polar en el moment en que les aigües profundes de l'hemisferi nord d'origen polar, com és la producció del corrent NADW, disminuï o fins i tot s'aturà. S'han correlacionat increments significatius de material terrigen groller amb augments importants del registre $\delta^{18}O$ planctònic en el mateix testimoni de sediment marí IODP U1385 durant el MIS 38 i 40 (Birner et al., 2016 i altres referències). L'advecció d'aigües subpolars al marge Ibèric occidental, reflectida per la concurrència dels marcadors orgànics de temperatures, del registre $\delta^{18}O$ planctònic, i l'elevat percentatge de $C_{37:4}$ (Figures 29I-29K i 29H i la Figura 27D), indica la influència d'aigua dolça superficial de component nord durant els intervals de temps a 1260, 1253, 1247-1245 ka, entre altres episodis. S'observa una correspondència entre els índexs U_{37}^K i LDI durant aquests esdeveniments de refredament (Figura 29I i 29K), probablement degut a que tots dos marcadors van registrar canvis de temperatura limitats a la zona fòtica de la columna d'aigua.

Aproximadament, en el 1260 ka la disminució gradual de la temperatura marca el començament de la segona fase (ca. 1260-1252 ka), en paral·lel a l'augment del registre de $\delta^{18}O$ d'espècies de foraminífers planctònics (Figures 29I-29K i 29G) (Birner et al., 2016). La disminució progressiva dels índexs

$U^{K'}_{37}$ i TEX^H_{86} marca un refredament de prop de 3°C , mentre que per l'índex LDI el canvi de temperatura registrat va ser molt més gran de ca. 9.5°C , sense cap paral·lisme en el registre $\delta^{18}\text{O}$ planctònic. El final de la segona fase es caracteritza per un mínim en la SST diferent en l'índex $U^{K'}_{37}$ (12.4°C) i TEX^H_{86} (13.3°C), que va succeir simultàniament a l'augment del contingut de l'alquenona $C_{37:4}$ (Figures 29I i 29J i 27D), que novament reflecteix l'entrada de masses d'aigua d'origen subpolars.

L'escalfament simultani de la SST de tots tres marcadors orgànics $-U^{K'}_{37}$, LDI i TEX^H_{86} , en paral·lel amb l'augment del registre $\delta^{18}\text{O}$ planctònic (Figures 29I-29K i 29G) (Birner et al., 2016), reflecteix una nova fase de canvi climàtic (1253-1248 ka). L'escalfament coincidí amb una forta disminució dels percentatges de l'alquenona $C_{37:4}$ (Figura 27D). Aquest fet suggereix un debilitament de les aigües subpolars, probablement a causa de la migració cap al nord del front polar, que condueix a l'arribada d'aigües càlides superficials d'origen subtropicals al marge Ibèric occidental (Cacho et al., 2000; Incarbona et al., 2010).

Transició glacial-interglacial

El període de transició glacial-interglacial comença amb una forta disminució simultània de la SST en tots tres marcadors orgànics de $U^{K'}_{37}$, LDI i TEX^H_{86} (ca. 1248 ka), tot just abans de l'inici de la desglaciació. Aquest esdeveniment abrupte mostra uns canvis de temperatura de 4 i 8°C en els índexs de $U^{K'}_{37}$ i LDI, respectivament, mentre que en l'índex TEX^H_{86} el refredament es menys pronunciat, d'uns 3°C (Figures 29I-29K). En qualsevol cas, aquests canvis de la SST representen el 60-90% de l'augment total durant la transició glacial-interglacial. No obstant, el registre $\delta^{18}\text{O}$ planctònic suggereix una amplitud molt menor que l'observada en els marcadors orgànics de temperatura en comparació amb el consegüent augment cap el període interglacial (Figura 29H). Novament, l'augment de la proporció de l'alquenona $C_{37:4}$ reflecteix el retorn d'aigües d'origen subpolar (Figura 27D). Aquest episodi de refredament de la SST també es va produir en paral·lel amb una major oxigenació de les aigües profundes i una revitalització dels corrents oceànics profunds (Figura 29D). A continuació, el període de transició del MIS 38 a MIS 37 al voltant de 1245 ka va estar marcat per un augment brusc dels valors de temperatura en tots els registres, $U^{K'}_{37}$, LDI i TEX^H_{86} , que és contemporani amb el màxim d'insolació d'estiu de l'hemisferi nord o l'obliquïtat màxima (Berger, 1978) (Figures 27A i 27C).

Període interglacial MIS 37

El període interglacial s'estén aproximadament des de 1244 a 1220 ka (MIS 37). Es caracteritza per mantenir unes temperatures càlides i una variabilitat poc pronunciada a escala mil·lenària en comparació amb el període glacial. Aquestes característiques són consistents amb la reducció dels canvis d'amplitud i freqüència del registre de $\delta^{18}\text{O}$ planctònic (Figura 29H) (Birner et al., 2016). Al voltant de 1226 ka, es va observar el descens en la SST de forma simultània en tots tres marcadors orgànics de temperatura, en paral·lel amb la disminució de la insolació d'estiu de l'hemisferi nord (Figura 29C) (Berger, 1978). Aquest descens es va mantenir entre l'interval de temps 1226 i 1219 ka, i sembla assenyalar el final de les condicions interglacials. L'augment del percentatge de l'alquenona de $\text{C}_{37:4}$ (Figura 27D) suggereix el retorn del flux de masses d'aigua d'origen subpolars, que mantingué fredes les aigües superficials del marge Ibèric occidental. En aquest període, tant l'índex U^{K}_{37} com el $\text{TEX}^{\text{H}}_{86}$ exhibeixen perfils relativament similars. En canvi, el LDI, mostra una transició molt més pronunciada en magnitud que els altres dos marcadors (figures 29I-29K).

Comparació entre la variabilitat de la sst durant els períodes glacial-interglacial antics (MIS 37-38) i moderns (MIS 1-3)

Finalment, es va comparar la variabilitat de la SST a través de l'índex UK'_{37} dels períodes estudiats MIS 37-38 amb altres de períodes més recents corresponent al MIS 1-3 del testimoni de sediment marí adjacent MD01-2444, del registre de UK'_{37} (Martrat et al., 2007) (Figura 33).

Els canvis observats en la SST mostren un clar contrast entre períodes, els MIS 1-3 i MIS 37-38, i proporcionen evidències clares de les diferents condicions oceanogràfiques en ambdós intervals de temps. Els dos registres mostren valors de la mitjana de la SST idèntics en els períodes glacial MIS 2-3 (14 ± 1.4 °C) i MIS 38 (14 ± 1.6 °C) i interglacial MIS 1 (18 ± 0.3 °C) i MIS 37 (18 ± 1.4 °C), que reflecteix unes condicions climàtiques relativament semblants (p.ex., la ubicació del front polar). Aquesta similitud en la SST és clara, malgrat les diferències dels paràmetres orbitals dels períodes comparats (Berger et al, 1999).

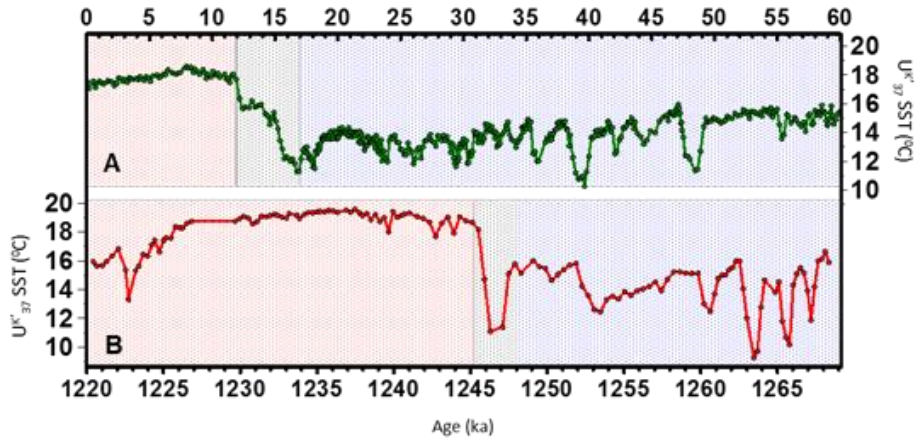


Figura 33. Comparació de les temperatures de la superfície del mar estimades dels períodes MIS 1 a 3 davant dels períodes MIS 37-38. (A) U_{37}^K en el testimoni marí IODP U1385 (MIS 37-38) i (B) U_{37}^K en el testimoni marí MD01-2444 (MIS 1 a 3) (Martrat et al., 2007). Les àrees ombrejades en vermell representen els períodes interglacials MIS 1 i MIS 37, en negre les transicions climàtiques glacial-interglacial, i en blau el període glacial MIS 2-3 i MIS 38.

En quant a la variabilitat de la SST, així com els valors absoluts registrats, la comparació entre els valors de la SST durant el període glacial MIS 38 en comparació amb les de l'últim període glacial (MIS 2-3), mostra una gran similitud en la variabilitat climàtica sub-orbital. Els esdeveniments abruptes de la SST registrats durant el període MIS 38 es caracteritzaren per l'alta freqüència de la variabilitat del registre $\delta^{18}\text{O}$ planctònic (Birner et al., 2016), de forma similar als esdeveniments Dansgaard-Oeschger típics durant el període MIS 2-3 (veure Martrat et al., 2007). El registre U_{37}^K d'alta resolució temporal del testimoni de sediment marí MD01-2444 mostrà grans fluctuacions en l'interval corresponent a l'últim període glacial (MIS 2-3), tot registrant unes SST que oscil·len entre 10.2°C i 16.3°C, amb marges de SST similars en comparació amb el període MIS 38 del testimoni de sediment marí IODP U1385 (9.2 °C i 16.7 °C). No obstant, l'evolució de la SST del testimoni MD01-2444 suggereix que el període MIS 2-3 va ser més complex degut, principalment, a l'alta freqüència d'oscil·lació (Martrat et al., 2007). Estudis anteriors corresponents al l'últim període glacial duts a terme en latituds del marge Ibèric, mostraren que els canvis més significatius de la SST van coincidir amb l'arribada d'aigua de desglaç, i la deposició de material terrigen groller a latituds centrals del nord de l'Atlàntic (p.ex., els esdeveniments Heinrich (Bard et al., 2000; Martrat et al., 2007; Rodrigues et

al., 2011)). La magnitud dels descens de les SST en el testimoni MD01-2444 durant el període MIS 2-3 va ser d'uns 2°C a 4°C, similar al període corresponent, MIS 38 (p.ex., 1260, 1263, 1265 i 1267 ka; Figura 29), tot mostrant diferències inferiors a 1-2 °C. Aquestes similituds en els valors absoluts de la SST durant els períodes glacial MIS 38 i MIS 2-3, suggereixen que poden respondre a mecanismes semblants, malgrat els contextos oceanogràfics i climàtics diferents que van tenir lloc (p.ex., els canvis de la ciclicitat dominant de 41 i 100 ka, respectivament).

4.1.3.3 CONCLUSIONS

S'han observat canvis a escala mil·lenària en la SST en tots tres marcadors orgànics de temperatura mesurats en el registres sedimentaris dels períodes glacial i interglacial (MIS 37 i 38) del testimoni de sediment IODP U1385. Qualitativament, els tres perfils independents de temperatura mostraren els mateixos patrons de canvi. No obstant, l'amplitud dels canvis és més gran per els marcadors orgànics procedents d'algues, índexos U_{37}^K i LDI, que d'arquees, TEX_{86}^H . La intensitat baixa dels canvis de la SST de l'índex TEX_{86}^H sembla reflectir que l'organisme precursor integra un senyal procedent d'un interval de temperatures de profunditat més amplia.

Tot i que qualitativament l'índex LDI va mostrar un registre de temperatures sincrònic als altres, tot mostrant els mateixos canvis temporals en la SST i de la transició glacial-interglacial, aquest marcador de temperatura és el que reflectí resultats més discrepants. Per exemple, no es va observar cap diferència en la mitjana de la SST entre els períodes glacial i interglacial i en alguns trams de temps (p.ex., 1258-1252 ka i 1242-1240 ka), l'índex LDI va registrar esdeveniments freds que no es van evidenciar en els altres marcadors orgànics de temperatura. Aquests resultats van suggerir que altres organismes, a més de les algues Eustigmatofites, poden haver contribuït al contingut total de diòls 1,13 i 1,15, com ara les diatomees del gènere *Proboscia*, en aquest marc temporal i àrea d'estudi.

El marge Ibèric occidental ha resultat ésser molt sensible a les fluctuacions de les diferents masses d'aigua, i dels canvis en la posició dels fronts hidrogràfics subtropicals i subpolars. Els percentatges alts de l'alquenona tetrainsaturada de C_{37} s'observaren en associació amb mínims de la SST, tot reflectint el moviment en direcció sud del Front Polar i l'entrada de masses d'aigua subpolars al marge Ibèric occidental. Aquesta variabilitat va ser enregistrada en tots tres marcadors orgànics, i es va relacionar amb la migració latitudinal

nord-sud del Front Polar. No obstant, els canvis observats en l'índex $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}$ van tenir amb menys intensitat que els dels altres índexos.

A més dels canvis en les condicions de les aigües superficials de l'oceà, l'àrea d'estudi també reflecteixen processos simultanis de reorganització de les masses d'aigua profunda tant àrtiques com antàrtiques de l'oceà Atlàntic. Particularment, els refredaments ràpids enregistrats en els tres marcadors orgànics de temperatura van venir precedits per disminucions pronunciades dels registres de $\delta^{13}\text{C}$ bentònics i C_{26}OH , que són coherents amb una revitalització dels corrents oceànics profunds causats per l'entrada d'aigües profundes de component sud davant l'aturada o disminució del flux d'aigües polars profundes provinents del nord. Els resultats obtinguts foren coherents amb les reorganitzacions principals de la circulació de les aigües superficials i profundes de l'oceà en el marge Ibèric occidental observades en estudis anteriors per a períodes de temps més recents (MIS 1-3). Els resultats obtinguts en aquest estudi van posar de manifest que la variabilitat de la SST al marge Ibèric occidental, essencialment, va seguir els mateixos patrons durant els períodes glacial i interglacial dominats per la ciclicitat de 100 i 41 ka.

4.2 ESTUDI DE LA BASE DE DADES CLIMÀTICA

4.2.1 CREACIÓ D'UNA BASE DE DADES GLOBAL DE TEMPERATURA D'ALTA RESOLUCIÓ PER L'ESTUDI DE LA VARIABILITAT CLIMÀTICA DURANT PERÍODES CÀLIDS – EL PRESENT I ÚLTIM INTERGLACIALS

4.2.1.1 INTRODUCCIÓ

L'estabilitat del clima de la Terra està fortament lligada a la quantitat i distribució de l'energia a nivell global (Stommel, 1961; Stocker, 2000; Shackleton et al., 1993). Des de fa temps se sap que, com a resposta als canvis induïts pel clima, la distribució latitudinal i estacional de l'energia donen lloc a fluctuacions en la composició química de l'oceà i l'atmosfera, la biosfera marina i continental, etc (Shackleton et al., 1993). En conseqüència, el clima pot reflectir un estat estacionari o bé una marcada variabilitat que depenen de diferents factors desencadenants i/o amplificadors del clima (p.ex., patrons oceànics i atmosfèrics, extensió o retrocés de gel marí i continental, la vegetació terrestre, etc.) (Berger, 1978; Broecker, 1990; Dansgaard, 1993; Shackleton, 1967; Stocker i Wright, 1991). No obstant, se sap molt poc encara sobre les respostes en un context global a nivell espacial i temporal dels elements del clima abans esmentats, i en particular, durant períodes d'excés de calor (interglacials). Per exemple, la temperatura, la taxa de canvi de la circulació oceànica, el gel marí, els casquets de gel, i la variació dels monsons són paràmetres sobre els que encara no es coneix bé la influència climàtica durant els períodes interglacials. Així doncs, l'estudi de la dinàmica de canvi durant els períodes interglacials dependrà, principalment, de la disponibilitat de bases de dades de qualitat controlada, i de gran abast espacial i temporal, per fer inferències amb més precisió sobre el canvi climàtic i les seves causes subjacents.

Els sediments marins han demostrat ser una font poderosa de la variabilitat del clima en el context dels canvis ràpids de temperatura del passat tot proporcionant registres de llarga cobertura temporal i continu (Bond, 1997, 1999). El seu estudi ha demostrat que les fluctuacions en la massa de gel continental (Bond et al., 2001; Alley and Ágústssdóttir, 2005), o els canvis en les propietats químiques de l'oceà (Clark et al., 2002), són components importants amb capacitat per ampliar, mantenir i transmetre canvis climàtics ràpids a escala regional i global. A més, anteriorment, els testimonis de gel també s'empraren com a registres de referència per l'estudi dels canvis climàtics ràpids durant més de mig segle tot proporcionant registres d'alta

resolució temporal. Més recentment, els espeleotemes, també s'han caracteritzat per proporcionar registres d'alta resolució temporal, però a més, per proporcionar cronologies absolutes d'alta resolució, que són independents dels obtinguts a partir de sediments marins i testimonis de gel (Duplessy et al., 1970; Emiliani, 1971). Els registres d'espeleotemes han permès obtenir informació diversa sobre el clima, com per exemple, sobre els processos de connexió polar-i-tropical (Cheng, et al., 2009).

La base de dades generada en el context d'aquesta memòria de tesi doctoral conté registres de temperatures de la superfície del mar derivats d'alquenones i de les relacions isotòpiques d'oxigen, amb suficient resolució temporal per avaluar els processos climàtics ràpids ocorreguts al llarg dels períodes PIG i LIG a escala regional i global, incloses les respectives desglaciacions. El desglossament dels esdeveniments detectats durant el present interglacial es van definir amb la intenció de poder identificar els canvis produïts en l'últim interglacial, amb l'objectiu final de contribuir a una millor avaluació dels possibles canvis sobtats del clima en el context dels segles propers.

Al llarg de l'última dècada, estudis diversos han proporcionat compilacions diferents de registres climàtics enfocats a l'estudi de la variabilitat climàtica passada a partir de diferents arxius ambientals del PIG (Marchal et al., 2002; Leduc et al., 2010; Marcott et al., 2013; Wanner et al., 2008; Wanner et al., 2011), i en menor mesura, del LIG (Leduc et al., 2010, Turney et al., 2010). A més, estudis recents han proporcionat bases de dades de temperatures en alta resolució corresponents als últims 2000 anys (era comuna) (Pages 2k consortium, 2013).

L'enfoc d'aquest estudi, proporciona una base de dades complementària i valuosa, caracteritzada per un conjunt de dades que pràcticament duplica els registres anteriorment disponibles durant el PIG, amb un criteri de qualitat controlat, que és particularment necessari per fer inferències durant el LIG. La manca de bases de dades completes i revisades de forma homogènia, que estiguin centrades en les diferències intra-interglacials, justifica la creació de la present base de dades, que ha estat dissenyada per ser reutilitzada per a la detecció d'esdeveniments ràpids intra-interglacial. S'han descrit les anomalies, enteses com desviacions de les condicions mitjanes, tenint en compte l'interval històric com a referència. La discussió dels resultats s'han presentat utilitzant només dos tipus de marcadors (la temperatura superficial del mar derivada d'alquenones en els sediments marins i les relacions d'isòtops d'oxigen en testimonis de gel i espeleotemes) amb la finalitat de

proporcionar una base de dades el més uniforme i robusta possible al llarg dels períodes PIG i LIG.

4.2.1.2 RESULTATS I DISCUSSIÓ

Després de l'anàlisi de més de 800 registres, es triaren per a la base de dades 117 registres de temperatures de la superfície del mar derivats d'alquenones provinents de testimonis de sediment marí, i 29 i 88 registres d'isòtops d'oxigen de testimonis de gel i espeleotemes, respectivament (Figura 34a, Taula 10).

Cal destacar dos trets metodològics de la inclusió de dades de testimonis de sediment marí a la base de dades. En primer lloc, s'ha triat una resolució temporal centenària comuna. Tot i que es van fer algunes excepcions en la inclusió de dades corresponents al PIG, i en particular, al LIG, ja que en cas contrari la gran majoria de registres no complien els criteris de qualitat establerts. Aquest va ser el cas per una gran nombre de registres compilats a partir de la base de dades de Turney i Jones, (2010), que tot i disposar de prou resolució temporal per al càlcul de les anomalies en el seu estudi, no estava preparada per a la detecció de canvis intra-interglacials. Altres excepcions fetes en registres amb resolució temporal mil·lenària van contribuir a la construcció de diferents *stacks* regionals. En segon lloc, com a marcador de la temperatura superficial del mar s'ha triat només l'índex d'insaturació d'alquenones, perquè no s'espera que altres marcadors donin la mateixa resposta (p.ex., relació de Mg/Ca en foraminífers, anàlisis de pol·len, etc.), i l'ús del mateix marcador fa que sigui fàcilment reproducible i facilita les interpretacions.

La resolució temporal i distribució espacial de la base de dades va ser suficient per estimar les tendències mil·lenàries al llarg del present i últim interglacial a escala global i regional. A la Figura 35 es mostra el nombre de punts de control cronològic per tots els registres compilats del PIG. Pel que fa a l'últim interglacial, l'error cronològic associat va resultar ser menys evitable. Tot i que les cronologies que es van adoptar per aquest període van consistir en la correlació combinada d'arxius ambientals ben datats i continus com ara els espeleotemes, l'error associat va ser d'uns milers d'anys (Govin et al., 2015).

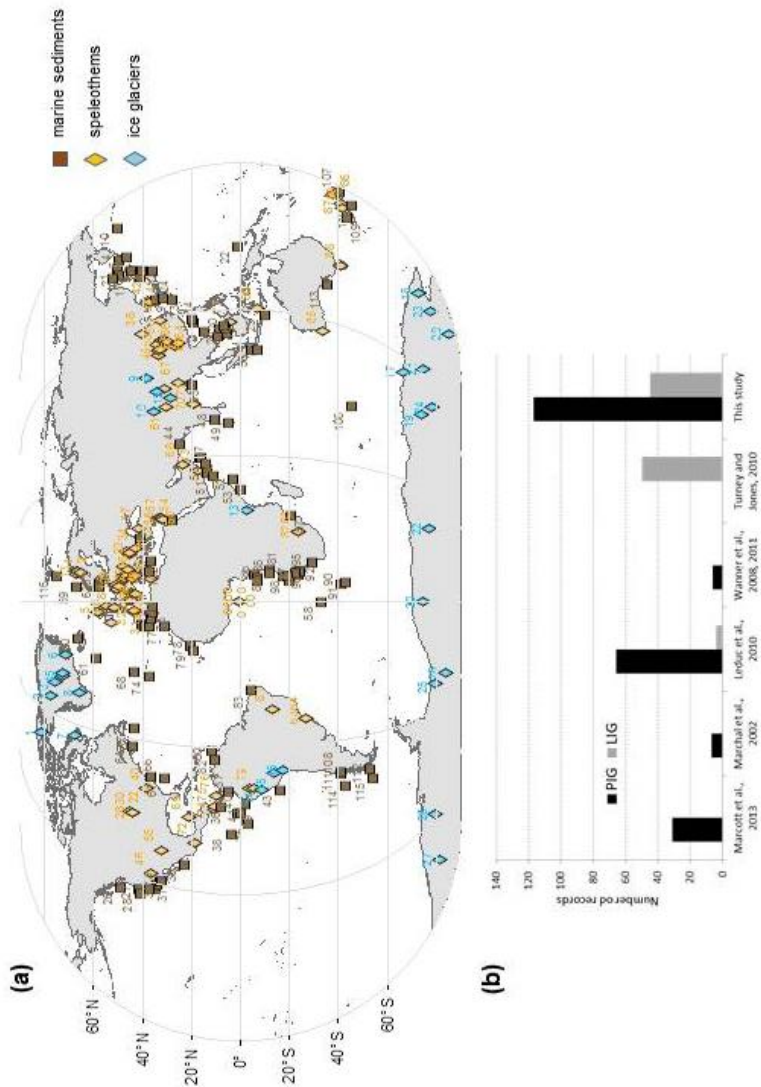


Figura 34 (pàgina 139). (a) Mapa del conjunt de registres inclosos a la base de dades de sediments marins (quadrats marrons), testimonis de gel (diamants blaus) i espeleotemes (diamants grocs). Les referències originals del conjunt de dades es mostren a la Taula 10. (b) Comparació gràfica del disseny general de l'estudi del nombre de registres de temperatures de la superfície del mar derivat d'alquenones inclosos en aquest estudi, en context amb el conjunt de dades utilitzades en Marcott et al. (2013), Marchal et al. (2002), Leduc et al. (2010), Wanner et al. (2008, 2011) i Turney i Jones, (2010), durant els períodes del PIG (negre) i LIG (gris).

Taula 10. Resum dels registres de dades representats a la Figura 34a per els sediments marins, testimonis de gel i els espeleotemes, juntament amb les referències principals de cadascun.

Número del mapa	Registre	long	lat	elev	Referencia principal
Sediments marins					
1	MD01-2412	145,00	44,53	-1225	Harada et al., 2006
2	MR06-04 PC04	145,00	44,53	-145	Harada et al., 2012
3	XP98-PC02	148,32	50,39	-1258	Seki et al., 2004; Harada et al., 2012
4	XP98-PC04	146,13	49,49	-664	Seki et al., 2004; Harada et al., 2012
5	GH02-1030	144,21	42,23	-1212	Inagaki et al., 2009; Harada et al., 2012
6	MR00-K03 PC-04	153,02	49,37	-1821	Harada et al., 2004
7	MR00-K03 PC01	152,53	46,31	-2793	Harada et al., 2004
8	KT05-7 PC-02	140,77	41,00	-61	Kawahata et al., 2009
9	KR02-15 PC-06	143,50	40,40	-2215	Minoshima et al., 2007
10	KR02-06A MC GC, MD01-2421	141,78	36,03	-2224	Isono et al., 2009
11	SSDP-102	128,88	34,95	-40	Kim et al., 2004
12	ODP-882	167,60	50,36	-3255	Martinez-Garcia et al., 2010
13	XP07 C9	146,00	52,25	-1431	Harada et al., 2012
14	ODP-1146	116,27	19,46	-2091	Herbert et al., 2010
15	GIK17940-2	117,38	20,12	-1727	Pelejero et al., 1999
16	GIK17954-2	111,53	14,80	-1520	Pelejero et al., 1999
17	MD97-2151	109,87	8,73	-1598	Zhao et al., 2006
18	GIK18287-3	110,66	5,66	-598	Kienast et al., 2001
19	GIK18252-3	109,38	9,23	-1273	Kienast et al., 2001
20	GIK17961-2	112,33	8,51	-1795	Pelejero et al., 1999
21	GIK17964-2	112,21	6,16	-1556	Pelejero et al., 1999
22	MD01-2390	113,41	6,64	-1545	Steinke et al., 2010
23	MD97-2138	146,14	1,25	-1960	de Gardel-Thoron et al., 2007
24	DGKS9604	127,02	28,28	-766	Yu et al., 2009
25	MD98-2195	128,94	31,64	-746	Ijiri et al., 2005
26	MD98-2165	118,34	-9,65	-2100	Ferrer, 2007
27	JT96-09PC	-126,89	48,91	-920	Kienast et al., 2001
28	ODP-1019	-124,93	41,68	-980	Barron et al., 2003; Mangelsdorf et al., 2000
29	ODP-1020	-126,43	41,00	-3038	Herbert et al., 2001
30	ODP-1016	-122,28	34,53	-3834	Yamamoto et al., 2007
31	ODP-1017	-121,11	34,54	-956	Mangelsdorf et al., 2000
32	ODP-893	-120,04	34,29	-588	Herbert et al., 1995
33	ODP-1018	-123,28	36,99	-2477	Lyle et al., 2010; Mangelsdorf et al., 2000
34	ODP-1014	-118,90	32,80	-1165	Yamamoto et al., 2007
35	ODP-1012	-118,38	32,28	-1772	Herbert et al., 2001
36	LPAZ 21P	-109,47	22,99	-624	Herbert et al., 2001
37	MD02-2529	-84,12	8,21	-1619	Rincon-Martinez et al., 2010
38	KNR176-JPC32, MC33, MC14	-77,96	4,85	-2200	Pahnke et al., 2007
39	HY04	-95,05	4,03	-3563	Horikawa et al., 2006
40	ME0005A-24JC	-86,49	1,50	-2941	Kienast et al., 2006
41	Y69-71P	-86,48	0,08	-2740	Prahl et al., 2006
42	ME0005A-27JC	-82,79	-1,85	-2203	Kienast et al., 2006; Dubois et al., 2009
43	ODP-846	-90,82	-3,09	-3296	Liu & Herbert, 2004
44	Y71-6-12P	-77,56	-16,44	-2734	Prahl et al., 2006
45	SO90-39KG/SO90-56KA	65,92	24,92	-695	Doose-Rolinski et al., 2001
46	ODP-117-722	59,80	16,62	-2034	Herbert et al., 2010
47	GeoB3007-1	59,76	16,17	-1920	Budziak et al., 2000
48	SO42-74KL	57,35	14,32	-3212	Kim et al., 2004
49	MD77-194	75,14	10,28	-1222	Sonzogni et al., 1998
50	MD90-963	73,53	5,04	-2446	Rostek et al., 1997
51	TY93-929/P (NIOP-929)	53,25	13,70	-2490	Rostek et al., 1997; Saher et al., 2009
52	TY93-905 (NIOP-905)	51,95	11,07	-1567	Kim et al., 2004; Huguet et al., 2006
53	MD85-674	50,27	3,11	-4875	Bard et al., 1997
54	MD85-668	46,03	0,02	-4020	Bard et al., 1997
55	GeoB10038-4	103,25	-4,06	-1819	Mohtadi et al., 2010
56	SO93-126KL	90,03	19,97	-1250	Kudrass et al., 2001
57	SO139-74KL	103,83	-6,54	-1690	Lückge et al., 2009
58	MD79-257	36,20	-20,24	-1262	Sonzogni et al., 1998
59	MD96-2077	31,25	-33,17	-3781	Bard & Rickaby, 2009
60	MD95-2011	7,63	66,96	-1048	Calvo et al., 2002

Taula 10 (continuació). Registre de dades dels sediments marins

61	JR51-GC35	-17,58	66,60	-420	Bendle & Rosell-Mele, 2007
62	MD95-2015	-25,96	58,76	-2630	Marchal et al., 2002
63	IOW225514	8,70	57,84	-420	Emeis et al., 2003
64	IOW225517	7,09	57,67	-293	Emeis et al., 2003
65	OCE326-GGC30	-62,80	43,88	-250	Sachs, 2007
66	OCE326-GGC26	-54,86	43,48	-3975	Sachs, 2007
67	CH07-98-GGC-19	-74,57	36,87	1049	Sachs, 2007
68	ODP-1060	-74,47	30,76	-3481	Lopez-Martinez, 2007
69	SU90-08	-30,41	43,35	-3080	Villanueva et al., 1998
70	MD95-2040	-9,86	40,58	-2465	Pailler & Bard, 2002
71	D13882	-9,45	38,63	-88	Rodrigues et al., 2009
72	MD03-2699	-10,66	39,04	-1865	Rodrigues et al., 2010
73	MD95-2042	-10,17	37,80	-3146	Pailler & Bard, 2002
74	MD01-2444	-10,14	37,56	-2637	Martrat et al., 2007
75	MD95-2037	-32,03	37,09	-2630	Calvo et al., 2001
76	M39008	-7,07	36,38	-577	Cacho et al., 2001
77	GeoB5901-2	-7,07	36,38	-574	Kim et al., 2004
78	GeoB6007-2	-10,27	30,85	-900	Kim et al., 2007
79	ODP-658C	-18,58	20,75	-2273	Zhao et al., 1995
80	BOFS31K	-20,16	19,00	-3300	Zhao et al., 1995
81	M35003-4	-61,24	12,09	-1299	Ruhlemann et al., 1999
82	MD03-2616	-53,01	7,49	-1233	Rama-Corredor et al., 2015
83	ODP-1078C	13,40	-11,92	-426	Kim et al., 2003
84	ODP-1002C	-65,17	10,71	-892.9	Herbert & Schuffert, 2000
85	GeoB3910-2	-36,35	-4,25	-2362	Jaeschke et al., 2007
86	GeoB6518-1	11,22	-5,59	-962	Schefuß et al., 2005
87	GeoB1008-3	10,32	-6,58	-3124	Schneider et al., 1995
88	GeoB1401-4	9,01	-6,93	-3952	Gingele et al., 1998; Ruhland, 2004
89	GeoB1016-3	11,77	-11,68	-3411	Schneider et al., 1995
90	GeoB1023-5	11,01	-17,16	-1978	Kim et al., 2002
91	GeoB1028-5	9,19	-20,10	-2209	Schneider et al., 1995
92	TN057-21-PC2	7,80	-41,09	-4981	Sachs et al., 2001
93	ODP-1090	8,90	-42,91	-3702	Martinez-Garcia et al., 2009, 2010
94	GeoB8331-GC	16,72	-29,14	-97	Leduc et al., 2010b
95	GeoB1710-3	11,70	-23,43	-2987	Kirst et al., 1999
96	GeoB1711-4	12,38	-23,32	-1967	Kirst et al., 1999
97	GeoB1712-4	12,81	-23,26	-998	Kirst et al., 1999
98	IOW226660-5	12,77	-24,11	-1821	Mollenhauer et al., 2003
99	IOW226920-3	12,36	-22,45	-1683	Mollenhauer et al., 2003
100	GeoB1706-2	11,18	-19,56	-980	Mollenhauer et al., 2003
101	GeoB5844-2	34,68	27,71	-963	Arz et al., 2003
102	M44/1_KL71	27,76	40,84	-566	Sperling et al., 2003
103	M40-4-SL78/78MUC8	13,19	37,04	-467	Emeis & Dawson, 2003
104	M25/4-KL11	17,72	36,75	-3376	Emeis et al., 2000
105	MD95-2043	-2,62	36,14	-1841	Cacho et al., 1999
106	ODP-976	-4,31	36,21	-1108	Martrat et al., 2014
107	ODP-977A	-1,96	36,03	-1984	Martrat et al., 2004
108	MD94-103	86,52	-45,58	-3560	Sicre et al., 2005
109	MD97-2121	177,99	-40,38	-3014	Pahnke & Sachs, 2006
110	GeoB3313-1	-74,45	-41,00	-852	Lamy et al., 2002
111	SO136-011GC	167,85	-43,44	-1546	Barrows et al., 2007
112	MD97-2120	174,93	-45,53	-1210	Pahnke & Sachs, 2006
113	ODP-1233	-73,55	-41,00	-838	Lamy et al., 2004, 2007
114	MD07-3128	-75,57	-52,66	-1032	Caniupán, et al., 2011
115	MD03-2611G	135,45	-35,27	-2420	Calvo et al., 2007
116	GeoB3327-5	-80,00	-43,00	-3531	Ho et al., 2012
117	PS75/034-2	-80,00	-54,00	-4436	Ho et al., 2012
118	GIK23258-2_SV-04	13,97	75,00	-1768	Martrat et al., 2003; Rigual-Hernandez et al., 2016

Número del mapa	Registre	long	lat	elev	Referencia principal
Espeleotemes					
1	Søylegrotta Ham85-2 Rana	13,92	66,55	280	Lauritzen and Lundberg, 1999; Ljungqvist, 2009
2	Okshala FM353	15,00	67,00	200	Linge et al., 2009; McDermott et al., 2011
3	Labyrintgrotten L441	14,68	66,06	730	Sundqvist et al., 2007
4	Korallgrotten K136	14,16	64,89	570	Sundqvist et al., 2010
5	Uamh an Tartair SU-96-7	-4,98	58,15	220	Proctor et al., 2002; Baker et al., 2011
6	LH7024 Lancaster Hole	-2,10	54,10	294	Atkinson, T. pers. comm. 2010; McDermott et al., 2011
7	Crag	-9,44	52,23	60	McDermott et al., 1999; 2001; McDermott et al., 2011
8	Boss, BFM910 Brown's Folly mine	-2,30	51,38	180	Baldini et al., 2005; McDermott et al., 2011
9	AH-152 Attahohle	7,44	50,80	308	Niggemann et al., 2003; McDermott et al., 2011
10	Han-stm5b14 Han-sur-Lesse	5,16	50,13	180	Genty et al., 2006; McDermott et al., 2011
11	Sauerland B7-115	7,00	49,00	185	Niggemann et al., 2003; McDermott et al., 2011
12	Alps SCH7, EXC3, EXC4	9,70	47,40	1222	Boch et al., 2011
13	Spannagel COMNISP49	11,67	47,09	2531	Mangini et al., 2005; Vollweiler et al., 2006
14	K351 Katerloch	15,55	47,08	900	Boch et al., 2009; McDermott et al., 2011
15	Stal-Hoel-147 Holloch	10,00	47,00	1440	Wurth et al., 2004
16	PU233 Ursilor , Pădurea	22,25	46,32	482	Onac et al., 2002; McDermott et al., 2011
17	Ernesto ER76	11,66	45,97	1167	McDermott et al., 1999; Frisia et al., 2003
18	Pos-stm434 Postojna	14,22	45,77	529	Horvatincic et al., 2003; McDermott et al., 2011
19	SV132 Savi	13,88	45,61	441	Frisia et al., 2005; McDermott et al., 2011
20	Villars	0,83	45,50	175	Genty et al., 2006, 2010
21	CC-135 Ceremosjna	21,00	45,00	530	Kacanski et al., 2001; McDermott et al., 2011
22	Crystal	-92,25	44,83	332	Denniston et al., 1999
23	PP927 Poleva	21,75	44,71	390	Constantin et al., 2007; McDermott et al., 2011
24	Maxange	0,55	44,50		Govin et al., 2015
25	Chauvet	4,26	44,23	240	Genty et al., 2006; McDermott et al., 2011
26	Renella	10,18	44,10	300	Drysdale et al., 2006
27	Corchia	10,22	43,80	840	Drysdale et al., 2005
28	Spring Valley (SVC-1)	-92,41	43,75	397	Denniston et al., 1999
29	grotte de Clamouse CL276	3,60	43,70	75	McDermott et al., 1999, 2011
30	Mystery	-92,30	43,62	403	Denniston et al., 1999
31	Cand/Maria2 Pindal	-4,30	43,23	24	Moreno et al., 2010; McDermott et al., 2011
32	LV-542 Kaite	-3,65	43,03	860	Dominguez-Villar et al., 2008; McDermott et al., 2011
33	Cobre	-3,63	42,99	1640	Martin-Chivelet et al., 2011
34	Duhlata	23,18	42,48	940	Stoykova et al., 2008
35	cueva Mayor	3,52	42,35	1020	Martín-Chivelet et al., 2011
36	Sofular	31,93	41,42	400	Fleitmann et al., 2009
37	ShiHua	115,93	39,78	251	Tan et al., 2003
38	grotta di Carburangeli CR11	13,20	38,15	22	Frisia et al., 2006; McDermott et al., 2011
39	Buckeye-Creek	-80,40	37,98	600	Springer et al., 2008
40	Gwaneum Korea	129,03	37,33	800	Jo et al., 2010, 2014
41	Daeya Korea	128,30	37,10	190	Jo et al., 2011, 2014
42	REF-0137 Refugio	-4,67	36,50	625	Baldini et al., 2007; McDermott et al., 2011
43	Gib04a28 New St Michael's	-5,35	36,15	400	Mattey et al., 2008
44	Min-stm143 La Mine	9,68	36,03	975	Genty et al., 2006
45	Devils hole DH-11	-116,00	36,00	30	Winograd et al., 2006
46	Jiuxian C996-1	109,10	33,57	1495	Cai et al., 2010
47	Wanxiang	105,00	33,32	1200	Zhang, P. et al., 2008
48	Dayu	106,30	33,13	870	Tan et al., 2009
49	JeG-Strm-19 Jeita	35,64	32,93	100	Verheyden et al., 2008; Cheng et al., 2015
50	Kanaan	35,61	33,91	98	Nehme et al., 2015
51	Peqiin	35,19	32,58	-400	Bar-Matthews et al., 2003
52	Hulu MSH	119,17	32,50	-35	Cheng et al., 2006
53	Souzi	107,17	32,43	700	Zhou et al., 2008
54	NQ38219 Nahal Qanah	35,10	32,15	260	Frumkin et al., 1999; McDermott et al., 2011
55	Pink-Panther	-105,17	32,08	1967	Asmerom et al., 2007
56	Jerusalem West	35,15	31,78	700	Frumkin et al., 2000
57	Soreq	35,03	31,45	400	Bar-Matthews et al., 2003
58	Sambao (SB3)	110,43	31,67	1900	Wang et al., 2008
59	Tianmen	90,07	30,92	-4800	Cai et al., 2010
60	Heshang	110,42	30,45	294	Hu et al., 2008

Taula 10 (continuació). Registre de dades dels espeleotemes

61	Timta	82,03	29,84	1900	Sinha et al., 2005
62	Lianhua	109,53	29,48	455	Cosford et al., 2009
63	Botuvera	-48,84	-26,78	250	Cruz et al., 2005
64	Qixing	107,27	26,07	250	Cai et al., 2001
65	Yamen	107,90	25,48	570	Yang et al., 2010
66	Dongge	108,08	25,28	680	Dykoski et al., 2005
67	Wah-Shikar	91,87	25,25	1290	Sinha et al., 2011
68	Hoti Oman	57,35	23,08	800	Cheng et al., 2009
69	Tzabnah	-89,48	20,74	20	Medina-Elizalde et al., 2010
70	Dandak	82,00	19,00	400	Berkelhammer et al., 2010
71	Jhumar	81,87	18,87	600	Sinha et al., 2011
72	Diablo	-99,92	18,18	1030	Bernal et al., 2011
73	Qunf	54,30	17,17	650	Fleitmann et al., 2007
74	Terciopelo (spliced)	-85,33	10,17	370	Lachniet et al., 2009
75	Venado	-84,13	10,10	380	Lachniet et al., 2004
76	Chilibrillo	-79,70	9,20	60	Lachniet et al., 2004
77	BA04 Gunung-Buda	114,94	4,21	150	Partin et al., 2007
78	Tigre-Perdido (NC-A)	-76,69	-4,06	1000	van Breukelen et al., 2008
79	Cascayunga CAS-D	-76,78	-5,91	930	Reuter et al., 2009
80	Liang Luar LR06-B1	120,43	-7,47	550	Griffiths et al., 2009
81	Padre, eastern Brazil	-44,05	-13,22		Cheng et al., 2009
82	Makapansgat Valley Cold air	29,18	-23,98		Holmgren et al., 1999
83	Moondyne	115,08	-34,27	100	Treble et al., 2005
84	Waitomo	175,00	-38,25	120	Williams et al., 2004
85	Nettlebed (MD3) Exhaleair cave (ED1)	172,63	-41,28	685	Hellstrom et al., 1998
86	Lynds	146,25	-41,58	300	Xia et al., 2001
87	New Zealand South Island	171,34	-42,11	170	Williams et al., 2005

Número del mapa	Registre	long	lat	elev	Referencia principal
Testimonis de gel					
1	Agassiz 1984/87	-73,70	80,70	1730	Fisher et al., 1995; Vinther et al., 2009
2	NEEM	-51,10	77,45	2450	NEEM community members, 2013
3	Camp Century	-61,13	77,17	1880	Johnsen et al., 2001; Vinther et al., 2009
4	NGRIP	-42,32	75,10	2917	NorthGRIP members, 2004; Vinther et al., 2009
5	GISP2	-38,50	72,60	3208	Grootes et al., 1993; Seierstad et al., 2015
6	GRIP	-36,36	72,59	3029	Johnsen et al., 1997; Vinther et al., 2009
7	Renland	-26,73	71,27	2350	Johnsen et al., 1992; Vinther et al., 2009
8	DYE-3	-43,83	65,19	2477	Vinther et al., 2009
9	Penny	-65,75	67,25	1900	Fisher et al., 1998
10	Dunde	96,40	38,10	5325	Thompson et al., 2005
11	Guliya	81,48	35,28	6200	Thompson et al., 1997
12	Puruogangri	89,08	33,92	6070	Thompson et al., 2006
13	Dasuopu	85,72	28,38	7200	Thompson et al., 2000
14	Kilimanjaro	37,35	-2,92	5893	Thompson et al., 2002
15	Huascaran	-77,61	-9,12	6050	Thompson et al., 1995
16	Quelccaya	-70,83	-13,93	5670	Thompson et al., 1989
17	Sajama	-69,88	-18,01	6450	Thompson et al., 1998
18	Law Dome	112,83	-66,73	1390	Morgan et al., 2002; Pedro et al., 2011
19	Talos Dome	159,20	-72,83	2315	Stenni et al., 2011; Masson-Delmotte et al., 2011
20	EPICA Dronning Maud Land	0,07	-75,00	2892	EPICA community members, 2006; Masson-Delmotte et al., 2011
21	EPICA Dome C	123,35	-75,10	3260	Jouzel et al., 2007; Masson-Delmotte et al., 2011
22	Dome Fuji	39,67	-77,32	3810	Kawamura et al., 2007; Masson-Delmotte et al., 2011
23	Taylor Dome	158,00	-77,67	2440	Steig et al., 1998; Masson-Delmotte et al., 2011
24	Vostok	106,84	-78,46	3488	Petit et al., 1999; Masson-Delmotte et al., 2011
25	Byrd	-119,52	-80,02	1530	Blunier and Brook., 2001; WAIS, 2013
26	Siple Dome	-148,82	-81,67	717	Brook et al., 2005; WAIS, 2013
27	WAIS Divide	-112,09	-79,47	3405	WAIS, 2015

Els testimonis de sediment marí recopilats es van distribuir entre l'Atlàntic, el Mediterrani, l'Índic, el Pacífic i l'Antàrtic (Figura 34a, quadrats marrons). Tot i que els registres van mostrar una àmplia distribució per tot el planeta, encara van existir algunes llacunes en els sectors marins de l'hemisferi sud, especialment en els oceans Índic i Pacífic.

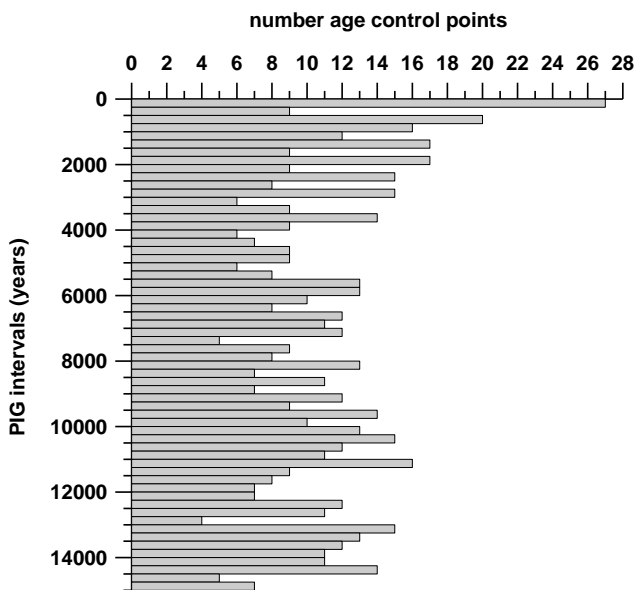


Figura 35. Histograma representatiu del nombre de punts de control cronològic obtinguts per tots els registres compilats al llarg del període del PIG.

La major part dels registres marins disponibles provenen de sediments propers als marges continentals. Això és degut a la baixa taxa de sedimentació de les grans zones oligotròfiques a mar obert, que fa més difícil l'obtenció de registres continus i d'alta resolució temporal. La manca de registres de sediments situats lluny del marge continental, constitueix una limitació per a la documentació de la circulació marina i els mecanismes involucrats.

Els registres terrestres, concretament els espeleotemes (Figura 34a, diamants grocs) estan distribuïts en la majoria dels continents. La densitat dels registres és elevada, principalment, en la regió de l'altiplà de la Xina i d'Europa. No obstant, diverses àrees de gran extensió segueixen indocumentades. D'altra

banda, pel que fa als registres procedents de testimonis de gel (Figura 34a, diamants blaus), es van trobar principalment, en la regió de Grenlàndia i les capes de gel de l'Antàrtida. Alguns testimonis es van trobar en les regions tropicals d'alta muntanya i en glaceres, com per exemple, en els Andes i el Kilimanjaro.

La distribució espacial, en quant a la densitat del nombre de registres té els percentatges següents: un 8% a la zona de Grenlàndia i l'Àrtic (70 °N al nord), 12% en les regions del sud de l'Antàrtida (35 °S al sud), 28% a l'Atlàntic (entre 70 °N i 35 °S; Amèrica occidental, l'est d'Europa i l'Àfrica), 14% a la Mediterrània (20 °N al nord, excloent el nord del Mar Roig), 13% a l'Índic (35 °S a 70 °N d'Àsia; incloent la part oest de la península de Malàisia, els arxipèlags d'Indonèsia i d'Austràlia), i un 30% en la zona del Pacífic (de 35 °S a 70 °N d'Àsia; incloent la part est de la península Malàisia, els arxipèlags d'Indonèsia, d'Austràlia i d'Amèrica).

Quantificació de les temperatures superficials d'alquenones i comparació amb les temperatures instrumentals modernes

La quantificació global de la SST corresponents als dos últims mil·lennis va resultar essencial per a la comprensió dels canvis climàtics passats i avaluar la tendència global de la temperatura. Les reconstruccions de la SST a partir de l'índex d'insaturació d'alquenones durant aquest interval de temps va requerir registres d'alta resolució per comparar-les amb les reconstruccions de temperatura instrumental modernes. La gran variabilitat de les condicions ambientals de l'oceà global va provocar certa ambigüïtat, tot limitant l'avaluació quantitativa dels efectes globals del clima. Dins d'aquest context, va resultar important la revisió dels mètodes i assumpcions per a cada registre de temperatura utilitzat (veure referències, Taula 10). Les proves de reproductibilitat publicades a la literatura van determinar una incertesa analítica (U_{37}^K i $U_{37}^{K'}$) inferior a 0,0165 (equivalent a 0.5 °C). Es van avaluar diferents equacions de calibració (Prah i Wakeham, 1987; Prah et al., 1988; Conte et al., 1992, 2006; Sikes et al., 1993; Müller et al., 1998; Pelejero and Grimalt, 1997; Rosell-Melé et al., 1995; Sonzogni et al., 1997; Bentaleb et al., 1988) per l'estimació de la SST. El valor de la mitjana de l'error estàndard descrit per les diferents estimacions es de 1.2 °C. D'aquesta manera, es va determinar un valor fix ($0.5 + 1.2 = 1.7$ °C) per a la quantificació de les incerteses de la temperatura superficial. Les diferències entre la SST mitjana de cada registre d'alquenones corresponent a l'interval de l'era industrial –al

voltant de 1000-1500 CE i/o dels últims 2000 anys per a cada un dels registres que van contenir valors durant aquest interval– i la temperatura instrumental moderna corresponent al punt més proper proveïda de l'Atles de Temperatura Mundial WOA (de l'anglès, *World Ocean Atlas*) al llarg d'una quadrícula regular de 0.25° (Locarnini et al., 2013), es va dur a terme amb la metodologia descrita en el capítol 3.3, tenint en compte el control radiomètric i l'ús de la calibració més adient en cada cas. Les diferències de temperatura van ser insignificants, i van mostrar una bona correlació amb la mitjana anual de la SST moderna ($n = 54$, $R^2 > 0,94$, $p < 0,01$) (Figura 36). Tot i la bona correlació entre el conjunt de dades, en algunes regions es van observar desviacions de fins a $\pm 3^\circ\text{C}$ (Figura 36).

En general, la SST associada va mostrar una concurrència amb la mitjana anual de la SST moderna en gran part de les regions subtropicals i en les latituds mitjanes, però va diferir en les latituds més altes. Cal remarcar que l'estimació de la SST es va dur a terme amb equacions de calibració diferents (e.g., Prahl et al., 1988; Pelejero i Grimalt, 1997; Muller et al., 1998; Sognozi et al., 1997), donada la gran varietat d'entorns oceanogràfics considerats (veure annexes, mapa de corrents). En alguns mars marginals, l'ús de l'equació global d'alquenones (Muller et al., 1998) va causar biaixos en el senyal de la SST. D'acord amb estudis anteriors, diversos factors, com per exemple, el període de màxima floració de la flora de coccòlits a l'Àrtic, essencialment limitada per la disponibilitat de la llum i el gel marí, podrien explicar l'aparent inconsistència entre la mitjana anual de la SST i la SST durant la temporada de màxima producció dels organismes haptòfits. En aquests casos, aquestes desviacions en la SST es van poder corregir mitjançant l'ús de calibracions específiques per la regió en concret.

Tendències regionals de la temperatura superficial a llarg termini – visualització temporal

La sèrie de dades de cada registre individual d'alquenones es va agrupar regionalment, a través de la construcció de diferents *stacks* per a cada regió (Figura 37). Amb l'agrupament de les sèries de dades per regions es va reduir el soroll del conjunt de dades individuals, i es va recuperar la variabilitat típica d'aquelles regions climàticament uniformes. A partir dels *stacks* regionals, es van identificar les tendències i transicions de la temperatura superficial a llarg termini per a cada regió durant els períodes del PIG i el LIG, amb les seves desglaciacions respectives (Figura 37).

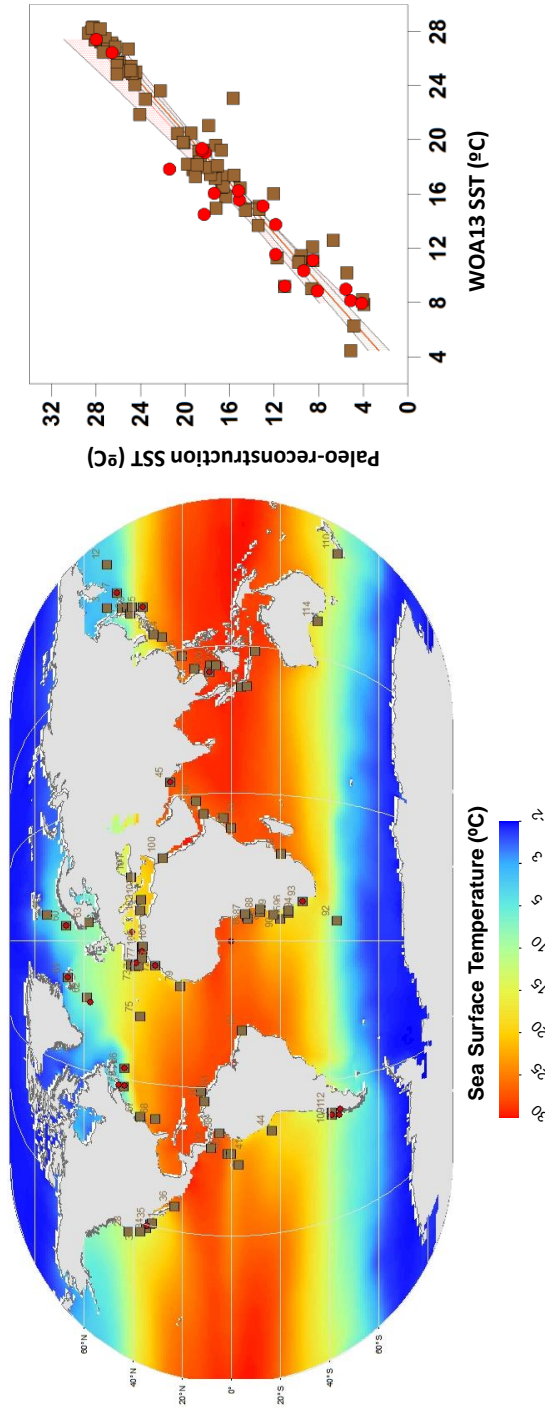


Figura 36. Localització dels registres emprats (esquerra) per la correlació (dreta) entre la SST mitjana de cada registre d'alquenones corresponent a l'interval de l'era industrial –al voltant de 1000-1500 CE i/o dels últims 2000 anys– i la temperatura instrumental moderna corresponent al punt més proper (Locarnini et al., 2013).

Oceà Atlàntic. El nord de l'oceà Atlàntic es va caracteritzar per mostrar un gradient latitudinal de la temperatura superficial del mar ampli que va abastar dels 8 als 20 °C (Figura 37) conduït, principalment, pels canvis de flux en les masses d'aigua dominades pels sistemes polar i subtropical. Tenint en consideració els ajustos oceanogràfics i el marge de temperatura representat, es van avaluar diferents equacions de calibració per estimar la SST de cada regió. Les equacions de Prahl et al. (1988) i Müller et al. (1998) van ser les més adequades pels registres compresos en latituds entre els 60°N i 60°S, i van reflectir una forta semblança amb la mitjana anual de la SST moderna.

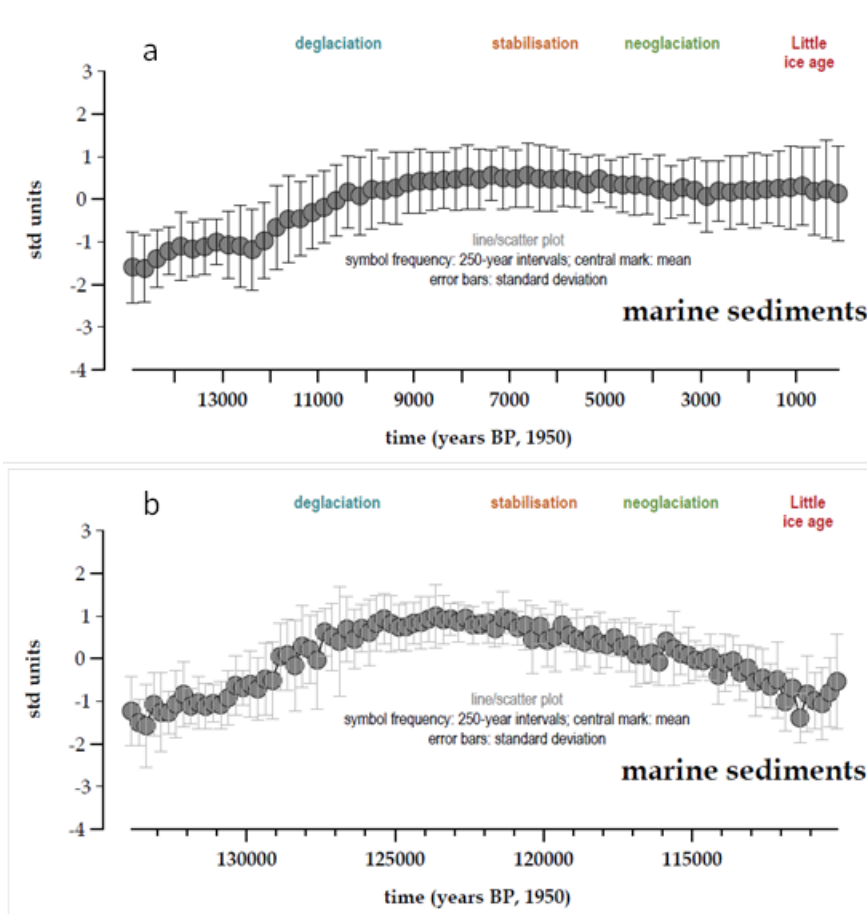
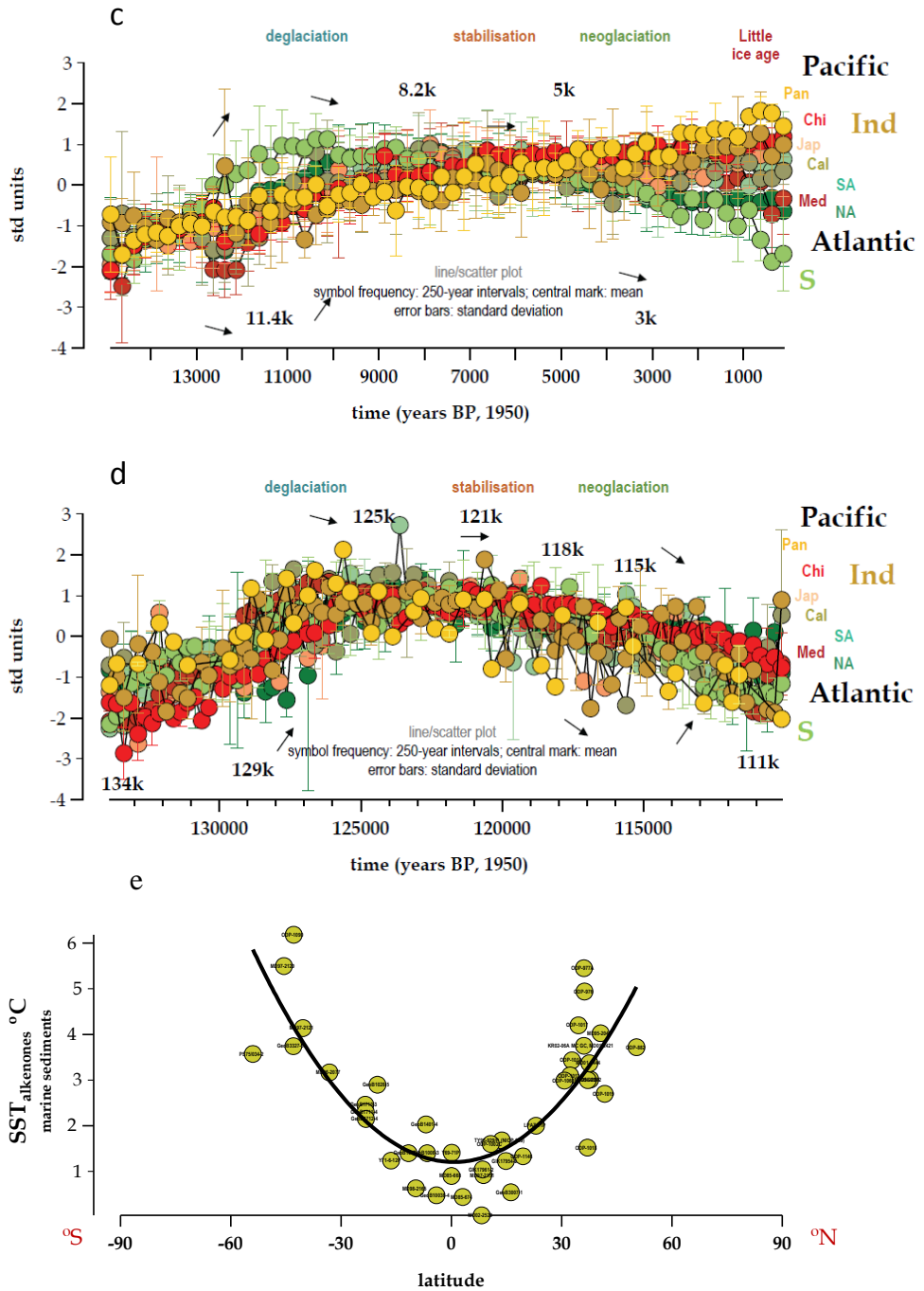


Figura 37. *Stacks* globals (a-b) i regionals (c-d) de la temperatura superficial del mar derivat d'alquenones al llarg del PIG (a-c) i el LIG (b-d) (eix y en unitats estàndard; marca central: mitjana; barres d'error: desviació estàndard), i les diferències de la temperatura superficial del mar durant el present i últim interglacials (e) (LIG_{125-120 ka} minus PIG_{0,7 ka}).

Figura 37 (Continuació).



Es van observar diferències de SST no esperades entre l'est i l'oest. La conca nord de l'Atlàntic occidental va mostrar diferències majors de 1-3°C, entre els

valors estimats i la mitjana anual de la SST moderna. Aquesta regió es va caracteritzar per un contrast estacional fort degut, principalment, al desplaçament latitudinal de dos corrents amb temperatura i salinitat oposades (veure annexes, mapa de corrents). La situació dels testimonis de sediment marí els fa susceptibles de poder rebre alquenones procedents de regions polars i tropicals de l'Atlàntic. Sachs, (2007) suggereix que la disminució de la insolació, juntament amb l'augment de la convecció al mar de Labrador (veure annexes, mapa de corrents), i el desplaçament cap a l'equador de la trajectòria del corrent del Golf, poden haver causat el refredament observat en els tres testimonis de l'Atlàntic (Taula 10, entrades 65-67). D'acord amb els resultats obtinguts, aquestes diferències podrien estar relacionades amb efectes d'advecció d'organismes precursors d'alquenones (Sachs, 2007). Contràriament, a l'Atlàntic nordoriental es va observar una bona concordança entre la SST derivada d'alquenones i la temperatura instrumental moderna. Les anomalies petites observades confirmen la bona superposició geogràfica entre registres (excepte per el testimoni MD95-2015). En particular, els testimonis MD95-2015 i IOW225514 van mostrar anomalies al voltant de 1-2 °C. La posició geogràfica on estan situats aquests testimonis els fa susceptibles de rebre aigües relativament fredes i càlides (veure annexes, mapa de corrents), i a més degut al fort contrast estacional de la zona, l'anomalia podria estar relacionat amb les diferències observades en tots dos llocs.

Mar Mediterrani. En les latituds mitjanes, el marge Ibèric occidental es va caracteritzar per mostrar una bona similitud entre la SST derivada d'alquenones i la mitjana anual de la SST moderna. Les anomalies febles observades ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) van ser reflex de la correlació significativa dels registres d'aquesta regió. D'acord amb estudis anteriors a la zona (veure referències a la Taula 10), els resultats obtinguts suggereixen que les variacions registrades per aquests testimonis reflecteixen tendències regionals similars per tot el marge Ibèric. No obstant, el testimoni MD95-2040 es va ajustar millor als valors de temperatura de l'estació d'hivern, principalment, a causa de l'aflorent estacional que podria afectar a la productivitat biològica influïda per efectes locals, com ara la descàrrega de nutrients dels rius (Pailler and Bard, 2002). L'estimació de la SST es dugué a terme a partir de dos tipus de calibració. Per la part del Mediterrani occidental, l'equació de Müller et al. (1998) va mostrar els valors més coherents, mentre que a la part oriental, la calibració de Conte et al. (2006) va proporcionar resultats més fiables. Els resultats van mostrar anomalies positives, amb mitjanes de 18.3°C i 20.3°C per la part occidental i oriental, respectivament. Cal destacar, que les

diferències de temperatura en la part oriental van ser positives, de manera oposada a les anomalies del marge Ibèric occidental.

Oceà Índic. Les anomalies calculades en els oceans Índic, Pacífic i Atlàntic va mostrar valors consistents entre 1.3 °C i 4.4 °C. Tot i els efectes regionals de cada zona, la similitud de la SST en els tres oceans mostra una relació global comuna entre els tres oceans (Müller et al., 1998). Com s'ha comentat en la part introductòria, la dependència de la temperatura de l'índex d'insaturació de la calibració utilitzada pot debilitar-se a l'extrem final de l'equació (a temperatures altes). Estudis anteriors en cultius realitzats en *I. huxleyi* i *Gephyrocapsa oceanica* suggereixen que la forma real de l'equació de calibració és probablement sigmoïdal en lloc de lineal a temperatures superiors a 25 °C (Conte et al., 1998, 2001). A més, Sonzogni et al. (1997) van proposar una calibració regional basada en testimonis superficials de latituds baixes a l'Oceà Índic. Aquesta calibració és específica per a temperatures de la superfície del mar entre 24 a 30 °C. No obstant, les diferències que s'observen entre les equacions de calibració de Sonzogni et al. (1997) i Müller et al. (1998), són mínimes (indicat per 5 registres). Generalment, els resultats es van ajustar amb la mitjana anual de la SST moderna; tot i que alguns testimonis situats a l'oceà Índic es van ajustar millor amb la mitjana de la SST moderna de mesos específics. Aquest efecte podria estar relacionat amb la producció primària que es troba fortament associada amb la dinàmica dels afloraments de surgència marina i els cicles monsoònics que determinen el cycle anual de l'abundància d'alquenones (Huguet et al., 2006). La mitjana de l'anomalia que es va observar per els registres de l'oceà Índic va ser de -0.26°C, amb una desviació estàndard de 1.4°C. Cal destacar que les diferències observades entre les SST estimades i les instrumentals van ser negatives, el que indica que les temperatures van ser més càlides que les actuals.

Per a l'estimació de la SST del sud del mar de la Xina (SCS) es va utilitzar una calibració específica pròpia d'aquesta regió (Pelejero i Grimalt, 1997). La SST d'aquesta regió es caracteritza per la variació estacional en resposta al monso de l'est d'Àsia. La mitjana de la SST moderna al SCS va ser de 3.6°C. Tots els registres recopilats en aquesta regió es van calcular utilitzant l'equació desenvolupada per Pelejero i Grimalt (1997), atès a la bona concordança que van mostrar les estimacions de la SST amb la mitjana anual de la SST moderna. L'anomalia mitjana que es va observar en els registres del SCS va ser de -0.70°C, amb una desviació estàndard de -0.22°C, mostrant valors negatius en la conca nord i positius en el sud.

L'est del Pacífic equatorial es va caracteritzar per unes asimetries climàtiques molt marcades, procedents del fort gradient de la SST degut a les corrents fredes i càlides que caracteritzen la regió (Kienast et al., 2012). Els registres situats en aquesta regió van mostrar un valor de temperatura constant al voltant de 27.5°C. La calibració basada en els testimonis superficials de latituds baixes de l'oceà Índic (Sonzogni et al., 1997) es, a priori, l'equació més apropiada per estimar la SST a la regió. No obstant, els resultats van indicar que aquesta calibració no era la més adequada. La calibració de Müller et al. (1998), per contra, va resultar ser més coherent. Generalment, les estimacions de la SST van ser consistents amb la mitjana anual de la SST moderna, mostrant anomalies de $\pm 0.18^\circ\text{C}$. La part occidental de l'Atlàntic equatorial es va caracteritzar per mostrar un contrast estacional accentuat de fins a 2°C, tot mostrant valors coherents de la SST utilitzant la calibració de Müller et al. (1998). No obstant, mentre que les temperatures estimades del testimoni M35003-4 van reflectir, probablement, temperatures de l'estació de la tardor, el testimoni Geob3910-2 va coincidir perfectament amb la mitjana anual de la SST moderna.

A l'altra banda de l'Atlàntic, en la part oriental, hi ha sistemes de surgència marina que determinen els cicles estacionals de la SST i la productivitat d'alquenones. En aquesta zona, es va observar un gran contrast estacional d'uns 4°C, que va suggerir una variació estreta entre l'estacionalitat de la SST i la temperatura instrumental moderna. Les equacions de de Prah et al. (1988) i Müller et al. (1998) també van ésser les més adequades per aquesta regió. En particular, els registres de la SST dels testimonis ODP-658C, GeoB6518-1 i ODP-1078C van ser consistents amb la mitjana anual de la SST moderna. No obstant, les SST registrades en els testimonis M35003-4 i GeoB1023-5 es van ajustar millor amb estacions específiques de tardor i primavera, respectivament, i, en particular, durant el mes de març, per al testimoni GeoB8331-GC, que es correspon amb el mes de màxima floració d'alquenones (Leduc et al., 2010).

Pacífic. La regió del nord del Pacífic es va caracteritzar per mostrar una variabilitat estacional pronunciada. La zona del nord occidental va presentar anomalies de fins a 7.2°C. Aquesta regió es caracteritza per un gran contrast estacional en la temperatura superficial del mar. D'acord amb estudis anteriors a la zona (veure referències a la Taula 10), la temperatura derivada d'alquenones es va correlacionar millor amb certs mesos de l'any en lloc de la mitjana de la temperatura anual o estacional moderna registrada. Al sud del mar d'Okhotsk, les estimacions de la SST es van ajustar amb la mitjana de la SST modernes observada al mes de juliol en els testimonis marins MD01-

2412, XP98-PC02 i MR00K03-PC04, i en el mes de juny en els testimonis GH02-1030 i MR00-K03 PC01. D'altra banda, la regió del Pacífic nord-occidental es va ajustar millor amb la mitjana de la SST moderna de l'estació corresponent a la tardor (testimoni KR02-15-PC06), i amb la mitjana anual per al conjunt de testimonis (KR02-06A MC GC, MD01-2421).

Devegades els resultats obtinguts van ser incompatibles amb els estudis anteriorment publicats a la zona a causa principalment de les diferències en el plantejament analític aplicat. En general, les equacions de calibració de Prahll et al. (1988) i Müller et al. (1998) van resultar ser les més adequades per aquesta regió. La part del nord del Pacífic oriental va presentar una escassa cobertura espacial (un sol testimoni disponible; Figura 37a). Els resultats obtinguts van mostrar lleugeres diferències amb la mitjana anual de la SST moderna, ajustant-se millor amb les SST observades en la temporada de primavera, que reflecteixen possiblement un biaix estacional subtil amb l'estació de productivitat màxima (Barron et al., 2003).

Oceà Àrtic i Antàrtic. Els resultats van mostrar una bona correlació entre les SST estimades i la temperatura instrumental moderna. Mentre que per l'oceà Àrtic, la calibració de Rosell-Melé et al. (1995) va proporcionar valors fiables amb la mitjana anual de la SST moderna, en els registres situats a latituds altes (superiors a 60°N i 60°S) l'anàlisi quantitatiu de la SST va resultar complicada quan les concentracions d'alquenones eren baixes. Especialment, això és el cas en aigües molt fredes, com ara la regió del front polar Àrtic i Antàrtic (Rosell-Melé, 1998). No obstant, per a les latituds > 60°N, on les temperatures de l'aigua es troben per sota de 6°C, l'error augmenta, en coincidència amb la presència més elevada de la concentració d'alquenona tetra-insaturada de 37 àtoms de carboni (Rosell-Melé et al., 1995). A causa de l'existència de gel marí estacional (Bendle et al., 2005), les calibracions més apropiades per a la regió van ser la de Prahll i Wakeham (1987) i Rosell-Melé et al. (1995). Per l'oceà Antàrtic, l'equació de calibració de Müller et al. (1998) va mostrar una bona coherència amb la mitjana anual de la SST moderna. No obstant, la SST que va registrar el testimoni GeoB3313-1 es va ajustar millor amb l'estació corresponent a l'hivern. Els gradients latitudinals moderns forts, l'advecció d'aigua freda a través del corrent costaner del Perú (veure annexes, mapa de corrents) i els efectes de la surgència costanera intensa (Lamy et al., 2002) fan d'aquesta regió una zona molt sensible a la temperatura, i aquests efectes podrien estar relacionats amb les anomalies observades.

Groenlàndia i Antàrtida. La comparació dels registres de temperatura obtinguts en els gels de Groenlàndia i l'Antàrtida va mostrar que el clima del planeta va evolucionar de forma asimètrica. Actualment, els registres instrumentals de temperatura modernes de l'Àrtic i l'Antàrtida, marquen l'establiment d'un patró bipolar de balanç (en anglès, bipolar see-saw); es a dir, quan l'Àrtic s'escalfa l'Antàrtida es refreda i viceversa. Aquest efecte és una característica coneguda des de fa temps en els estudis del clima del passat (Shackleton et al., 2001), i es va fer evident en la comparació dels registres compilats en la base de dades de testimonis de Groenlàndia i l'Antàrtida (Taula 10, Figura 38).

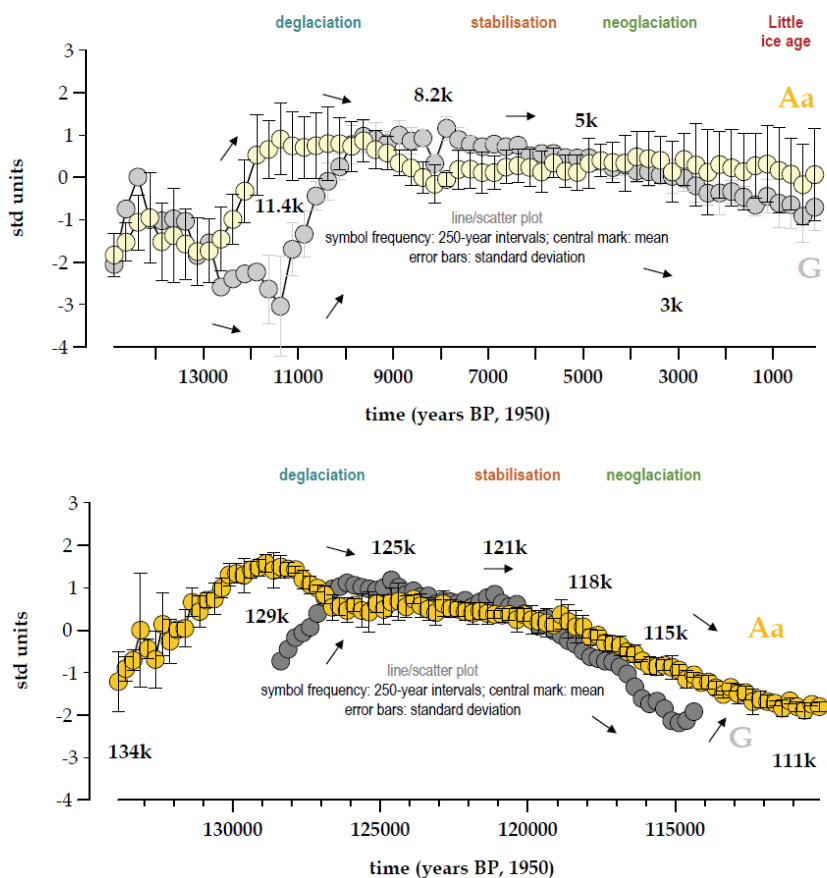


Figura 38. *Stacks* globals de la relació d'isòtops d'oxigen dels testimonis de gel Àrtic (G) i Antàrtic (Aa) al llarg del PIG (a dalt; Dye-3, Renland, GRIP, NGRIP, Camp Century, Agassiz, EDML, Dome Fuji, EPICA Dome C, Vostok, Taylor Dome, Taldice) i el LIG (a baix; NEEM, mateix conjunt de dades pel PIG).

El conjunt de registres de testimonis de gel de Grenlàndia inclosos amb els que es va construir el *stack* van ser Agassiz, Renland, DYE3, GRIP, NGRIP i Camp Century (Taula 10) (Vinther et al., 2009). Tot i que els sis registres sincronitzats mostren grans diferències en les tendències a escala mil·lenària i els valors absoluts, cal destacar que tots ells registren l'anomalia a 8.2 ka, i com s'observa en el *stack*, es mostra un comportament sincronitzat per les transicions climàtiques detectades (amb una desviació estàndard entre intervals de 0.1 a 0.5 unitats). Per a la regió de Grenlàndia, la calibració de temperatura va derivar dels registres isotòpics d'aigua mesurats en mostres de gel dels registres d'Agassiz i Renland (que pràcticament no es troben afectats per canvis d'elevació locals), prèvia correcció de l'elevació i escalats als registres de temperatura dels testimonis DYE3, GRIP, NGRIP i Camp Century (Taula 10) (Vinther et al., 2009). La relació isotòpica de temperatura ($\delta^{18}\text{O}$) va ser d'uns $0.5 \text{ ‰ } ^\circ\text{C}^{-1}$. L'estabilitat de la relació isotòpica de temperatura va ser més imprecisa per al període del LIG. Mentre que diversos testimonis de gel de la regió de Grenlàndia van contenir algunes capes de gel dipositades durant el LIG (Landais et al., 2003; Svensson et al., 2011; North Greenland Ice Core Project membres, 2004), només el testimoni de gel NEEM va mostrar un registre continu fins a 122 ka (NEEM community membres, 2013) (Taula 10). La sèrie de dades dels isòtops estables de l'aigua durant el LIG, un cop corregits els canvis de l'origen del gel i l'elevació local, va ser semblant a l'estimada pel PIG, tot i que les últimes dades publicades en diversos testimonis de gel superficials en la regió del NEEM (corresponent al període entre 1724 i 2007) suggereixen que podria ser d'aproximadament dues vegades més gran a l'emprat amb anterioritat (ca. $1.1 \text{ ‰ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (Masson-Delmotte et al., 2015). Per al *stack* del conjunt de registres de testimonis de Grenlàndia, la tendència de la temperatura corresponent al període del PIG (de 8.2 ka a 0.7 ka) va ser de $-0.32^\circ\text{C ka}^{-1}$ i per al LIG (de 123 ka a 116.2 ka) de $-1.46^\circ\text{C ka}^{-1}$ (i de 1.17 a $1.74^\circ\text{C ka}^{-1}$) quan es va comptabilitzar la incertesa de les correccions (Figura 38). Per al període del LIG l'anomalia que es va detectar (utilitzant la relació isotòpica de temperatura calibrada amb dades del PIG (Vinther et al., 2011)), va ser de 3.6‰ a 126 ka. Això va suposar que les temperatures superficials ponderades de precipitació en el lloc de deposició van ser $7.5 \pm 1,8^\circ\text{C}$ més calentes en comparació amb l'últim mil·lenni. Estudis recents van mostrar valors de $3.6 \pm 0,7^\circ\text{C}$ més càlides en el lloc de deposició en comparació amb l'últim mil·lenni (Masson-Delmotte et al., 2015).

Per a la regió de l'Antàrtida, les reconstruccions de temperatura es basen en les relacions espacials d'isòtops moderns de temperatura, que mostren variacions regionals corresponent a uns $0.8 \text{ ‰ } ^{18}\text{O } ^\circ\text{C}^{-1}$ (Masson-Delmotte et

al., 2008). Es va disposar de 7 registres de testimonis de gel de la regió Antàrtica que van cobrir els períodes del PIG i LIG (Masson-Delmotte et al., 2011): 4 testimonis a l'altiplà Antàrtic central (EDML, EDC, Vostok i Dome F), 2 testimonis al sector del mar de Ross a l'Antàrtida oriental (TALDICE i Taylor Dome) i 1 testimoni a l'Antàrtida occidental (Mount Moulton) (Korotkikh et al., 2011). La validació dels testimonis de gel es va limitar a aquells registres sincronitzats al model d'edat del testimoni de gel EDC3 (Parrenin et al., 2007; Masson-Delmotte et al., 2011), tot exclouent Taylor Dome i Mount Moulton. El testimoni de gel WAIS (a l'Antàrtida occidental) es troba més influït per les condicions regionals de l'oceà Antàrtic que de l'Antàrtida oriental. L'estimació completa de la temperatura a través dels testimonis de gel és difícil (a causa de la manca de informació de la relació entre els isòtops i la temperatura, canvis en la topografia de les capes de gel i canvis en la font d'humitat, entre d'altres). No obstant, es pren un valor fix de 0.5°C . El *stack* del conjunt de registres de testimonis de l'Antàrtida, sincronitzats a partir del model d'edat del testimoni EDC3, va mostrar tendències graduals més pronunciades en el LIG (Figura 38) –de est a oest EDML $-0.46^{\circ}\text{C ka}^{-1}$, Dome F $-0.53^{\circ}\text{C ka}^{-1}$, Vostok $-0.34^{\circ}\text{C ka}^{-1}$, EPICA Dome C $-0.40^{\circ}\text{C ka}^{-1}$ i Taldice $-0.29^{\circ}\text{C ka}^{-1}$ – que en el PIG (Figura 38) –EDML $-0.02^{\circ}\text{C ka}^{-1}$, Dome F $-0.19^{\circ}\text{C ka}^{-1}$, Vostok $-0.08^{\circ}\text{C ka}^{-1}$, EPICA Dome C $0.07^{\circ}\text{C ka}^{-1}$ i Taldice $0.18^{\circ}\text{C ka}^{-1}$.

Diferències en la temperatura superficial del mar entre el LIG i el PIG

Les dades de la SST derivades d'alquenones van confirmar que l'últim interglacial (en relació a 120 ka BP) va ser més càlid que l'època del present interglacial (en relació al valor preindustrial) en la totalitat de la Terra (Figura 37). L'amplitud de la variació durant el PIG no va ser superior a 2°C . No obstant, alguns registres específics a la regió sub-polar van mostrar amplituds de fins a 4°C (Figura 37e). L'anomalia latitudinal entre hemisferis nord i sud no va ser idèntica. La distribució latitudinal de les anomalies sembla estar relacionada amb el contrast estacional de la temperatura. Els resultats mostren una asimetria espacial entre tots dos hemisferis, presentant anomalies positives lleugerament més pronunciades a l'hemisferi nord (2.5°C) que al sud (2.6°C). Particularment, a l'hemisferi nord es va observar un augment ràpid cap a l'escalfament a latituds més altes (entre 35°N i 45°N), mentre que a l'hemisferi sud, la variació va ser més gradual. No obstant, la distribució espacial no va ser homogènia. Hi havia més registres en l'hemisferi nord que en el sud.

L'asimetria dels resultats obtinguts es pot atribuir al bloqueig geogràfic de les aigües al llarg del Pacífic nordoriental i l'Atlàntic nord, que origina un efecte de asimetria continental. En conseqüència, els corrents resultants van poder generar l'ampli marge d'anomalies observades (alta amplitud estacional) a l'hemisferi nord. Per contra, a l'hemisferi sud la continuïtat de la superfície del mar al llarg dels tres continents, va donar lloc a una estacionalitat menys contrastada.

A latituds baixes, entre els 30°S a 30°N, les SST durant el LIG van mostrar un valor de 2.45°C superior que en el PIG, amb una mitjana d'escalfament al llarg de la regió tropical de 1.52°C. Diferències lleugeres entre conques van mostrar un gradient longitudinal (est-oest) de la SST. No obstant, les anomalies que es van observar en l'oceà Índic i el Pacífic van ser més petites que en l'Atlàntic. Una altra característica destacada de la regió tropical van ser les diferències latitudinals (nord-sud) observades (Figura 37). La dispersió global de les anomalies de la SST es va distribuir de manera no uniforme sobre les zones tropicals. El conjunt de registres pertanyents a la base de dades va presentar una cobertura més curta al sud fins a 15° S, mentre que a l'hemisferi nord el marge va arribar fins a 25° N. Aquesta disparitat podria estar atribuïda a l'efecte dels canvis latitudinals de la zona de convèrgència intertropical (acrònim anglès, ITCZ) que descriu l'abast del seu moviment al llarg de la regió de l'equador. L'oceà Atlàntic tropical va mostrar una mitjana d'escalfament més pronunciada (2.49°C) que l'Índic (0.81°C) i el Pacífic (1.77°C). En particular, la regió tropical de l'oceà Pacífic comprèn una zona de corrents càlids a la part occidental i una zona freda en forma de "llengua" a la part del Pacífic oriental que mostra anomalies longitudinals de la SST similars, tot i que es van observar valors més baixos en el Pacífic tropical occidental (1.03 °C), i més alts en el Pacífic tropical oriental (1.17 °C). En el cas de l'oceà Índic, les anomalies de la SST van tenir un impacte significatiu en la variabilitat de la temperatura de la regió, tot mostrant anomalies més pronunciades a l'oceà Índic occidental (0.81 °C) que en la part oriental (0.48 °C). Altres característiques destacades de la SST subtropical foren les anomalies febles que aquesta regió va experimentar mostrant un escalfament de 0.81 °C al llarg del SCS i 0.89 °C en el Pacífic equatorial oriental (Figura 37).

A les latituds mitjanes i altes, entre els 30°N a 55°N, es van observar grans diferències. De forma similar que en el nord de l'Atlàntic, el nord-oest del Pacífic va mostrar canvis de la SST de fins 3.74 °C; mentre que el nord-est del Pacífic les diferències van ser inferiors a 2.99 °C. En les latituds mitjanes del nord de l'Atlàntic es van observar diferències de SST més pronunciades

en la part oriental (fins 3.35 °C) que en l'occidental (indicat només per un registre, 2.99 °C). Aquest contrast es va estendre a la Mediterrània occidental mostrant diferències de fins a 5.19 °C. En el sud de l'oceà Atlàntic el contrast en les anomalies observades va ser menor. El sud de l'Atlàntic oriental, davant la costa occidental del sud de l'Àfrica, va mostrar anomalies consistentes amb l'augment del corrent d'Agulhas a l'oceà Atlàntic (veure annexes, mapa de corrents) amplificant els valors de les anomalies durant els períodes interglacials (Turney i Jones, 2010). A diferència del nord de l'oceà Atlàntic, en la part sud es van observar anomalies longitudinals més febles amb valors de fins 6.18 °C. En latituds més altes, els canvis ocorreguts en la regió de l'oceà Austral van mostrar un fort contrast de fins 4.24 °C, aparentment més càlid al sud d'Amèrica occidental, prop de Nova Zelanda i en el sector del sud de l'Índia.

Tendències regionals de la temperatura superficial a llarg termini – visualització espacial

La visualització espacial del conjunt de dades compilades en la base de dades va demostrar la capacitat per detectar canvis climàtics intra-interglacials al llarg de les diferents fases de desintegració de les capes de gel (desglaciació), el conseqüent col·lapse hidrològic que el segueix, seguida per la reconstrucció de les capes de gel (abreujat aquí com neo-glaciació) després de la fase d'estabilització i la reorganització del sistema. La validació dels registres de dades s'il·lustra mitjançant l'ús de mapes de tendència lineals de temperatura calculats al llarg de instantànies diferents durant el PIG (12, 8, 5, i 3 ka BP), tot comparant els resultats amb les instantànies durant el LIG (129, 125, 121 i 115 ka BP) (Figura 39). El mètode de la regressió lineal utilitzat per identificar els patrons temporals a curt termini durant els dos períodes (PIG i LIG) mostrarà la magnitud de la intensitat i la tendència de les diferències detectades per a les reconstruccions individuals de la SST (Figura 39, veure annexes Taula 2). Amb aquesta finalitat, es va representar el signe dels canvis climàtics principals (identificant un escalfament o refredament) durant els dos períodes d'interès. L'estimació de mínims quadrats de la tendència de regressió lineal (pendent en °C / ka BP i la intersecció en °C) va il·lustrar el patró temporal i la magnitud de canvi sobre l'evolució de la SST (veure annexes Taula 2).

TRANSICIONS DURANT EL PRESENT INTERGLACIAL (PIG)

Desglaciació (12-8 ka). El període temporal de 12 a 8 ka BP es va caracteritzar per mostrar unes condicions càlides en tot el planeta com a conseqüència del pas pel periheli a l'estiu, amb l'augment del flux d'aigües subtropicals en direcció nord, tal i com mostren els registres de sediment marí (Figura 39a). Els registres continentals situats a les regions de latituds altes, i alguns testimonis de gel situats en regions tropicals, com ara Huascarán al Perú (Thompson et al., 1995) i Guliya a la Xina (Thompson et al., 1998), reforcen l'escalfament quasi generalitzat observat.

Els registres situats en regions de latituds altes de l'oceà Àrtic i Antàrtic van mostrar un patró longitudinal asimètric diferenciat. Per exemple, a la regió occidental de l'Àrtic, l'efecte de refredament, possiblement a causa de la proximitat dels registres a les restes despreses del mantell de gel (Kaufman et al., 2004), contrastà amb l'escalfament registrat a la part oriental, on l'efecte de l'aigua procedent de l'Atlàntic (amb el conseqüent alliberament de calor a l'atmosfera) va arribar a la zona en diferents episodis d'alliberament de fragments de gel (Martrat et al., 2003; Rigual-Hernández et al., 2016) (Taula 10). A l'Antàrtida, els registres de testimonis de gel compilats, com ara el WAIS, van indicar que l'oceà Antàrtic que envolta el continent Antàrtic es va escalfar, sobretot durant els mesos d'estiu, quan hi podria haver més desgel de la capa de gel Antàrtica (WAIS Divide Project Members., 2013). Els registres d'espeleotemes situats sota els climes humits de la regió equatorial, van registrar un sistema monsonic ampli i unes condicions de temperatures màxima, coincidint amb el moment de màxima cobertura forestal que en qualsevol altre moment (Williams et al., 2005). De la mateixa manera, les regions del nord del Pacífic occidental i oriental es van caracteritzar per mostrar unes tendències càlides. A latituds baixes, entre 30°N i 30°S, tot i que es van observar tendències d'escalfament global, aquestes van ser de poca magnitud (Figura 39a). Aquests resultats foren consistents amb l'aparent debilitament del sistema d'aflorament d'aigües profundes del marge oriental del nord del Pacífic (Taula 10, entrada 28, 29 i 33), la part oriental del Pacífic equatorial (Taula 10, entrada 38, 40 i 42), la costa d'Àfrica (Taula 10, entrada 79, 80, 95, 97 i 98) i el sud del mar d'Aràbia (Taula 10) (Romero et al., 2003).

Estabilització (8-5 ka). Diversos estudis han destacat aquest interval temporal com un període de canvi particularment profund on, en alguns casos,

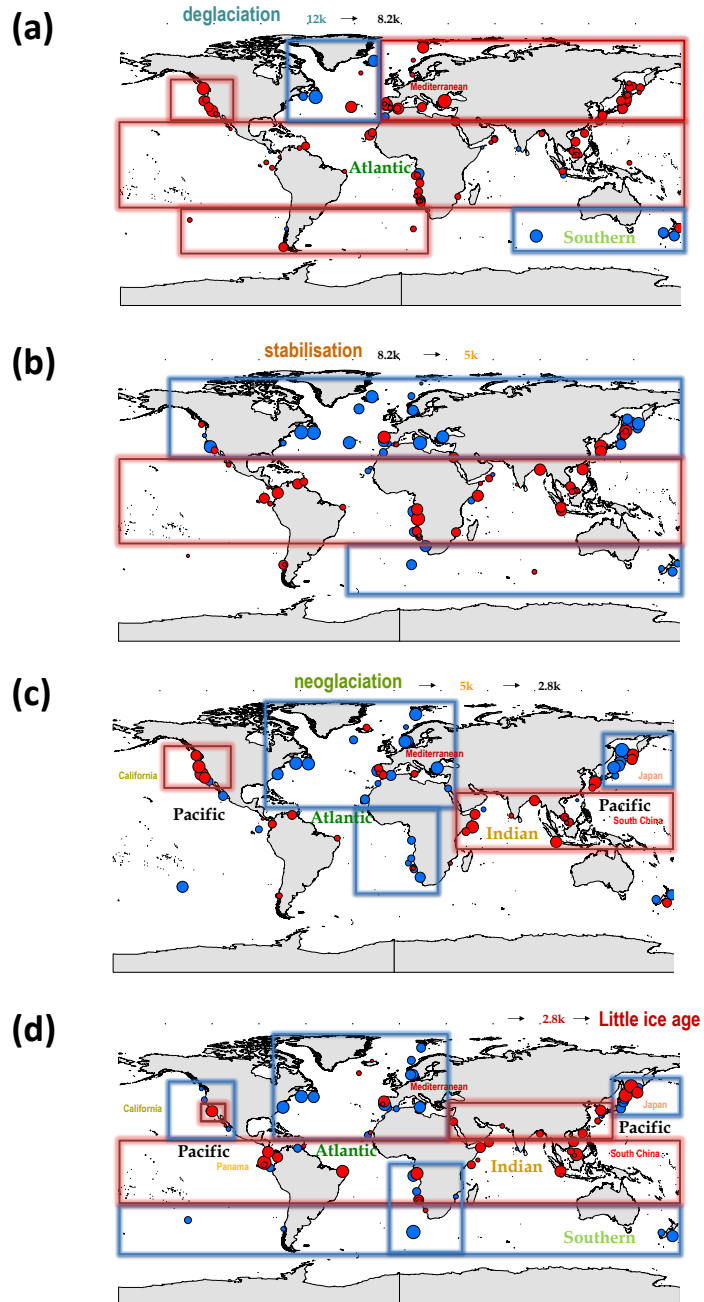
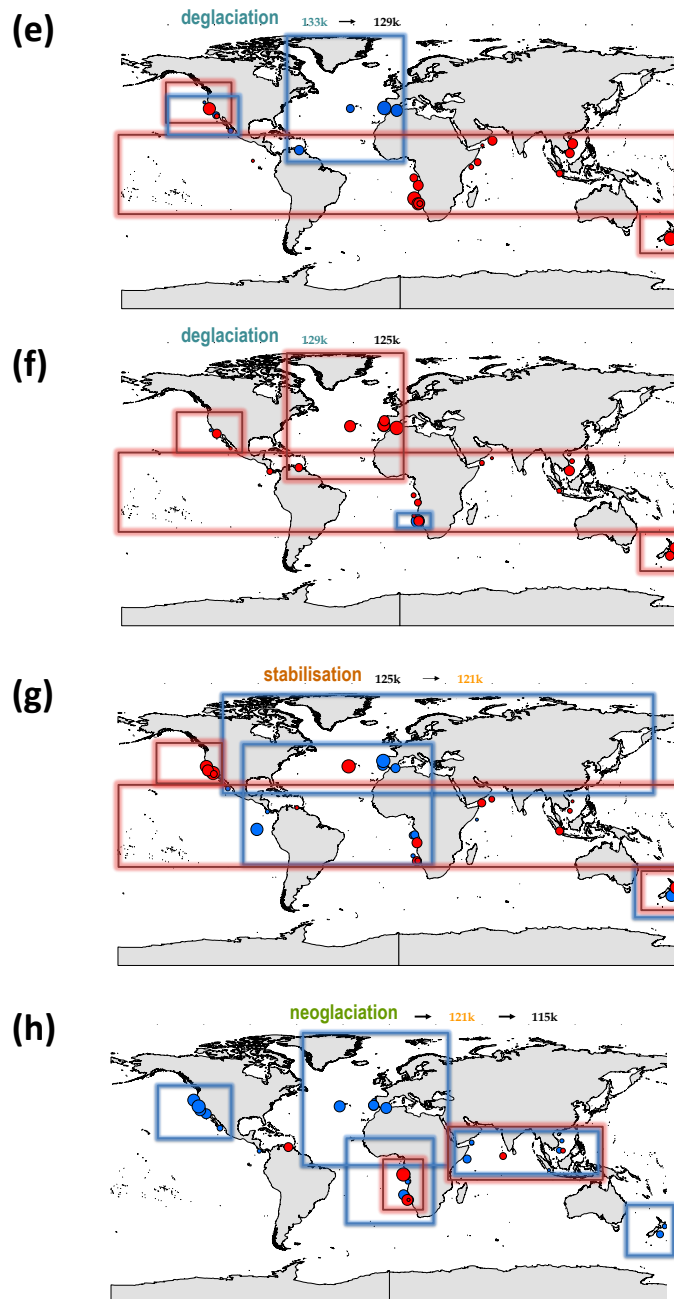


Figura 39. Canvis de temperatura de la superfície del mar mesurat amb l'índex d'alquenones (°C). Les diferències i magnitud dels canvis de temperatura al llarg de les diferents fases del clima durant el PIG (a, b, c, d) i el LIG (e, f, g, h) es representen per cercles de diferents mides (en vermell, tendència de la SST càlida; en blau, tendència de la SST freda) proporcionals al pendent de la recta (°C/1000 anys).

Figura 39 (Continuació).



el canvi en les condicions del clima sembla haver estat bastant brusc (Figura 39b). Canvis substancials en el patró de circulació atmosfèrica i oceànica semblen haver disminuït en gran part del planeta. L'escalfament i el refredament posterior (veure més endavant en el període de Neoglaciació), van ser causats principalment pels canvis en l'òrbita de la Terra (Wanner et al., 2008). D'acord amb l'estat de l'art de la literatura, la variabilitat del clima durant aquest interval de temps pot haver estat causada per diversos factors; com ara, canvis en l'activitat solar, en la circulació termohalina i els mecanismes de retroalimentació entre l'oceà, l'atmosfera, el gel marí i la vegetació (Wanner et al., 2008). En termes generals, aquesta fase es va caracteritzar per mostrar un patró latitudinal mancat de diferència entre les regions polars i tropicals (Figura 39b). Els registres continguts en la base de dades van mostrar una doble tendència enregistrada fonamentalment pel refredament del nord de l'Atlàntic, mentre que la resta dels oceans mostraren tendències cap a l'escalfament. Els registres situats al nord d'altres latituds, enregistraren tendències de refredament significatives mostrant una magnitud de canvi major que en els registres situats a latituds baixes (veure annexes Taula 2).

D'acord amb aquests resultats, sembla que la circulació atmosfèrica i oceànica van disminuir en gran part del planeta. Aquests resultats són coherents amb el refredament ràpid de la costa sud-oest d'Islàndia, que aconseguiren arribar a refredar les aigües del nord de l'Atlàntic (Marchal, et al., 2002; Calvo et al., 2001). Aquest refredament es va estendre cap el mar Mediterrani. A latituds baixes, el refredament fou més incert en algunes regions. L'Atlàntic tropical va exhibir una tendència de temperatura bastant heterogènia. A la part oriental de l'Atlàntic sud, davant de la costa d'Àfrica, es va observar una tendència doble. Estudis anteriors suggeriren que els efectes de surgència costanera podrien haver influït en els registres de temperatura a la zona (Schneider, et al., 1995). No obstant, les regions del Pacífic equatorial i l'oceà Índic van mostrar un escalfament progressiu, tot continuant la tendència anterior durant l'interval de desglaciació, tal i com es va observar en els registres de sediments marins (Figura 39b). A més a més, registres d'espeleotemes reforcen aquesta observació tot indicant un augment del sistema de monsons a l'Àfrica, l'Índia i el sud-est d'Àsia a causa de la variació orbital. Aquest canvi comportà un augment dels gradients de temperatura terra-mar i el desplaçament de la ITCZ (Schneider et al., 2014). De la mateixa manera, els registres de temperatures marines a les latituds altes del sud van mostrar un patró longitudinal asimètric. La part del sud del Pacífic occidental i oriental es va caracteritzar per mostrar tendències tant cap a l'escalfament com al

refredament. A més, els registres d'espeleotemes de Nova Zelanda van indicar una disminució de la temperatura (aproximadament després de 7 ka BP), tot reforçant aquesta evidència (Williams et al., 2010).

Neoglaciació (5-3 ka). Aquesta nova fase es va caracteritzar per mantenir unes condicions fredes a nivell global, com a conseqüència del pas del periheli a la tardor (Figura 39c). Dins d'aquest interval temporal, la influència de l'esdeveniment climàtic al voltant de 5 ka BP (Bond et al., 2001), va marcar la transició a la fase de neoglaciació, enregistrada per nombrosos registres marins. No obstant, les diferències en el clima entre regions i les diferències de sensibilitat entre els registres de temperatura exclou la possibilitat que aquest esdeveniment s'observi a cada registre malgrat que la distribució global de les temperatures va mostrar una tendència significativa a nivell global. En qualsevol cas, les magnituds de canvi detectades a les zones tropicals van ser relativament petites (veure annexes Taula 2). L'hemisferi nord es va caracteritzar per mantenir un esquema similar a la fase anterior. El nord de l'Atlàntic va continuar influenciat per una tendència cap al refredament a causa del corrent de Irminger (Andersen et al., 2004) i la disminució de la radiació solar (Koç et al., 1994), amb magnituds de canvi elevades (veure annexes, Taula 2), a excepció d'un registre (Taula 10, entrada 61). El refredament es va estendre al llarg del mar Mediterrani que presenta un patró homogeni, a excepció d'un registre situat al canal de Sicília (Taula 10, entrada 102). Es van observar diferències subtils al Pacífic nord amb tendències diferents entre l'oest i l'est. En alguns casos es van observar tendències oposades a la mateixa regió. Els registres procedents de latituds baixes van marcar la transició de les condicions temperades a més fredes, sent consistent, per exemple, amb la tendència a llarg termini de les condicions d'humitat de l'Àfrica tropical (Gasse et al., 2000, 2001). Diversos registres marins situats a l'Atlàntic tropical i al sud de l'Atlàntic mostren un punt de inflexió cap a condicions més fredes, però de menor magnitud de canvi (veure annexes, Taula 2). No obstant, les tendències de temperatura són relativament uniformes al mar del sud de la Xina i a la part oriental del Pacífic equatorial, tot continuant l'evolució de l'interval anterior. L'observació del debilitament del monsó asiàtic enregistrat en els registres d'espeleotemes (Wang et al., 2005, 2008) reforça aquesta evidència. A l'oceà Antàrtic, els registres de temperatura van mostrar un patró homogeni a la part occidental i oriental del Sud del Pacífic tot indicant tendències cap al refredament. Aquesta tendència al refredament també es va observar en els registres d'espeleotemes de Nova Zelanda (Williams et al., 2005, 2010) i els testimonis de gel continentals

(Thompson et al., 2005, 2008), tot reforçant la tendència cap al refredament observada en els registres de sediment marí.

Període històric (3-0 ka). Diversos canvis en les condicions climàtiques en l'hemisferi nord van caracteritzar aquesta fase (Figura 39d). Després de 3 ka BP es va produir un ample nombre de canvis de temperatura amb excepció del nord de l'Atlàntic i el mar Mediterrani (veure annexes, Taula 2). La regió del nord de l'Atlàntic va continuar la tendència de l'interval anterior. Aquest refredament perllongat, estès també al mar Mediterrani, podria estar relacionat amb la disminució de l'activitat solar al voltant de 3 ka BP (Steinilber et al., 2009). Aquesta tendència també fou deguda al debilitament de la influència d'aigües càlides i l'augment de masses d'aigua d'origen Polar (Sachs, 2007). D'altra banda, Wanner et al. (2008) van assenyalar el refredament generalitzat de l'hemisferi nord com a resultat del desplaçament cap al sud de la ITCZ.

A les latituds baixes de l'Atlàntic tropical els canvis van ésser menys generalitzats. Es va observar un patró tipus dipol de la SST en tota la conca. En particular, la disminució de l'obliquïtat de l'òrbita genera augments de la insolació mitjana anual en els tròpics i disminucions en les regions extratropicals. Els canvis de temperatura superficial venen determinats principalment pel flux de calor de superfície (Liu et al., 2003), que estan influïts per la reducció de la radiació solar (de 6 a 0 ka BP), amb el retard addicional de la inèrcia tèrmica de l'oceà. Es van observar canvis similars amb tendències en direcció oposada a la part occidental i oriental de l'Atlàntic tropical i al sud de l'Atlàntic, però amb diferent magnitud de canvi entre regions (veure annexes, Taula 2). Aquests resultats van ser consistent amb les evidències observades en estudis anteriors, amb l'augment del vent en direcció nord al llarg de la costa, tot intensificant el sistema d'aflorament costaner durant aquest període (Liu et al., 2009). De la mateixa manera, al Pacífic nord també es va observar un patró heterogeni. El Pacífic nordoccidental es va caracteritzar per mostrar tendències amb fluctuacions de temperatura relativament àmplies. Tot i que la majoria dels registres van mostrar una tendència continua cap al refredament, altres registres propers van mostrar tendències oposades (Taula 10, entrades 2, 3 i 7). Això suggereix empremtes regionals fortes (Max et al., 2012). Contràriament, a la part oriental, és va observar un refredament constant, a excepció d'un únic registre (Taula 10, entrada 32), però amb magnitud de canvi menor (veure annexes, Taula 2). Aquesta regió es va caracteritzar per l'augment de les precipitacions d'hivern que coincidí amb una disminució notable de l'activitat solar (Wanner et al., 2011). Les regions del sud-oest i el sud-est del Pacífic van continuar mostrant condicions de temperatura cap el refredament.

D'altra banda, el mar de la Xina del Sud, l'oceà Índic i la part oriental del Pacífic equatorial van mostrar tendències de temperatures relativament estables que continuaven la tendència de l'interval anterior (veure annexes, Taula 2). L'augment de l'evaporació durant condicions intenses dels monsons procedents del sud-oest van posar de manifest l'elevada salinitat a la regió (Doose-Rolinski et al., 2002). Els registres dels testimonis de gel Tibetans (Thompson et al., 1995) i espeleotemes (Wang et al., 2005) són coherents amb aquestes condicions d'escalfament observades en els registres marins. En l'oceà Antàrtic, els registres de temperatura mostraren un patró de variabilitat homogeni tot continuant l'evolució de l'interval anterior.

TRANSICIONS DURANT L'ÚLTIM INTERGLACIAL (LIG)

Desglaciació (133-125 ka). Aquest interval es va caracteritzar per mantenir unes condicions càlides quasi-globals iniciades de forma ràpida després de la descàrrega d'icebergs durant la penúltima desglaciació (Oppo et al., 2006), en línia amb els testimonis de sediment marí (Figura 39e). A latituds baixes i mitjanes, i en la part del sud del Pacífic, enfront de Nova Zelanda, es van observar tendències de temperatura cap a l'escalfament. Concretament, al sud de l'Atlàntic i a l'oest de Nova Zelanda, els registres de sediment van experimentar els canvis de magnituds de temperatura més pronunciats (veure annexes, Taula 2). No obstant, a latituds altes del nord, es van observar tendències oposades de temperatura. El nord de l'Atlàntic va seguir fred. D'acord amb estudis anteriors, els registres marins continguts en la base de dades, també van enregistrar l'esdeveniment fred de curta durada ocorregut a l'oest d'Europa al voltant de 131 ka BP (Sánchez Goñi et al., 2012). Les temperatures al llarg del nord-est del Pacífic semblen reflectir la força relativa de les corrents que circulen en la regió (veure Annexes mapa corrents), en concurrència amb les evidències produïdes en ambients continentals (Poore et al., 2000; Cannariato i Kennett, 2005; Yuan et al., 2004). El nord-est del Pacífic va mostrar un patró doble de temperatura. No obstant, la heterogeneïtat observada pot ser deguda a la baixa resolució temporal dels registres de temperatura disponibles. Després de 129 ka BP, les latituds del nord i el sud van mostrar un escalfament consistent al llarg del globus (Figura 39f), paral·lel a l'evolució dels registres de testimonis de gel. No obstant, mentre que els registres de gel de Groenlàndia (Taula 10, entrada 2) van reforçar les condicions de calor observades (NEEM community members, 2013), els registres de gel de l'Antàrtida (Masson-Delmotte et al., 2010) van mostrar una tendència oposada, indicant una redistribució de calor inter-

hemisfèrica diferent, en acord amb les evidències observades anteriorment (Stocker i Johnsen, 2003).

Estabilització (125-121 ka). Aquest interval temporal està marcat per una clara transició des de les condicions càlides de la fase anterior a un patró de temperatura latitudinal característic (Figura 39g). S'observa un esdeveniment fred aproximadament a 122 ka BP (veure annexes, Taula 2), caracteritzat per un canvi important en la circulació dels mars nòrdics i les aigües del nord de l'Atlàntic (Adams et al., 1999; Maslin i Tzedakis, 1996; Cortijo et al., 1994; Fronval et al., 1997). Malgrat això, el Pacífic nord-est va mostrar una tendència general cap a l'escalfament, en tots els registres marins. A les latituds tropicals i subtropicals, la variació de temperatura és més ambigua. El sud de l'Atlàntic va exhibir un patró gairebé heterogeni, marcat però, per tendències diferents entre registres, fins i tot entre registres propers. No obstant, la resolució temporal dels registres sembla ser insuficient per resoldre les tendències de temperatures resultants. Les latituds tropicals es van mantenir estables, seguint la tendència de l'interval anterior, però amb magnituds de canvi menors (veure annexes, Taula 2). L'est de Nova Zelanda va mostrar un patró doble de temperatura, que sembla reflectir la intensitat relativa dels corrents subtropicals i subantàrtics (veure annexes, mapa corrents) (Pahnke et al., 2006).

Neoglaciació (121-115 ka). Aquest interval temporal mostra una transició de canvi cap a condicions de refredament a nivell global que queda reflectit a molts registres marins dels dos hemisferis (Figura 39g). En les latituds mitjanes i altes de l'hemisferi nord es va observar un refredament generalitzat. El patró uniforme a l'hemisferi nord sembla estar relacionat amb canvis en els patrons de circulació (Adams et al., 1999). A més, altres indicis provinents de registres continentals, com ara la vegetació dels registres del pol·len (Sánchez Goñi et al., 2005; Sirocko et al., 2005), els registres de testimonis de gel a Grenlàndia (Taula 10, entrada 2) (NEEM community members, 2013) i els espeleotemes situats al nord de la Península Ibèrica coincideixen amb les condicions de refredament observades (Muñoz-García et al., 2007). A latituds baixes, es va detectar un patró doble de temperatura entre les conques de l'oceà Índic i el Pacífic tropical, mostrant magnituds de canvi febles (veure annexes, Taula 2). De la mateixa manera, l'Atlàntic tropical va exhibir un patró latitudinal ambivalent. Aquest resultat està en línia amb el desplaçament aparent dels corrents regionals, possiblement influenciant els registres marins situats a baixes latituds del Pacífic i l'entrada d'aigua tropical de la conca Indo-Pacífica al mar de la Xina (veure annexes, mapa corrents) (Kirst et al., 1999). Contràriament, el refredament ràpid dels registres marins de l'est de

Nova Zelanda, juntament amb els registres de testimonis de gel de l'Antàrtida (Masson-Delmotte et al., 2010), reforcen les condicions de refredament global observades.

4.2.1.3 CONCLUSIONS

Els criteris de control de qualitat i requeriments d'homogeneïtat que s'han triat per seleccionar els registres de temperatura han permès la creació d'una base de dades global fiable i homogeneïtzada que ha possibilitat un coneixement millor de la distribució espacial i temporal de les temperatures i les seves tendències de canvi durant el present i últim interglacials–PIG i LIG–. En alguns casos, com a conseqüència d'aquest criteri de qualitat, s'han identificat valors erronis o sospitosos en algunes sèries que s'han substituït pel seu valor real, quan això era possible, o per valors no coneguts. Al mateix temps, la contrastada homogeneïtat i les diferents equacions de calibració emprades van permetre identificar els desajustos dels registres atribuïbles a efectes no climàtics i corregir-los mitjançant criteris analítics de fiabilitat contrastada.

La recopilació de les dades en caixes de 250 anys i *stacks* regionals ha estat útil per la identificació de tendències, transicions, condicions de contorn, gradients de temperatura, processos d'amplificació polar i reorganització dels sistemes del monsó.

Mentre que les glaceres de gel van resultar indubtablement importants en el control de la variabilitat de la temperatura, la seva influència sembla estar limitada en gran mesura als registres pròxims a les regions polars. S'han observat diferències importants en la variabilitat de temperatura de l'hemisferi nord i sud a escala mil·lenària que probablement reflecteixen la distribució de calor alternativa (*seesaw*) entre hemisferis.

La base de dades ha mostrat una diferència clara de la distribució planetària de SST durant el LIG respecte el PIG. S'observen diferències més grans en les zones de latituds mitjanes (de fins a 6°C) al voltant de 40°N i 40°S que en les regions tropicals al voltant de 20°N a 20°S (de menys de 2°C). L'amplitud de les variacions de SST durant el PIG no va superar els 2°C, amb poques excepcions, com registres sub-polars del nord de fins a 4°C. Les diferències en la distribució latitudinal semblen reflectir el contrast estacional de temperatura. No obstant, no es va observar una resposta sincrònica global, sobretot quan s'avançava cap a un procés glacial. En aquests casos, els

resultats van mostrar un escenari de refredament global aparentment homogeni en el LIG (just després del pas de les condicions interglacials), mentre que per l'interval equivalent durant el PIG va ésser més heterogeni. Per exemple, la tendència cap al refredament estigué ben definida a les latituds del nord de l'Atlàntic, mentre que en un nombre de registres tropicals hi hagué una tendència cap a l'escalfament. La distribució espacial dels canvis de SST han permès la identificació de mecanismes i transicions climàtiques en el planeta.

L'esdeveniment a 8.2 ka BP durant el PIG va representar una línia divisòria, semblant a l'esdeveniment equivalent durant el LIG però produït aproximadament a 120 ka BP. Les condicions climàtiques i ambientals abans i després d'aquests esdeveniments van ser molt diferents. Altres esdeveniments semblants com els observats a 2.6 ka i 0.8 ka van ser més una excepció que representatius d'una norma generalitzada. Malgrat això, els canvis climàtics ràpids del PIG no són iguals que els del LIG, tant per intensitat o tipus de canvi.

D'altra banda, l'estudi de les diferents instantànies temporals al llarg del PIG i el LIG a aproximadament 12, 8, 5 i 3 ka BP i 129, 125, 121 i 115 ka BP, respectivament han permès identificar com el clima va evolucionar cap a estats contrastants. Els resultats d'intensitat i velocitat de canvi en el LIG i el PIG van permetre quantificar la variabilitat i l'impacte dels canvis climàtics ràpids. Aquesta variabilitat ràpida sembla ser la resposta a una freqüència interna rítmica no lineal del sistema climàtic, que persistentment es va repetint i manifestant en funció de les característiques regionals i les condicions ambientals globals anteriors al començament de qualsevol transició.

CAPÍTOL 5

CONCLUSIONS GENERALS

En aquesta Tesi doctoral s'ha estat dut a terme un extens estudi de la fracció neutre lipídica de la MO sedimentaria del testimoni de sediment marí IODP U1385 situat al marge Ibèric occidental. La metodologia analítica aplicada ha permès l'extracció, separació, identificació i quantificació d'un grup divers de compostos orgànics provinents d'una gran quantitat de fonts d'origen marí i terrestre. L'estudi en detall i complet dels lípids dipositats en l'ambient sedimentari marí, ha proporcionat grans quantitats d'informació per a la reconstrucció de la història climàtica i ambiental de la Terra. Les principals conclusions derivades dels objectius que es van plantejar al començament d'aquest estudi de recerca son les següents:

1- S'ha demostrat el potencial de l'anàlisi química de la composició de la fracció neutre de lípids marins sedimentaris, en el context de l'ús de tècniques analítiques en lipidòmica. Les tècniques instrumentals emprades –GC-FID, GC-MS– han demostrat ser molt útils per a l'estudi de sediments marins antics durant climes extrems (períodes glacials i interglacials), i han permès conèixer els impactes dels canvis climàtics naturals en la sedimentació al marge Ibèric occidental. Els constituents moleculars que s'han trobat en els sediments marins han estat descrits exhaustivament. Vuitanta-un compostos orgànics, detectats en concentracions elevades en aquestes fraccions lipídiques, han estat identificats i quantificats.

2- Fruit del treball analític del primer estudi, s'ha avaluat per primera vegada l'empremta geoquímica relacionada amb la variabilitat temporal en les distribucions de lípids biomarcadors i la composició orgànica elemental de sediments representatius de períodes glacials i interglacials al llarg dels estadis isotòpics marins corresponents al Pleistocè primerenc (MIS 45 a 33). L'anàlisi de la composició lipídica ha permès aprofundir en el coneixement dels processos biogeoquímics i identificar millor les fonts i processos diagenètics de la MO sedimentaria d'origen marí i terrestre. Els compostos de lípids biomarcadors han proporcionat informació clau sobre les condicions climàtiques del passat, posant de manifest sobre com els canvis al llarg dels períodes glacials i interglacials son un reflex de l'entorn ambiental circumdant que va tenir lloc. Durant l'interval temporal d'estudi, la composició lipídica va estar dominada per aportacions provinents d'algues, bacteris i plantes superiors, mostrant canvis significatius entre èpoques glacials i interglacials. La diferència en el patró del TOC va reflectir l'efecte de diferents tipus de MO, principalment d'origen marí durant els períodes interglacials. La composició lipídica dipositada en els sediments glacials va consistir principalment en MO d'origen continental dominada per aportacions provinents de plantes superiors relacionada amb el transport de MO fluvial

cap a l'oceà Atlàntic. El contingut de lípids d'origen marí va derivar principalment d'algues haptòfites, diatomees, dinoflagelats i d'algues eustigmatòfites. Els canvis en la composició lipídica, influenciat per les aportacions de MO provinent del riu, es un reflex de les variacions observades en les comunitats terrestre i planctònica, amb menys aportació fluvial en sediments interglacials. L'elevada productivitat marina i l'augment dels processos de degradació microbiana va ser més pronunciada durant els períodes interglacials. Aquesta tendència també es va reflectir en un augment del TOC, on l'augment de la productivitat marina varia en resposta a la SST. L'aportació relativa entre la composició lipídica d'origen terrigen (plantes superiors) i marina (zooplàncton) posa de manifest que la MO derivada de fonts d'origen marí són més abundants en els sediments interglacials, o bé es diluïda per l'escorrentia fluvial de material inorgànic durant èpoques glacials.

3- Pel que fa a l'ús de marcadors orgànics dipositats en la MO sedimentària per a la reconstrucció de les SST del passat, s'ha obtingut perfils de temperatura de tres marcadors orgànics independents ($U^{K'}_{37}$, LDI i TEX^H_{86}) obtinguts del sediments marí IODP U1385 durant els estadis isotòpics marins (MIS) 37 i 38. Per primera vegada, s'ha avaluat la fiabilitat d'aquests marcadors orgànics de temperatura de forma simultània en períodes de temps distants diferents de les condicions actuals en els quals van ser calibrats. L'estudi en alta resolució de la SST ha demostrat l'existència d'una variabilitat climàtica a escala mil·lenària en els tres marcadors orgànics de temperatura. Qualitativament, els tres perfils de temperatura mostren els mateixos patrons de canvi. No obstant, l'índex TEX^H_{86} sembla integrar un senyal procedent d'un interval de temperatures de profunditat més amplia. Pel que fa a l'índex LDI, els resultats suggereixen que altres organismes, a més de les algues Eustigmatophyte, poden haver influït en les estimacions de la SST. La variabilitat climàtica i oceanogràfica en el marge Ibèric occidental s'ha relacionat amb les fluctuacions de les diferents masses d'aigua i els canvis en la posició dels fronts hidrogràfics subtropicals i subpolars en aquesta regió. Els resultats posen de manifest que essencialment els mateixos patrons en la variabilitat de la SST en el marge Ibèric occidental es van produir durant els períodes glacial i interglacial dominats per la ciclicitat de 100 i 41 ka. Els resultats obtinguts van ser consistents amb les principals reorganitzacions de la circulació de les aigües superficials i profundes de l'oceà en la regió.

4- Finalment, s'ha generat una base de dades global de temperatura fiable i homogeneïtzada cobrint el present i últim interglacials. Fruit d'aquesta compilació, s'ha aprofundit en el coneixement de la distribució espacial i

temporal de les temperatures i la naturalesa de la seva tendència durant els dos períodes interglacials. S'ha demostrat que els canvis ràpids de temperatura que es van donar al llarg del present interglacial no van ser exactament els mateixos que els canvis durant l'últim interglacial, ja sigui en la intensitat o els tipus de canvi. Tots els perfils de U_{37}^K publicats mostren de forma sistemàtica que les diferències de la SST van ser més grans en les zones de latituds mitjanes de fins a 6 °C, al voltant de 40° N i 40° S, que en les regions tropicals, al voltant de 20° N a 20° S, de menys de 2 °C. L'amplitud de la variació durant el present interglacial no va superar els 2 °C. La distribució latitudinal de la SST va semblar estar connectada al contrast estacional de temperatura. No obstant, no es va observar una resposta sincrònica global en ambdós períodes interglacials. La variabilitat temporal de la SST al llarg del present i últim interglacials sembla ser resposta a una freqüència interna rítmica no lineal del sistema climàtic, que persistentment es va repetir i manifestar en funció de les característiques regionals i les condicions ambientals globals anteriors al començament de qualsevol transició.

CAPÍTOL 6
BIBLIOGRAFÍA

- Adams, J., Maslin, M. Thomas, E., 1999. Sudden climate transitions during the Quaternary. *Prog. Phys. Geogr.* 23, 1–36.
- Albro, P.W., 1976. Bacterial Waxes. En: Kolattukudy, P.E. (ed.), *Chemistry and Biochemistry of natural waxes*. Elsevier Science, Amsterdam, 419–445.
- Alexander, G., Hazai, I. Grimalt, J.O. Albaigés, J., 1987 Occurrence and transformation of phyllocladanes in brown coals from Nograd Basin, Hungary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 2065–2073.
- Alley, R. B. Ágústadóttir, A. M., 2005. The 8k event: cause and consequences of a major Holocene abrupt climate change. *Quat. Sci. Rev.* 24, 1123–1149.
- Amy B. Banta, Jeremy H. Wei, and Paula V. Welander., 2015. A distinct pathway for tetrahymanol synthesis in bacteria. *PNAS* 112, 13478–13483, doi: 10.1073/pnas.1511482112.
- Andersen, C., Koç N. Moros, M., 2004. A highly unstable Holocene climate in the subpolar North Atlantic: evidence from diatoms. *Quat. Sci. Rev.* 23, 2155–2166.
- Arndt, S. Jørgensen, B.B. LaRowe, D.E. Middelburg, J.J. Pancost, R.D. Regnier, P., 2013. Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. *Earth-Science Reviews* 123, 53–86, <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.02.008>.
- Bard, E., Rostek, F., Turon, J.L., Gendreau, S., 2000. Hydrological impact of Heinrich events in the Subtropical Northeast Atlantic. *Science* 289, 1321–1324, <http://dx.doi.org/10.1126/science289.5483.1321>.
- Barron, J. A., Heusser, L., Herbert, T. Lyle, M., 2003. High-resolution climatic evolution of coastal northern California during the past 16,000 years. *Geophys. Res. Lett.* 18, doi:10.1029/2002PA000768.
- Bauch, D., Bauch, H.A., 2001. Last glacial benthic foraminiferal $\delta^{18}O$ anomalies in the polar North Atlantic: a modern analogue evaluation. *J. Geophys. Res. Oceans* 106, 9135–9143, <http://dx.doi.org/10.1029/1999jc000164>.
- Bendle, J., Rosell-Melé, A. Ziveri, P., 2005. Variability of unusual distributions of alkenones in the surface waters of the Nordic seas. *Paleoceanography* 20, doi:10.1029/2004PA001025.
- Bentaleb, I., Fontugne, M. Beaufort, L., 1988. Long-chain alkenones and U^{K}_{37} variability along a south-north transect in the Western Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2303–2310.
- Berger A., X.S. Li and M.F. Loutre., 1999. Modelling Northern Hemisphere ice volume over the last 3 Ma, *Quat. Sci. Rev.*, 18, 1–11.
- Berger, W.H. and Jansen, E., 1994. Mid-Pleistocene climate shift-The Nansen connection. In: O.M. Johannessen, R.D. Muench and J.E. Overland (Editors), *The Polar Oceans and their Role in Shaping the Global Environment*. AGU, Washington D.C., pp. 295–311.
- Birner, B., D. A. Hodell, P. C. Tzedakis, and L. C. Skinner., 2016. Similar millennial climate variability on the Iberian margin during two early Pleistocene glacials and MIS 3, *Paleoceanography* 31, 203–217, doi:10.1002/2015PA002868.
- Blumer, M, Youngblood, W.W., 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. *Science* 4; 53–55.
- Blunier, T. i Brook, E.J., 2001. Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the Last Glacial period; *Science*, 291: 109–112.
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dällenbach, A., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D., Jouzel, J., Clausen, H. B., Hammer, C. U., y Johnsen, S. J., 1998. Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period. *Nature* 394, 739–743.
- Bond, G. et al., 1997. A Pervasive Millennial-Scale Cycle in North Atlantic Holocene and Glacial Climates. *Science* 278, 1257–1266.
- Bond, G. et al., 1999. The North Atlantic's 1–2 kyr climate rhythm: relation to Heinrich events, Dansgaard/Oeschger cycles and the little ice age. *Mechanisms of Global Climate Change at Millennial Time Scales*, eds P. U. Clark, R. S. Webb and L. D. Keigwin, American Geophysical Union, Washington, D. C., doi: 10.1029/GM112p0035.
- Bond, G. et al., 2001. Persistent Solar Influence on North Atlantic Climate During the Holocene. *Science* 294, 2130–2136.
- Bond, G., Heinrich, H., Broecker, W.S., Labeyrie, L., McManus, J., Andrews, J.T., Huon, S., Jantschik, R., Clasen, S., Simet, C., Tedesco, K., Klas, M., Bonani, G. i Ivy, S., 1992. Evidence for massive discharges of icebergs into the North Atlantic ocean during the last glacial period. *Nature* 360, 245–249.

- Bond, G.C., Broecker, W., Johnsen, S., McManus, J., Labeyrie, L., Jouzel, J., Bonani, G., 1993. Correlations between climate records from the North Atlantic sediments and Greenland Ice. *Nature* 365, 143–147, <http://dx.doi.org/10.1038/365143a0>.
- Bowen, G. J. and Wilkinson, B., 2002. Spatial distribution of $\delta^{18}\text{O}$ in meteoric precipitation, *Geology* 30, 315–318.
- Bowen, G. J. Revenaugh, J., 2003. Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation, *Water Resour. Res.*, 39, 1299, doi: 10.1029/2003WR002086.
- Bradley, R.S., 1999. *Paleoclimatology: Reconstructing Climates of the Quaternary*. Academic Press, San Diego, 610.
- Brassell, S. C., G. Eglinton, I. T. Marlowe, U. Pflaumann, and M. Sarnthein., 1986. Molecular stratigraphy: A new tool for climatic assessment, *Nature*, 320, 129–133, doi:10.1038/320129a0.
- Brassell, S.C., 1993 Applications of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. In *Organic Geochemistry: Principles and Applications* (eds. Engel MH, Macko SA). Plenum Press, New York, 699–738.
- Bray E.E., Evans E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22., 2–15, doi:10.1016/0016-7037(61)90069-2.
- Broecker, W. S. Denton, G. H., 1990. The role of ocean-atmosphere reorganizations in glacial cycles. *Quat. Sci. Rev.* 9, 305–341.
- Broecker, W.S. i Denton, G.H., 1989. The role of ocean-atmosphere reorganizations in glacial cycles; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 2465–2501.
- Broecker, W.S., 1994. Massive iceberg discharges as triggers for global climate change, *Nature*, 372, 421–424.
- Broecker, W.S., Bond, G., Klas, M., Clark, E., McManus, J., 1992. Origin of the North Atlantic's Heinrich events. *Climate Dynamics* 6, 265–273.
- Broecker, W.S., Dorothy, M.P. Rind, D., 1985. Does the ocean-atmosphere system have more than one stable mode of operation?; *Nature*, 315: 21–26.
- Broecker, WS et al., 1990. A salt oscillator in the glacial Atlantic? the concept. *Paleoceanography*, 5(4), 469–477, doi:10.1029/PA005i004p00469.
- Cacho I., Grimalt J.O., Sierro F.J., Shackleton N., Canals M., 2000. Evidence for enhanced Mediterranean thermohaline circulation during rapid climatic coolings. *Earth Planet. Sci. Lett.* 183, 417–429, doi:10.1016/S0012-821X(00)00296-X.
- Cacho, I., J.O.Grimalt, C. Pelejero, M. Canals, F.J. Sierro, J.A. Flores and N. Shackleton., 1999. Dansgaard-Oeschger and Heinrich event imprints in Alboran Sea paleotemperatures. *Paleoceanography* 14, 698-705.
- Cacho, I., J.O.Grimalt, C. Pelejero, M. Canals, F.J. Sierro, J.A. Flores and N. Shackleton., 1999. Dansgaard-Oeschger and Heinrich event imprints in Alboran Sea paleotemperatures. *Paleoceanography* 14, 698–705.
- Calvert, S.E. and Pedersen, T.F., 1996. Sedimentary geochemistry of manganese: implications for the environment of formation of manganiferous black shales. *Economic Geology* 91, 36–47.
- Calvo, Eva; Villanueva, Joan; Grimalt, Joan O; Boelaert, An; Labeyrie, Laurent D., 2001. New insights into the glacial latitudinal temperature gradients in the North Atlantic. Results from UK'37 sea surface temperatures and terrigenous inputs. *Earth and Planetary Science Letters*, 188, 509–519, doi:10.1016/S0012-821X(01)00316-8.
- Cannariato, K. G. Kennett, J. P., 2005. Structure of the penultimate deglaciation along the California margin and implications for Milankovitch theory. *Geol. Soc. Am.* 33, doi:10.1130/G21065.1.
- Castañeda, I. S., E. Schefuß, J. Pätzold, J. S. Sinninghe Damsté, S. Weldeab, and S. Schouten., 2010. Millennial-scale sea surface temperature changes in the eastern Mediterranean (Nile River Delta region) over the last 27,000 years, *Paleoceanography*, 25, doi:10.1029/2009PA001740.
- Castañeda, I.S., Schouten, S., 2011. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments. *Quat. Sci. Rev.* 30, 2851–2891, doi:10.1016/j.quascirev.2011.07.009.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J.M., Schwander, J., Stauffert, B., 1993. Synchronous changes in atmospheric CH₄ and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP. *Nature* 366, 443–445, <http://dx.doi.org/10.1038/366443a0>.
- Chen, W., M. Mohtadi, E. Schefuß, and G. Mollenhauer., 2014. Organic-geochemical proxies of sea surface temperature in surface sediments of the tropical eastern Indian Ocean. *Deep-Sea Res. I* 88, 17–29, doi:10.1016/j.dsr.2014.03.005.

- Cheng, A. et al., 2009. Ice Age Terminations. *Science* 326, 248–252.
- Chester, R., and Jickells, T., 2012. *Marine Geochemistry*. doi: 10.1002/9781118349083.
- Christie, W.W. Han, X., 2013. *Lipid Analysis (Fourth Edition) Isolation, Separation, Identification and Lipidomic Analysis A volume in Oily Press Lipid Library Series*.
- Clark P.U., Pisias N.G., Stocker T.F., Weaver A.J., 2002. The role of the thermohaline circulation in abrupt climate change. *Nature* 415, 863.
- Clark, P. U., Pisias N. G., Stocker T. F. Weaver, A. J., 2002. The role of the thermohaline circulation in abrupt climate change. *Nature* 415, 863–869.
- Clark, P.U., Alley, R.B., Pollard, D., 1999. Northern Hemisphere ice-sheet influences on global climate change. *Science* 286, 1104–1111.
- Comet, P.A. Eglinton, G., 1987. The use of Lipids as Facies Indicators. In: Brooks, J. and Fleet, A.J. (Eds). *Marine Petroleum. Source Rocks. Geological Society Special Publication 26*, 99–117. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Conte, M. H. et al., 2006. Global temperature calibration of the alkenone unsaturation index ($U^{K_{37}}$) in surface waters and comparison with surface sediments. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7, doi:10.1029/2005GC001054.
- Conte, M. H., Thompson, A., Lesley, D. Harris, R. P., 1998. Genetic and Physiological Influences on the Alkenone/Alkenoate Versus Growth Temperature Relationship in *Emiliania huxleyi* and *Gephyrocapsa Oceanica*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 51–68.
- Conte, M.H., G. Eglinton, and L.A. Madureira., 1992. Long- chain alkenones and alkyl alkenoates as palaeotemperature indicators: their production, flux, and early sedimentary diagenesis in the eastern North Atlantic. *Org. Geochem.* 19, 287–298.
- Cortijo, E., Duplessy, J. C., Labeyrie, L., Leclaire, H., duprat, J. & van Weering, T. C. E., 1994. Eemian cooling in the Norwegian Sea and North Atlantic ocean preceding continental ice-sheet growth. *Nature* 372, doi:10.1038/372446a0.
- Cortijo, E., Lehman, S., Keigwin, L., Chapman, M., Paillard, D., Labeyrie, L., 1999. Changes in meridional temperature and salinity gradients in the North Atlantic Ocean (30–72N) during the Last Interglacial period. *Paleoceanography* 14, <http://dx.doi.org/10.1029/1998PA900004>.
- Cortijo, E., Yiou, P., Labeyrie, L. i Cremer, M., 1995. Sedimentary record of rapid climatic variability in the North Atlantic ocean during the last glacial cycle; *Paleoceanography*, 10: 911–926.
- Cranwell, P.A., 1973. Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology* 3, 259–265.
- Curry, R. G., McCartney, M., y Joyce, T. M., 1998. Oceanic transport of subpolar climate signals to mid-depth subtropical waters. *Nature* 391, 575–577.
- Darfeuil, S., G. Ménot, X. Giraud, F. Rostek, K. Tachikawa, M. Garcia, and É. Bard., 2016. Sea surface temperature reconstructions over the last 70 kyr off Portugal: Biomarker data and regional modeling, *Paleoceanography*, 31, 40–65, doi:10.1002/2015PA002831.
- de Bar, M. W., D. J. C. Dorhout, E. C. Hopmans, S. W. Rampen, J. S. Sinninghe Damsté and S. Schouten., 2016. Constraints on the application of long chain diol proxies in the Iberian Atlantic margin, submitted to *Org. Geochem*.
- de Leeuw, J. W., F. W. van der Meer, W. I. C. Rijpstra, and P. A. Schenck., 1980. On the occurrence and structural identification of long chain unsaturated ketones and hydrocarbons in sediments, *Phys. Chem. Earth*, 12, 211–217, doi:10.1016/0079-1946(79)90105-8.
- Denton, G. H. Anderson, R. F. Toggweiler, J. R. Edwards, R. L. Schaefer, J. M. Putnam, A. E., 2010. The Last Glacial Termination. *Science* 328, 1652, doi: 10.1126/science.1184119.
- Doose-Rolinski, H., Rogalla, U., Scheeder, G., Lühge, A. von Rad, U., 2002. High resolution temperature and evaporation changes during the late Holocene in the northeastern Arabian Sea. *Paleoceanography* 16, 358–367.
- Duplessy, J. C., Lalou C. & Vinot, A. C., 1970. Differential Isotopic Fractionation in Benthic Foraminifera and Paleotemperatures Reassessed. *Science* 168, 250–251.
- Eglinton G., Hamilton R. J., 1967. Leaf Epicuticular Waxes. *Science New Series* 156, 1322–1335.
- Eglinton T. I., Eglinton G., 2008. Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth and Planetary Science Letters* 275, 1–16, doi:10.1016/j.epsl.2008.07.012.
- Elling F. J., M. Könneke, A. Greve, M. Mußmann and K.-U. Hinrichs., 2015. Influence of temperature, pH, and salinity on membrane lipid composition and TEX₈₆ of marine planktonic thaumarchaeal isolates, *Geochim. Cosmochim. Acta* 171, 238–255, doi:10.1016/j.gca.2015.09.004.

- Emiliani, E., 1971. Paleotemperature Variations across the Plio-Pleistocene Boundary. *Science* 171, 60–62.
- Expedition 339 Scientists., 2013. Site U1385. In Stow, D.A.V., Hernández-Molina, F.J., Alvarez Zarikian, C.A., and the Expedition 339 Scientists, Proc. IODP, 339: Tokyo (Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc.), doi: 10.2204/iodp.proc.339.103.2013.
- Eynaud, F., et al., 2009. Position of the Polar Front along the western Iberian Margin during key cold episodes of the last 45 ka, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 10, Q07U05, doi:10.1029/2009GC002398.
- Fernandez, P. Vilanova, R.M. Martínez, C. Appleby, P. Grimalt, J.O., The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1906–1913.
- Ficken, K.J., Street-Perrott, F.A., Perrott, R.A., Swain, D.L., Olago, D.O. Eglinton, G., 1998. Glacial/interglacial variations in carbon cycling revealed by molecular and isotope stratigraphy of Lake Nkunga, Mt. Kenya, East Africa. *Organic Geochemistry* 29, 1701–1719.
- Fiúza, A. F. G., M. E. Macedo, and M. R. Guerreiro.,1982. Climatological space and time variation of the Portuguese coastal upwelling, *Oceanol. Acta* 5, 31-40.
- Fiúza, A.F.G., Hamann, M., Ambar, I., Díaz del Río, G., González, N., Cabanas, J.M., 1998. Water masses and their circulation off western Iberia during May. *Deep-Sea Res.* 45, 1127–1160.
- Fronval, T. Jansen, E., 1997. Eemian and Early Weichselian (140-60 ka) Paleoceanography and paleoclimate in the Nordic Seas with comparisons to Holocene conditions. *Paleoceanography* 12, 443–462.
- Frouin R, A.F.G. Fiúza, I. Ambar and T.J. Boyd., 1990. Observations of a poleward surface current off the coasts of Portugal and Spain during winter. *J Geophys Res* 95, 679–691.
- Gagosian, R.B. Peltzer, E.T. Zafriou, O.C., 1981. Atmospheric transport of continentally-derived lipids to the tropical North Pacific, *Nature* 291, 312–314.
- Gagosian, R.B. Peltzer, E.T., 1986. The importance of atmospheric input of terrestrial organic material to deep sea sediments, *Org. Geochem.* 10, 661–669, doi:10.1016/S0146-6380(86)80002-X.
- Ganopolski, A. and Rahmstorf, S., 2001. Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model. *Nature* 409, 153–158.
- García de Oteyza, T. Lopez, J.F. Grimalt, J.O., 2004. Fatty acids, hydrocarbons, sterols and alkenones of microbial mats from coastal ecosystems of the Ebro delta. *Ophelia* 58, 189–194.
- Gasse, F., 2000. Hydrological changes in the African tropics since the last glacial maximum. *Quat. Sci. Rev.* 19, 189–211.
- Gasse, F., 2001. Hydrological Changes in Africa. *Science* 292, 2259–2260.
- Goñi, M.A. Hedges., J.I. 1995. Sources and reactivities of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2965–2981, doi:10.1016/0016-7037(95)00188-3.
- Goñi, M.A., Teixeira, M.J., Perkey, D.W., 2003. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Volume 57, 1023–1048, doi:10.1016/S0272-7714(03)00008-8.
- González-Vila F.J., Polvillo O., Boski T., Moura D., de Andrés J.R., 2003. Biomarker patterns in a time-resolved holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/Spain border). *Organic Geochemistry.* 34, 1601–1613, doi:10.1016/j.orggeochem.2003.08.006
- Govin, A. et al., 2015. Sequence of events from the onset to the demise of the Last Interglacial: Evaluating strengths and limitations of chronologies used in climatic archives. *Quat. Sci. Rev.* 129, 1–36.
- Grauel, A.-L., A. Leider, M.-L. S. Goudeau, I. A. Müller, S. M. Bernasconi, K.-U. Hinrichs, G. J. de Lange, K. A. F. Zonneveld, and G. J. M. Versteegh., 2013. What do SST proxies really tell us? A high-resolution multiproxy (U^{K}_{37} , TEX^H_{86} and foraminifera $\delta^{18}O$) study in the Gulf of Taranto, central Mediterranean Sea, *Quat. Sci. Rev.* 73, 115–131, doi:10.1016/j.quascirev.2013.05.007.
- Grimalt J.O., Albaigés J., 1990. Characterization of the depositional environments of the Ebro Delta (western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid markers. *Marine Geology*, Volume 95, Issues 3–4, December 1990, Pages 207–224, doi:10.1016/0025-3227(90)90117-3.
- Grimalt J.O., Simoneit B.R.T., Gómez-Belinchón J.I., Fischer Dymond K., 1991. Ascending and descending fluxes of lipid compounds in North Atlantic and North Pacific abyssal waters. *Nature* 345, 147–150.
- Grimalt, J. O., and J. F. Lopez ., 2007. Alkenone paleothermometry from coccoliths, In E.A. Scott (ed.) *Encyclopedia of Quaternary Science* Elsevier, Amsterdam, 2, 1610–1617.

- Grimalt, J.O. Albaigés, J. Douabul, A.A.Z. Al-Saad, H.T., 1985. Alkane distributions in surface sediments from the Arabian Gulf. *Naturwissenschaften* 72, 35–37.
- Grimalt, J.O. Albaigés, J., 1987. Sources and occurrence of C₁₂–C₂₂ *n*-alkane distributions with even carbon number preference in sedimentary environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1379–1384.
- Grimalt, J.O. van Drooge, B.L. Ribes, A. Fernández, P. Appleby, P., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition in soils and sediments of high altitude lakes, *Environ. Pollut.* 131, 13–24, doi:10.1016/j.envpol.2004.02.024.
- Grimalt, J.O., Torras, E. y Albaigés, J., 1988. Bacterial reworking of sedimentary lipids during simple storage. *Organic Geochemistry* 13, 741–746.
- Grootes, P., Stuiver, M., White, J.W.C., Johnsen, S.J. i Jouzel, J., 1993. Comparison of oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. *Nature* 366, 552–554.
- Gyory, J., A.J. Mariano and E.H. Ryan., 2003. "The Gulf Stream." Ocean Surface Currents. <http://oceancurrents.rsmas.miami.edu/atlantic/gulf-stream.html>.
- Harada, N., Ahagon, N., Sakamoto, T., Uchida, M., Ikehara, M. & Shibata, Y., 2006. Rapid fluctuation of alkenone temperature in the southwestern Okhotsk Sea during the past 120 ky. *Global Planet. Change* 53, 29–46.
- Harvey, R. R., and G. B. Mcmanus., 1991. Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3-ol in sediments. *Geochem. Cosmochim. Acta* 55, 3387–3390.
- Haynes R., E.D. Barton., 1990. A poleward flow along the Atlantic coast of the Iberian Peninsula. *J Geophys Res* 95, 11425–11441.
- Hedges, J.I, Prahl, F.G., 1993. Early diagenesis: Consequences for application of molecular biomarkers. In *Organic Geochemistry: Principles and Applications* (eds. Engel MH, Macko SA). Plenum Press, New York, 237–250.
- Hedges, J.I. and Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49, 81–115.
- Heinrich, H., 1988. Origin and consequences of cyclic ice rafting in the Northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years. *Quaternary Research* 29, 142–152.
- Hemming, S., 2004. Heinrich events: massive late pleistocene detritus layers of the North Atlantic and their global climate imprint. *Review of Geophysics* 42, doi:10.1029/2003RG000128.
- Henrichs, S.M, Reeburgh, W.S., 1987. Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: rates and role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. *Geomicrobiol. J.* 5, 191–237.
- Hernandez-Molina, F. J.; N. Serra, D.A.V. Stow, E. Llave, G. Ercilla and D. Van Rooij., 2011. Along-slope oceanographic processes and sedimentary products around the Iberian margin, *Geo-Marine Lett.*, 31, 315–341, doi:10.1007/s00367-011-0242-2.
- Herdnl, G. J., T. Reinthaler, E. Teira, H. van Aken, C. Veth, A. Pernthaler, and J. Pernthaler., 2005. Contribution of Archaea to total prokaryotic production in the deep Atlantic Ocean, *Appl. Environ. Microbiol.*, 71, 2303–2309, doi:10.1128/AEM.71.5.2303.
- Hernes, P.J. Hedges, J.I., 2004. Tannin signatures of barks, needles, leaves, cones, and wood at the molecular level, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1293–1307.
- Hites, R.A., Laflamme, R.E., Farrington, J.W., 1977. Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: the historical record. *Science* 198, 829–831.
- Ho, S. L., and T. Laepple., 2015. Glacial cooling as inferred from marine temperature proxies TEX^H₈₆ and U^K₃₇, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 409, 15–22, doi:10.1016/j.epsl.2014.10.033.
- Hodell, D. A., L. Lourens, D. V. Stow, J. Hernández-Molina, C. Alvarez Zarikian, and the Shackleton Site Project Members., 2013a. The "Shackleton Site" (IODP Site U1385) on the Iberian margin, *Sci. Drilling*, 16, 13–19, doi:10.5194/sd-16-13-2013.
- Hodell, D., Lourens, L., Crowhurst, S., Konijnendijk, T., Tjallingii, R., Jiminez-Espejo, F., Tzedakis, P.C., Skinner, L., Shackleton Site Project Members, 2015. A reference time scale for Site U1385 (Shackleton Site) on the Iberian Margin. *Glob. Planet. Chang.* 133, 49–64.
- Hopmans, E. C., J. W. H. Weijers, E. Schefuss, L. Herfort, J. S. Sinninghe Damsté, and S. Schouten (2004), A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 224, 107–116, doi:10.1016/j.epsl.2004.05.012.
- Huguet, C., B. Martrat, J. O. Grimalt, J. S. Sinninghe Damsté, and S. Schouten., 2011. Coherent millennial-scale patterns in U^K₃₇, TEX^H₈₆ temperature records during the penultimate interglacial-to-glacial cycle in the western Mediterranean, *Paleoceanography* 26, PA2218, doi:10.1029/2010PA002048.

- Huguet, C., E. C. Hopmans, W. Febo-Ayala, D. H. Thompson, J. S. Sinninghe Damsté, and S. Schouten., 2006. An improved method to determine the absolute abundance of glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids. *Org. Geochem.* 37, 1036–1041.
- Hurley S. J., F.J. Elling, M. Könneke, C. Buchwald, S.D. Wankel, A.E. Santoro, J.S. Lipp, K.-U. Hinrichs and A. Pearson., 2016. Influence of ammonia oxidation rate on thaumarchaeal lipid composition and the TEX₈₆ proxy. *PNAS*, 113, 7762–7767, doi:10.1073/pnas.1518534113.
- Imbrie, J., Boyle, E. A., Clemens, S. C., Duffy, A., Howard, W. R., Kukla, G., Kutzbach, J., Martinson, D. G., McIntyre, A., Mix, A. C., Molfino, B., Morley, J. J., Peterson, L. C., Pisias, N. G., Prell, W. L., Raymo, M. E., Shackleton, N. J., and Toggweiler, J. R., 1992. On the structure and origin of major glaciation cycles 1. Linear responses to Milankovitch forcing, *Paleoceanography*, 7, 701–738.
- Imbrie, J., Hays, J. D., Martinson, D. G., McIntyre, A., Mix, A. C., Morley, J. J., Pisias, N. G., Prell, W. L., and Shackleton, N. J., 1984. The orbital theory of Pleistocene climate: Support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}\text{O}$ record, in: *Milankovitch and Climate (Part 1)*, edited by: Berger, A. L., Imbrie, J., Hays, J. D., Kukla, G., and Saltzman, B., 269–305, Hingham, Mass. (Reidel).
- Incarbona, A., B. Martrat, E. Di Stefano, J. O. Grimalt, N. Pelosi, B. Patti, and G. Tranchida., 2010. Primary productivity variability on the Atlantic Iberian Margin over the last 70,000 years: Evidence from coccolithophores and fossil organic compounds, *Paleoceanography*, 25, PA2218, doi:10.1029/2008PA001709.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). 2013. *Climate change 2013: The physical science basis*.
- Itoh et al., 1982. Structure-retention relationship of sterols and triterpene alcohols in gas chromatography on a glass capillary column. *Journal of Chromatography A*, Volume 234, Issue 1, 1 January 1982, Pages 65–76, [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)81781-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(00)81781-1).
- Jia, G., J. Zhang, J. Chen, P. Peng, and C. L. Zhang., 2012. Archaeal tetraether lipids record subsurface water temperature in the South China Sea, *Org. Geochem.*, 50, 68–77, doi:10.1016/j.orggeochem.2012.07.002.
- Johns, R.B., Gillian, F.T. y Volkman, J.K., 1980. Early diagenesis of phytol esters in a contemporary temperate intertidal sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 183–188.
- Johnsen, S., 1992. Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core. *Nature* 359, 311–313.
- Jørgensen BB, Gallardo VA., 1999. *Thioploca* spp. filamentous sulfur bacteria with nitrate vacuoles. *FEMS Microb. Ecol.* 28, 301–313.
- Jouzel, J. et al., 2007. Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years. *Science* 317, 793–796.
- Kalnay E., M. Kanamitsu, R. Kistler, et al., 1996. The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project. *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* 77, 437–471.
- Karner, M. B., E. F. DeLong, and D. M. Karl., 2001. Archaeal dominance in the mesopelagic zone of the Pacific Ocean, *Nature*, 409, 507-510, doi:10.1038/35054051.
- Kaufman, D. S. et al. Holocene thermal maximum in the western Arctic (0–180 °W). *Quat. Sci. Rev.* 23, 529–560 (2004).
- Keigwin, L. D., and S. J. Lehman., 1994. Deep circulation changes linked to Heinrich event 1 and younger Dryas in a middepth North Atlantic core, *Paleoceanography* 9, 185–194.
- Kemp, W. M., Boynton, W. R., Twilley, R. R., Stevenson, J. C., Ward, L. G., 1984. Influences of submersed vascular plants on ecological processes in upper Chesapeake Bay. In: Kennedy, V (ed.) *The estuary as a filter*. Academic Press, New York, p. 367-393
- Kienast, M. et al., 2012. Alkenone unsaturation in surface sediments from the eastern equatorial Pacific: Implications for SST reconstructions. *Paleoceanography* 27, doi:10.1029/2011PA002254.
- Killops, S.D. Killops, V.J., 1993. *An introduction to organic geochemistry*. Longman Scientific and Technical. Harlow.
- Kim, J.-H., C. Xavier, W. Verónica, R. Hans, B. Jerome, H. Peer, S. Stefan and J. S. Sinninghe Damsté., 2012. Holocene subsurface temperature variability in the eastern Antarctic continental margin, *Geophysical Research Letters*, 39, L06705, doi:10.1029/2012GL051157.
- Kim, J.-H., J. van der Meer, S. Schouten, P. Helmeke, V. Willmott, F. Sangiorgi, N. Koç, E. C. Hopmans, and J. S. Sinninghe Damsté., 2010. New indices and calibrations derived from the distribution of crenarchaeal isoprenoid tetraether lipids: Implications for past sea surface temperature reconstruction, *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4639–4654, doi:10.1016/j.gca.2010.05.027.

- Kim, J.-H., L. Villanueva, C. Zell, and J. S. Sinninghe Damsté., 2016. Biological source and provenance of deep-water derived isoprenoid tetraether lipids along the Portuguese continental margin, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 172, 177–204, doi:10.1016/j.gca.2015.09.010.
- Kim, J.-H., S. Schouten, E. C. Hopmans, B. Donner, and J. S. Sinninghe Damsté., 2008. Global core-top calibration of the TEX86 paleothermometer in the ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 1154–1173, doi:10.1016/j.gca.2007.12.010.
- Kim, J.-H., S. Schouten, M. Rodrigo-Gámiz, S. Rampen, G. Marino, C. Huguet, P. Helmke, R. Buscail, E. C. Hopmans, J. Pross, F. Sangiorgi, J. B. M. Middelburg, and J. S. Sinninghe Damsté., 2015. Influence of deep-water derived isoprenoid tetraether lipids on the TEX86 paleothermometer in the Mediterranean Sea, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 150, 125–141, doi:10.1016/j.gca.2014.11.017.
- Kirst, G. J., Schneider, R. R., Müller, P. J., von Storch, I. Wefer, G., 1999. Late Quaternary Temperature Variability in the Benguela Current System Derived from Alkenones. *Quat. Res.* 52, 92–103.
- Kissin, Y.V. Feulmer, G.P. Payne, W.B., 1986. Gas chromatographic analysis of polymethylsubstituted alkanes. *J. Chromatogr Sci.* 24, 164–169.
- Kleemann, G., K. Poralla, G. Englert, H. Kjosén, S. Liaaen-Jensen, S. Neunlist, and M. Rohmer., 1990. Tetrahymanol from the phototrophic bacterium *Rhodospseudomonas palustris*: First report of a gammacerane triterpene from a prokaryote. *J. Gen. Microbiol.* 136, 2551–2553.
- Koç, N. & Jansen, E. Response of the high-latitude Northern Hemisphere to orbital climate forcing: Evidence from Nordic Seas. *Geology* 22, 523–526 (1994).
- Könneke, M., A. E. Bernhard, J. R. de la Torre, C. B. Walker, J. B. Waterbury, and D. A. Stahl., 2005. Isolation of an autotrophic ammonia-oxidizing marine archaeon, *Nature*, 437, 543–546, doi:10.1038/nature03911.
- Korotkikh, E. V. et al. The last interglacial as represented in the glaciochemical record from Mount Moulton Blue Ice Area, West Antarctica. *Quat. Sci. Rev.* 30, 1940–1947 (2011).
- Labeyrie, L.D., Duplessy, J.C., Blanc, P.L., 1987. Variations in mode of formation and temperature of oceanic deep waters over the past 125 000 years. *Nature* 327, 477–482.
- Lamy, F., Rühlemann, C., Hebbeln, D. Wefer, G., 2002. High- and low-latitude climate control on the position of the southern Peru-Chile Current during the Holocene. *Paleoceanography* 17, doi:10.1029/2001PA000727.
- Landais, A. et al., 2003. A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core. *J. Geophys. Res.* 108, doi:10.1029/2002JD003147.
- Laskar, J., 1990. The chaotic motion of the Solar System. A numerical estimate of the size of the chaotic zones. *Icarus*, 88, 266–291.
- Leduc, G., Schneider R., Kim J.-H. Lohmann, G., 2010. Holocene and Eemian sea surface temperature trends as revealed by alkenone and Mg/Ca paleothermometry. *Quat. Sci. Rev.* 29, 989–1004.
- LeGrande, A.N., and G.A. Schmidt, 2006: Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in seawater. *Geophys. Res. Lett.* 33 doi:10.1029/2006GL026011.
- Leider, A., K.-U. Hinrichs, G. Mollenhauer, and G. J. M. Versteegh., 2010. Core-top calibration of the lipid-based UK'37 and TEX86 temperature proxies on the southern Italian shelf (SW Adriatic Sea, Gulf of Taranto), *Earth Planet. Sci. Lett.*, 300, 112–124, doi:10.1016/j.epsl.2010.09.042.
- Li, D., M. Zhao, J. Tian, and L. Li., 2013. Comparison and implication of TEX86 and UK'37 temperature records over the last 356 kyr of ODP Site 1147 from the northern South China Sea, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 376, 213–223, doi:10.1016/j.palaeo.2013.02.031.
- Lisiecki, L.E., Raymo, M.E., 2005. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography* 20, <http://dx.doi.org/10.1029/2004pa001071>.
- Liu, G. et al., 2007. Simulating the transient evolution and abrupt change of Northern Africa atmosphere-ocean-terrestrial ecosystem in the Holocene. *Quat. Sci. Rev.* 26, 1818–1837.
- Liu, G., Strong, A. E. Skirving, W., 2003. Remote sensing of sea surface temperature during 2002 Barrier Reef coral bleaching. *Trans. Am. Geophys. Union* 84, 137–144.
- Llave, E., J. Schönfeld, F.J. Hernández-Molina, T. Mulder, L. Somoza, V. Díaz Del Río, I. Sánchez-Almazo., 2006. High-resolution stratigraphy of the Mediterranean outflow contourite system in the Gulf of Cadiz during the late Pleistocene: the impact of Heinrich events, *Mar. Geol.* 227, 241–262 <http://dx.doi.org/10.1016/j.margeo.2005.11.015>.
- Locarnini, R. A., A. V. Mishonov, J. I. Antonov, T. P. Boyer, H. E. Garcia, O. K. Baranova, M. M. Zweng, C. R. Paver, J. R. Reagan, D. R. Johnson, M. Hamilton, and D. Seidov., 2013. *World Ocean Atlas*

- 2013, vol. 1, Temperature, edited by S. Levitus, NOAA Atlas NESDIS, vol. 68, U.S. Gov. Print. Off., Washington, D. C.
- Lopes dos Santos, R. A., M. Prange, I. S. Castañeda, E. Schefuß, S. Mulitza, M. Schulz, E. M. Niedermeyer, J. S. Sinninghe Damsté, and S. Schouten., 2010. Glacial-interglacial variability in Atlantic meridional overturning circulation and thermocline adjustments in the tropical North Atlantic, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 300, 407–414, doi:10.1016/j.epsl.2010.10.030.
- Marchal, O. et al. Apparent long-term cooling of the sea surface in the northeast Atlantic and Mediterranean during the Holocene. *Quat. Sci. Rev.* 21, 455–483 (2002).
- Marcott, S. A., Shakun J. D., Clark, P. U. Mix, A. C., 2013. A Reconstruction of Regional and Global Temperature for the Past 11,300 Years. *Science* 339, 1198–1201.
- Marlowe, I.T. Brassell, S.C. Eglinton, G. Green, J.C., 1984. Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments. *Org. Geochem.* 6, 135–141, doi:10.1016/0146-6380(84)90034-2.
- Marlowe, I.T. Green, J.C. Neal, A.C. Brassell, S.C. Eglinton, G., 1984. Long chain (n -C₃₇–C₃₉) alkenones in the Prymnesiophyceae. Distribution of alkenones and other lipids and their taxonomic significance, *British Phycological Journal* 19, 203–216, doi: 10.1080/00071618400650221.
- Martrat, B. Grimalt, J.O. Lopez-Martinez, C. Cacho, I. Sierro, F.J. Flores, J.A. Zahn, R. Canals, M. Curtis, J.H. Hodel, D.A., 2004. Abrupt temperature changes in the western Mediterranean over the past 250,000 years. *Science* 306, 1762–1765.
- Martrat, B. Grimalt, J.O. Villanueva, J. van Kreveld, S. Sarnthein, M., 2003. Climatic dependence of the organic matter contributions in the north eastern Norwegian Sea over the last 15,000 years *Org. Geochem.* 34, 1057–1070.
- Martrat, B., Grimalt, J.O., Shackleton, N.J., Lucia de Abreu, M.A. Stocker, T.F., 2007. Four climate cycles of recurring deep and surface water destabilizations on the Iberian margin. *Science* 317, 502–507, 2007, doi: ISI:000248339800042.
- Maslin, M. A., 1995. Changes in North Atlantic deep-water formation associated with the Heinrich events, *Naturwissenschaften* 82, 330–333.
- Maslin, M. Tzedakis, C., 1996. Sultry last interglacial gets sudden chill. *Eos* 77, doi:10.1029/96EO00243.
- Masson-Delmotte, V. et al., 2008. A Review of Antarctic Surface Snow Isotopic Composition: Observations, Atmospheric Circulation, and Isotopic Modeling. *J. Climate* 21, 3359–3387.
- Masson-Delmotte, V. et al., 2010. Abrupt change of Antarctic moisture origin at the end of Termination II. *Proc. Natl Acad. Sci.* 107, 12091–12094.
- Masson-Delmotte, V. et al., 2011. A comparison of the present and last interglacial periods in six Antarctic ice cores. *Clim. Past* 7, 397–423.
- Masson-Delmotte, V. et al., 2015. Recent changes in north-west Greenland climate documented by NEEM shallow ice core data and simulations, and implications for past-temperature reconstructions. *The Cryosphere*, 9, 1481–1504, doi:10.5194/tc-9-1481-2015.
- Max, L. et al., 2012. Sea surface temperature variability and sea-ice extent in the subarctic northwest Pacific during the past 15,000 years. *Paleoceanography* 27, doi:10.1029/2012PA002292.
- McClymont, E. L., R. S. Ganeshram, L. E. Pichevin, H. M. Talbot, B. E. van Dongen, R. C. Thunell, A. M. Haywood, J. S. Singarayer, and P. J. Valdes., 2012. Sea-surface temperature records of Termination I in the Gulf of California: Challenges for seasonal and interannual analogues of tropical Pacific climate change. *Paleoceanography*, 27, doi:10.1029/2011PA002226.
- McManus, JF et al., 1999. A 0.5-million-year record of millennial-scale climate variability in the North Atlantic. *Science* 283, 971–975, doi:10.1126/science.283.5404.971.
- Meyers PA., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Org. Geochem.* 27, 213–250.
- Moreno, A., Cacho, I. Canals, M. Grimalt, J.O. Sánchez-Goñi, M.F. Shackleton N. Sierro, F.J., 2005. Links between marine and atmospheric processes oscillating on a millennial time-scale. A multi-proxy study of the last 50,000 yr from the Alboran Sea (Western Mediterranean Sea) *Quaternary Science Reviews* 24, 1623–1636.
- Müller P. J., Kirst G., Ruhland G., von Storch I., Rosell-Mele A., 1998. Calibration of the alkenone paleotemperature index Uk³⁷ based on core-tops from the eastern south Atlantic and the global ocean (60°N–60°S). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 1757–1772, doi: 10.1016/S0016-7037(98)00097-0.
- Müller, P. J. and G. Fischer., 2001. A 4-year sediment trap record of alkenones from the filamentous upwelling region off Cape Blanc, NW Africa and a comparison with distributions in underlying

- sediments. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Res. Papers, 48, 1877–1903, doi:10.1016/S0967-0637(00)00109-6.
- Müller, P., Suess, E., 1979. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans-I. Organic carbon preservation. Deep Sea Research I, 26A, 1347–1362.
- Muñoz-García, M. B., Martín-Chivelet, J.F., Rossi, C., Ford, D. C. Schwarcz, H. P., 2007. Chronology of Termination II and the Eemian period in Southern Europe based on U-Th dating and stable isotope chronology of stalagmites from Cueva del Cobre (N Spain). Journal of Iberian Geology 33, 17–30.
- NEEM community members., 2013. Eemian interglacial reconstructed from a Greenland folded ice core. Nature 493, 489–494.
- Nichols, P. D., Jones, G. J., De Leeuw, J. W., Johns. R. B., 1984. The fatty acid and sterol composition of two marine hnoflagellates. Phytochemistry 5, 1043-1047.
- Nieto-Moreno, V., F. Martínez-Ruiz, V. Willmott, J. García-Orellana, P. Masqué, and J. S. Sinninghe Damsté., 2013, Climate conditions in the westernmost Mediterranean over the last two millennia: An integrated biomarker approach, Org. Geochem. 55, 1–10, doi:10.1016/j.orggeochem.2012.11.001.
- North Greenland Ice Core Project members., 2004. High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. Nature 431, 147–151.
- O'Brien, C. L., G. L. Foster, M. A. Martinez-Boti, R. Abell, J. W. B. Rae, and R. D. Pancost., 2014. High sea surface temperatures in tropical warm pools during the Pliocene, Nat. Geosci., 7), 607-612.
- Oppo, D. W., McManus, J. F. Cullen, J. L., 2006. Evolution and demise of the Last Interglacial warmth in the subpolar North Atlantic. Quat. Sci. Rev. 25, 3268–3277.
- Ourisson G., Rohmer M., and Poralla K., 1987. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. Annu Rev Microbiol 1987, 41 301–33, doi: 10.1146/annurev.mi.41.100187.001505.
- PAGES 2k Consortium., 2013. Continental-scale temperature variability during the past two millennia. Nature Geoscience 6, 339–346, doi:10.1038/ngeo1797.
- Pahnke, K. Sachs, J. P., 2006. Sea surface temperatures of southern midlatitudes 0–160 kyr B.P.. Paleoceanography 21, doi:10.1029/2005PA001191.
- Paillard, D., Labeyrie, L. and Yiou, P., 1996. Macintosh Program performs time-series analysis. Eos, Transactions American Geophysical Union, 77, doi: 10.1029/96EO00259.
- Pailler, D. Bard, E., . High frequency palaeoceanographic changes during the past 140,000 yr recorded by the organic matter in sediments of the Iberian Margin. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 181, 431–452.
- Palaeosens Project Members., 2012. Making sense of palaeoclimate sensitivity. Nature, 491, 683–691, doi:10.1038/nature11574.
- Pancost, R.D., C.S. Boot, G. Aloisi, M. Maslin, C. Bickers, V. Ettwein, N. Bale, and L. Handley., 2009. Organic geochemical changes in Pliocene sediments of ODP Site 1083 (Benguela Upwelling System), Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 280, 119-131, doi:10.1016/j.palaeo.2009.06.006.
- Pancost, R.D., C.S. Boot, G. Aloisi, M. Maslin, C. Bickers, V. Ettwein, N. Bale, and L. Handley., 2009. Organic geochemical changes in Pliocene sediments of ODP Site 1083 (Benguela Upwelling System), Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 280, 119–131, doi:10.1016/j.palaeo.2009.06.006.
- Parrenin, F. et al., 2007. The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core. Clim. Past 3, 485–497.
- Parrenin, F. Paillard. D., 2003. Amplitude and phase of glacial cycles from a conceptual model. Earth and Planetary Science Letters 214, 243–250, doi:10.1016/S0012-821X(03)00363.
- Pearson A., A. P. McNichol, B. C. Benitez-Nelson, J. M. Hayes and T. I. Eglinton., 2001. Origins of lipid biomarkers in Santa Monica Basin surface sediment: a case study using compound-specific $\Delta^{14}\text{C}$ analysis. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 3123–3137.
- Pearson, A., S.J. Hurlley; S.R. Shah Walter; S. Kusch; S. Lichtin and Y.G. Zhang., 2016. Stable carbon isotope ratios of intact GDGTs indicate heterogeneous sources to marine sediments. Geochimi. Cosmochimi. Acta, 181, 18–35, doi:10.1016/j.gca.2016.02.034.
- Pelejero, C. Grimalt, J. O., 1997. The correlation between the U^{K}_{37} index and sea surface temperatures in the warm boundary: The South China Sea. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 4789–4797.
- Peliz, A., Dubert, J., Santos, A.M.P., Oliveira, P.B., Le Cann, B., 2005. Winter upper ocean circulation in the Western Iberian basin—fronts, eddies and poleward flows: an overview. Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap. 52, 621–646. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2004.11.005>.
- Peltzer, E. T., and R. B. Gagosian., 1989. Organic geochemistry of aerosols over the pacific ocean. chem. oceanogr. 10, 281–338.

- Peters, K. E., and J. M. Moldowan., 1991. Effects of source, thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum: *Organic Geochemistry*, v. 17, p. 47-61.
- Peters, K.E. Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Poore, R. Z., Pavich, M. J. Grissino-Mayer, H. D., 2000. Record of the North American southwest monsoon from Gulf of Mexico sediment cores. *Geology* 33, doi:10.1130/G21040.1.
- Poynter, J. G., Farrimond, P., Robinson, N. Eglinton, G., 1989. Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: links with paleoclimate. *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport* (Leinen, M. and Sarnthein, M., eds.), 435–462, Hingham, Mass, Kluwer Academic, Dordrecht.
- Prahl F.G., Muehlhausen L.A., Zahnle D.L., 1988. Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 52, 2303–2310, doi:10.1016/0016-7037(88)90132-9.
- Prahl, F. G., J.-F. Rontani, N. Zabeti, S. E. Walinsky, and M. A. Sparrow., 2010. Systematic pattern in UK'37 - Temperature residuals for surface sediments from high latitude and other oceanographic settings, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 131–143, doi:10.1016/j.gca.2009.09.027.
- Prahl, F. G., R. B. Collier, J. Dymond, M. Lyle, and M. A. Sparrow., 1993. A biomarker perspective on prymnesiophyte productivity in the northeast Pacific Ocean, *Deep Sea Res., Part A*, 40, 2061–2076, doi:10.1016/0967-0637(93)90045-5.
- Prahl, F., G. Delange, M. Lyle, and M. Sparrow., 1989. Post-depositional stability of long-chain alkenones under contrasting redox conditions, *Nature*, 341, 434–437, doi:10.1038/341434a0.
- Prahl, F.G. Wakeham, S.G., 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for paleotemperature assessment, *Nature* 33, 367–369, doi:10.1038/330367a0.
- Prahl, F.G., Bennett, J.T. Carpenter, R., 1980. The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particules from dabob Bay, Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1967–1976.
- Prahl, F.G., Ertel, J.R., Goñi, M.A., Sparrow, M.A. y Eversmeyer, B., 1994. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 3048–3055.
- Rahmstorf, S., 2002: Ocean circulation and climate during the past 120,000 years. *Nature* 419, 207-214.
- Ramdahl, T., 1986. Retene- a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature* 306 580–582.
- Rampen, S. W., S. Schouten, E. Koning, G.-J. A. Brummer, and J. S. Sinninghe Damsté., 2008. A 90 kyr upwelling record from the northwestern Indian Ocean using a novel long-chain diol index, *Earth Planet. Sci. Lett.* 276, 207-213, doi:10.1016/j.epsl.2008.09.022.
- Rampen, S. W., S. Schouten, S. G.Wakeham, and J. S. Sinninghe Damsté., 2007, Seasonal and spatial variation in the sources and fluxes of long chain diols and mid-chain hydroxy methyl alkanooates in the Arabian Sea, *Org. Geochem.*, 38, 165–179, doi:10.1016/j.orggeochem.2006.10.008.
- Rampen, S. W., V. Willmott, J-H. Kim, M. Rodrigo-Gámiz, E. Uliana, G. Mollenhauer, E. Schefuß, J. S. Sinninghe Damsté, and S. Schouten., 2014a. Evaluation of long chain 1,14-alkyl diols in marine sediments as indicators for upwelling and temperature, *Org. Geochem*, 76, 39-47, doi:10.1016/j.orggeochem.2014.07.012.
- Raymo, M. E., 1998. Glacial Puzzles, *Science*, 281, 1467–1468.
- Raymo, M.E., L.E. Lisiecki, and K.H. Nisancioglu., 2006. Plio-Pleistocene ice volume, Antarctic climate, and the global $\delta^{18}\text{O}$ record. *Science* 313, 492–495.
- Relvas, P., E. Barton, J. Dubert, P. Oliveira, A. Peliz, J. da Silva, and A. Santos., 2007. Physical oceanography of the western Iberia, eco- system: Latest views and challenges, *Prog. Oceanogr.* 74, 149–173.
- Rigual-Hernández, A.S. Trull, T.W. Bray, S.G. Armand, L.K., 2016. The fate of diatom valves in the Subantarctic and Polar Frontal Zones of the Southern Ocean: sediment trap versus surface sediment assemblages *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 457, 129–143
- Rocha, M.J.I., Rocha, E., Cruzeiro, C., Ferreira, P.C., Reis, P.A., 2011. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Porto region (Portugal) by microwave-assisted extraction, followed by SPME and GC-MS. *J Chromatogr Sci.* 49, 695–701, doi: 10.1093/chrscli/49.9.695.

- Rodrigo-Gámiz, M., F. Martínez-Ruiz, S.W. Rampen, S. Schouten, and J. S. Sinninghe Damsté (2014b), Sea surface temperature variations in the western Mediterranean Sea over the last 20 kyr: A dual-organic proxy (UK'37 and LDI) approach, *Paleoceanography*, 29, 87-98, doi:10.1002/2013PA002466.
- Rodrigo-Gámiz, M., S. W. Rampen, H. de Haas, M. Baas, S. Schouten, and J. S. Sinninghe Damsté., 2015b. Constraints on the applicability of the organic temperature proxies UK'37, TEXH86 and LDI in the subpolar region around Iceland, *Biogeosciences* 12, 6573–6590, doi:10.5194/bg-12-6573-2015.
- Rodrigues, T. Grimalt, J.O. Abrantes, F. Naughton, F. Flores, J.-A., 2010. The last glacial-interglacial transition (LGIT) in the western mid-latitudes of the North Atlantic: Abrupt sea surface temperature change and sea level implications. *Quat. Sci. Rev.* 29, 1853-1862
- Rodrigues, T., Voelker, A.H.L., Grimalt, J.O., Abrantes, F., Naughton, F., 2011. Iberian Margin sea surface temperature during MIS15 to 9 (580–300 ka): glacial suborbital variability versus interglacial stability. *Paleoceanography* 26, 1–16.http://dx.doi.org/10.1029/2010PA001927.
- Romero, O., Mollenhauer, G., Schneider, R. R. Wefer, G., 2003. Oscillations of the siliceous imprint in the central Benguela Upwelling System from MIS3 through to the early Holocene: the influence of the Southern Ocean. *J. Quat. Sci.* 18, 733–743.
- Rommerskirchen, F., T. Condon, G. Mollenhauer, L. Dupont, and E. Schefuss., 2011. Miocene to Pliocene development of surface and subsurface temperatures in the Benguela Current system. *Paleoceanography* 26, PA3216, doi: 10.1029/2010PA002074.
- Rontani, J.F. Marchand, D. Volkman, J.F., 2001. NaBH₄ reduction of alkenones to the corresponding alkenols: a useful tool for their characterisation in natural samples, *Org. Geochem.* 32, 1329–1341.
- Rontani, J.F. Volkman, J.F., 2003. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments, *Org. Geochem.* 34, 1–35, doi:10.1016/S0146-6380(02)00185-7.
- Rosell-Melé, A. Carter, J. Eglinton, G., 1994. Survey of distributions of longchain alkenates and alkyl alkenoates in marine surface sediments from the north east Atlantic. *Org. Geochem.* 22, 501–509.
- Rosell-Melé, A., Eglinton, G., Pflaumann, U. Samthein, M., 1995. Atlantic coretop calibration of the U^K₃₇ index as a sea-surface paleotemperature indicator. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3099–3107.
- Rosell-Melé, A., Eglinton, G., Pflaumann, U. Samthein, M., 1995. Atlantic coretop calibration of the UK37 index as a sea-surface paleotemperature indicator. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3099–3107.
- Rowland, S.J., Robson J.N., 1990. The widespread occurrence of highly branched acyclic C₂₀, C₂₅ and C₃₀ hydrocarbons in recent sediments and biota—A review. *Marine Environmental Research* 30, 191–216, doi:10.1016/0141-1136(90)90019-K.
- Ruddiman, W.F., 2001. *Earth's Climate: Past and Future*. W.H. Freeman and Sons, New York.
- Ruddiman, W.F., 2003. Orbital insolation, ice volume, and greenhouse gases. *Quaternary Science Reviews* 22, 1597–1629.
- Sachs J.P., K. Pahnke, R. Smittenberg, and Z. Zhang., 2013. Biomarker Indicators of Past Climate. In: Elias S.A. (ed.) *The Encyclopedia of Quaternary Science*, 2, 775-782. Amsterdam: Elsevier.
- Sachs, J. P., 2007. Cooling of Northwest Atlantic slope waters during the Holocene. *Geophys. Res. Lett.* 34, doi:10.1029/2006GL028495.
- Sánchez García L., Alonso A., de Martín Rubí J.R., González-Vila J.A, Polvillo F.J., Oliva, 2008. Use of lipid biomarker patterns as a proxy of environmental variability in the coastal sedimentary record from the Gulf of Cádiz, SW Spain. *Organic Geochemistry* 3, 958– 964, doi: 10.1016/j.orggeochem.2008.03.013.
- Sánchez Goñi, M. F. et al., 2012. European climate optimum and enhanced Greenland melt during the Last Interglacial. *Geology* 40, doi:10.1130/G32908.1.
- Sánchez Goñi, M.F., Cacho, I., Turon, J.-L., Guiot, J., Sierro, F.J., Peyrouquet, J.-P., Grimalt, J.O., and Shackleton, N.J., 2002. Synchronicity between marine and terrestrial responses to millennial scale climatic variability during the last glacial period in the Mediterranean region. *Clim. Dyn.* 19, 95–105. doi:10.1007/s00382-001-0212-x
- Schneider T, Bischoff T, Haug G.H., 2014. Migrations and dynamics of the intertropical convergence zone. *Nature* 513, 45–53, doi: 10.1038/nature13636.
- Schneider, R. R., Müller, P. J. Ruhland, G., 1995. Late Quaternary surface circulation in the east equatorial South Atlantic: Evidence from alkenone sea surface temperatures. *Paleoceanography* 10, 197–219.
- Schouten, S., C. Hugué, E. C. Hopmans, M. V. M. Kienhuis, and J. S. Sinninghe Damsté., 2007. Analytical methodology for TEX₈₆ paleothermometry by high performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry, *Anal. Chem.* 79, 2940-2944, doi:10.1021/ac062339v.

- Schwark, L., Zink, K. y Lechterbeck, J., 2002. Reconstruction of postglacial to early Holocene vegetation history in terrestrial Central Europe via cuticular lipid biomarkers and pollen records from lake sediments. *Geology* 30, 463–466.
- Seki, O., D. N. Schmidt, S. Schouten, E. C. Hopmans, J. S. Sinninghe Damsté, and R. D. Pancost., 2012. Paleoceanographic changes in the Eastern Equatorial Pacific over the last 10 Myr, *Paleoceanography*, 27, PA3224, doi:10.1029/2011PA002158.
- Shaari, H. b., M. Yamamoto, and T. Irino., 2013. Enhanced upwelling in the eastern equatorial Pacific at the last five glacial terminations, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 386, 8–15, doi:10.1016/j.palaeo.2013.03.022.
- Shackleton, N. J., 1967. Oxygen Isotope Analyses and Pleistocene Temperatures Re-assessed *Nature* 215, 15–17.
- Shackleton, N. J., Hall, M.A., Pate, D., Meynadier, L., & Valet, P., 1993. High- Resolution Stable Isotope Stratigraphy from Bulk Sediment. *Paleoceanography* 8, 141–148
- Shackleton, N. J., M. A. Hall, and E. Vincent., 2000. Phase relationships between millennial-scale events 64,000–24,000 years ago, *Paleoceanography*, 15, 565–569, doi:10.1029/2000PA000513.
- Shackleton, N.J., Fairbanks, R.G., Chiu, T., Parrenin, F., 2004. Absolute calibration of the Greenland time scale: implications for Antarctic time scales and for $\Delta^{14}\text{C}$. *Quat. Sci. Rev.*, 23, 1513–1522. doi:10.1016/j.quascirev.2004.03.006
- Shintani, T., M. Yamamoto, and M.-T. Chen., 2011. Paleoenvironmental changes in the northern South China Sea over the past 28,000 years: A study of TEX₈₆-derived sea surface temperatures and terrestrial biomarkers. *J. Asian Earth Sci.*, 40, 1221–1229, doi:10.1016/j.jseas.2010.09.013.
- Sicre, M.-A., G. Siani, D. Genty, N. Kallel, and L. Essallami., 2013. Seemingly divergent sea surface temperature proxy records in the central Mediterranean during the last deglaciation. *Clim. Past*, 9, 1375–1383, doi:10.5194/cp-9-1375-2013.
- Sikes, E. L., Keigwin, L. D. Curry, W. B., 1991. Pliocene Paleoceanography: Circulation and Oceanographic Changes Associated with the 2.4 Ma Glacial Event. *Paleoceanography* 6, 245–257.
- Simoneit, B.R.T. Cardoso, J.N. Robinson, N., 1991. An assessment of terrestrial higher molecular weight lipid compounds in aerosol particulate matter over the south Atlantic from about 30–70°S. *Chemosphere* 23, 447–465.
- Simoneit, B.R.T. Grimalt, J.O. Wang, T.G. Cox, R.E. Hatcher, P.G. Nissenbaum, C., 1986. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. *Org. Geochem* 10, 877–889.
- Simoneit, B.R.T., 1977. Diterpenoid compounds and other lipids in deep sea sediments and their geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 463–476.
- Simoneit, B.R.T., 1977a. Organic matter in eolian dusts over the Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* 5, 443–464.
- Simoneit, B.R.T., 1977b. Diterpenoid compounds and other lipids in deep sea sediments and their geochemical significance, *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 463–476.
- Sinninghe Damsté J.S., Kenig, F.; Koopmans, M. P.; Koster, J.; Schouten, S.; Hayes, J. M.; de Leeuw, J. W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1895–1900, doi:10.1016/0016-7037(95)00073-9.
- Sinninghe Damsté, J.S. Muyzer, G. Abbas, B. Rampen, S.W. Massé, G. Allard, W.G. Belt, S.T. Robert, J.M. Rowland, S.J. Moldowan, J.M. Barbanti, S.M. Fago, F.J. Denisevich, P. Dahl, J. Trindade, L.A. Schouten, S., 2004. The rise of the rhizosolenid diatoms, *Science* 23, 584–587, doi: 10.1126/science.1096806.
- Sinninghe Damsté, J.S. Schouten, S. Rijpstra, W.I.C. Hopmans, E.C. Peletier, H. Gieskes, W.W.C. Geenevasen, J.A.J., 1999. Structural identification of the C₂₅ highly branched isoprenoid pentaene in the marine diatom *Rhizosolenia setigera*, *Org. Geochem.* 30, 1581–1583, doi:10.1016/S0146-6380(99)00140-0.
- Sinninghe Damsté, J.S., S. Rampen, W.I.C. Rijpstra, B. Abbas, G. Muyzer and S. Schouten, (2003). A diatomaceous origin for long-chain diols and mid-chain hydroxyl methyl alkanolates widely occurring in Quaternary marine sediments: indicators for high nutrient conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 1339–1348.
- Sirocko, F. et al., 2005. A late Eemian aridity pulse in central Europe during the last glacial inception. *Nature* 436, doi:10.1038/nature03905.
- Smith, M., P. De Deckker, J. Rogers, J. Brocks, J. Hope, S. Schmidt, R. L. dos Santos, and S. Schouten., 2013. Comparison of U^K₃₇, TEX^H₈₆ and LDI temperature proxies for reconstruction of south-east Australian ocean temperatures, *Org. Geochem.*, 64, 94–104, doi:10.1016/j.orggeochem.2013.08.015.

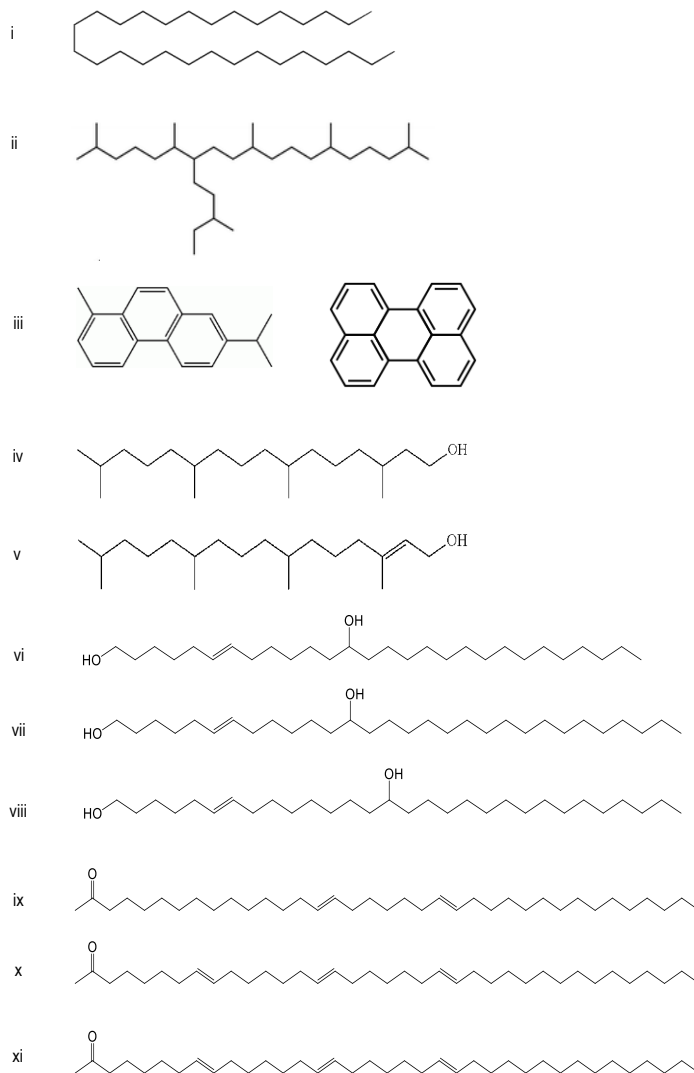
- Sonzogni, C., Bard, E. & Eglinton, G., 1997. Core-top calibration of the alkenone index vs. sea surface temperature in the Indian Ocean. *Deep Sea Res.* 44, 1445–1460.
- Stein R., 1991. Accumulation of organic carbon in marine sediments. Results from the deep sea drilling project/ocean drilling program. *Lecture Notes in Earth Sciences* 34, 217.
- Steinhilber, F., Beer, J. Fröhlich, C., 2009. Total solar irradiance during the Holocene. *Geophys. Res. Lett.* 36, doi:10.1029/2009GL040142.
- Stocker T. F. Wright, D. G., 1991. Rapid transitions of the ocean's deep circulation induced by changes in the surface water fluxes. *Nature* 351, 729–732.
- Stocker, T. F. Johnsen, S. J., 2003. A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw. *Paleoceanography* 18, doi:10.1029/2003PA000920.
- Stocker, T.F., 2000. Past and future reorganizations in the climate system. *Quaternary Science Reviews* 19, 301–319.
- Stommel, H., 1961. Thermohaline convection with two stable regimes of flow. *Tellus* 13, 224–241.
- Suess, E., Particulate organic carbon flux in the oceans surface productivity and oxygen utilization, *Nature*, 288, 260-263, 1980.
- Svensson, A. et al., 2011. Annual layering in the NGRIP ice core during the Eemian. *Clim. Past* 7, 1427–1437.
- Tareq, S. M., Tanoue, E., Tsuji, H., Tanaka, N. Ohta, K., 2005. Hydrocarbon and elemental carbon signatures in a tropical wetland: Biogeochemical evidence of forest fire and vegetation changes. *Chemosphere* 59, 1655–1665.
- Tegelaar, E.W., de Leeuw, J.W. y Saiz-Jiménez, C., 1989. Possible origin of aliphatic moieties in humic substances. *Science of the Total Environment* 81/82, 1–17.
- Teshima, S.-I., and S. W. Patterson., 1980. Sterol biosynthesis in the oyster *Crassostrea virginica*. *Lipids* 16: 234- 239.
- Thompson, L. G. Davis, M. E., 2005. *Isotopes in the Water Cycle*, eds. Aggarwal, P. D., Gat, J. R. and Froehlich, K. F. O. (Springer, Dordrecht, The Netherlands), 321–340.
- Thompson, L. G. et al., 1995. Late Glacial Stage and Holocene Tropical Ice Core Records from Huascarán, Peru. *Science* 269, 46–50.
- Thompson, L. G. et al., 1998. A 25,000-Year Tropical Climate History from Bolivian Ice Cores. *Science* 282, 1858–1864.
- Thompson, L. G. et al., 2008. Abrupt tropical climate change: Past and present. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103, doi:10.1073/pnas.0603900103.
- Thompson, S. Eglinton, G., 1978. The fractionation of a recent sediment for organic geochemical analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 199–207.
- Tierney, J. E., and M. P. Tingley., 2015. A TEX86 surface sediment database and extended Bayesian calibration, *Scientific Data* 2, doi:10.1038/sdata.2015.29.
- Tissot, B.P, Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer, Heidelberg, 699.
- Togweiler, J. R., J. L. Russell, and S. R. Carson., 2006. Mid-latitude westerlies, atmospheric CO₂, and climate change during the ice ages, *Paleoceanography* 21, PA2005, doi:10.1029/2005PA001154.
- Tulloch, A.P., Spencer, J.F.T. y Gorin, P.A.J., 1976. Chemistry of waxes of higher plants En: Kolattukudy, P.E. (ed.), *Chemistry and Biochemistry of natural waxes*. Elsevier Science, Amsterdam, 236–289.
- Turich, C., S. Schouten, R. C. Thunell, R. Varela, Y. Astor, and S. G. Wakeham., 2013. Comparison of TEX86 and temperature proxies in sinking particles in the Cariaco Basin, *Deep Sea Res., Part A*, 78, 115–133, doi:10.1016/j.dsr.2013.02.008.
- Turney, C. S. M. Jones R. T., 2010. Does the Agulhas Current amplify global temperatures during super-interglacials?. *J. Quaternary Sci.* 25, 839–843.
- Tzedakis, C., 2003. Timing and duration of Last Interglacial conditions in Europe: a chronicle of a changing chronology. *Quat. Sci. Rev.* 22, 763–768, [http:// dx.doi.org/10.1016/S0277-3791\(03\)00004-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0277-3791(03)00004-0).
- Tzedakis, P.C., Roucoux, K.H., de Abreu, L., and Shackleton, N.J., 2004. The duration of forest stages in southern Europe and interglacial climate variability. *Science*, 306(5705):2231–2235. doi:10.1126/science.1102398
- Uda, I., A. Sugai, Y. Itoh and T. Itoh., 2001. Variation in molecular species of polar lipids from *Thermoplasma acidophilum* depends on growth temperature, *Lipids*, 36, 103–105.

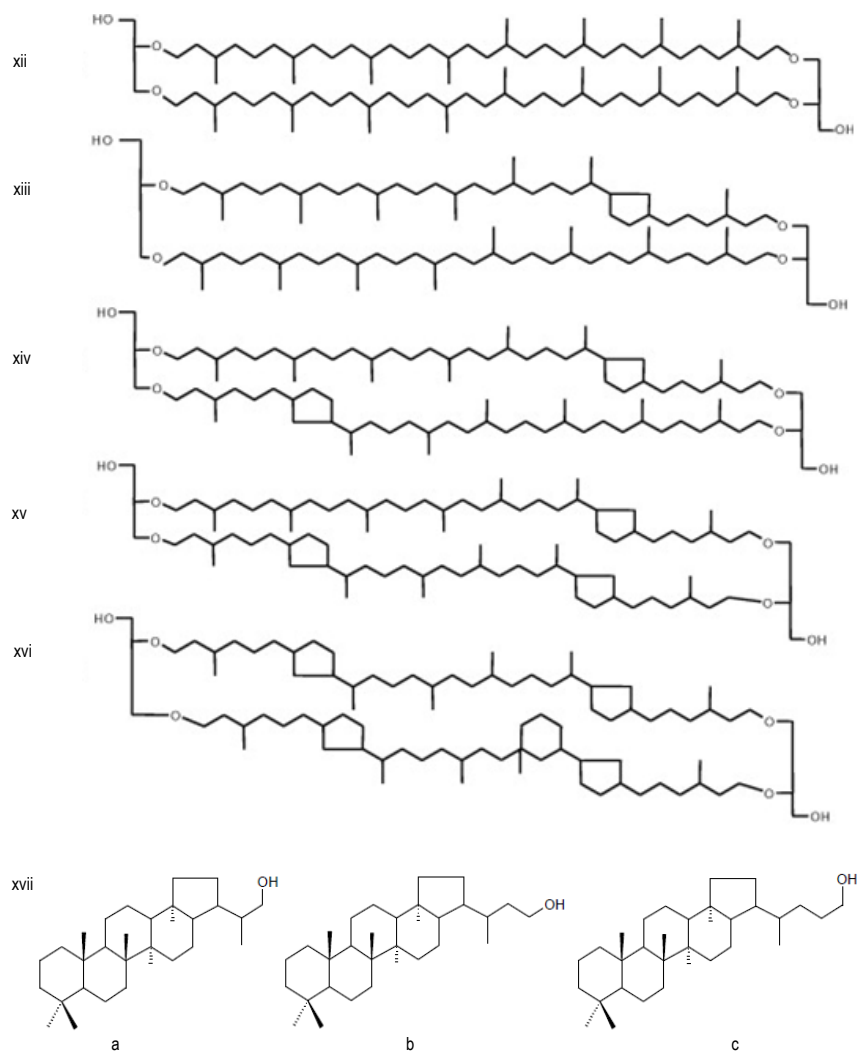
- Venkatesan, M.I., 1989. Tetrahymanol: Its widespread occurrence and geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol. 53 pp. 3095-3101.
- Ventakesan, M.I., 1988. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments — A review. *Mar. Chem.* 25, 1–27.
- Versteegh, G. J. M., H. J. Bosch, and J. W. de Leeuw (1997), Potential palaeoenvironmental information of C24 to C36 mid-chain diols, keto-ols and mid-chain hydroxy fatty acids; A critical review, *Org. Geochem.*, 27, 1–13, doi:10.1016/S0146-6380(97)00063-6.
- Vidal, L., Labeyrie, L., Cortijo, E., Arnold, M., Duplessy, J.C., Michel, E., Becque, S. i van Weering, T.C.E., 1997. Evidence for changes in the North Atlantic Deep Water linked to meltwater surges during the Heinrich events. *Earth and Planetary Science Letters* 146, 13–27.
- Villanueva L., S. Schouten and J.S. Sinninghe Damsté., 2015. Depth-related distribution of a key gene of the tetraether lipid biosynthetic pathway in marine Thaumarchaeota, *Environ. Microbiol.* 17, 3527–3539, <http://dx.doi.org/10.1111/1462-2920.12508>.
- Villanueva, J. Calvo, E. Pelejero, C. Grimalt, J.O. Boelaert, A. Labeyrie. L., 2001. A latitudinal productivity band in the central North Atlantic over the last 270 kyr: An alkenone perspective. *Paleoceanography* 16, 617–626.
- Villanueva, J. Grimalt, J.O. Labeyrie, L.D. Cortijo, E. Vidal, L. Turon, J.L., 1998. Precessional forcing of productivity in the north Atlantic ocean, *Paleoceanography* 13, 561–571, doi: 10.1029/98PA02318.
- Villanueva, J., C. Pelejero, and J. O. Grimalt., 1997. Clean-up procedures for the unbiased estimation of C37 alkenone sea surface temperatures and terrigenous n-alkane inputs in paleoceanography, *J. Chromatogr. A*, 757, 145–151.
- Villanueva, J., Grimalt, J. O., Cortijo, E., Vidal, L., Labeyrie, L. D., 1997a. A biomarker approach to the organic matter deposited in the north Atlantic during the last climatic cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 4633–4646, doi:10.1016/S0016-7037(97)83123-7.
- Vinther, B. M. et al., 2009. Holocene thinning of the Greenland ice sheet. *Nature* 461, 385–388.
- Voelker A. H. L., T. Rodrigues, R. Stein, J. Hefter, K. Billups, D. Oppo, J. McManus, and J. O. Grimalt., 2009. Variations in mid-latitude North Atlantic surface water properties during the mid-Brunhes: Does Marine Isotope Stage 11 stand out?, *Clim. Past*, 6, 531-552, doi:10.5194/cp-6-531-2010.
- Voelker, A., 2002. Global distribution of centennial-scale records for marine isotope stage (MIS) 3: a database; *Quaternary Science Reviews*, 21: 1185–1212.
- Volkman J. K., 2005. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. *Org. Geochem.* 36, 139–159, doi:10.1016/j.orggeochem.2004.06.013.
- Volkman J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83–99, doi:10.1016/0146 6380(86)90089-6.
- Volkman, J. K., S. M. Barrett, G. A. Dunstan, and S. W. Jeffrey., 1992. C₃₀-C₃₂ alkyl diols and unsaturated alcohols in microalgae of the class Eustigmatophyceae, *Org. Geochem.*, 18, 131-138, doi:10.1016/0146-6380(92)90150-V.
- Volkman, J., G. Eglinton, E. Corner, and T. Forsberg., 1980. Long-chain alkenes and alkenones in the marine coccolithophorid *Emiliania huxleyi*, *Phytochem.*, 19, 2619–2622, doi:10.1016/S0031-9422(00)83930-8.
- Volkman, J., S. M. Barrett, S. Blackburn, and E. Sikes., 1995. Alkenones in *Gephyrocapsa Oceanica*-Implications for studies of paleoclimate, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 513–520, doi:10.1016/0016-7037(95)00325-T.
- Volkman, J.K. Barret, J.M. Gillan, F.T. Perry, G.J. Bavor, H.J., 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment—I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1133–1143, doi:10.1016/0016-7037(80)90067-8.
- Volkman, J.K. Barrett, S.M. Dunstan, G.A., 1994. C₂₅ and C₃₀ highly branched isoprenoid alkenes in laboratory cultures of two marine diatoms, *Org. Geochem.* 21, 407–414, doi: 10.1016/0146-6380(94)90202-X.
- Volkman, J.K., Maxwell, J.R., 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record. Methods in Geochemistry and Geophysics*, 24, Elsevier Science Publishers BV. pp. 1–42 ISBN: 0-444-42598-5.
- Volkman, J.K., Rijpstra, W.I.C., de Leeuw, J.W., Mansour, M.P., Jackson, A.E., Blackburn, S.I., 1999. Sterols of four dinoflagellates from the genus *Procentrum*. *Phytochemistry* 52, 659–668.
- WAIS Divide Project Members., 2013. Onset of deglacial warming in West Antarctica driven by local orbital forcing. *Nature* 500, 440–444, doi: 10.1038/nature12376.

- Wakeham, S.G. Lee, C. Hedges, J.I, Hernes, P.J, Peterson, M.L., 1997b. Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5363–5369.
- Wakeham, S.G. Lee, C., 1989. Organic geochemistry of particulate matter in the ocean: The role of particles in oceanic sedimentary cycles. *Org. Geochem.* 14, 83–96, doi:10.1016/0146-6380(89)90022-3.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., Boon, J.J., Leeuw, J.W.D., 1979. Perylene in sediments from the Namibian Shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1141–1144.
- Wang, Y. et al., 2005. The Holocene Asian Monsoon: Links to Solar Changes and North Atlantic Climate. *Science* 308, doi:10.1126/science.1106296.
- Wang, Y. et al., 2008. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature* 451, doi:10.1038/nature06692.
- Wanner, H. et al., 2008. Mid- to Late Holocene climate change: an overview. *Quat. Sci. Rev.* 27, 1791–1828.
- Wanner, H., Solomina O., Grosjean, M., Ritz, S. P. & Jetel, M., 2011. Structure and origin of Holocene cold events. *Quat. Sci. Rev.* 30, 3109–3123.
- Weete, J.D., 1976. Algal and fungal waxes. En: Kolattukudy, P.E. (ed.), *Chemistry and Biochemistry of natural waxes*. Elsevier Science, Amsterdam, 349–418.
- Weijers, J. W. H., S. Schouten, O. C. Spaargaren, and J. S. Sinninghe Damsté., 2006. Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils: Implications for the use of the TEX86 proxy and the BIT index, *Org. Geochem.* 37, 1680–1693, doi:10.1016/j.orggeochem.2006.07.018.
- Weijers, Johan WH; Schefuß, Enno; Kim, Jung-Hyun; Sinninghe Damsté, Jaap S; Schouten, Stefan., 2014. Constraints on the sources of branched tetraether membrane lipids in distal marine sediments. *Organic Geochemistry*, 72, 14–22, doi:10.1016/j.orggeochem.2014.04.011.
- Williams, P. L., King, D. N. T., Zhao, J.-X. Collerson, K. D., 2005. Late Pleistocene to Holocene composite speleothem ¹⁸O and ¹³C chronologies from South Island, New Zealand—did a global Younger Dryas really exist?. *Earth Planet. Sci. Lett.* 230, 301–317.
- Williams, P. W., Neil, H. L. Zhao, J.-X., 2010. Age frequency distribution and revised stable isotope curves for New Zealand speleothems: palaeoclimatic implications. *International Journal of Speleology* 39, 99–112.
- Willmott V., S. W. Rampen, E. Domack, M. Canals, J. S. Sinninghe Damsté, and S. Schouten., 2009. Holocene changes in *Proboscia* diatom productivity in shelf waters of the north-western Antarctic Peninsula, *Antarctic Science*, 22, 3–10, doi:10.1017/S095410200999037X.
- Woese, C. R. Kandler, O. Wheelis, M. L., 1990. Towards a natural system of organisms: Proposal of the domains Archaea, Bacteria and Eucarya. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*.
- Wuchter, C., S. Schouten, M. J. L. Coolen, and J. S. Sinninghe Damsté., 2004. Temperature-dependent variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine crenarchaeota: Implications for TEX86 paleothermometry, *Paleoceanography*, 19, PA4028, doi:10.1029/2004PA001041.
- Yuan, D. et al., 2004. Timing, Duration, and Transitions of the Last Interglacial Asian Monsoon. *Science* 304, doi:10.1126/science.1091220.
- Zander, J. M., Caspi, E., Pandey, G. N. Mitra, C. R., 1969. The presence of tetrahymanol in *Oleandra wallichii*. *Phytochemistry* 8. 2265-2267.
- Zhang, J., Y. Bai, S. Xu, F. Lei, and G. Jia., 2013. Alkenone and tetraether lipids reflect different seasonal seawater temperatures in the coastal northern South China Sea, *Org. Geochem.*, 58, 115–120, doi:10.1016/j.orggeochem.2013.02.012.

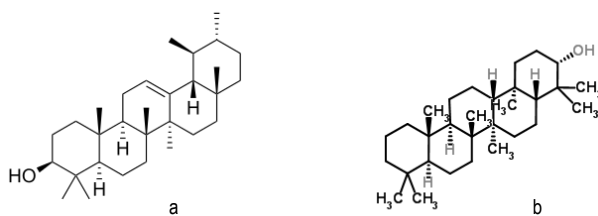
CAPÍTOL 7
ANNEXES

Annexes estructures químiques. Exemples de les estructures químiques representatives dels principals grups de marcadors que representen els compostos enumerats a la Taula 3 (i. Alcans, ii. HBI, iii. PAH, iv-v. Isoprenoides acíclics, vi-viii. LCDs, ix-xi. Alquenones, xii-xvi. GDGTs, xvii. Hopanols, xviii-xix. Esterols).





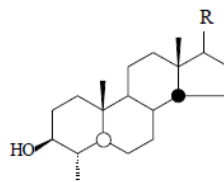
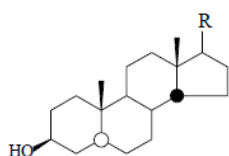
xviii



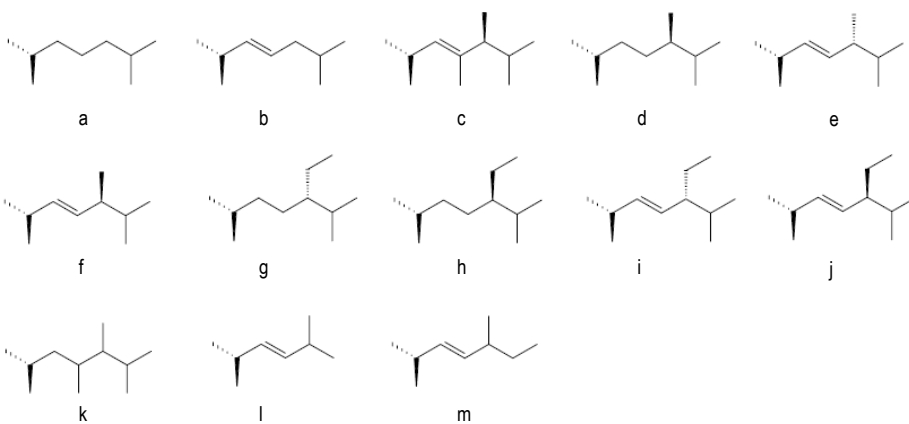
xix

4-desmetil esterols

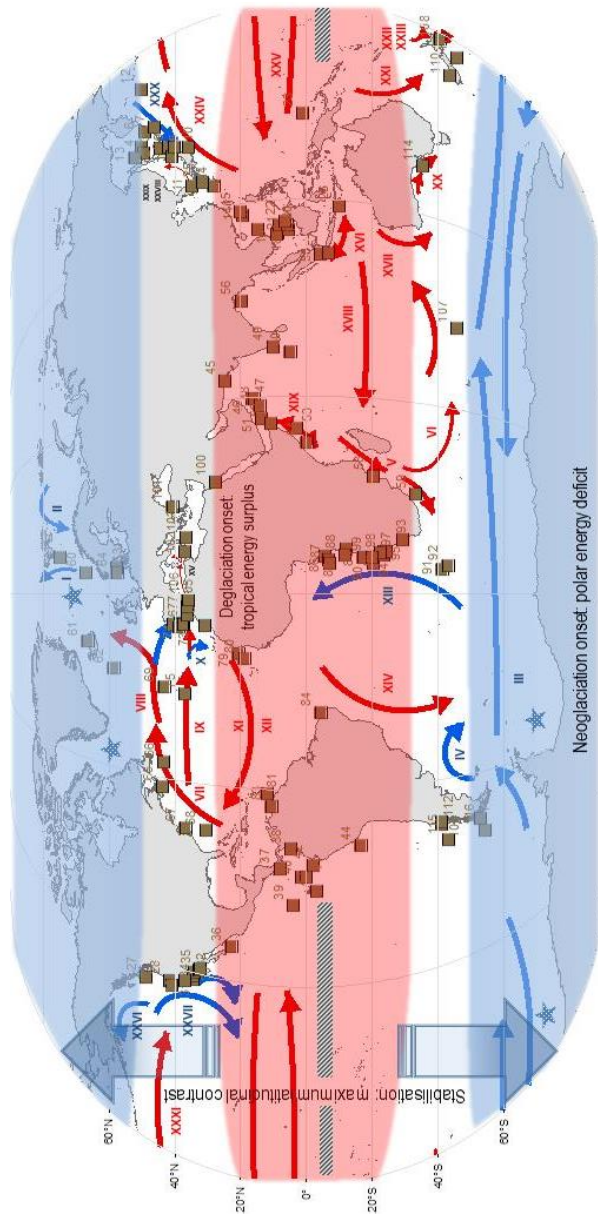
4-metil esterols



Cadenes laterals (R)



Annexes mapa de corrents. Representació de les principals corrents superficials, juntament amb els registres de dades de sediments marins inclosos a la base de dades discutits en el text (quadrats marrons). La franja longitudinal de color gris i les estrelles blaves representen àrees de formació d'aigües superficials i profundes, respectivament. Les marques ombrejades de color blau i vermell denoten els gradients latitudinals dels canvis ràpids de la temperatura superficial lligada a la dinàmica durant les diferents fases de desglaciació, estabilització i neoglaciació.



Annexes Taula 1. Conjunt de dades referits als testimonis de gel, sediments marins i els espeleotemes disposats en 60 intervals cada 250 anys pel PIG i 96 intervals pel LIG, definits en la figura 2 a partir de 19 grups de registres separats: Groenlàndia (G), Antàrtida (Aa) i glacials tropicals (trop) (Figura 2a); Amèrica del Nord (SAM), Amèrica del Sud (Bl), Europa (Eu), Àfrica (Af), Àsia (As), Austràlia (Au), Amèrica del Nord (SAM) (Figura 2b); Nord Atlàntic (NA), Mediterrània (Med), Atlàntic Sud (SA), Japó (Jap), Califòrnia (Cal), Oceà Austral (S), Xina (Chi), Índic (Ind) i Panamà (Figura 2c).

interval PIG	n per interval testimonis de gel	mitjana testimonis de gel	std_dev testimonis de gel	n per interval sediments marins	mitjana sediments marins	std_dev sediments marins	n per interval espeleotemes	mitjana espeleotemes	std_dev espeleotemes
14875	14,00	-1,83	0,51	50,00	-1,59	0,83	19,00	1,11	1,86
14625	12,00	-1,45	0,45	49,00	-1,62	0,78	19,00	0,70	1,69
14375	14,00	-0,75	0,86	57,00	-1,39	0,68	21,00	0,47	1,49
14125	13,00	-0,87	0,98	45,00	-1,21	0,55	22,00	0,80	1,23
13875	14,00	-1,36	0,88	63,00	-1,10	0,79	19,00	0,29	1,21
13625	14,00	-1,03	1,40	55,00	-1,17	0,63	21,00	0,45	1,13
13375	12,00	-1,57	0,75	54,00	-1,11	0,65	20,00	0,47	1,08
13125	13,00	-1,56	1,20	54,00	-1,00	0,53	19,00	0,43	1,07
12875	13,00	-1,55	0,84	59,00	-1,07	0,78	18,00	0,22	1,13
12625	12,00	-1,64	0,74	54,00	-1,10	0,96	19,00	0,58	1,10
12375	14,00	-1,18	0,78	54,00	-1,18	0,95	16,00	0,47	1,25
12125	13,00	-0,69	0,95	53,00	-0,97	0,89	20,00	0,57	1,10
11875	14,00	-0,03	1,32	61,00	-0,66	0,98	28,00	0,67	1,19
11625	20,00	-0,82	1,65	52,00	-0,47	1,01	24,00	0,56	0,96
11375	21,00	-0,82	2,08	64,00	-0,45	0,87	24,00	0,38	0,94
11125	21,00	-0,31	1,32	59,00	-0,31	0,86	22,00	0,25	0,94
10875	22,00	-0,05	1,18	68,00	-0,19	0,84	32,00	0,10	0,89
10625	21,00	0,29	0,83	55,00	-0,03	0,83	23,00	0,03	0,90
10375	22,00	0,47	0,79	68,00	0,17	0,84	23,00	-0,09	0,80
10125	21,00	0,59	0,55	70,00	0,08	0,91	24,00	0,10	0,92
9875	22,00	0,76	0,50	73,00	0,23	0,92	39,00	-0,10	0,87
9625	22,00	0,89	0,44	72,00	0,21	0,76	28,00	-0,17	1,00
9375	21,00	0,78	0,46	74,00	0,27	0,85	31,00	-0,02	1,06
9125	22,00	0,68	0,38	69,00	0,38	0,72	30,00	-0,13	0,94
8875	22,00	0,64	0,47	74,00	0,42	0,76	41,00	-0,26	0,88
8625	20,00	0,58	0,49	65,00	0,43	0,68	34,00	-0,21	0,96
8375	21,00	0,50	0,54	71,00	0,46	0,66	36,00	-0,03	0,88
8125	20,00	0,19	0,52	72,00	0,47	0,73	35,00	-0,10	1,06
7875	19,00	0,51	0,63	69,00	0,52	0,75	53,00	-0,18	0,90
7625	21,00	0,61	0,53	70,00	0,46	0,70	36,00	-0,11	0,99
7375	20,00	0,48	0,43	69,00	0,56	0,58	36,00	-0,19	0,85
7125	21,00	0,47	0,46	70,00	0,50	0,72	36,00	-0,27	0,81
6875	22,00	0,60	0,64	74,00	0,49	0,67	51,00	-0,15	0,90
6625	21,00	0,54	0,39	69,00	0,56	0,75	40,00	-0,26	0,59
6375	22,00	0,38	0,49	70,00	0,49	0,78	38,00	-0,36	0,72
6125	20,00	0,26	0,53	59,00	0,47	0,74	37,00	-0,28	0,87
5875	22,00	0,15	0,66	78,00	0,49	0,66	48,00	-0,15	0,73
5625	22,00	0,29	0,44	66,00	0,44	0,62	35,00	-0,38	0,85
5375	20,00	0,26	0,32	68,00	0,35	0,64	36,00	-0,23	0,89
5125	22,00	0,21	0,53	73,00	0,48	0,55	37,00	-0,07	0,88
4875	21,00	0,33	0,53	68,00	0,37	0,55	43,00	-0,25	0,89
4625	21,00	0,51	0,51	62,00	0,33	0,65	32,00	-0,17	0,86
4375	22,00	0,28	0,45	70,00	0,34	0,71	36,00	-0,21	0,81
4125	21,00	0,36	0,48	66,00	0,30	0,65	37,00	-0,22	0,81
3875	22,00	0,19	0,59	58,00	0,23	0,81	48,00	-0,21	0,87
3625	22,00	0,15	0,63	67,00	0,17	0,62	37,00	-0,13	0,75
3375	20,00	0,09	0,78	64,00	0,27	0,65	33,00	-0,04	0,80
3125	22,00	-0,02	0,68	62,00	0,21	0,76	34,00	0,02	0,88
2875	22,00	0,01	0,68	65,00	0,07	0,83	49,00	0,11	0,95
2625	21,00	0,00	0,81	62,00	0,20	0,71	35,00	-0,15	0,93
2375	21,00	-0,10	0,81	58,00	0,17	0,85	37,00	-0,06	0,91
2125	21,00	-0,06	0,69	66,00	0,21	0,79	38,00	-0,08	1,03
1875	21,00	-0,08	0,73	62,00	0,20	0,88	52,00	0,03	0,81
1625	21,00	-0,09	0,73	55,00	0,23	0,80	40,00	0,11	0,96
1375	22,00	-0,01	0,76	56,00	0,25	0,88	41,00	-0,01	0,92
1125	24,00	-0,05	0,72	60,00	0,27	0,97	40,00	0,04	0,92
875	24,00	-0,19	0,83	56,00	0,31	0,92	57,00	-0,03	0,93
625	23,00	-0,27	0,77	52,00	0,19	1,03	43,00	0,17	0,91
375	24,00	-0,43	0,78	44,00	0,23	1,15	41,00	0,02	0,96
125	22,00	-0,17	0,98	31,00	0,13	1,11	36,00	-0,04	0,93

interval LIG	n per interval testimonis de gel	mitjana testimonis de gel	std_dev testimonis de gel	n per interval sediments marins	mitjana sediments marins	std_dev sediments marins	n per interval espeleotemes	mitjana espeleotemes	std_dev espeleotemes
133875	5,00	-1,21	0,71	18,00	-1,23	0,82	5,00	0,96	0,53
133625	3,00	-0,91	0,29	10,00	-1,50	0,54	6,00	0,53	1,08
133375	4,00	-0,71	0,25	13,00	-1,58	0,96	7,00	0,72	0,91
133125	4,00	0,00	1,34	11,00	-1,07	0,74	7,00	0,46	1,18
132875	4,00	-0,44	0,23	18,00	-1,26	0,93	7,00	0,66	1,11
132625	4,00	-0,69	0,67	14,00	-1,26	0,49	7,00	0,62	1,16
132375	6,00	-0,07	0,84	17,00	-1,06	0,79	9,00	0,87	1,07
132125	5,00	-0,26	0,52	18,00	-0,84	0,77	8,00	0,74	0,98
131875	5,00	-0,22	0,53	12,00	-1,11	0,41	8,00	0,76	0,97
131625	6,00	-0,10	0,52	13,00	-1,03	0,61	9,00	0,79	1,16
131375	5,00	0,66	0,34	13,00	-1,12	0,53	7,00	0,85	0,95
131125	6,00	0,23	0,61	13,00	-1,05	0,44	6,00	0,98	1,04
130875	4,00	0,63	0,21	8,00	-1,09	0,56	9,00	0,73	0,92
130625	5,00	0,74	0,38	16,00	-0,92	0,63	6,00	0,81	1,01
130375	7,00	0,85	0,44	17,00	-0,62	0,70	8,00	0,45	0,99
130125	4,00	1,30	0,27	10,00	-0,68	0,40	7,00	0,44	0,84
129875	5,00	1,24	0,29	15,00	-0,60	0,78	8,00	0,52	0,68
129625	7,00	1,25	0,38	12,00	-0,71	0,73	7,00	0,28	0,50
129375	4,00	1,42	0,21	10,00	-0,48	0,85	8,00	0,03	0,60
129125	6,00	1,35	0,36	20,00	-0,51	0,91	7,00	-0,17	0,69
128875	6,00	1,46	0,32	13,00	0,05	0,79	10,00	-0,47	0,55
128625	5,00	1,41	0,42	10,00	0,09	0,84	9,00	-0,90	0,63
128375	7,00	0,94	0,98	17,00	-0,17	1,05	8,00	-1,12	0,74
128125	6,00	1,13	0,78	10,00	0,29	0,96	11,00	-1,16	0,66
127875	6,00	0,65	1,29	18,00	0,22	0,79	9,00	-1,12	0,69
127625	7,00	0,80	0,70	14,00	-0,04	1,15	8,00	-0,91	0,69
127375	5,00	0,87	0,48	13,00	0,62	0,55	8,00	-1,11	0,25
127125	6,00	0,84	0,26	15,00	0,51	0,79	9,00	-1,03	0,36
126875	7,00	0,69	0,38	12,00	0,40	1,29	9,00	-1,04	0,51
126625	6,00	0,61	0,32	13,00	0,69	0,76	11,00	-0,88	0,85
126375	5,00	0,65	0,38	12,00	0,45	0,69	6,00	-1,08	0,48
126125	6,00	0,57	0,37	15,00	0,71	0,56	10,00	-1,00	0,59
125875	7,00	0,60	0,27	12,00	0,61	0,78	9,00	-1,13	0,46
125625	7,00	0,46	0,46	20,00	0,83	0,65	9,00	-0,99	0,48
125375	6,00	0,52	0,48	9,00	0,93	0,59	9,00	-1,09	0,31
125125	6,00	0,71	0,22	14,00	0,82	0,66	10,00	-1,06	0,37
124875	7,00	0,46	0,45	16,00	0,74	0,52	8,00	-1,03	0,28
124625	5,00	0,77	0,37	13,00	0,75	0,57	8,00	-1,12	0,42
124375	7,00	0,65	0,44	14,00	0,83	0,50	10,00	-0,87	0,61
124125	7,00	0,59	0,26	15,00	0,85	0,61	9,00	-0,92	0,45
123875	5,00	0,47	0,69	15,00	0,92	0,53	9,00	-0,70	0,67
123625	8,00	0,50	0,39	8,00	1,00	0,74	9,00	-0,63	0,75
123375	5,00	0,56	0,27	14,00	0,91	0,57	10,00	-0,89	0,50
123125	8,00	0,33	0,40	15,00	0,93	0,37	8,00	-0,81	0,57
122875	6,00	0,51	0,40	13,00	0,86	0,46	10,00	-0,84	0,49
122625	6,00	0,53	0,20	10,00	0,95	0,30	12,00	-0,64	0,52
122375	6,00	0,07	1,11	17,00	0,79	0,44	10,00	-0,62	0,77
122125	7,00	0,47	0,22	9,00	0,80	0,23	9,00	-0,63	0,59
121875	6,00	-0,01	1,11	21,00	0,84	0,48	12,00	-0,52	0,78
121625	7,00	0,34	0,42	10,00	0,70	0,43	10,00	-0,29	0,94
121375	5,00	0,47	0,28	14,00	0,95	0,62	12,00	-0,14	1,25
121125	6,00	0,40	0,26	9,00	0,88	0,27	10,00	-0,30	0,63
120875	7,00	0,24	0,47	15,00	0,72	0,39	10,00	-0,22	0,55
120625	7,00	0,40	0,14	13,00	0,78	0,58	11,00	0,19	0,77
120375	6,00	0,16	0,47	10,00	0,45	0,79	13,00	-0,04	0,85
120125	4,00	0,37	0,12	16,00	0,76	0,41	10,00	0,10	0,82
119875	8,00	0,33	0,38	10,00	0,43	0,60	11,00	0,15	0,63
119625	6,00	0,16	0,22	12,00	0,51	0,82	11,00	0,61	0,60
119375	6,00	0,19	0,30	17,00	0,79	0,49	9,00	0,26	1,22
119125	6,00	-0,27	0,91	13,00	0,55	0,39	9,00	0,06	1,12
118875	6,00	0,27	0,33	12,00	0,45	0,70	8,00	0,20	1,10
118625	6,00	0,13	0,40	13,00	0,39	0,58	7,00	0,13	0,87
118375	6,00	0,21	0,63	12,00	0,56	0,43	8,00	0,49	0,82
118125	6,00	-0,02	0,33	14,00	0,36	0,71	12,00	0,41	0,67
117875	6,00	-0,59	0,84	14,00	0,32	0,54	9,00	0,52	0,67
117625	6,00	-0,12	0,35	7,00	0,49	0,43	9,00	0,36	0,69
117375	7,00	-0,36	0,23	12,00	0,27	0,58	9,00	0,42	0,84
117125	6,00	-0,39	0,23	13,00	0,32	0,63	9,00	0,53	0,94
116875	6,00	-0,46	0,27	10,00	0,09	0,75	9,00	0,54	0,56
116625	6,00	-0,59	0,24	15,00	0,08	0,66	10,00	0,66	0,85
116375	7,00	-0,62	0,38	16,00	0,13	0,69	9,00	0,66	0,65
116125	3,00	-1,02	0,51	8,00	-0,09	0,54	12,00	0,32	0,74
115875	7,00	-0,78	0,66	11,00	0,41	0,37	9,00	0,46	0,73
115625	5,00	-0,96	0,45	10,00	0,24	0,88	11,00	0,49	0,75
115375	5,00	-1,03	0,47	12,00	0,12	0,49	10,00	0,66	0,62
115125	8,00	-0,82	0,82	14,00	0,08	0,67	12,00	0,66	0,75
114875	5,00	-1,02	0,75	16,00	-0,04	0,46	9,00	0,52	0,67
114625	5,00	-1,36	0,47	7,00	-0,05	0,36	11,00	0,68	0,84
114375	5,00	-0,84	1,03	14,00	0,03	0,55	9,00	0,45	0,72
114125	6,00	-1,23	0,16	14,00	-0,39	0,68	11,00	0,48	0,81
113875	4,00	-0,63	1,19	15,00	-0,10	0,67	10,00	0,50	0,50
113625	6,00	-1,19	0,43	11,00	-0,05	0,59	12,00	0,51	0,84
113375	3,00	-1,51	0,07	8,00	-0,32	0,64	9,00	0,26	0,56
113125	7,00	-0,96	1,02	11,00	-0,22	0,55	10,00	0,36	0,61
112875	5,00	-1,37	0,35	17,00	-0,55	0,81	11,00	0,44	0,83
112625	5,00	-1,47	0,16	9,00	-0,46	0,69	11,00	0,41	0,74
112375	5,00	-1,12	1,29	14,00	-0,65	0,52	9,00	0,23	0,69
112125	6,00	-1,63	0,20	14,00	-0,50	0,89	14,00	0,33	0,89
111875	4,00	-0,57	2,23	9,00	-1,01	0,68	9,00	0,21	1,06
111625	5,00	-1,09	1,41	16,00	-0,69	0,45	10,00	0,31	1,02
111375	5,00	-1,84	0,20	9,00	-1,39	0,58	8,00	0,15	0,99
111125	5,00	-1,25	0,92	9,00	-0,83	0,89	10,00	0,17	1,00
110875	4,00	-1,02	1,57	13,00	-0,99	0,65	10,00	0,54	1,04
110625	5,00	-1,89	0,19	13,00	-1,05	0,84	10,00	0,37	0,99
110375	5,00	-1,23	1,16	10,00	-0,79	0,81	8,00	0,70	1,17
110125	3,00	-1,80	0,11	11,00	-0,54	1,11	7,00	-0,17	1,16

Annexes Taula 2. Valors mitjans de la SST en testimonis de sediment marí en intervals cada 250 anys (en °C), juntament amb les tendències temporals per el PIG i el LIG a 0-3k, 3-5k, 5-8k, 8-12k i 115-121k, 121-125k, 125-129k, 129-133k, respectivament. [ax (pendent), b (intersecció), R² (valor de l'estimació de la tendència), °C/ka (evolució de la magnitud de la SST) i np (nombre de punts)]

Registre PIG	ax_3-3k	b_3-3k	R2_3-3k	%ka_3-3k	np_3-3k	ax_5-3k	b_5-3k	R2_5-3k	%ka_5-3k	np_5-3k	ax_8-5k	b_8-5k	R2_8-5k	%ka_8-5k	np_8-5k	ax_12-8k	b_12-8k	R2_12-8k	%ka_12-8k	np_12-8k
MD01-2412	0,000	12,151	0,05	-0,256	13	0,000	11,196	0,13	-0,138	9	0,000	12,791	0,10	0,114	13	0,000	9,416	0,08	-0,196	17
MR06-04 FC04	0,000	13,276	0,21	0,405	13	0,000	9,581	0,38	-0,466	9	0,001	15,735	0,19	0,531	13	0,000	12,949	0,13	0,206	15
XP98-PC02	0,000	8,295	0,75	0,399	10	0,000	5,388	0,52	-0,462	6	0,000	5,480	0,65	-0,399	9	0,000	12,159	0,68	0,449	10
XP98-PC04	0,000	11,563	0,39	-0,462	10	0,000	7,753	0,06	-0,114	4	0,000	5,913	0,39	-0,287	9	0,001	11,210	0,50	0,890	11
GH02-1030	0,000	6,237	0,22	-0,331	6	-0,001	11,231	0,44	-0,540	6	0,000	14,754	0,06	0,223	8	0,001	19,097	0,55	0,800	11
MR09-K03 FC-04	0,000	8,641	0,13	0,205	11	0,000	8,872	0,39	0,342	7	-0,001	3,945	0,43	-0,605	9	0,000	11,198	0,26	0,371	10
MR09-K03 FC01	0,000	22,364	0,00	0,001	8	0,000	9,348	0,20	0,191	9	0,000	6,686	0,21	-0,284	13	0,000	9,663	0,05	0,079	17
K105-7 FC-02	0,000	15,557	0,51	-0,417	12	-0,001	20,594	0,72	-0,709	8	0,000	22,665	0,02	-0,076	13	0,001	27,683	0,26	0,627	9
KR02-16 FC-06	0,000	19,358	0,73	-0,341	13	0,000	16,544	0,00	-0,006	9	0,000	15,060	0,09	-0,120	13	0,001	27,767	0,91	1,352	17
KR02-06A MC GC, MD01-2421	0,000	22,648	0,28	0,164	13	0,000	21,878	0,03	-0,050	9	0,001	25,125	0,71	0,508	8	0,001	30,688	0,88	1,058	17
SSDP-102																				
ODP-882																				
XP07 C9																				
ODP-1146																				
GK17940-2	0,000	27,058	0,47	0,131	13	-0,001	2,089	0,33	-1,083	5	0,000	5,262	0,28	-0,414	7	0,000	8,923	0,09	0,134	10
GK17954-2	0,000	27,201	0,90	0,151	3	0,000	26,712	0,00	-0,007	9	0,000	28,387	0,78	0,292	13	0,000	30,098	0,97	0,496	17
MD97-2151	0,000	27,674	0,11	0,093	0	0,000	27,724	0,04	0,037	1	0,000	28,695	0,52	0,220	13	0,001	31,603	0,65	0,521	5
GK118257-3	0,000	27,984	1,00	0,111	2	0,000	27,968	0,04	0,016	6	0,000	28,441	0,68	0,105	9	0,000	29,679	0,81	0,310	17
GK118252-3	0,000	27,637	1,00	-0,065	2	0,000	27,956	0,66	0,128	4	0,000	28,262	0,91	0,204	8	0,000	28,166	0,37	0,081	9
GK17961-2	0,000	26,044	0,40	0,036	4	0,000	28,360	0,64	0,133	3	0,000	28,464	1,00	0,143	2	0,000	29,807	0,75	0,269	9
GK17964-2	0,000	25,300	0,88	0,275	8	0,000	28,120	0,27	-0,119	8	0,000	28,613	0,85	0,117	5	0,000	29,482	0,91	0,217	7
MD01-2390	0,000	26,264	0,09	0,081	13	0,000	26,284	0,64	0,100	9	0,000	29,365	0,67	0,121	7	0,000	30,824	0,62	0,273	15
MD97-2138	0,000	24,309	0,03	-0,082	12	0,000	26,093	0,47	0,433	9	0,000	25,846	0,60	0,293	13	0,000	29,678	0,34	0,134	5
DGKS9604	0,000	10,998	0,07	-0,091	8	0,000	10,664	0,34	0,187	4	0,000	11,020	0,03	0,104	5	0,002	35,841	0,59	2,443	9
MD98-2195	0,000	11,350	0,28	-0,146	12	0,001	13,188	0,55	0,560	1	0,000	10,327	0,01	-0,036	13	0,000	14,520	0,12	0,335	17
MD98-2165	0,000	15,502	0,35	-0,319	10	-0,001	12,706	1,00	-0,570	2	0,000	11,156	1,00	0,086	2	0,001	18,946	0,92	0,923	3
JT96-09PC	0,000	15,862	0,11	0,262	9	0,000	16,991	0,19	0,348	6	-0,001	11,749	0,01	-0,637	3	0,000	13,789	0,05	-0,030	3
ODP-1019	0,000	15,862	0,11	0,262	9	0,000	16,991	0,19	0,348	6	-0,001	11,749	0,01	-0,637	3	0,002	30,198	0,67	1,637	7
ODP-1016	0,000	15,862	0,11	0,262	9	0,000	16,991	0,19	0,348	6	-0,001	11,749	0,01	-0,637	3	0,002	30,198	0,67	1,637	7
ODP-893	0,000	15,862	0,11	0,262	9	0,000	16,991	0,19	0,348	6	-0,001	11,749	0,01	-0,637	3	0,002	30,198	0,67	1,637	7
ODP-1018	0,000	15,862	0,11	0,262	9	0,000	16,991	0,19	0,348	6	-0,001	11,749	0,01	-0,637	3	0,002	30,198	0,67	1,637	7
ODP-1014	0,000	15,862	0,11	0,262	9	0,000	16,991	0,19	0,348	6	-0,001	11,749	0,01	-0,637	3	0,002	30,198	0,67	1,637	7
ODP-1012	0,000	15,862	0,11	0,262	9	0,000	16,991	0,19	0,348	6	-0,001	11,749	0,01	-0,637	3	0,002	30,198	0,67	1,637	7
LPZA2-1P	0,000	15,862	0,11	0,262	9	0,000	16,991	0,19	0,348	6	-0,001	11,749	0,01	-0,637	3	0,002	30,198	0,67	1,637	7
MD02-2529	0,000	15,862	0,11	0,262	9	0,000	16,991	0,19	0,348	6	-0,001	11,749	0,01	-0,637	3	0,002	30,198	0,67	1,637	7
KNR176-1PC32, MC14	0,000	27,717	0,60	0,175	11	0,000	27,258	0,15	0,115	8	0,000	28,990	0,71	0,396	11	0,000	25,782	0,00	-0,006	7

(continuació)

GeoB6007-2	0,000	19,086	0,11	-0,063	12	0,000	19,066	0,26	-0,127	9	0,000	18,833	0,55	-0,204	13	0,000	18,829	0,33	-0,162	11
ODP-658C	0,000	20,494	0,01	0,020	12	0,000	19,510	0,46	-0,277	9	0,000	20,803	0,03	-0,047	13	0,000	24,131	0,83	0,431	17
BOFS31K	0,000	20,980	0,59	-0,234	4	0,000	21,499	0,92	-0,081	3	0,000	21,095	0,32	-0,120	4	0,001	29,067	0,67	0,790	9
M35003-4	0,000	28,215	0,05	0,029	11	0,000	27,963	0,11	-0,034	8	0,000	28,969	0,37	0,182	13	0,000	30,970	0,89	0,413	9
MD03-2616																				
ODP-1078C	0,000	25,523	0,56	-0,310	6	0,000	26,858	0,61	0,150	4	0,000	27,493	0,47	0,238	5	0,000	27,026	0,52	0,176	11
ODP-1002C	0,000	27,581	0,96	0,300	3	0,000	27,476	0,57	0,057	3	0,000	27,723	0,19	0,096	9	0,000	27,835	0,74	0,109	15
GeoB3910-2	0,000	25,207	0,88	0,309	9	0,000	23,553	0,33	-0,218	7	0,000	26,382	0,85	0,309	13	0,000	20,542	0,53	-0,412	11
GeoB6518-1	0,000	25,109	1,00	-0,037	2	0,000	26,224	65535,00	0,000	2	0,000	25,911	1,00	-0,052	2	0,000	27,934	0,41	0,228	4
GeoB1008-3	-0,001	24,018	0,65	-0,609	3	0,001	30,762	1,00	1,273	2	-0,001	23,104	0,95	-0,513	4	0,000	29,886	0,73	0,437	5
GeoB1401-4	0,000	20,666	0,62	-0,309	12	0,000	21,025	0,33	-0,153	9	0,001	29,967	0,32	0,697	4	0,000	28,779	0,93	0,476	6
GeoB1016-3																				
GeoB1023-5																				
GeoB1028-5																				
TN057-2-1PC2																				
ODP-1090	-0,001	11,239	0,81	-1,302	3	0,000	14,867	0,69	-0,345	9	0,000	14,639	1,00	0,022	2	0,000	14,460	65535,00	0,000	2
GeoB8331-GC	0,000	16,462	0,06	0,056	13	0,000	19,105	0,06	0,039	3	-0,001	12,071	0,33	-0,565	13	0,000	18,257	0,06	0,085	8
GeoB1710-3																				
GeoB1711-4	0,000	19,735	0,54	0,098	6	0,000	19,619	0,01	0,027	3	0,000	19,709	0,01	-0,044	5	0,000	20,200	0,76	0,169	5
GeoB1712-4	0,000	18,867	0,89	-0,171	3	0,000	19,289	0,27	-0,070	4	0,000	20,108	0,02	0,051	7	0,000	19,781	0,14	0,048	9
IOW22660-5	0,000	18,823	0,05	0,082	4	0,000	17,809	0,98	-0,165	3	0,000	18,298	0,09	-0,065	8	0,000	22,004	0,86	0,474	11
IOW22692-3	0,000	19,427	0,96	0,155	3	0,000	19,016	0,44	-0,109	6	0,000	19,846	0,12	0,048	7	0,001	24,763	0,81	0,656	14
GeoB1706-2	0,000	26,887	0,12	0,097	8	0,000	25,959	0,27	-0,171	6	0,000	21,557	0,38	0,208	7	0,000	20,800	0,35	0,164	9
GeoB5844-2	0,000	17,228	0,00	0,000	7	-0,001	13,962	0,46	-0,846	6	0,000	27,826	0,32	0,244	10	0,001	31,081	0,75	0,594	14
M44/1_KL71	0,000	16,810	0,79	-0,701	10	0,000	18,562	0,01	0,088	5	-0,001	13,982	0,29	-0,678	13	0,005	59,901	0,68	4,806	10
M40-4-SL78/78MUC8																				
M25/4-KL11																				
MD95-2043	0,000	18,264	0,03	-0,069	9	0,000	18,214	0,38	-0,153	9	0,000	18,499	0,03	-0,079	13	0,000	21,337	0,22	0,275	14
ODP-976																				
ODP-977A	0,000	18,006	0,57	-0,145	6	0,000	17,317	0,96	-0,378	3	0,000	19,375	0,14	0,066	4	0,002	33,200	0,64	1,522	11
MD94-103																				
MD97-2121	0,000	15,160	0,33	-0,135	13	0,000	16,055	0,51	-0,325	6	0,000	16,897	0,47	-0,161	13	0,001	23,182	0,96	0,559	16
GeoB3313-1	0,000	14,569	0,42	-0,264	11	0,000	15,250	0,30	-0,118	9	0,000	17,241	0,49	0,213	11	0,000	15,000	0,57	-0,383	9
SOI36-011GC	-0,001	9,336	0,64	-0,649	6	0,000	14,569	0,82	-0,204	5	0,000	15,097	0,30	-0,127	8	0,000	12,720	0,57	-0,417	17
MD97-2120	0,000	14,233	0,23	-0,107	6	0,000	11,709	0,72	0,170	8	0,000	9,216	0,70	-0,263	13	0,000	9,187	0,57	-0,417	17
ODP-1233	0,000	17,776	0,66	-0,230	8	0,000	14,758	0,26	0,051	3	0,000	15,071	0,01	0,026	5	0,000	15,086	0,02	-0,033	11
MD07-3128	0,000	3,980	0,43	-0,319	10	-0,001	16,975	0,95	-0,511	5	0,000	19,573	0,00	0,000	9	0,001	18,117	0,81	0,582	4
MD03-2611G																				
GK23258-2	0,000	3,980	0,43	-0,319	10	-0,001	3,220	0,71	-0,718	9	0,000	7,017	0,00	-0,015	13	0,001	19,151	0,55	1,344	17

Registre LG	bx_121-115k_b_121-115k_RZ_121-115k_115k_115k_115k	bx_122-121k_b_122-121k_RZ_122-121k_121k_121k_121k	bx_125-121k_b_125-121k_RZ_125-121k_121k_121k_121k	bx_129-125k_b_129-125k_RZ_129-125k_125k_125k_125k	bx_133-129k_b_133-129k_RZ_133-129k_129k_129k_129k	bx_135-133k_b_135-133k_RZ_135-133k_133k_133k_133k									
GK17954-2	0,000	24,185	0,86	-0,033	29,724	0,33	0,000	48,569	0,90	0,161	3,00	0,000	60,234	0,87	3,00
MD97-2151	0,000	10,132	0,77	-0,155	34,808	0,05	0,051	16,00	0,001	0,558	15,00	0,000	92,402	0,49	0,483
GK17961-2	0,000	32,425	0,99	0,031	32,412	1,00	0,031	2,00	0,001	98,315	1,00	0,000	60,234	0,87	15,00
ODP-1020	-0,001	-89,580	0,99	-0,860	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	182,819	1,00	0,000	5,486	0,02	-0,028
ODP-1016	-0,001	-43,436	0,74	-0,484	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	4,819	0,02	0,000	64,013	1,00	0,387
ODP-893	-0,001	-187,010	0,80	-1,704	76,828	0,28	0,486	5,00	0,000	22,168	1,00	0,001	94,215	0,66	0,626
ODP-1018	-0,002	-42,649	1,00	-0,515	139,703	1,00	0,980	2,00	-0,002	-195,669	1,00	-1,681	4,305	0,38	-0,087
ODP-1014	-0,001	-52,110	1,00	-0,598	88,277	0,69	0,749	4,00	0,000	61,160	0,36	0,340	26,840	0,64	0,080
ODP-1012	0,000	-23,190	0,98	-0,351	27,027	0,43	0,061	4,00	0,000	31,915	0,16	0,040	18,531	0,26	-0,050
LPAZ-21P	0,000	8,284	0,73	-0,150	5,703	0,69	-0,170	3,00	0,000	50,783	0,93	0,182	12,812	1,00	-0,112
MD02-2529	0,000	23,163	0,92	-0,038	12,925	1,00	-0,120	3,00	0,000	34,343	1,00	0,051	31,822	0,80	0,033
HY04	0,000	27,461	65535,00	0,000	27,964	65535,00	0,000	2,00	0,000	51,191	1,00	0,000	51,191	1,00	0,202
Y69-71P	0,000	-18,985	1,00	-0,360	25,909	0,99	0,554	4,00	0,000	85,360	1,00	0,480	69,816	0,98	0,330
ODP-946	0,000	4,851	1,00	-0,150	21,678	1,00	-0,049	2,00	0,000	23,930	0,54	0,018	4,000	0,000	0,000
ODP-117722	0,000	37,704	0,22	0,083	33,658	0,30	0,053	5,00	0,001	101,530	1,00	0,587	22,323	0,04	-0,033
MD95-963	0,000	1,653	0,21	-0,187	91,685	1,00	0,820	7,00	0,000	53,898	1,00	0,294	29,089	0,00	0,000
MD95-964	0,000	5,181	0,33	-0,189	39,454	0,49	0,063	7,00	0,000	37,257	0,26	0,146	46,788	0,03	0,152
MD95-658	0,000	10,536	1,00	-0,141	21,654	0,71	-0,054	5,00	0,000	47,665	1,00	0,150	39,343	0,99	0,033
GaeB10238-4	0,000	28,328	1,00	-0,002	39,891	0,68	0,091	7,00	0,000	45,662	0,69	0,133	48,306	0,80	0,158
MD95-2040	0,000	3,483	0,61	-0,118	-101,084	0,98	-0,976	3,00	0,000	77,474	0,88	0,452	45,402	1,00	3,374
MD95-2042	0,000	-16,808	0,92	-0,305	-34,230	0,81	-0,446	7,00	0,000	261,420	0,76	1,929	-33,025	0,31	-0,341
MD01-2444	0,000	-16,838	0,89	-0,302	-1,125	0,65	-0,175	14,00	0,002	286,449	0,77	2,121	-119,943	0,66	-1,016
MD95-2037	-0,001	-41,160	0,91	-0,514	107,913	1,00	0,714	3,00	0,001	156,757	0,85	1,099	4,576	0,04	-0,097
ODP-1002C	0,000	1,030	0,37	-0,209	33,079	0,15	0,050	5,00	0,000	79,852	1,00	0,292	13,292	0,68	-0,104
GaeB1008-3	0,000	44,596	0,91	0,144	8,141	0,99	-0,285	3,00	0,000	62,891	0,34	0,412	66,984	1,00	0,309
GaeB1401-4	0,000	55,501	0,62	0,259	-2,183	0,37	-0,230	4,00	0,000	44,834	1,00	0,154	52,472	0,43	0,211
GaeB1016-3	0,000	9,699	0,87	-0,135	46,791	0,99	0,163	3,00	0,000	59,722	0,84	0,259	84,287	0,99	0,450
GaeB1028-5	0,000	-25,191	0,99	-0,403	33,577	0,14	-0,121	4,00	0,000	-8,883	0,93	-0,239	135,421	0,92	0,866
GaeB1710-3	0,000	46,410	0,44	0,220	33,577	0,99	0,101	4,00	0,000	-8,883	0,93	-0,239	107,944	0,90	0,690
GaeB1711-4	0,000	23,307	0,91	0,015	28,097	0,08	0,053	7,00	0,001	90,761	0,48	0,555	86,510	0,84	5,000
GaeB1712-4	0,000	-2,835	0,97	-0,201	0,950	1,00	-0,125	2,00	0,000	1,245	5,00	0,000	34,034	0,10	1,115
ODP-977A	-0,001	-57,793	0,87	-0,656	-19,176	0,67	-0,338	16,00	0,003	363,960	0,85	2,717	-103,870	0,71	-0,897
MD97-2121	0,000	5,945	0,17	-0,129	92,470	0,44	0,582	16,00	0,000	71,000	0,63	0,421	22,640	1,00	0,048
MD97-2120	0,000	-6,600	0,52	-0,163	-48,246	0,81	-0,509	13,00	0,000	56,788	0,50	0,325	126,474	0,88	0,871