



# **Biogeoquímica dels fluxos de partícules en canyons submarins de la Mediterrània nord-occidental: Els efectes de les cascades d'aigües denses de plataforma**

*Biogeochemistry of particle fluxes in submarine canyons of  
the Northwestern Mediterranean Sea:  
The effects of dense shelf water cascading*

Catalina Pasqual Mas

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



**BIOGEOQUÍMICA DELS FLUXOS DE PARTÍCULES EN  
CANYONS SUBMARINS DE LA MEDITERRÀNIA NORD-OCCIDENTAL:  
ELS EFECTES DE LES CASCADES D'AIGÜES DENSES DE PLATAFORMA**

*BIOGEOCHEMISTRY OF PARTICLE FLUXES IN SUBMARINE CANYONS OF  
THE NORTHWESTERN MEDITERRANEAN SEA:  
THE EFFECTS OF DENSE SHELF WATER CASCADING*

Memòria de Tesi Doctoral presentada per

**Catalina Pasqual Mas**

per a optar al grau de Doctora per la Universitat de Barcelona.

Programa de Doctorat de "Ciències del Mar", adscrit al Departament d'Estratigrafia, Paleontologia i Geociències Marines de la Universitat de Barcelona (bienni 2006-2008).

Barcelona, març de 2011.

La Doctoranda,

El Director,

La Directora,

**Catalina Pasqual Mas**

**Antoni M. Calafat Frau**

**Anna Sànchez Vidal**

# Capítol 1

## Introducció, àrea d'estudi i metodologia

### Introducció

#### 1.1.1 L'oceà, el flux de partícules i el cicle del carboni

La concentració de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera és una de les variables claus dins la xarxa d'interaccions entre la hidrosfera, la litosfera, la biosfera i, evidentment, l'atmosfera. Es tracta d'un gas amb un paper central en la modulació del clima del planeta. Abans de la revolució industrial, el cicle del carboni oceànic estava, probablement, prop de l'estat d'equilibri, però l'ús de combustibles fòssils i la desforestació han contribuït a l'augment del CO<sub>2</sub> atmosfèric. Aquest increment de la concentració de CO<sub>2</sub> a l'aire ha provocat un desequilibri de CO<sub>2</sub> a la superfície de l'aigua de mar. Això fa que, actualment, l'oceà sigui un embornal net de CO<sub>2</sub>, amb la conseqüència del continu augment del contingut de carboni de l'oceà (Watson i Orr, 2003). De fet, aquesta assimilació de CO<sub>2</sub> ha provocat una disminució del pH mitjà de l'oceà, aproximadament un 0,1 des de 1750 (Caldeira i Wickett, 2003). Es creu que les conseqüències sobre els ecosistemes marins poden incloure una reducció de la calcificació dels organismes calcificadors (Orr et al., 2005) i, a llarg termini, la dissolució dels sediments carbonatats (Archer, 2005).

La taxa actual de producció antropogènica de CO<sub>2</sub> derivada de la crema de combustibles fòssils i canvis en els usos del sòl és de 8 Pg C any<sup>-1</sup> (Fig. 1.1). D'aquests, el 40% roman a l'atmosfera, el 28% és absorbit per l'oceà i la resta és, presumiblement, presa per la biota de la terra, probablement per boscos temperats. El flux net de carboni a l'oceà, és a dir, l'equivalent a la taxa de creixement total de la reserva de carboni oceànic, és de 2,2 Pg C any<sup>-1</sup>. D'aquests, 0,6 Pg any<sup>-1</sup> s'emmagatzemen a la superfície de l'oceà

i l'1,6 Pg C any<sup>-1</sup> en les aigües intermèdies i profundes. Per tant, el flux de C dins l'oceà profund controla el segrest de CO<sub>2</sub> atmosfèric (Fig. 1.1).

Com ja s'ha dit, a l'oceà profund s'absorbeix el CO<sub>2</sub> atmosfèric i, com a conseqüència de la circulació oceànica, n'hi queda retint una part. L'oceà rep energia a les seves capes superiors conferint més o menys estabilitat a la columna d'aigua, a causa de la menor densitat de l'aigua calenta. És per això que l'intercanvi entre les aigües superficials calentes i les aigües fredes profundes es veu limitat. La circulació superficial oceànica ve determinada pel patró de circulació atmosfèrica i suposa una transferència neta de calor des dels tròpics fins als pols. Amb la pèrdua de calor als pols, l'aigua esdevé més freda. A més, gràcies a la formació de gel durant l'hivern polar, l'aigua incrementa la seva salinitat. L'augment de la densitat a causa d'aquests dos factors (disminució de la temperatura i increment de la salinitat) i el subsegüent enfonsament d'aquestes aigües més denses que les del seu voltant, són el motor de la circulació termohalina, és a dir, de la circulació oceànica global (Schlesinger, 1997). Llavors, el C dissolt dins l'aigua que arriba a la capa batipelàgica, hi estarà el mateix temps que dura el període de circulació general de l'oceà (diversos centenars de milers d'anys), fins que reaparegui a la capa superior de l'oceà i, finalment, retorni a l'atmosfera.

Per una altra banda, el 0,4% del C fixat pel fitoplàncton a la superfície oceànica s'enfonsa formant part del material particulat, és enterrat als sediments (Middelburg i Meysman, 2007) i passa a formar part del reservori de C amb un temps de residència elevat (centenars de milions d'anys, escala geològica), a diferència dels reservoris amb un cicle ràpid com són

l'oceànic, el terrestre i l'atmosfèric. Per tant, es pot considerar que el C particulat que arriba a l'interior de l'oceà és retirat del cicle "actiu". És fonamental comprendre que aquesta exportació, que arriba a les capes de l'oceà que són prou profundes, no es recicla dins de l'escala de temps de rotació de les profunditats de l'oceà. És per això que un dels objectius dels estudis de flux de partícules, com és el cas d'aquest treball, consisteix en concretar la quantitat de C i altres components (p. ex. els contaminants antropogènics) que s'exporten cap a aquests embornals globals (Honjo et al., 1996).

**EL CICLE OCEÀNIC DEL C.** El reservori de C oceànic està distribuït de manera irregular entre els constituents dissolts i particulats, amb diferents estats redox (Fig. 1.2). Aquestes fonts inclouen el carboni inorgànic i orgànic dissolt (DIC i DOC) i particulat (PIC i POC). El PIC està format majoritàriament per carbonat de calci ( $\text{CaCO}_3$ ), el qual és present com a component tan en els organismes vius (exo i endoesquelets), com en la matèria particulada inert. El POC inclou organismes vius i detritus orgànics inerts. Els processos biològics produeixen i mantenen un desequilibri químic entre el

DIC oxidat i la OM ( $\text{OM} = \text{OC} * 2$ ) reduïda. Aquest conjunt d'interconversions reversibles i catalitzades biològicament entre les fonts de carboni dissoltes i particulades, defineixen el cicle del carboni (Karl et al., 2003).

La transformació primària del DIC oxidat cap a OM reduïda (tan DOC com POC) i  $\text{CaCO}_3$ , està generalment restringida a la zona eufòtica dels oceans mitjançant el procés de fotosíntesi. La taxa anual de producció primària global, que se situa al voltant dels 90 - 92 Pg C any<sup>-1</sup> (1 Pg = 10<sup>15</sup> g), és aproximadament 50 vegades la quantitat de C que entra als oceans des del creixement del  $\text{CO}_2$  atmosfèric, el qual s'estima en ~2,2 Pg C any<sup>-1</sup> (Fig 1.1). Les aportacions de C reduït i energia que es requereixen per mantenir els processos metabòlics de la zona afòtica provenen, en darrera instància, de la zona fòtica, és a dir, de l'oceà superior, i són transportades cap avall mitjançant l'advecció i difusió de OM dissolta (Hansell et al., 1997), mitjançant la sedimentació gravitacional de matèria orgànica i inorgànica particulada (McCave, 1975), i mitjançant les migracions verticals dels organismes pelàgics (Longhurst i Harrison, 1989) i fitoplàncton (Villareal et

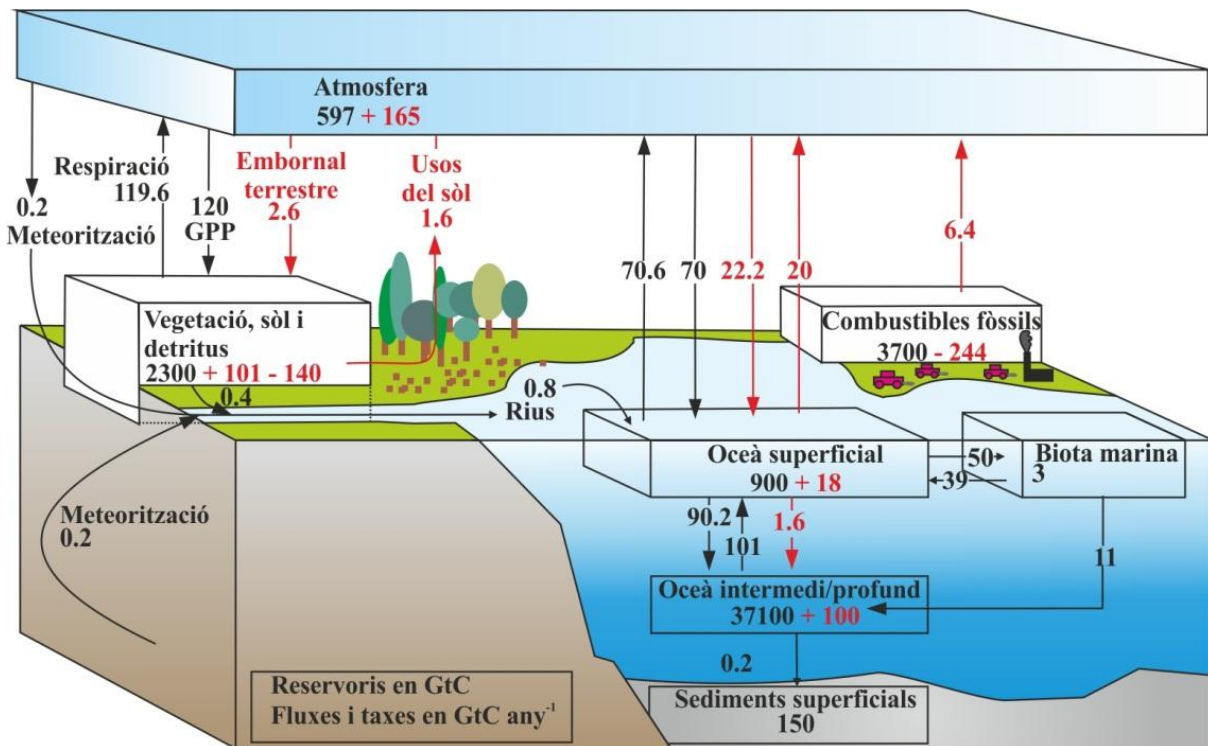


Fig. 1.1. Cicle global del carboni als anys 90. Els fluxos preindustrials (o naturals) estan assenyalats en negre i els antropogènics en vermell. GPP és la producció primària global. Modificada de la figura 7.3 de l'IPCC Fourth Assesment Report for Working Group 1. Climate Change 2007, AR4WG1; <http://www.ipcc.ch>.

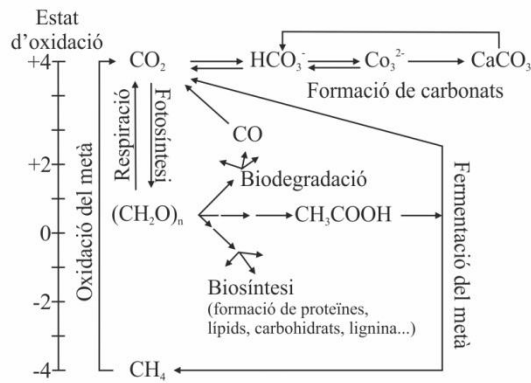


Table 1.1. Principals rutes biogeoquímiques del cicle del carboni. Modificada de Liu et al. (2010).

al., 1993). El conjunt d'aquests diversos processos defineix la bomba biològica de C.

Teòricament, el flux d'exportació de C des de la zona fòtica inclou tan la matèria dissolta com la particulada. Tanmateix, és més probable que qualsevol àtom viatgi cap avall quan forma part d'una partícula que quan forma part d'una dissolució (Margalef, 1978). Aquest fet prediu un paper més significatiu dels processos que afavoreixen l'exportació de matèria particulada.

### 1.1.2 El flux de material particulat

La hidrosfera absorbeix intensament les radiacions i estableix així una limitació efectiva de llum a les aigües profundes (Margalef, 1974). Dins els oceans, la vida se sustenta per la producció primària que té lloc a la part més superficial dels oceans, que és on es troba la llum necessària per a la realització de la fotosíntesi (Fig. 1.3). Com s'ha explicat anteriorment, gairebé tots els organismes que habiten la columna d'aigua i els fons oceànics, depenen de la transferència d'aquesta matèria orgànica des de la superfície fins al fons.

L'any 1868, Charles Wyville Thompson va descobrir, durant l'expedició a l'oceà de l'Atlàntic Nord, que hi havia organismes vius a les planures abissals del fons oceànic. Tot i així, fins als anys 90 no es va respondre a la pregunta crucial: com arriben l'energia i els nutrients necessaris als animals que viuen al fons oceànic on no hi viuen plantes? (Honjo et al., 1996). Un segle més tard de la descoberta de Thompson, el

1963, es va suggerir que existia una unió directa i eficient entre la producció de la zona fòtica i el ecosistema batipelàgic (Osterberg et al., 1963). Actualment se sap que la producció de partícules a la part superior de l'oceà i la seva transferència cap a l'oceà profund, determinen la distribució dels elements biogeoquímics dins l'aigua marina, alimenten la vida bentònica i són l'origen dels sediments que s'acumulen al fons de la mar.

Es considera material particulat les partícules que queden retingudes en un filtre de 0.45 µm de diàmetre de porus. Aquestes poden tenir un origen biogènic o detrític. Les primeres inclouen els precipitats orgànics, com són el carbonat de calci biogènic i l'òpal (sílice biogènica), així com també la matèria orgànica. En canvi, la fracció detrítica està formada per material litogènic resultant de la meteorització de les roques exposades als agents atmosfèrics i transportat hidrològicament o eòlicament fins als oceans. El material transportat pels rius (és a dir, de manera hidrològica) és retingut en deltes i estuaris, tot i que una petita fracció s'escapa cap als oceans, especialment en àrees on els rius estan connectats amb l'oceà profund mitjançant canyons. A més, esdeveniments episòdics com riudes afavoreixen la transferència del material derivat dels rius cap a les conques profundes. Pel que fa a les aportacions eòliques, estimacions basades en dades d'aerosols mostren que les entrades de pols són molt variables en l'espai i en el temps, i que la majoria d'aquestes entrades succeeixen en pocs episodis de precipitació, així com en polsos curts i infreqüents. Aquest tipus d'aportacions de material són una font de nutrients i elements essencials (com és el ferro) per al plàncton marí. Altres components de la fracció detrítica són els productes derivats del vulcanisme emergit o submergit i les aportacions extraterrestres de material cosmogènic. A més a més, cal considerar tota una sèrie de minerals hidrogènics formats pels minerals autigènics (precipitats o diagènics) que potencialment es podrien posar en suspensió (Seibold i Wolfgang, 1993).

Les partícules més denses que l'aigua sedimentaran sempre i quan la velocitat del corrent que les transporta no sigui suficient per mantenir-les en suspensió. Per altra banda, les partícules que no tenen una densitat suficient per sedimentar a través de la colum-

na d'aigua, com és el cas de la OM, romanen en suspensió derivant, emportades pels corrents. Per tal que la OM sedimental cal que entrin en joc els minerals arrossegadors, que són els que tenen una densitat superior a la de l'aigua i que, quan passen a formar part dels agregats orgànics, n'incrementen la densitat i possibiliten la seva sedimentació (Honjo et al., 1996). Entre aquests minerals s'hi troben el  $\text{CaCO}_3$  (de coccòlits, foraminífers planctònics, petites conquilles de pteròpodes), l'òpal (de diatomees i radiolaris) i les partícules d'aerosols. Així, trobem que la OM sedimenta en forma de pèl·lets fecals o d'agregats amorfs, també anomenats "neu marina". Cada un dels flocs que forma la "neu marina" és un microcosmos que representa la complexitat de l'oceà, els principals components dels quals són la matèria orgànica, el carbonat càlcic biogènic, la sílice i, en menor proporció, partícules litogèniques (Honjo, 1996).

Els fluxos verticals de OM a través de la columna d'aigua varien temporalment i espacialment en funció dels factors físics de forçament que condicionen la producció primària. Com a conseqüència, existeix una variació dels polsos i de l'estacionalitat, associada a la producció primària en la capa superficial (Deusser, 1986). Així com sedimenten les partícules, processos biològics, físics i químics n'alteren la composició orgànica. L'alteració digenètica, descomposició i dissolució de les partícules durant la sedimentació, controlen, juntament amb la circulació oceànica, la distribució d'oxigen, nutrients,  $\text{CO}_2$  i altres constituents traça dins l'aigua marina.

Llavors, la quantitat de OM que s'emmagatzemarà finalment en els sediments, és a dir, de  $\text{CO}_2$  atmosfèric que serà retirat per mitjà de la bomba biològica, està condicionada inicialment per diferents processos que depenen de la taxa de producció, de la profunditat de la columna d'aigua, de les fonts de la OM, dels processos de transport de sediment i, per últim, de les taxes d'acumulació del sediment. Una vegada els sediments es depositen al fons oceànic, poden ser resuspesos a causa de la interacció amb els corrents de fons, originant-se així les capes nefelines de fons.

Sobre els factors que controlen la preservació de la OM durant la sedimentació a través de la columna d'aigua i una vegada ja ha sedimentat, existeix una

certa controvèrsia, ja que no es coneix exactament quin paper desenvolupen els factors explicats. Tot i la controvèrsia, es coincideix en que, possiblement, tots tenen un pes important en algun moment del procés de sedimentació i diagènesi (Keil et al., 1994; Mayer, 1994a; Mayer, 1994b; Mayer, 1995; Ransom et al., 1998).

**EL FLUX DE PARTÍCULES A L'INTERIOR DELS OCEANS.** La bomba biològica és la suma de processos biològics que indueixen el transport de C des de la capa fòtica fins al fons de l'oceà (Fig. 1.3). Cada any, la bomba biològica remou ~10% de la producció primària oceànica global anual (Martin et al., 1987; Karl et al., 1996; Laws et al., 2000). Els esdeveniments de fluxos episòdics duen grans quantitats de OM fresca cap a la mar profunda (Lampitt, 1985; Smith et al., 1996). Aquests moviments de matèria poden representar la totalitat del material que arriba a les profunditats majors de 1000 m (Anderson i Sarmiento, 1994). Segons Karl et al. (2003), el programa JGOFS defineix tres bombes biològiques de C amb controls independents i conseqüències biològiques distintes:

1. La ràtio de Redfield o bomba de C dissolt/particulat, en la qual la relació estequiomètrica C:N:P del material exportat es manté exactament amb equilibri amb la de les aportacions de nutrients inorgànics de la zona afòtica. D'aquesta bomba se'n deriven els models que pretenen determinar, a partir de factors calculats empíricament, el flux de carbó orgànic particulat a diverses profunditats, ja que una característica d'aquesta bomba és l'atrició de la massa del material particulat. Així, trobem l'equació:

$$F_z = F_{150m} (Z / 150)^b,$$

on  $Z$  correspon a la profunditat de l'aigua, i  $F_z$  i  $F_{150m}$  corresponen als fluxos a la profunditat  $Z$  i 150 m, respectivament (Martin et al., 1987; Knauer et al., 1990; Karl et al., 1996). Més recentment, Armstrong et al. (2002) suggerí que cal tenir en compte altres factors, com és el cas dels minerals arrossegadors, els quals poden tenir un efecte protector enfront a la degradació de la OM. De fet, un aspecte en què s'estan centrant molts d'esforços és la relació entre aquests minerals arrossegadors i la OM (Passow, 2004; Boyd i Trull, 2007).

Si no hi ha separació espacial o temporal entre el C i l'exportació dels nutrient limitants de la taxa de producció N i P, no pot existir un segrest net de C (Christian et al., 1997). Karl et al. (2003) assenyala que, tot i que la bomba de Redfield es dona a nivell mundial i és probablement un component dominant del cicle de C oceànic, manté principalment un reflux bidireccional dels elements, envers d'una exportació neta.

2. La bomba de carboni de procariotes fixadors de N<sub>2</sub>, on la fixació microbiològica de N<sub>2</sub> eximeix temporalment l'ecosistema de la limitació de N, de manera que s'obté com a resultat el P (o el Fe) controlador tan de la nova producció com de l'exportada. Sota aquestes noves condicions d'hàbitat, hi ha una selecció vers el creixement d'aquells microorganismes amb una estequiometria ecològica alterada i, com a conseqüència, amb elevades ràtios de C:P (>250–300 : 1). L'exportació d'aquesta matèria orgànica no-redfieldiana proporciona un mecanisme de segrest de carboni net, a llarg termini (de centennis a mil·lennis),

dins la zona mesopelàgica o més profundes. Les escales temporals d'aquest segrest estaran determinades segons l'equilibri entre la fixació de N<sub>2</sub> i la desnitrificació, i per l'escala temporal de la ventilació de les aigües intermitjanes, lloc on esdevé part de la desnitrificació.

3. La bomba de carboni induïda per episodis de sedimentació de massa, on una pertorbació física o biològica concreta de l'estat estacionari biogeoquímic resulta en un ràpid pols d'exportació cap al fons oceànic. Aquest procés sol estar caracteritzat per agregacions de diatomees estimulades pel Fe, on la deposició atmosfèrica de pols enriquit amb aquest element causa un ràpid creixement de cadenes llargues o agregats de diatomees, seguit per una exportació de massa. Una característica singular d'aquests esdeveniments és l'eficient transferència de OM fresca cap al fons marí profund (els anomenats polsos de fitodetritus). Encara que l'estequiometria del material exportat compleixi la ràtio de Redfield, hi ha una eliminació neta de carboni de l'oceà superficial dins escales temporals de dècades

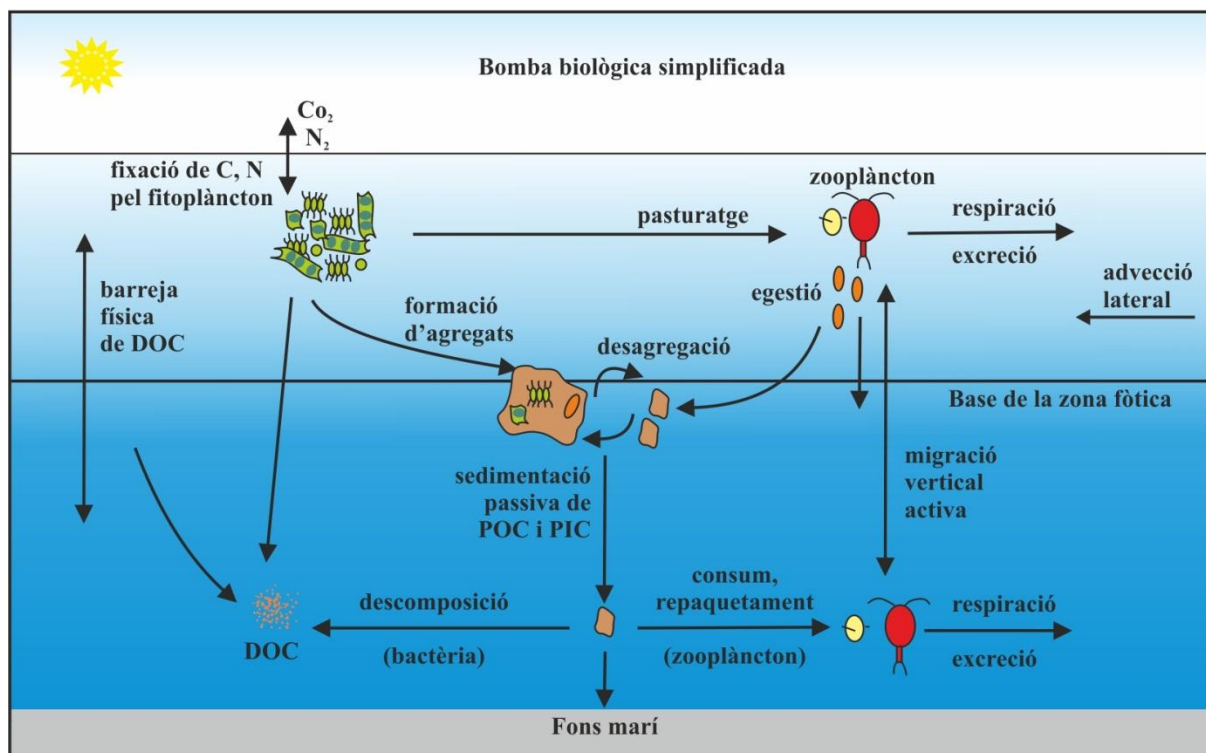


Fig. 1.3. El CO<sub>2</sub> atmosfèric (o, en el seu cas, el gas N<sub>2</sub>) fixat pels organismes autòtrofs és transportat cap a les aigües profundes per diversos processos: enfonsament en forma d'agregats o bé, contingut en pèl·lets fecals. Aquests agregats poden ser descompostos per bacteris o consumits pels animals. La migració vertical transporta material cap a la profunditat. Tot i que no apareix representada en la figura, la bomba biològica també inclou l'enfonsament de les partícules de carboni inorgànic (PIC) d'origen biològic (calcita i aragonita) l'anomenada "bomba de carbonat". Modificada de: [http://www.msrc.sunysb.edu/octet/biological\\_pump.html](http://www.msrc.sunysb.edu/octet/biological_pump.html).

fins a centenars d'anys i, per tant, un segrest net de carboni. Tot i que s'han descrit episodis d'agregació, tan en hàbitats costaners com d'oceà obert, els controls físics, químics i biològics no són de fàcil interpretació.

Karl et al. (2003) assenyala, referint-se als tres tipus de bombes biològiques de carboni, que només la primera ha estat estudiada o modelitzada en detall i que, desafortunadament, és la més previsible de les tres i, per diverses raons, la menys important per les variacions en el cicle de carboni de l'oceà. Acaba recalcant que "si es descobreix que la bomba de carboni de procarïotes fixadors de N<sub>2</sub> i la bomba de carboni induïda per episodis de sedimentació de massa són presents en altres regions de l'oceà global, es tindria la necessitat de canviar el dogma més bàsic respecte la biogeoquímica de nutrients dins la mar".

**EL FLUX DE PARTÍCULES EN ELS MARGES CONTINENTALS.**

Els marges continentals adquireixen un paper important dins el cicle biogeoquímic global, ja que són un dipòsit de carboni, un llit de reacció que transforma els materials, i una bomba entre la superfície de la

Terra i l'interior de l'oceà transportant C i nutrients. A més a més, esmorteixen els impactes terrestres i humans abans que aquests arribin a l'oceà obert. Recentment sorgí el concepte de "bomba de plataforma continental" per a l'absorció de CO<sub>2</sub> atmosfèric. Tsunogai et al. (1999) expliquen que la zona més superficial de la plataforma es refreda més que l'oceà obert quan es perd calor superficial. Aquest refredament produeix aigua més densa que, juntament amb l'activitat fotosintètica, accelera l'absorció de CO<sub>2</sub> a la zona de la plataforma. Aquest CO<sub>2</sub> absorbit és transformat a OC i regenerat, sobretot, a la zona superficial del fons. Llavors, la mescla isopícnica transporta l'aigua costanera més densa, especialment l'aigua del fons enriquida en carboni dissolt i particulat, cap a la capa subsuperficial dels oceans oberts. El transport continua a la capa per davall de la picnoclina, fins i tot en les estacions calentes, i manté la baixa fugacitat de CO<sub>2</sub> de l'aigua superficial de la zona de plataforma.

Cal dir que la funció de la bomba de la plataforma continental (Thomas et al., 2004) depèn de molts aspectes de l'ambient de plataforma, com són la geometria de la conca, l'estratificació de la columna d'aigua, l'evolució tèrmica i activitats biològiques en un cicle

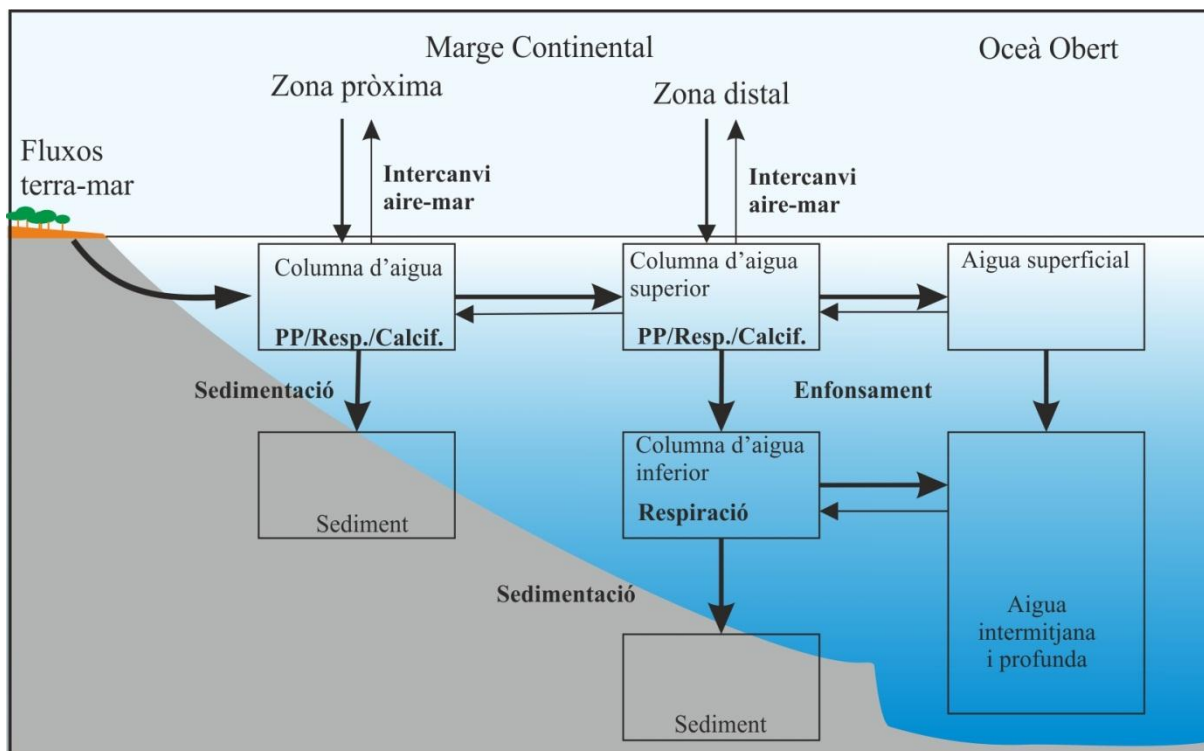


Fig. 1.4. Model de caixes on s'il·lustra el transport de carboni de la bomba de plataforma continental. La mida de les fletxes representa la importància relativa. Modificada de Liu et al. (2010).



anual. No obstant això els processos més crítics són la fixació de CO<sub>2</sub> i l'intercanvi entre els marges i l'interior de l'oceà, que es produeix en la zona distal del marge continental (Fig. 1.4).

### 1.1.3 Els traçadors de la matèria orgànica particulada

Com s'ha explicat anteriorment, la quantitat de OM que s'emmagatzema en els sediments està condicionada inicialment per diferents processos que depenen de la taxa de producció de la matèria orgànica, de la profunditat de la columna d'aigua, de les fonts de matèria orgànica, dels processos de transport del sediments i de la taxa de sedimentació. Per tal de caracteritzar tots aquests processos s'utilitzen tota una sèrie de traçadors composicionals (p. ex. isòtops estables del C i N) i moleculars (p. ex. biomarcadors) de la OM, els quals s'expliquen a continuació.

**INDICADORS DE LA COMPOSICIÓ GENERAL.** Les plantes terrestres i els organismes marins presenten diferents característiques composicionals (ràtio C/N) i isotòpiques ( $\delta^{15}\text{N}$  i  $\delta^{13}\text{C}$ ). Aquesta divergència permet discriminar-ne l'origen (Hedges et al., 1997). En efecte, la relació isotòpica del C ( $\delta^{13}\text{C}$ ) i el N ( $\delta^{15}\text{N}$ ) varia en funció de processos que produeixen, transformen, i descomposen la matèria orgànica, els quals produeix un fraccionament entre els isòtops pesats ( $^{13}\text{C}$  i  $^{15}\text{N}$ ) i lleugers ( $^{12}\text{C}$  i  $^{14}\text{N}$ )

El valor isotòpic del N reflexa el valor dels nutrients assimilats pels organismes. Així, les plantes terrestres i els organismes fixadors marins fixen N atmosfèric, que té un valor de  $\delta^{15}\text{N}$  proper a 0‰, mentre que els productors primaris marins assimilen nitrat que té un valor de  $\delta^{15}\text{N}$  proper a 5‰. Tot i això, existeix fraccionament isotòpic durant les fases de creixement, a través de la cadena tròfica i variacions entre material marí de diferents orígens i estat de degradació (v. Hedges et al., 1997 i referències allà citades). A causa del fraccionament durant la fotosíntesi el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  de les plantes C3 i CRAM és d'aproximadament -26‰, mentre que el de les plantes C4 és d'aproximadament -14‰. Per una altra banda, els productors primaris marins tenen uns valors de -22 - -19‰ de  $\delta^{13}\text{C}$ . Tot i això, s'han detectat variacions im-

portants de la composició isotòpica del C en funció de l'espècie de plàncton marí, l'abundància de CO<sub>2</sub>, la taxa de creixement i la intensitat de la llum. A més a més, els processos digenètics incrementen els  $\delta^{15}\text{N}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  a causa de l'activitat microbiana (Freuden et al., 2001). Aquests fets poden comprometre l'ús dels isòtops com a indicadors de l'origen de la matèria orgànica.

**ELS BIOMARCADORS.** Els biomarcadors són substàncies derivades de precursors bioquímics i permeten investigar l'origen de la matèria orgànica i el grau de degradació al qual aquesta ha estat sotmesa. A diferència de mesures com la ràtio C/N i la composició d'isòtops estables, que ens donen una informació limitada, i sovint no són prou sensibles per traçar els components o les propietats compartides, els biomarcadors poden ser utilitzats per quantificar les fonts de la OM amb una major sensibilitat (Hedges et al., 1997). Les diverses substàncies químiques poden indicar l'estat de frescor o diagènesi de matèria orgànica, així com també poden suggerir el tipus d'organisme responsable de la seva degradació. Idealment, un biomarcador ha de tenir un origen únic, ha de ser resistent (baixa labilitat) i abundant, per tal de ser detectat amb certa facilitat.

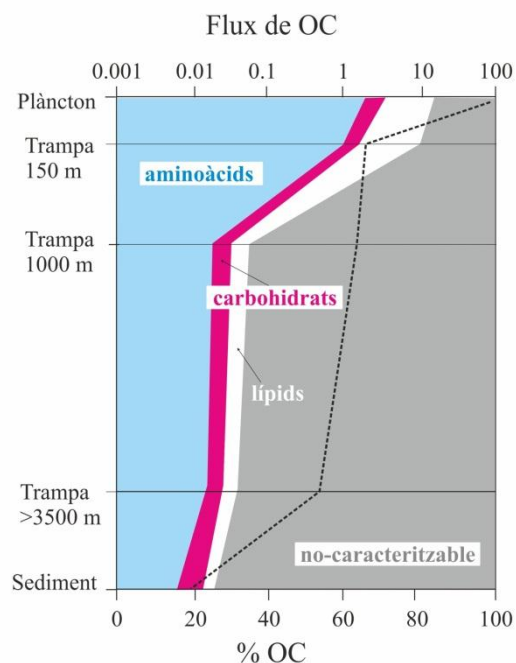


Fig. 1.5. Gràfic on s'hi representa el flux de carboni orgànic ( $\text{mmol OC m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) (representat per una línia discontinua) i la composició relativa del carboni orgànic (amino àcids representats en blau, carbohidrats en rosa, lípids en blanc i la fracció no caracteritzable en gris). Modificada de Wakeman et al. (1997).

Però aquestes característiques no hi són presents en tots els biomarcadors i, per exemple, existeix una limitació considerable relacionada amb la degradació selectiva dels compostos més làbils.

Els compostos més làbils (p. ex. pigments, lípids, amino àcids i carbohidrats en la matèria orgànica d'origen marí, segons Wakeham et al. (1997)), són degradats preferencialment en profunditat, per la qual cosa la proporció de carboni orgànic caracteritzable disminueix (Fig. 1.5). Per altra banda, les partícules exportades cap a la zona mesopelàgica (200 – 1000 m) pateixen la major disminució en material caracteritzable molecularment (es passa de 80% a un 30%). Aquesta zona de l'oceà es coneix amb el nom de "twilight zone", ja que comença on no arriba la llum suficient per fer la fotosíntesi i acaba on l'oceà esdevé completament fosc. Els organismes d'aquesta zona realitzen funcions crítiques de descomposició i reciclatge d'organismes morts i altres materials orgànics.

Les partícules sedimentàries de la zona fòtica estan formades per productes fitoplànctònics, tot i que els consumidors heteròtrofs poden modificar substancialment aquesta composició a través de la degradació selectiva i reaccions d'alteració d'aquests, produint productes d'alteració, que inclouen una part estructural del compost original (Lee et al., 2004). El fitoplàncton està format per més d'un 80% d'aminoàcids, carbohidrats i lípids. Els aminoàcids són els components estructurals de les proteïnes i representen el reservori més gran de N en molts organismes. A més, suposen la major fracció de C de la matèria particulada marina i solen ser utilitzats com a indicadors de descomposició i transport en el medi marí. Concretament, en aquest treball s'ha estudiat la composició d'aminoàcids i pigments. Tot i que els pigments fotosintètics representen una petita part del C i N total de la OM marina, són uns biomarcadors excel·lents de la diagènesi, atès que tenen un únic origen a la zona superficial i que es coneixen bé els productes de degradació de la clorofil·la i els organismes responsables.

A més a més de les entrades marines, els marges continentals també reben aportacions importants de material terrestre. La principal font de matèria orgànica terrestre són les plantes vasculares, caracteritzades per estar formades per elevades concentracions de bi-

omacromolècules recalcitrants lliures de N com són la lignina, tannina, suberina i cutina (Leeuw i Largeau, 1993). En aquest treball s'han estudiat com a biomarcadors de la matèria orgànica terrestre dins el medi marí els fenols derivats de lignines i els àcids carboxílics que formen la cutina (Hedges et al., 1997). Ambdues substàncies són abundants en els teixits de les plantes vasculares i són relativament resistents a la degradació microbiana.

## Àrea d'estudi

### 1.1.4 La mar Mediterrània

La mar Mediterrània està envoltada per tres continents: Europa, Àfrica i Àsia, que conformen la segona conca semienclosa més grossa del món. La profunditat mitjana de les aigües és de 1500 m i representa un 0.7% de la superfície dels oceans i un 0.3% del seu volum. Geogràficament, la conca mediterrània es divideix en dues subconques (l'oriental i l'occidental) formades per diversos mars regionals (Fig. 1.6).

La circulació oceànica en la Mediterrània s'associa a factors atmosfèrics i a l'estructura topogràfica de la conca. De fet, les interaccions dels vents de l'oest amb l'orografia de les masses continentals que envolten la conca de la Mediterrània durant l'hivern donen lloc a intensos vents del nord, freds i secs. Aquests bufen sobretot a la Mediterrània nord-occidental, a l'Adriàtic i a l'Egeu (Millot i Taupier Le-tage, 2005) i són molt importants per a la conducció de les cel·les de la circulació en la Mediterrània. La intensa evaporació que es dona en aquesta mar, vinculada principalment als vents freds i secs, supera la precipitació i les aportacions fluvials. Aquest dèficit hídric es compensa amb l'entrada d'aigua atlàntica a través de l'estret de Gibraltar (uns  $0,9 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; Tsimplis i Bryden, 2000), de manera que es crea una circulació antiestuarina: un flux de sortida per l'estret de Gibraltar d'aigua freda carregada de nutrients cap a l'Atlàntic i, per altra banda, una entrada d'aigua calenta i pobra en nutrients.

La circulació termohalina resultant es caracteritza per un cinturó de circulació superficial (0-500 m), que s'associa a l'entrada d'aigua atlàntica per l'estret de

Gibraltar (Fig. 1.6). Aquesta aigua, que viatja cap a la mediterrània oriental vorejant el continent africà a causa de la força de Coriolis, esdevé més salada i calenta. És per això que es transforma en l'aigua llewantina, que subdueix per sota de capa superficial i crea un flux de retorn cap la conca occidental. La cel·la de circulació profunda és impulsada pels processos de formació d'aigües profundes, que implica tan les aigües superficials com les intermèdies, en les plataformes continentals i en l'oceà obert. La mar Mediterrània és un indret d'intensa mescla vertical durant l'hivern, de manera que l'acció combinada del refredament, evaporació i vents forts en les plataformes, homogeneïtza la columna d'aigua i produeix la pèrdua de flotabilitat necessària per tal que tinguin lloc les cascades d'aigua densa a final de l'estació. Aquest procés és actiu en el golf de Lleó (Béthoux et al., 2002) (zona en la qual es desenvolupa el mostreig d'aquest treball), com també ho és a l'Adriàtic nord (Vilibic i Orlic, 2002) i a l'Egeu nord (Theocharis i Georgopoulos, 1993).

Pel que fa als nutrients, en general, es considera que la mar Mediterrània és oligotròfica, per les aportacions limitades de nutrients a les capes més superficials. Els intercanvis de N i P a través de l'estret de Gibraltar estan caracteritzats, d'una banda, per una entrada d'aigües atlàntiques relativament pobres amb nutrients i, per l'altra, per una sortida d'aigües mediterrànies riques en nutrients. En conseqüència, hi ha una pèrdua neta de nitrat i fosfat. De fet, s'ha estimat que aproximadament el 80% de les aportacions de nutrients provenen de descàrregues i abocaments d'aigües terrestres contaminades, i que una altra font important de nutrients és el material procedent del Sàhara. Guerzoni et al. (1999) estimà que hi ha una aportació atmosfèrica de nitrogen comparable en magnitud a l'aportació fluvial de N i de la meitat de la de P. Com que els nutrients aportats pels rius són retirats mitjançant l'activitat biològica a les zones costaneres i als estuaris, les aportacions provinents de l'atmosfera i de la fixació molecular de nitrogen són, possiblement, les majors fonts d'aquest element a l'oceà obert. En general, es considera que la mar Mediterrània actua com un petit embornal de CO<sub>2</sub> (Madron et al., 2010).

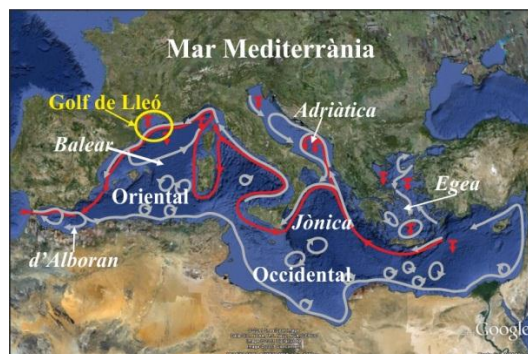


Fig. 1.6. Mapa de la mar Mediterrània amb la conca oriental i occidental, i la situació de les diferents mars (d'Alboran, Balear, Adriàtica, Jònica i Egeu). S'hi representa la circulació general superficial (en gris) i la profunda (en vermell), així com també les zones de formació d'aigua profunda (fletxes invertides). Modificada de Durrieu de Madron et al. (2010).

### 1.1.5 El golf de Lleó

El golf de Lleó, situat al nord-oest de la Mediterrània occidental, està format per una ampla plataforma continental que s'estén fins a un talús solcat per un gran nombre de canyons submarins. Com s'ha introduït al punt anterior, la circulació general de la Mediterrània occidental de caràcter ciclònic es reflexa al golf de Lleó amb el corrent del nord. La capa d'aigua superficial està formada per l'aigua provinent de l'oceà Atlàntic lleugerament modificada (MAW) (Millot, 1990). La capa immediatament inferior està formada per l'aigua intermèdia provinent de la conca oriental, la qual segueix també aquesta circulació ciclònica amb un rang de temperatures de 13.5 - 13.4°C. En canvi, les aigües profundes de la conca occidental es troba batimètricament aïllada de les conques veïnes (de la Mediterrània oriental i Atlàntica) i reben el nom d'aigües profundes de la mediterrània occidental, (WMDW). L'origen de les WMDW es localitza a l'àrea d'estudi d'aquest treball que, com s'ha comentat anteriorment, se situa en el golf de Lleó. De fet, durant el període de mostreig varen tenir lloc els processos que es creu que són els generadors de les WMDW (Canals et al., 2006; Millot, 1990; Durrieu de Madron et al., 2005; Palanques et al., 2006).

L'any 1983 es va iniciar en el golf de Lleó el programa ECOMARGE, amb la fita de respondre alguns dels objectius específics identificats en el programa

GOFS (precedent de JGOFS), relacionats amb els cicles biogeoquímics i els fluxos de partícules en aquest marge continental i amb la seva exportació cap a l'interior de la conca. Posteriorment, s'han anat succeint una sèrie d'experiments multidisciplinars, com és el cas dels projectes EUROMARGE, EUROSTRATAFORM i HERMES. Els cicles biogeoquímics estudiats s'han anat delimitant així com incrementava el coneixement sobre els factors que controlen el funcionament del sistema (Monaco et al., 1990).

La plataforma continental del golf de Lleó rep la major part de les aportacions provinents del riu Roine (90% del total d'aportacions líquides i sòlides) (Bourrin et al., 2006), així com també dels rius situats al sud-oest. Precisament, les entrades de material terrestre a la plataforma continental han estat objecte de nombrosos estudis (Gought et al., 1993; Buscail et al., 1995; Bouloubassi et al., 1997; Tesi et al 2007; Kim et al., 2010). Aquests estudis han determinat, entre altres coses, que les riuades durant la tardor, típiques del clima mediterrani, i el desglaç durant la primavera, produeixen les majors aportacions de material terrestre cap als prodeltes (Buscail et al., 1995). També han observat que els sediments s'acumulen formant uns dipòsits fangosos primerencs a la boca dels diferents rius, que es posen en suspensió a causa de diferents processos energètics formant capes nefeloides de fons i dispersen cap al talús (Buscail et al., 1995, Roussiez et al., 2005; Tesi et al 2007) on formen un sistema de multicapes nefeloides (Monaco et al., 1990). Aleshores, els sediments de la plataforma continental circulen cap al sud-oest conduïts per la circulació ciclònica, on es topen amb el promontori del Cap de Creus i, llavors, són deflectits a través dels canyons submarins cap a l'interior de la conca. Aquest procés té lloc sobretot durant les tempestes marines d'hivern i durant els esdeveniments de cascades submarines (Palanques et al., 2006).

El corrent del nord també controla la distribució de la producció primària del golf de Lleó. És a dir, separa aigües de la plataforma directament influenciades pel riu Roine de les aigües de l'oceà obert, les quals presenten una clara estacionalitat en la concentració de clorofil·la (Chl) superficial i profunda (Lefevre et al., 1997; Bosch et al., 2004). Durant l'hivern té lloc una

fora barreja vertical, amb "blooms" a la primavera, moment en què comença l'estratificació (Vidussi et al., 2000). A la tardor es formen "blooms" secundaris quan la ruptura de la termoclina incrementa els nutrients a la zona fòtica (Lefevre et al., 1997). Per la seva banda, l'estiu es caracteritza per presentar oligotròfia (Martin et al., 2008).

## Metodologia

### 1.1.6 Les trapes de sediment

La mesura directa dels fluxos de partícules sedimentàries des de l'oceà superior cap a l'oceà profund i de la seva variabilitat espacial i temporal, ha estat possible gràcies al disseny de les trapes de sediment sèqüencials (Honjo, 1996). Abans d'això, els estudis de partícules en els oceans es basaven en mostres recollides mitjançant sistemes de mostreig d'aigua convencionals. Aquesta tècnica permetia la recollida de partícules en suspensió però, sovint, les partícules més grosses, que constitueixen el total de partícules que sedimenten cap al fons oceànic, escapaven. En canvi, les trapes de sediment són instruments dissenyats especialment per poder ser fondejats a diferents profunditats de la mar, fet que permet la recollida de partícules sedimentàries a intervals d'hores fins a mesos.

Tot i que els patrons generals de fluxos derivats de les trapes de sediments es consideren raonables, es reconeixen incerteses associades a la hidrodinàmica de la trampa, a la intrusió d'organismes nedadors i a processos de solubilització, fets que poden esbiaixar els resultats referents als fluxos de partícules (Gardner et al., 1997; Buesseler et al, 2007 i referències allà citades). Es creu que la pertorbació del flux horitzontal, causat per la presència de la trampa, provoca biaixos en la recollida de partícules. Per aquest motiu, s'ha proposat l'eficàcia com una funció del disseny de la trampa, així com la velocitat del corrent i les característiques de les partícules de la solució (Butmir et al., 1986).

Pel que fa al disseny d'aquest tipus d'aparells, val a dir que les trapes de sediments PPS3 utilitzades en aquest experiment presenten una determinada ràtio al-

çada/diàmetre, la qual es creu que redueix al mínim el balanceig (Heussner et al., 1990). De fet, Bonnin et al. (2008) va explorar com la velocitat del corrent afecta a les trapes de sediments, mitjançant sensors de pressió en el correntímetres per sobre de les trapes. En aquest estudi, va observar que la inclinació de les trapes de sediment se situava al voltant de  $15^\circ$  durant episodis de forts corrents (fins a  $80 \text{ cm s}^{-1}$ ) i que, per tant, una inclinació amb aquests valors no afectaria significativament l'eficiència de recollida dels fluxos de partícules. Uns altres autors han proposat l'ús dels radionúclids naturals  $^{230}\text{Th}$  i  $^{231}\text{Pa}$  de partícules reactives per estimar l'eficiència de captura de la trapa de sediments (Yu et al., 2001). Tanmateix, aquest mètode també presenta limitacions relatives a la distribució dels radionúclids en els tipus de partícules.

La intrusió d'organismes nedadors també pot afectar el flux de partícules. Per tal de prevenir aquesta contaminació, les mostres de les trapes de sediments recollides durant l'estudi varen ser tamisades a través d'una malla de niló d'1 mm. Els nedadors de menys d'1 mm varen ser remoguts manualment amb un microscopi de dissecció i amb unes pinces fines. Per altra banda, la dissolució de biominerals o agregats de compostos orgànics també pot afectar al flux de partícules de diferents compostos (Antia et al., 2005). La solució conservant utilitzada en aquest estudi (formaldehid) sembla ser l'opció més adequada pel que fa a l'eficàcia i prevenció de la fragmentació del nedador (Lee et al, 1992; Buesseler et al, 2007; Heussner et al 1990), tot i això, cal que dir que condiciona posteriors mesures de DOC / DON del sobreendament. Llavors, els fluxos que es presenten poden ser considerats com a fluxos mínims, a causa dels processos esmentats anteriorment.

**ELS FONDEJOS.** La metodologia utilitzada es basa en el fondeig de línies instrumentades, proveïdes de trapes de sediment i correntímetres. Concretament, es varen fondejar 9 línies instrumentades, al llarg de tres transsectes: el primer i el segon, transcorren dins l'eix dels canyons de Lacaze-Duthiers (LDC) i el Cap de Creus (CCC) i un tercer transsecte situat al talús sud (SOS). Pel que fa a les profunditats, dins els canyons s'establiren 3 estacions de mostreig: al curs superior (300 m), al curs mitjà (1000 m) i al curs baix del ca-

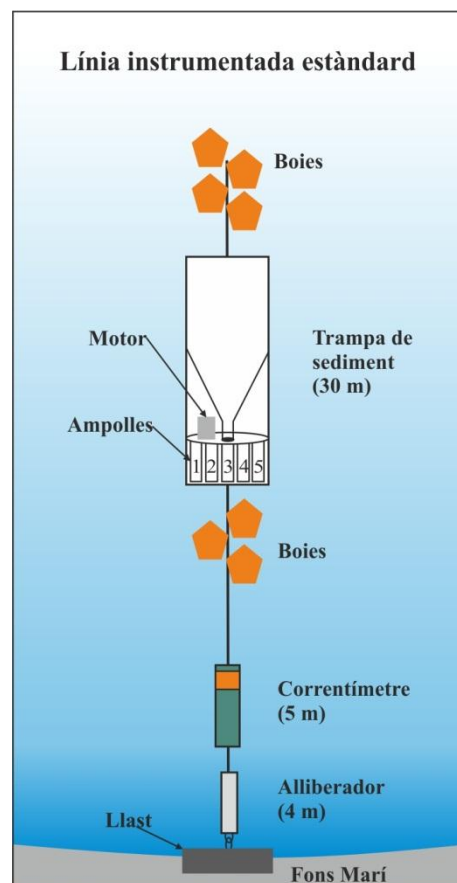


Fig. 1.7. Línia instrumentada estàndard utilitzada en el projecte HERMES (vegeu Cruise Report R/V Universitatis October 12-24, 2005). S'hi representa com les partícules que sedimenten són interceptades per la trapa de sediment i, en aquest cas, omplen l'ampolla n. 3.

nyó (1500 m), així com també, una darrera estació allà on convergeixen els 2 canyons (1900 m); mentre que, al talús, les estacions es varen situar al talús mitjà i baix (1000 i 1900 m respectivament). El període de mostreig va ser de mitjan octubre de 2005 fins a final d'octubre de 2006, amb una aturada a mitjan abril d'aquest mateix any per realitzar tasques de manteniment i de recuperació de les mostres.

L'instrument utilitzat per realitzar els diferents fondeigs va ser una trapa seqüencial PPS3 Technicap, amb 12 ampolles de recollida, una obertura de  $0,125 \text{ m}^2$  i una ràtio alçada-diàmetre de 2.5. La trapa es va situar, en cada un dels fondeigs, a 30 m per sobre el fons, juntament amb un correntímetre Aanderaa actual (RCM7/8/9), a una altura de 5 m sobre el fons (Fig. 1.7). A més a més, l'estació de LDC1000 fou equipada amb una trapa i un correntímetre a 500 metres sobre el fons (LDC1000-500 mab). L'interval de mostreig es fixà en 15 dies per a les trapes i en 30

minuts per als mesuradors de corrent. Les ampolletes de recepció de les trampes s'ompliren amb una solució tampó de 5% (v/v) de formaldehid i aigua de mar filtrada a 0,45 µm. En general, les trampes funcionaren bé, amb l'excepció dels primers sis mesos a l'estació de CCC300 i durant dos mesos (les 4 darreres mostres del primer període) a l'estació de LDC1000. A més, l'ampolla de principi de gener de 2006 de l'estació CCC1000 es va desbordar i l'excés de material va entrar, probablement, a la copa següent durant la rotació les ampolles i, per tant, el flux de massa és sota i sobreestimat, respectivament.

Una vegada recuperat el material, es procedeix al tractament de les mostres obtingudes a les trampes segons el mètode descrit per Heussner et al. (1999). En primer lloc s'eliminaren els organismes nedadors retentint-los en una malla de niló d'1 mm mentre que els < 1 mm foren eliminats manualment. Posteriorment, es dividí la mostra en submostres de 10 - 20 mg amb l'ajuda d'una bomba peristàltica d'alta precisió. Part de les submostres obtingudes varen ser filtrades sobre filtres de fibra de vidre (per a les anàlisis de C, N, aminoàcids i cloropigments) i membranes de cel·lulosa (per a l'anàlisi d'òpal). Finalment, les mostres foren assecades a 40°C durant 24 h per a la determinació del pes sec. La fracció de la mostra no filtrada fou rentada amb aigua MilliQ, centrifugada i liofilitzada per a posteriors anàlisis del contingut de lignina i la determinació de la mida de gra.

### 1.1.7 Anàlisis

**COMPOSICIÓ ELEMENTAL.** L'anàlisi elemental de les mostres es va realitzar al Parc Científic de Barcelona amb l'aparell Carlo Erba 1500 Elemental Analyzer CE 2100.

Els filtres de fibra de vidre amb 10 - 20 mg de mostra foren col·locats dins làmines d'estany per a l'obtenció de la quantitat d'OC, TN (nitrogen total) i TC (carboni total). En el cas concret de l'obtenció de la quantitat d'OC, la mostra va ser prèviament atacada amb adicions repetides de 100 µl d'HCl 25% i posteriorment assecada a l'estufa a 60°C. Aquest procediment es va repetir diverses vegades per tal d'assegurar la completa dissolució dels carbonats. Posteriorment la

mostra va ser combustionada a 1020°C a partir de la injecció d'oxigen. La barreja de gasos generats s'arrossegà amb heli a través de catalitzadors i es reduïren a N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Seguidament, es varen fer passar per un cromatògraf de gasos amb detector de conductivitat tèrmica.

De tot plegat, en resulten els percentatges de carboni orgànic (OC) i carboni total (TC), els quals, per diferència, permeten obtenir el percentatge de carbonats, CaCO<sub>3</sub>. A més a més, s'obté el percentatge de N a partir del qual es calcula la relació N/C. Els càlculs realitzats són els següents:

$$OM = OC * 2$$

$$CaCO_3 = IC * 8.33$$

**ÒPAL.** La determinació de l'òpal es va fer seguint el mètode descrit en Fabres et al. (2002), adaptació de Mortlock i Froelich (1989). Aquest mètode es basa en dissoldre l'òpal químicament en una solució de carbonat de sodi (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 0,5 M mitjançant dues digestions de 2,5 h a 85°C. El filtrat d'ambdues digestions es va analitzar a l'espectròmetre de masses de plasma acoblat inductivament (ICP-MS), als Serveis Científico-Tècnics de la UB. El procés que es va seguir consisteix en la vaporització, dissociació, ionització i, en darrer lloc, excitació a l'interior d'un plasma dels diferents elements químics (Si i Al, en aquest cas). Els ions positius generats en aquest procés són separats en funció de la relació massa-càrrega i finalment són detectats i quantificats. Una vegada obtingudes les concentracions de les dues digestions, s'aplica un factor de correcció per tal de detectar la possible sílice no biogènica procedent de les argiles que s'hagi pogut dissoldre durant la primera digestió. Durant aquesta, es produeix la dissolució de la totalitat de l'òpal així com de part de la sílice de les argiles. A la segona digestió, per tant, la sílice dissolta prové únicament de les argiles, la qual cosa permet calcular una relació Si / Al que serà utilitzada com a factor de correcció a la quantitat de Si obtinguda de la primera digestió segons la fórmula següent:

$$Si_{bio} = Si_1 - Al_1 * (Si / Al)_2$$

on  $Si_{bio}$  és la sílice procedent de l'òpal ( $SiO_2 \cdot 0,4 H_2O$ ),  $Si_1$  i  $Al_1$  són la Si i l'Al procedents de la primera digestió i  $Si_2$  i  $Al_2$  els procedents de la segona digestió.

**PIGMENTS.** La quantificació dels cloropigments es va fer mitjançant una extracció amb acetona i la posterior determinació per cromatografia líquida d'alta pressió/resolució de bescanvi iònic amb fase revertida, (HPLC) (Mantoura i Llewellyn, 1983; Bidigare et al., 1985; Sun et al., 1991) (Fig. 1.8). Les mostres dels filtres de fibra de vidre es varen assecat i sonicar per tal d'extreure els pigments. Tot seguit es varen realitzar dues extraccions amb 5 ml d'acetona, que es filtraren per una membrana de niló Phenomenex de 0,2  $\mu m$ . L'extracte resultant va ser diluït 1:1,25 amb aigua MilliQ.

Una vegada extrets els pigments, es varen separar amb una columna Alltech Adsorbosphere C-18 Column, de 5  $\mu m$ . Els cloropigments es detectaren per fluorescència amb longituds d'ona d'excitació  $\lambda = 410$  nm i d'emissió  $\lambda = 410$  nm. Com a patrons estàndard es varen utilitzar concentracions conegudes de clorofil·la (Chl) de la marca Turner Designs. Per als productes de degradació de la Chl es varen preparar estàndards a partir de Chl purificada, les concentracions de les quals foren determinades espectrofotomètricament emprant els coeficients d'extinció coneguts (King, 1993).

**LIGNINES.** Per tal de determinar el contingut en lignina de les mostres obtingudes en les trampes de sediment es va seguir el procediment de Goñi i Montgomery (2000). Aquesta tècnica es basa en el fet que la lignina és una biomacromolècula formada per unitats de fenols metoxilats ajuntades per unions èters o enllaços de carboni. La seva oxidació en medi alcalí amb òxid de coure (CuO) produeix una sèrie de fenols metoxilats fàcilment mesurables amb cromatografia de gasos. Per tal de portar a terme la hidròlisi oxidativa, es va fer una digestió amb microones en una atmosfera lliure d'oxigen a 150°C durant 90 min.

Els productes de reacció de CuO foren dissolts en pirimidina i derivatitzats, utilitzant una solució de bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA) amb un 1% de trimetilclorosilà (TMCS), abans de ser injectat al GC/MS. La separació cromatogràfica es dugué a

terme dins una columna de cromatografia de gasos de capil·laritat 30 m \* 250  $\mu m$  DB1 (0,25  $\mu m$  de gruix de pel·lícula), amb una temperatura inicial de 100°C, una rampa de 4°C  $min^{-1}$  i una temperatura final de 300°C. La quantitat de fenols derivats de la lignina es calcula emprant els factors de resposta individual derivats de barreges d'estàndards comercials injectades periòdicament. Altres productes, dels quals no es disposa d'estàndards comercials, foren quantificats emprant la resposta de l'àcid transcinàmic.

**AMINOÀCIDS.** La hidròlisi de la matèria orgànica allibera els aminoàcids d'enllaços peptídics i els adsorbits en les superfícies. És per això que els filtres extrets amb acetona durant el procés d'anàlisi dels pigments foren segellats en tubs de vidre sota  $N_2$  amb HCl 6N i 0,25% en pes de fenol afegit, i hidrolitzats a 150°C durant 90 minuts. Els hidrolitzats foren filtrats per tal d'eliminar les partícules i transferits a pots de vidre cremat, evaporats, i dissolts en aigua MilliQ. Aleshores, la concentració total d'aminoàcids hidrolitzables (THAA) va ser determinada mitjançant l'ús d'HPLC, després d'hidrolitzar els aminoàcids amb àcid, com ja s'ha explicat, i derivatitzats amb OPA (reactiu específic per a detecció d'amines) (Lee i Cronin, 1982; Lee et al., 2000; Ingalls et al. 2003).

Els aminoàcids es quantificaren mitjançant una modificació del mètode posposat per Lindroth i Mopp (1979). Es va utilitzar una columna Waters 4 mm Nova-Pak C-18-150-mm, amb 3,9 mm de columna d'HPLC, equipada amb un protector i amb un cabal regulat de 0,95  $ml\ min^{-1}$ . Es va emprar un gradient binari d'acetat de sodi 0,04 M (pH 7,0), 2% de THF i 10% de metanol (eluent A) i, com a eluent B, metanol al 90% i un 10% de sodi 0,04 M acetat, amb una rampa de B 0% a 74% B en 25 minuts sostinguda durant 6 minuts. Els aminoàcids derivatitzats amb OPA es varen detectar per fluorescència i identificats per comparació del temps de retenció dels estàndards dels mateixos compostos. L'estàndard que es va utilitzar és una barreja d'aminoàcids (Standart H, Pierce Chemical), a la qual s'afegiren els aminoàcids no proteics b-alanina, àcid g-aminobutíric i ornitina. Les concentracions obtingudes d'àcid aspàrtic (ASP) i d'àcid glutàmic (GLU) inclouen l'ASP i el GLU provinents de la hidròlisi de l'asparagina i la glutamina. Els hidrolitzats

d'algunes de les mostres individuals es varen analitzar per duplicat i els resultats van coincidir en un 10%.

**ISÒTOPS ESTABLES DEL N I DEL C.** Aproximadament 20 mg de mostra foren atacats amb HCl per tal d'atacar el carboni inorgànic present a la mostra. Un cop atacada, la mostra es va netejar repetidament amb aigua Milli-Q i el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  s'analitzà amb un analitzador elemental Eurovector acoblat a un espectròmetre de masses GVI-Isoprime, en el Centre de Formació i Recerca sobre el Medi Marí (CNRS, Universitat de Perpinyà). Aproximadament 20 mg de mostra foren analitzats amb el mateix aparell per a  $\delta^{15}\text{N}$ , aquest cop sense atacar el carboni inorgànic. Les incerteses foren inferiors a 0,2 ‰, determinades a partir de mesures rutinàries de mostres estandard de referència CH-3 pel  $\delta^{13}\text{C}$  i N-1 pel  $\delta^{15}\text{N}$  de l'empresa IAEA. Les dades isotòpiques s'expressen en les anotacions convencionals de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}}$  i  $\delta^{15}\text{N}$  en relació amb "Pee Dee belemnites" i  $\text{N}_2$  atmosfèric respectivament (Sanchez-Vidal et al., 2008; 2009).

**MIDA DE GRA.** L'aparell utilitzat per determinar la distribució granulomètrica dels sediments va ser un difractòmetre de raig làser LS 13320 de Beckman Coulter, que mesura la distribució de mides de partícules suspeses en un líquid, emprant els principis de la dispersió de la llum. Aquest model incorpora la tecnologia PIDS, de l'anglès "Polarized Ionized Dispersion Spread", que permet mesurar en un rang de mides des de 0,04 fins a 2000  $\mu\text{m}$ . Cada partícula de mida determinada dispersa la llum amb un patró determinat. L'aparell mesura el patró resultant de la suma de tots els patrons dispersats per a cada una de les partícules de la mostra, creant així un patró únic de dispersió compost, que representa les contribucions de totes les partícules. Un cop mesurat aquest patró, durant un temps suficient per a que representi amb precisió la contribució de totes les partícules, és transformat en un nombre de funcions individuals, una per cada classificació de mida.

Per tal d'eliminar la matèria orgànica, la mostra és atacada amb  $\text{H}_2\text{O}_2$  10% tantes vegades com sigui necessari, fins que no s'observi reacció, cosa que indicarà la completa eliminació de la OM. Entre els atacs amb aigua oxigenada, la mostra és assecada dins



Fig. 1.8 Fotografia del HPLC amb el detector de fluorescència per analitzar el contingut de pigments en l'extracte de les mostres. Laboratori de química orgànica (Pink-Lab) de la Dra. Cindy Lee (Universitat d'Stony Brook, Nova York).

l'estufa a 60°C. A més, abans de mesurar la mida de gra, una part de la mostra és agitada durant un mínim de dues hores amb una solució de polifosfat de sodi 1%, per tal d'assegurar la completa disgregació de les partícules. Per una altra banda, una fracció de la mateixa mostra seca és atacada amb HCl 3% per tal d'eliminar-ne els carbonats i tenir així la distribució granulomètrica de la fracció no carbonatada de la mostra.

### 1.1.8 Altres paràmetres

Per tal de determinar les variables ambientals que controlen els fluxos, s'han obtingut una sèrie de dades sobre factors externs, tan meteorològics com hidrodinàmics.

Els valors de les descàrregues diàries fluvials ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ) del riu Roine i els rius del sud-oest (Hérault, Orb, Aude, i Tet), es varen obtenir de la Companyia Nacional del Roine i de la Banque HYDRO del ministeri francès de Medi Ambient.



Les dades de la concentració de Chl ( $\text{mg m}^{-3}$ ) a la zona d'estudi recollides pel Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor (SeaWiFS) varen ser obtingudes gràcies al GES-DISC Interactive Online Visualization ANd aNalysis Infrastructure (GIOVANNI) del NASA's Goddard Earth Sciences (GES) Data and Information Services Center (DISC). Mitjançant l'eina OBPG SeaWiFS 8-Day 9-km time series, varen ser definits diversos punts amb resolució màxima de 0,1 graus, de tal manera que cobreixen les estacions de treball d'interès per a aquesta tesi, a partir dels quals obtindrem la mitjana de l'evolució temporal de Chl. La concentració superficial (3 m de profunditat d'aigua) de la Chl costanera es va obtenir de l'estació de monitorització SOLA, situada a 1 km de Banyuls de la Mereda del Servei d'Observació del Medi Litoral (SOMLIT).

L'alçada significativa de les onades ( $H1/3$ ) va ser proporcionada pel Centre d'Estudis Marítims i Fluvials a partir de les mesures de la boia localitzada a alta mar de l'estació de Sete. La velocitat diària mitjana del vent va ser obtinguda a partir del model atmosfèric ALADIN del servei de meteorologia francès Météo-France ( $42^\circ\text{N}$ ,  $5^\circ\text{E}$ ). Aquest model forma part del projecte de predicció numèrica del temps i està especialment dissenyat per la simulació de fenòmens a meso-escala.

La deposició atmosfèrica total de partícules a la zona d'estudi va ser facilitada pel Centre de Supercomputació de Barcelona (BSC) a partir del model BSC-DREAM8b (Nickovic et al., 2001; Perez et al., 2006; Perez et al., 2006b). Aquest model simula els principals processos del cicle atmosfèric de la pols erosionada dels deserts i prediu els principals esdeveniments de deposició atmosfèrica sobre Europa (Perez et al., 2006b).