

CAPÍTOL 1

INTRODUCCIÓ

1.1. EL PAPER DELS OCEANS EN EL CICLE DEL CARBONI

Les creixents emissions de diòxid de carboni (CO₂) des dels inicis de la revolució industrial, juntament amb altres gasos com ara el vapor d'aigua, el metà (CH₄), els òxids de nitrogen (NO_x), els cloro-fluoro-carbonis (CFC's) o l'ozó troposfèric (O₃), estan canviant ràpidament la composició de l'atmosfera i amenacen amb desestabilitzar el clima del planeta. Aquests gasos naturals i antropogènics juguen un paper crític en el control dels cicles físics, químics i biològics de la Terra perquè contribueixen a que part de la calor proporcionada pel Sol no retorni cap a l'espai, causant un escalfament de l'atmosfera (efecte hivernacle). En les darreres dècades, l'estudi de com les àrees emergides i els oceans influeixen en l'absorció de CO₂ atmosfèric ha sigut objecte d'intens debat i recerca científica. L'any 1988, l'Organització Meteorològica Mundial i el Programa de les Nacions Unides per al Medi Ambient van crear el Grup Intergovernamental d'Experts sobre el Canvi Climàtic ("Intergovernmental Panel on Climate Change", IPPC), una xarxa d'experts d'arreu del món que té l'objectiu de disposar d'una font d'informació objectiva sobre el canvi climàtic, les seves repercussions ambientals i socioeconòmiques i les accions de resposta possibles.

L'IPPC assenyala, en el tercer informe de valoració, l'any 2001, que la major part de l'escalfament observat en els darrers 50 anys és conseqüència de l'augment de les concentracions de gasos amb efecte hivernacle, principalment de CO₂. També assenyala que cal més investigació per entendre i caracteritzar els processos físics i biogeoquímics que intervenen en el sistema climàtic, per tal que les futures decisions en la regulació de les emissions de CO₂ es basin en models acurats del cicle del carboni. Per tant la construcció d'un balanç de carboni global és essencial per a la predicció dels canvis en la concentració de CO₂ atmosfèric i dels canvis en les temperatures del planeta.

Els oceans juguen un paper molt important en el cicle global del carboni ja que són un extens reservori que intercanvia carboni amb l'atmosfera ràpidament, absorbint-ne una quantitat important. Concretament, els oceans absorbeixen entre el 35 i el 50% del CO₂ antropogènic emès pels processos industrials i de la crema dels combustibles fòssils. De totes maneres, estudis de modelització oceànica i atmosfèrica suggereixen que en el futur l'oceà global no serà capaç d'absorbir l'excés de CO₂ si l'escalfament global del planeta continua creixent.

A principis dels anys 80 la comunitat científica prengué consciència de la importància dels elements actius biològicament, com ara el carboni, el nitrogen o l'oxigen, en la regulació del clima i els seus efectes per a l'habitabilitat del planeta. A mesura que els científics revisen els detalls dels processos que controlen el cicle del carboni als oceans i el seu lligam amb els reservoris de carboni atmosfèric, oceànic i sedimentari, comença a ser evident que és més difícil del que es pensava fer quadrar els balanços de carboni entre els diferents sistemes. En aquest context neix l'Estudi Conjunt Global sobre Fluxos Oceànics ("Joint Global Ocean Flux Study", JGOFS) l'any 1987, un programa internacional amb l'objectiu de 1) determinar i entendre els processos que controlen l'evolució temporal dels fluxos de carboni i altres elements biològics associats en l'oceà global, i avaluar els intercanvis entre els oceans i l'atmosfera, els fons marins, i els marges continentals; i 2) desenvolupar la capacitat de predir la resposta dels processos biogeoquímics oceànics a les pertorbacions antropogèniques, en particular les relacionades amb el canvi climàtic (SCOR, 1990). Fruit de més de deu anys d'estudis i centenars de publicacions, el programa JGOFS ha aconseguit reduir les incerteses en el coneixement del cicle del carboni als oceans, alhora que ha permès adonar-se del nivell de complexitat dels sistemes biogeoquímics i la seva alta variabilitat temporal i espacial.

Per a entendre el paper dels oceans com a pous de CO₂ antropogènic és essencial determinar la distribució de les diferents espècies en que es troba el carboni a l'interior de l'oceà, i els processos que afecten al seu transport i emmagatzemament. Els dos mecanismes bàsics que controlen la distribució de carboni als oceans són les denominades "bomba física

o de solubilitat” i “bomba biològica” (Figura 1.1). La **bomba de solubilitat** és causada per la circulació d’aigua en els oceans. El CO_2 és més soluble en les aigües polars fredes que en les aigües equatorials calentes. Els corrents d’aigua superficial que flueixen cap als pols indueixen una disminució de la pressió parcial de CO_2 que causa una absorció de CO_2 per l’oceà superficial. A altes latituds, aquesta aigua freda, densa i rica en CO_2 s’enfonsa i forma aigua profunda, atrapant el CO_2 acumulat a la superfície. L’oceà Atlàntic del nord i les mars que envolten al continent Antàrtic són les principals regions on té lloc la formació d’aigües profundes. La **bomba biològica** és el transport de carboni a través de la cadena tròfica: producció de matèria orgànica per l’activitat fotosintètica del fitoplàncton en aigües superficials (producció primària) a partir del carboni i nutrients dissolts, predació pel zooplàncton, pluja de partícules orgàniques i/o migració activa de la biomassa, i remineralització de la matèria orgànica a carboni inorgànic en profunditat. Aquest segrest de carboni no només afecta la concentració atmosfèrica de CO_2 sinó també els cicles biogeoquímics dels elements a la columna d’aigua.

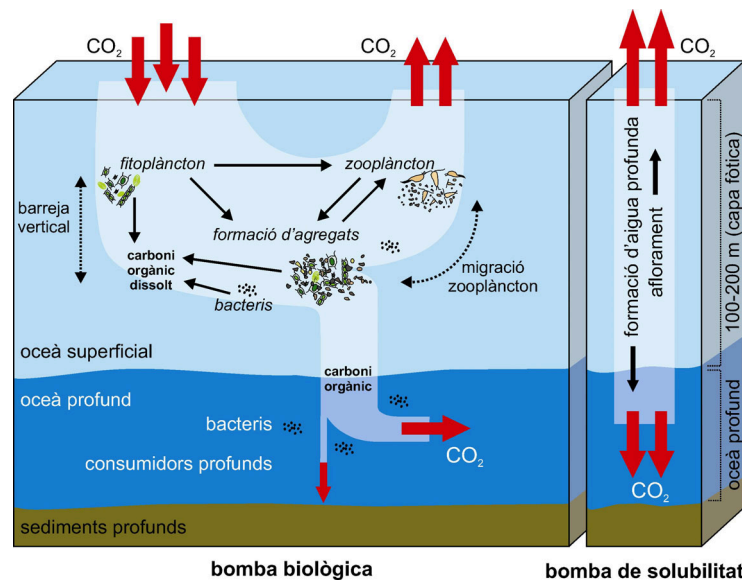


Figura 1.1. Esquema del cicle del carboni als oceans. La bomba biològica (esquerra) és impulsada per la producció primària fitoplànctònica, que converteix CO_2 en carboni orgànic. Gran part del carboni orgànic que passa a través de la xarxa tròfica és convertit en CO_2 per respiració i retornat a l’atmosfera. Una fracció que sol representar el 20-50% viatja cap al fons de l’oceà, on gairebé tota ella és remineralitzada, restant-ne una petita part que queda atrapada als sediments profunds per milers d’anys. La bomba de solubilitat (dreta) és impulsada per processos físics i químics.

1.2. EL SEGREST DE CO₂ A LLARG TERMINI: DE LES AIGÜES SUPERFICIALS ALS SEDIMENTS PROFUNDS

L'estudi dels fluxos de partícules permet determinar la quantitat de carboni particulat que, juntament amb altres minerals, sedimenta al llarg de la columna d'aigua i és finalment atrapat als sediments del fons del mar, constituint un mecanisme de segrest de CO₂ atmosfèric al fons marí. El resultat d'aquest segrest de CO₂ atmosfèric depèn principalment de 1) l'eficiència de la bomba biològica, expressada en termes de quantitat de carboni exportat de les aigües superficials respecte al carboni produït per fotosíntesi, 2) els processos químics, físics i biològics que afecten al flux de carboni orgànic particulat a través de la columna d'aigua, i 3) els factors que controlen la degradació/preservació del carboni orgànic a la superfície del fons marí i dins els sediments profunds.

1.2.1. La producció i exportació de carboni orgànic a les aigües superficials

El fitoplàncton juga un paper fonamental en el cicle del carboni, convertint material inorgànic en matèria orgànica a partir de la fotosíntesi (producció primària). Si restem el cost metabòlic de tot el procés, el carboni orgànic que resta disponible per ésser utilitzat pels heteròtrofs s'anomena producció primària neta. Un dels mètodes més utilitzats en les darreres dècades per a calcular la producció primària neta oceànica és a partir dels sensors remots, el qual permet eliminar les dificultats dels mètodes tradicionals de mesura a bord dels vaixells oceanogràfics i obtenir mesures globals d'alta resolució temporal. L'absorció selectiva de les longituds d'ona del blau i del verd pels pigments fotosintètics, especialment la clorofil·la *a*, permet quantificar la biomassa fitoplanctònica a partir del color de les aigües superficials (Morel i Prieur, 1977). Un dels sensors més utilitzats actualment és el Sea-viewing Wide Field of view Sensor (SeaWiFS), llançat a l'espai l'agost de 1997 (Figura 1.2).

La concentració de clorofil·la i la composició de la comunitat fitoplanctònica depenen estrictament de la circulació oceànica i dels processos físics de mesoescala (afloraments, girs...), especialment perquè aquests processos són els responsables de la redistribució dels nutrients essencials des del reservori sub-superficial cap a la zona fòtica. En els girs centrals oceànics, el flux de nutrients és relativament petit, i la concentració de clorofil·la a la part superficial de la zona fòtica és baixa, aproximadament 0.2 mg m⁻³ (Yoder et al., 1993). En regions amb afloraments costaners o amb processos de mesoescala que bombegen nutrients (girs, fronts, corrents geostrofics), el flux vertical dels mateixos pot comportar una concentració de clorofil·la superior a 5 mg m⁻³ (Falkowski et al., 1991). Amb el coneixement de la temperatura superficial de les aigües, la irradiància solar incident, la profunditat de la

capa de barreja, i la concentració de clorofil·la *a*, podem desenvolupar equacions per a estimar la producció primària neta per a qualsevol regió oceànica (Antoine et al., 1996; Behrenfeld i Falkowski, 1997b).

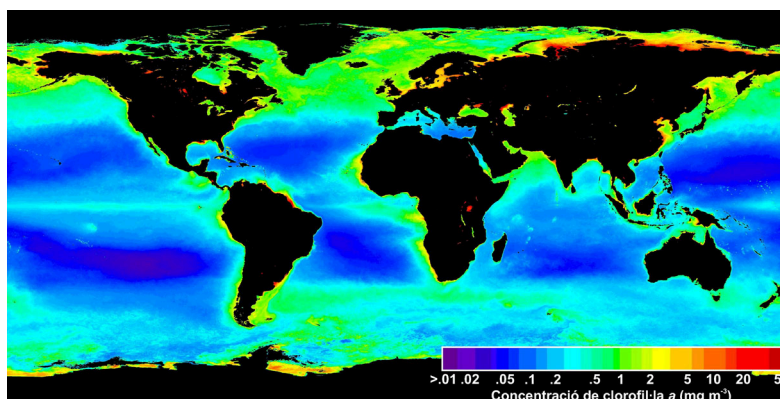


Figura 1.2. Imatge de la concentració mitjana de clorofil·la *a* als oceans des del setembre de 1997 a l'agost de 2000 obtinguda pel sensor SeaWiFS. Font: pàgina web del projecte SeaWiFS (<http://seawifs.gsfc.nasa.gov>).

L'eficiència de la bomba biològica no només depèn de la producció primària neta, sinó també del carboni que serà transferit de la capa fòtica al fons del oceans. Dugdale i Goering (1967) van definir la producció nova (PN) com la fracció de producció primària deguda a aportacions externes de nutrients, per exemple l'aportació deguda a barreja vertical d'aigües o a l'aflorament d'aigües profundes a la superfície, i la producció regenerada (PR) com la fracció de producció primària deguda a nutrients regenerats localment per heteròtrofs. Uns quants anys més tard, Eppley i Peterson (1979) afirmaven que la producció nova és equivalent a la matèria orgànica que pot ser exportada de la zona fòtica, anomenada producció exportada (PE). Aquests autors definiren l'índex-f com la fracció de producció exportada respecte a la producció primària:

$$\text{índex-f} = PE/PP \quad (1.1)$$

En el mateix context, l'índex-e o índex d'exportació és el flux de carboni orgànic exportat a una profunditat *z* respecte a la producció primària:

$$\text{índex-e} (z) = PE (z)/PP \quad (1.2)$$

A l'oceà actual, l'índex d'exportació de carboni orgànic de la capa fòtica està molt relacionat amb el flux de sílice biogènica o òpal ($\text{SiO}_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$). La mateixa prové d'organismes mineralitzadors de silici, grup que inclou les diatomees, els sil·licoflagel·lats i els radiolaris. Les diatomees juguen un paper molt important en l'exportació de carboni

orgànic degut a la seva grandària, llur elevada taxa de creixement i llur elevada capacitat d'agregació de partícules. Un cop els nutrients de la capa fòtica s'exhaureixen, les diatomees solen sedimentar en massa i, per tant, constituint un mecanisme eficient i ràpid d'exportació de carboni orgànic cap als sediments profunds.

1.2.2. Els processos que afecten al carboni orgànic particulat en el seu viatge a través de la columna d'aigua

Durant el trànsit a través de la columna d'aigua gran part de la matèria orgànica que sedimenta és degradada degut a predació per part del zooplàncton, la degradació microbiana o la dissolució. Aquestes pèrdues són més acusades als primers 1000-1500 m de profunditat (Berger et al., 1987; Martin et al., 1987). Així, el material que arriba als sediments profunds és el resultat net de la producció en superfície i la subseqüent alteració a través de la columna d'aigua. Diversos autors han utilitzat dades de trampes de sediment per desenvolupar equacions que vinculen el flux de carboni orgànic particulat a una certa profunditat amb la producció primària (Suess, 1980; Betzer et al., 1984; Berger et al., 1987; Pace et al., 1987) o la producció exportada (Martin et al., 1987; Knauer et al., 1990; Sarnthein et al., 1988) (Taula 1.1).

La utilització de la producció primària (Suess, 1980; Betzer et al., 1984; Berger et al., 1987; Pace et al., 1987) afegeix un nivell de complexitat a l'equació ja que inclou, a part dels processos que influeixen la remineralització del carboni orgànic a través de la columna d'aigua, els processos que ténen lloc a la capa fòtica i que controlen l'índex-f (equació 1.1).

Taula 1.1. Equacions empíriques utilitzades per a descriure l'evolució vertical del flux de carboni orgànic a la columna d'aigua, on $F_{\text{Corg}}(z)$ és el flux de carboni orgànic a la fondària z i PP és la producció primària.

Equació		Autor
$F_{\text{Corg}}(z) = PP / (0.0238 \times z + 0.212)$	(1)	Suess, 1980
$F_{\text{Corg}}(z) = 0.409 \times PP^{1.41} \times z^{0.628}$	(1)	Betzer et al., 1984
$F_{\text{Corg}}(z) = 9 \times PP/z + 0.7 \times PP/z^{0.5}$	(1)	Berger et al., 1987
$F_{\text{Corg}}(z) = PP \times 3.523 \times z^{-0.734}$	(2)	Pace et al., 1987
$F_{\text{Corg}}(z) = F_{\text{Corg}}(100 \text{ m}) \times (z/100)^{-0.858}$	(2)	Martin et al., 1987
$F_{\text{Corg}}(z) = F_{\text{Corg}}(150 \text{ m}) \times (z/150)^{-0.8}$	(2)	Knauer et al., 1990
$F_{\text{Corg}}(z) = 20.5631 \times F_{\text{Corg}}(100 \text{ m})^{0.6648} \times z^{-0.5537}$	(1)	Sarnthein et al., 1988

(1) unitats F_{Corg} i PP : $\text{g C m}^{-2}\text{a}^{-1}$; unitats z : m

(2) unitats F_{Corg} i PP : $\text{mg C m}^{-2}\text{d}^{-1}$; unitats z : m

L'equació més utilitzada en els darrers anys és la descrita per Martin et al. (1987), la qual vincula el flux de carboni orgànic amb la producció exportada de la capa fòtica (Figura 1.3). Genèricament aquesta equació es pot escriure també com:

$$F_{\text{Corg}}(z) = F_{\text{Corg}}(z_0) \times (z/z_0)^b \quad (1.3)$$

on $F_{\text{Corg}}(z)$ és el flux de carboni orgànic calculat a la profunditat z , $F_{\text{Corg}}(z_0)$ és el flux de carboni orgànic mesurat a partir de trapes de sediment a la profunditat z_0 , i b és una constant negativa. En l'equació original $z_0 = 100$ m (per tant $F_{\text{Corg}}(z_0)$ és l'equivalent a la producció exportada) i $b = -0.858$ (Taula 1.1).

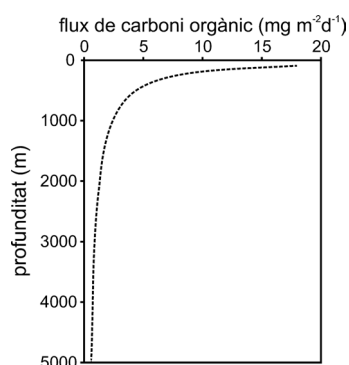


Figura 1.3. Flux de carboni orgànic particulat a través de la columna d'aigua calculat amb l'equació de Martin et al. (1987). El valor de referència de producció exportada (flux de carboni a 100 m) és de $18 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (estimació de la producció exportada a l'oceà obert).

L'equació de Martin et al. (1987) ha estat àmpliament utilitzada en models biogeoquímics i del cicle del carboni (Najjar et al., 1992; Lampitt i Antia, 1997; Rodier i Le Borgne, 1997; Sanchez-Vidal et al., 2004), i va ser adoptada per el Projecte de Comparació de Models de Carboni a l'Oceà ("Ocean Carbon Model Intercomparison Project", OCMIP) com una component del model biològic estàndard, encara que ha estat qüestionada ja que es basa en fondejos de trapes de sediments durant períodes molt curts (6-34 dies) en els primers 2000 m a l'oceà Pacífic nord-oriental.

Recentment, Armstrong et al. (2002) han posat en dubte l'ús de les funcions potencials per a descriure la relació entre el flux de carboni orgànic i la profunditat degut a que no reflecteixen el comportament assintòtic del flux de carboni orgànic quan s'associa amb minerals llast (òpal, carbonat de calci i material litogènic), el qual tendeix a ser constant en profunditat (Figura 1.4). Els minerals llast afecten de dues maneres al flux de carboni orgànic: protegeixen la matèria orgànica de la degradació en el seu viatge a través de la columna d'aigua mercès a processos d'adsorció o altres interaccions entre la matèria orgànica i els minerals, i augmenten la velocitat de sedimentació. Per tant, la presència de minerals llast augmenta la proporció de matèria orgànica que s'exporta de la superfície dels oceans i arriba a aigües profundes. L'estudi d'Armstrong et al. (2002), basat en trapes de

sediment de l'oceà Pacífic equatorial, proposa que el flux total de carboni orgànic es pot subdividir en una fracció protegida de la degradació ($F_{\text{Corg-LL}}$), íntimament lligada a minerals llast i que només es remineralitza quan aquests minerals es dissolen, i una fracció no protegida ($F_{\text{Corg-R}}$), que és remineralitzada a través de la columna d'aigua (Figura 1.4).

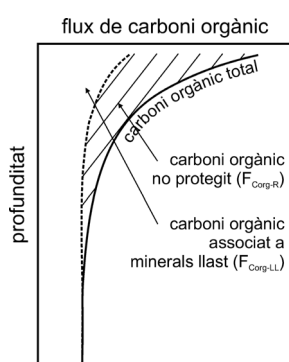


Figura 1.4. Flux de carboni orgànic total (línia sòlida) i flux de carboni orgànic associat als minerals llast o protegit (línia discontinua) a través de la columna d'aigua segons Armstrong et al. (2002). L'àrea ratllada entre els dos fluxos és el flux de carboni orgànic no protegit.

Així doncs el flux total de carboni orgànic (F_{Corg}) es pot escriure com:

$$F_{\text{Corg}} = F_{\text{Corg-LL}} + F_{\text{Corg-R}} \quad (1.4)$$

on

- la **fracció de carboni orgànic protegida** ($F_{\text{Corg-LL}}$) és directament proporcional al flux dels minerals llast (F_M), amb una constant de proporcionalitat ρ (índex de transport asimptòtic):

$$F_{\text{Corg-LL}} = \rho \times F_M \quad (1.5)$$

A diferència de l'equació de Martin et al. (1987), l'equació d'Armstrong et al. (2002) incorpora el flux de minerals llast (F_M), el qual decreix exponencialment al llarg de la columna d'aigua fins un valor límit $F_M(\infty)$ i amb una constant de remineralització ρ_B , d'on

$$F_M(z) = F_M(\infty) + [F_M(z_0) - F_M(\infty)] \times \exp \{-(z-z_0)/\rho_B\} \quad (1.6)$$

- la **fracció de carboni no protegida** ($F_{\text{Corg-R}}$) decreix exponencialment al llarg de la columna d'aigua amb una constant de remineralització ρ_E , d'on

$$F_{\text{Corg-R}}(z) = F_{\text{Corg-R}}(z_0) \times \exp \{-(z-z_0)/\rho_E\} \quad (1.7)$$

En el mateix context, Klaas i Archer (2002) i François et al. (2002) publicaren, al mateix temps, un estudi en que utilitzaren dades de trapes de sediment d'arreu del món per a concretar l'efecte dels minerals llast en el flux de carboni orgànic, aportant a la comunitat

científica dues noves equacions que segueixen la original d'Armstrong et al. (2002) però diferenciant les diferents formes de minerals llast (òpal, carbonat de calci i material litogènic). L'estudi de Klass i Archer (2002) suggereix que el 83% del flux de carboni orgànic cap als sediments profunds és degut a l'efecte llast del carbonat de calci, més dens que l'òpal i més abundant que el material litogènic en àrees d'oceà obert. Si l'anàlisi és correcta, i realment l'òpal i el material litogènic juguen un paper secundari, qualsevol pertorbació de l'ecosistema d'aigües superficials que comporti una reducció de la producció de carbonat de calci també comportaria una reducció en l'eficiència de l'exportació de carboni orgànic a aigües profundes (Ridgwell, 2003). Aquesta premissa és contrària a observacions directes de productivitat primària superficial, i a observacions d'exportació de carboni orgànic a partir de trampes de sediment poc profundes, les quals assenyalen les diatomees com al principal motor d'exportació de carboni orgànic (Berger i Wefer, 1990) (cf. 1.2.1). De totes maneres, el paper de les diatomees en el cicle del carboni podria ser important en la fracció de carboni no protegida descrita per Armstrong et al. (2002) (Figura 1.4). François et al. (2002) i Lutz et al. (2002) demostraren l'aplicabilitat de l'equació de Martin et al. (1987) a menys de 2000 m de profunditat, sempre que l'exponent b sigui ajustat sistemàticament en les diferents regions oceàniques. Concretament, en regions productives d'altres latituds $b < -1$, en regions productives de baixes latituds $b > -0.7$, i en regions oligotròfiques o mesotròfiques de baixes latituds $-1 > b > -0.7$. Aquest rang de valors de l'exponent b és interpretat en termes de remineralització del carboni a través de la columna d'aigua. François et al. (2002) suggereixen que en regions fredes d'altres latituds i amb alts índexs d'estacionalitat la matèria orgànica que sedimenta, atribuïble principalment a diatomees, és més biodegradable i, aproximadament, tot el carboni orgànic que s'exporta és remineralitzat abans d'arribar als 2000 m de fondària. Per tant l'exponent b pren valors baixos. En regions productives més càlides i de baixes latituds la matèria orgànica que sedimenta es troba associada al carbonat de calci. Per tant, l'eficiència en la transferència del carboni orgànic és major i l'exponent b pren valors més alts. A profunditats superiors a 2000 m l'equació de Martin et al. (1987) no seria aplicable, ja que el flux de carboni orgànic varia en fondària a l'oceà profund menys del que es creia. Així, aquesta equació subestimaria el flux de carboni orgànic a elevades profunditats (Lutz et al., 2002), i s'haurien d'utilitzar els algorismes que incorporen el terme dels minerals llast. De totes maneres, la comunitat científica necessita més mesures directes de flux de carboni orgànic a diferents fondàries i a diferents regions oceàniques per a determinar exactament la millor equació que cal utilitzar en cada cas per a estimar fluxos teòrics de carboni orgànic a través de la columna d'aigua (Martin et al., 1987 contra Armstrong et al., 2002; Klass i Archer, 2002; François et al., 2002).

1.2.3. La preservació del carboni orgànic als sediments profunds i el paper del bari biogènic

En els apartats anteriors hem descrit l'estudi dels fluxes de carboni orgànic i els minerals associats com una eina que ens ha de permetre entendre i quantificar el transport de carboni des de la superfície cap a l'interior dels oceans. Abans de quedar atrapat al sediment, fora de l'intercanvi actiu amb l'atmosfera per llargs períodes de temps, aquest carboni orgànic encara ha de creuar la interfase aigua-sediment, on hi ha un gradient de propietats químiques i biològiques marcat. Aquesta zona també inclou els primers metres d'aigua pel damunt del sediment, on hi han elevades concentracions de sediment resuspès i una forta activitat biològica. Es tracta de la capa límit bentònica ("benthic boundary layer", BBL, Thomsen i Ritzrau, 1996). La quantitat de carboni orgànic que s'emmagatzema als sediments depèn del flux de carboni orgànic que arriba a la interfase aigua-sediment (Mueller i Suess, 1979) i del factor degradació/preservació, directament relacionat amb la quantitat d'oxigen disponible per a oxidar la matèria orgànica (Emerson et al., 1985), l'abundància de bacteris predadors (Lee, 1992), la taxa de bioturbació (Kristensen et al., 1992) i la protecció per adsorció a les superfícies dels grans minerals (Mayer, 1994a,b).

Els sediments profunds tendeixen a oferir un registre sedimentari continu en el temps, fet que pot proporcionar informació molt valuosa sobre les condicions ambientals i les seves possibles causes de variació en el passat. El coneixement de canvis en la paleo-productivitat és clau per a comprendre com els factors externs afecten els cicles biogeoquímics i perquè els oceans d'avui són com són. Així doncs, la taxa d'emmagatzemament de carboni orgànic en els sediments profunds ens hauria de servir per a reconstruir globalment la producció exportada de carboni orgànic durant els darrers milions d'anys. Malauradament no hi ha relació directa entre la taxa d'emmagatzematge del carboni orgànic en els sediments i la productivitat primària en aigües superficials, ja que la preservació de la matèria orgànica a la interfase aigua-sediment és molt baixa i molt variable. Degut a això, els paleo-oceanògrafs han hagut de buscar altres indicadors de processos biològics en el passat amb major potencial de preservació en el sediment que el carboni orgànic.

La correlació positiva entre el bari biogènic i el carboni orgànic en les partícules sedimentants, i el fet que aquest mineral tingui un factor de preservació en els sediments més elevat, ha resultat en un ús generalitzat del bari biogènic com a indicador de processos biològics moderns (Dymond et al., 1992; François et al., 1995) i pretèrits (Schmitz, 1987; Gingele i Dahmke, 1994; Paytan et al., 1996; Dymond et al., 1992). Definim el bari biogènic o bio-Ba com la fracció del mineral de la barita (BaSO_4) que no té un origen terrígen, és a dir, la fracció de la barita relacionada directament amb l'exportació de carboni orgànic

(Dymond et al., 1992). Com que l'aigua de mar és subsaturada en BaSO_4 (Monnin et al., 1999), és àmpliament acceptat que el bio-Ba precipita en micro-ambients de partícules sedimentants degut a un enriquiment en sulfur i/o en bari dissolts (Bishop, 1988). Encara que el mecanisme d'aquest enriquiment i la posterior precipitació del bio-Ba és incert, la discussió gira a l'entorn de tres processos:

- 1) l'enriquiment en sulfat a partir de l'oxidació del sulfur de la matèria orgànica durant el seu viatge a través de la columna d'aigua (Bishop, 1988),
- 2) l'alliberament de sulfat i de bari en la dissolució de la celestita (SrSO_4) produïda pels acantaritis (Bernstein et al., 1992),
- 3) l'alliberament de bari durant la descomposició del plàncton marí (Ganeshram et al., 2003).

Els fluxos de bio-Ba particulat a la columna d'aigua han estat utilitzats per a obtenir equacions que relacionen aquest element amb la producció exportada, basant-se en l'evolució vertical de la relació entre el flux de carboni orgànic i el flux de bio-Ba en mostres de trampes de sediment. Dymond et al. (1992) proposen una equació que relaciona la producció exportada, el Ba dissolt, la profunditat i el flux de bio-Ba. Aquesta equació fou simplificada per François et al. (1995), els quals demostraren que el Ba dissolt no és un factor significatiu en la regulació del flux de bio-Ba cap als sediments profunds. François et al. (1995) consideraren, però, que l'equació no seria vàlida en regions properes a marges continentals degut a l'aportació lateral de carboni orgànic, la qual provoca una relació bio-Ba/Corg molt baixa. Aquesta hipòtesi ha estat refutada per Dehairs et al. (2000) i Fagel et al. (2004), els quals han suggerit que la menor relació bio-Ba/Corg és deguda a una disminució de la formació de bio-Ba als marges. El coneixement de l'evolució del quocient entre el flux de bio-Ba i el flux de carboni orgànic a través de la columna d'aigua ens ha de permetre saber quin és el flux real de carboni orgànic als 100 m, és a dir, la producció exportada.

A fi d'interpretar el paper del bio-Ba i llur distribució en funció de la productivitat superficial cal conèixer la seva dinàmica a través de la columna d'aigua, i per això és indispensable l'estudi dels fluxos de partícules. Així, hom podrà determinar l'eficàcia de l'ús del bio-Ba com indicador de paleoprodutivitat a partir de 1) la definició de la relació entre els fluxos de carboni orgànic i els de bio-Ba a la columna d'aigua, 2) la identificació de les fonts de Ba no directament relacionades amb la productivitat superficial, i 3) la caracterització del grau de preservació del bio-Ba als sediments.

1.3. ÀREA D'ESTUDI: LA MAR D'ALBORÁN

Les dades d'aquesta tesi han estat recollides dins el projecte europeu MTPII-MATER (“Mediterranean Targeted Project II-Mass Transfer and Ecosystem Response”), que tenia com a principal objectiu estudiar i quantificar els processos de transferència de massa i energia en diferents ambients tròfics (oligotròfics-eutròfics) de la mar Mediterrània (Monaco i Peruzzi, 2002). Les raons per les quals la mar d'Alborán va ser escollida com una de les àrees d'estudi van ser la peculiar circulació que el caracteritza (apartat 1.3.1), i la producció primària associada a aquesta circulació (apartat 1.3.2), una de les més elevades de tota la mar Mediterrània.

La mar d'Alborán és la conca més occidental de la mar Mediterrània. Limita a l'oest amb l'estret de Gibraltar, al nord amb la península Ibèrica, al sud amb el continent africà, i a l'est amb una línia imaginària que uniria Almeria amb Orà (Algèria) (Figura 1.5). El cap Tres Forcas i l'illa d'Alborán separen la mar d'Alborán occidental de l'oriental, aproximadament a 3° de longitud oest (Parrilla i Kinder, 1987).

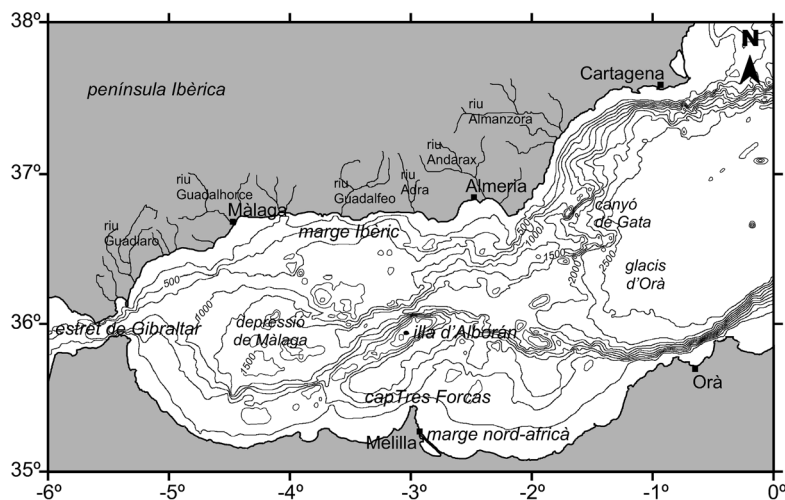


Figura 1.5. Mapa batimètric de la mar d'Alborán, amb indicació dels trets fisiogràfics més destacats. També s'assenyales els rius més importants que hi desguassen. L'equidistància entre isòbates és de 250 m. Batimetria de Smith i Sandwell (1997).

1.3.1. Oceanografia física

La circulació superficial de la mar d'Alborán es caracteritza per l'entrada d'un doll o “jet” d'Aigua Atlàntica Superficial (“Atlantic Surface Water”, ASW) d'uns 200 m de gruix, que esdevé més salina a mesura que viatja cap a l'est i es barreja amb aigua d'origen mediterrani, formant l'Aigua Atlàntica Modificada (“Modified Atlantic Water”, MAW). Aquest doll d'Aigua Atlàntica Modificada forma dos gir anticiclònics, el Gir Occidental

d'Alborán (“Western Alboran Gyre”, WAG) i el Gir Oriental d'Alborán (“Eastern Alboran Gyre”, EAG), i un front geostròfic a l'extrem oriental de l'EAG, el Front d'Almeria-Orà (“Almeria-Oran Front”, AOF) (Figura 1.6a). Aquesta entrada d'aigües superficials és compensada per un corrent d'aigües mediterrànies que viatja cap a l'oest en direcció a l'estret de Gibraltar, per on surt cap a l'oceà Atlàntic. Aquest corrent és format per dues masses d'aigua: 1) l'Aigua Llevantina Intermèdia (“Levantine Intermediate Water”, LIW) entre 200 i 600 m, caracteritzada per tenir els valors de salinitat més alts de totes les aigües mediterrànies, la qual es forma a l'hivern a la conca Llevantina de la Mediterrània Oriental i flueix cap a la Mediterrània Occidental a través de l'estret de Sicília; i 2) l'Aigua Mediterrània Occidental Profunda (“Western Mediterranean Deep Water”, WMDW) entre 600 m i el fons, caracteritzada per tenir una temperatura molt baixa, la qual es forma a l'hivern al Golf de Lleó i flueix paral·lelament a la costa sud-oriental de la península Ibèrica (Figura 1.6c). Els acrònims utilitzats per a descriure les masses d'aigua, així com les seves propietats, es mostrena la Taula 1.2.

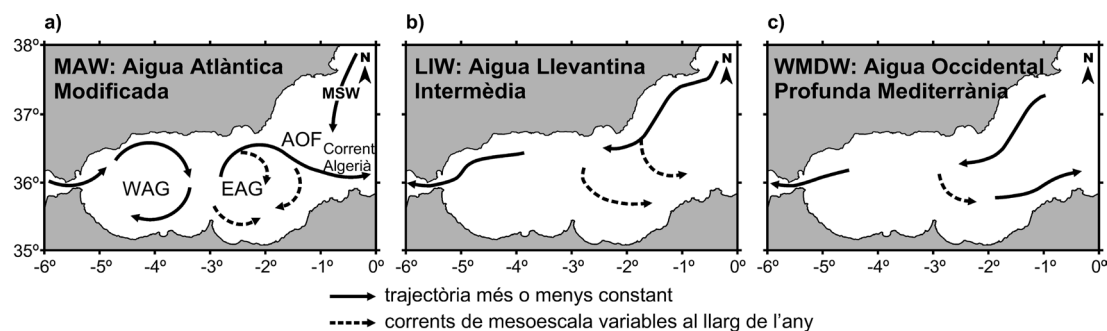


Figura 1.6. Esquemes de circulació general de les principals masses d'aigua a la mar d'Alborán: a) Aigua Atlàntica Modificada (MAW), b) Aigua Llevantina Intermèdia (LIW), i c) Aigua Mediterrània Occidental Profunda (WMDW). Modificat de Millot et al., 1999.

La dinàmica dels girs d'Alborán, WAG i EAG (Figura 1.6), ha estat estudiada en nombrosos experiments. El WAG pot arribar a ocupar la conca occidental d'Alborán sencera, amb un diàmetre aproximat de 200 km, o reduir la seva extensió fins a menys de la meitat d'aquesta àrea (Heburn i La Violette, 1990). A l'àrea del cap de Tres Forcas es forma el segon gir, l'EAG. En un estudi fet a partir d'imatges de satèl·lit, Heburn i La Violette (1990) demostraren l'existència de grans variacions en l'expressió superficial dels dos girs i la desaparició ocasional d'un d'ells. El WAG es considera una estructura oscil·lant quasi permanent (La Violette, 1986, 1990; Parrilla i Kinder, 1987), mentre que l'EAG és més inestable i pot arribar a desaparèixer (Arnone et al., 1990). La desaparició de l'EAG té lloc en 1-2 setmanes, mentre que la reparació necessita entre 3 i 12 setmanes. El mecanisme que

força aquesta desaparició no està clarament identificat, podent resultar de la combinació dels fluxos d'aigua a través dels estrets de Gibraltar i Sicília, de variacions en la densitat de l'aigua o la força i la direcció del vent, o per efecte de la topografia submarina.

Taula 1.2. Propietats de les masses d'aigua presents a la mar d'Alborán: profunditat (m), salinitat (psu) i temperatura (°C). Font: Parrilla i Kinder (1987) i Gascard i Richez (1985).

Masses d'aigua a la mar d'Alborán	Acrònim	Profund. (m)	Salinitat (ups)*	Temp. (°C)
Aigües Atlàntiques (Atlantic Water)				
Aigua Atlàntica Superficial (Atlantic Surface Water)	ASW	0-200 m	< 36.5	15-20
Aigua Atlàntica Modificada (Modified Atlantic Water)	MAW	0-200 m	36.5 < S < 37.5	15-20
Aigües Mediterrànies (Mediterranean Waters)				
Aigua Superficial Mediterrània (Mediterranean Surface Water)	MSW	0-300 m	S > 37.5	15-20
Aigua Llevantina Intermèdia (Levantine Intermediate Water)	LIW	200-600 m	38.45-38.50	≈13.2
Aigua Occidental Profunda Mediterrània (Western Mediterranean Deep Water)	WMDW	< 600 m	S < 38.44	< 12.9

*ups: unitats pràctiques de salinitat

A l'extrem nord del WAG es desenvolupa un marcat front de densitat degut a que la MAW flueix fregant les MW que han aflorat al llarg de la costa. Aquest aflorament o "upwelling" pot ser degut a dos mecanismes principals: inducció per vents de ponent, que empenyen l'aigua en direcció contrària a la costa, o inducció per una fluctuació N-S del doll de MAW, el qual permet aflorar l'aigua de fons que ompla l'espai buit (Sarhan et al., 2000). A l'extrem oriental de l'EAG es forma un altre front de densitat important, el Front d'Almeria-Orà (AOF) (Tintoré et al., 1988), que separa la MAW de les MSW més denses i salines (Taula 1.2). Aquestes MSW són el resultat de la barreja entre la MAW que ha completat el gir ciclònic al voltant de la Mediterrània occidental (MAW vella) i la LIW (Benzohra i Millot, 1995). Prop d'Orà, el doll de MAW es divideix en una component que flueix cap a l'oest, tancant el gir, i una component que flueix cap a l'est al llarg de la costa algeriana, formant el Corrent Algerià (Figura 1.6). L'AOF és un front amb una circulació primària geotròfica i una circulació secundària a través del front ("cross frontal circulation") (Figura 1.7).

Aquesta circulació secundària es caracteritza per un corrent d'aflorament a la part del front on es concentren les aigües més denses (Zakardjian i Prieur, 1998), i un enfonsament de la MSW a la part del front on es situen les aigües menys denses, tot seguint les isopícnes. La velocitat d'enfonsament és de 25 m d⁻¹ (Allen et al., 2001). Aquestes dues zones frontals,

la del nord del WAG i l'AOF, tenen un gran impacte en l'activitat biològica de la mar d'Alborán, ja que són àrees d'aportació de nutrients i, per tant, contrasten amb el caràcter relativament oligotròfic de les masses d'aigua que les envolten.

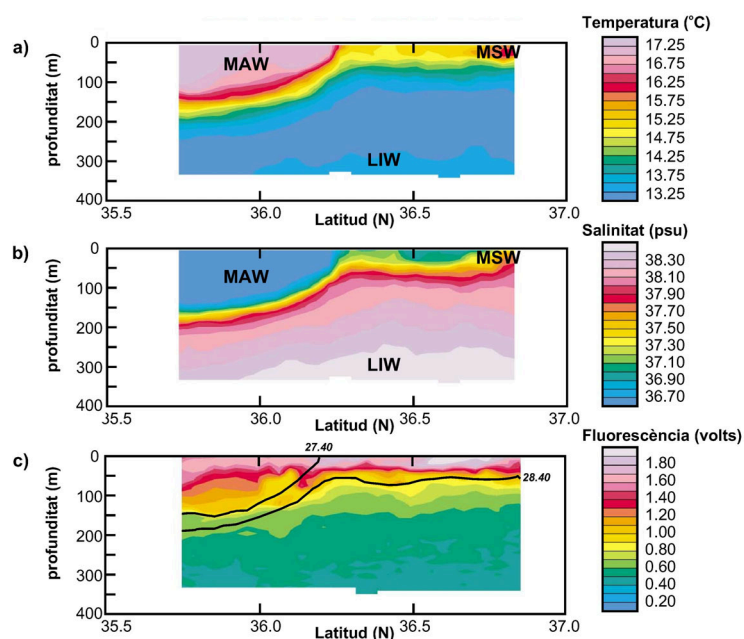


Figura 1.7. Perfils transversals de a) temperatura, b) salinitat i c) fluorescència a través del Front d'Almeria-Orà realitzats el desembre de 1996. A la secció de fluorescència s'han dibuixat també les isopícnes o isolínies de densitat $\sigma_0 = 27.40$ i 28.40 Kg m^{-3} , rang que inclou el valor de densitat propi de les MSW ($\sigma_0 \approx 27.9$, Allen et al., 2001). Es veu clarament com les MSW, quan arriben a la convergència de l'AOF, són enfonsades transversalment per sota del front degut a la influència del corrent. Modificat de Fielding et al. (2001).

1.3.2. Producció primària

La producció primària a la mar d'Alborán, una de les més elevades de la Mediterrània Occidental, és directament associada a la circulació de les masses d'aigua. Estudis a partir de sensors remots han suposat un avanç important en el coneixement de la dinàmica fitoplanctònica a la mar d'Alborán, ja que han permès relacionar els processos físics i biològics a escala de conca a partir de llur signatura superficial. Garcia-Gorriç i Carr (1999, 2001) demostren que la circulació anticiclònica juga un paper molt significatiu en l'aportació de nutrients. Aquesta aportació, que es tradueix en un increment de clorofil·la *a*, és el resultat de la circulació ageostròfica a les zones frontals induïda per la dinàmica dels girs (enriquiment in situ) i pel transport des de l'aflorament costaner del nord d'Alborán (enriquiment advectiu) (Figura 1.8).

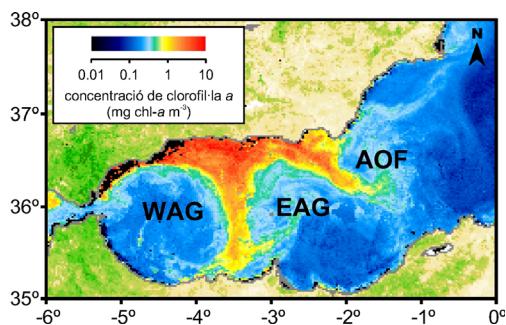


Figura 1.8. Imatge de concentració de clorofil·la *a* a la mar d'Alborán obtinguda amb el sensor SeaWiFS corresponent als dies 19-28 d'abril del 1999. Font: pàgina web del Marine Environment Unit of the Space Applications Institute (Joint Research Centre, European Commission).

A la Taula 1.3 es recullen alguns valors de producció primària a la mar d'Alborán publicats les darreres dècades, així com la localització de les estacions on fou mesurada i el mètode utilitzat.

Taula 1.3. Producció primària (PP) a la mar d'Alborán.

Referència	Període	Massa d'aigua	Localització	PP (mg C m ⁻² d ⁻¹)	Mètode utilitzat
Lohrenz et al. (1988)	Maig 1986	MSW	36-37°N, 0-3°E	470	Sistema d'incubació de mostres d'aigua
		MAW	36-37°N, 0-3°E	880	
Videau et al. (1994)	Maig 1991	MSW	2-1° W	500-700	Sistema d'incubació de mostres d'aigua
		MAW	2-1° W	850-1800	
Antoine et al. (1995)	1979-1981		Alborán	548	Sensor CZCS
Morán i Estrada (2001)	Maig 1998	MAW	36°23'N, 4°15'W	632	Sistema d'incubació de mostres d'aigua
		MAW	36°14'N, 4°15'W	388	
		MAW	36°0'N, 4°15'W	330	
Garcia-Gorriç i Carr (2001)	Abril 1998	MAW	Alborán occidental	màxim 2500	Sensor SeaWiFS
Bosc et al. (2004)	1998		Alborán	589	Sensor SeaWiFS

La circulació ageostròfica a través de l'AOF és la responsable de l'aportació de nutrients (enriquiment in situ) i de l'increment de biomassa fitoplanctònica, principalment diatomees, un grup oportunista típic d'afloraments que s'aprofita de l'enriquiment en nutrients tot i augmentant la producció nova. En un estudi realitzat el maig de 1991, Claustre et al. (1994) descriuen elevats nivells de biomassa a l'AOF (60 mg chl *a* m⁻²), tres vegades superiors als de les zones adjacents. La biomassa fitoplanctònica del front és dominada per diatomees, principalment *Rhizosolenia alata* (Videau, 1994), les quals suporten el 67% de la producció. Això contrasta amb les zones adjacents, on dominen els cianobacteris i els organismes flagel·lats. En canvi, Lohrenz et al. (1988), en un estudi realitzat també a la primavera, descriuen una comunitat frontal dominada per *Emiliania huxleyi*, un cocolitoforal d'esquelet

carbontàtic, la qual cosa suggereix que l'enriquiment en nutrients té una alta variabilitat espacial i temporal.

L'abundància de biomassa zooplànctònica és molt relacionada amb la concentració de clorofil·la i, per tant, amb l'activació local dels processos frontals. Així, el doll de MAW es caracteritza per una gran biomassa de copèpodes, especialment del gènere *Clausocalanus* (Gaudy i Youssara, 2003), gran predador de diatomees, els quals produeixen agregats de material fecal que sedimenten a gran velocitat, contribuint així significativament a una elevada exportació de matèria orgànica per sota de la capa fòtica. L'observació d'una capa de fluorescència que coincideix amb les aigües enfonsades degut a la circulació ageostròfica per sota del front (Figura 1.7), indica que el fitoplàncton i el zooplàncton també són enfonsat al llarg de les isopícnes fins uns 200 m (Fielding et al., 2001).

La teoria de l'advecció de nutrients i/o fitoplàncton pel doll de MAW a tota la conca (enriquiment advection) és relativament nova, i ha estat també proposada per Baldacci et al. (2001) i Ruiz et al. (2001). Els estudis de sèries temporals llargues d'imatges de satèl·lit de temperatura superficial de l'aigua de mar i de concentració de clorofil·la a tota la conca d'Alborán realitzats per Garcia-Gorriz i Carr (1999, 2001) i Baldacci et al. (2001) han demostrat que cal anar més enllà dels límits temporals i espacials dels estudis in situ realitzats a bord de vaixells oceanogràfics, encara que aquests són estrictament necessaris per a la interpretació de les dades obtingudes per sensors remots.

1.4. METODOLOGIA

1.4.1. Disseny de l'experiment

Per tal d'estudiar els processos de transferència del material particulat, i especialment el carboni orgànic, des de la superfície de la mar d'Alborán fins als sediments profunds s'han utilitzat cinc línies de fondeig: ALB3, ALB4, ALB5 (mar d'Alborán oriental), i ALB1 i ALB2 (mar d'Alborán occidental) (Figura 1.9). Cada línia de fondeig disposava de dues o tres parelles de trampa de sediment de mostreig seqüencial Technicap PPS3 i correntòmetre Aanderaa RCM-7/8 a diferents nivells (Taula 1.4).

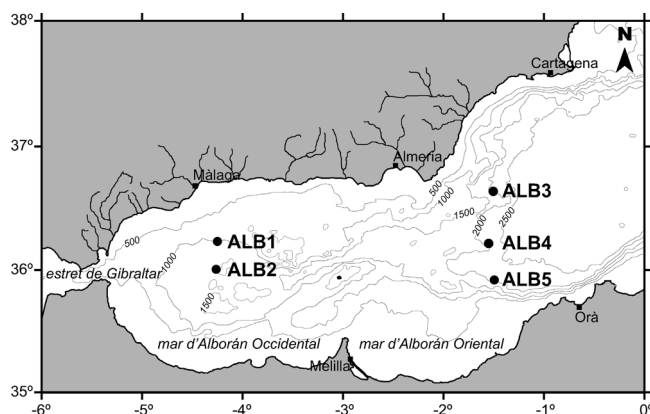


Figura 1.9. Mapa batimètric de la conca d'Alborán amb la localització de les estacions de fondeig de les línies instrumentades considerades en aquest estudi. L'equidistància entre isòbates és de 500 m.

La trampa de sediment PPS3 conté un embut receptor amb una superfície de captació de $0,125 \text{ m}^2$ el qual desemboca en una obertura que dona a les ampolles rotatòries que recullen les partícules sedimentants. Abans de cada fondeig, les ampolles s'emplenaven amb solució formolada al 12,5% (aigua marina filtrada amb formol al 37-38%) per tal de preservar la biota que, en cas de descomposar-se, pugués alterar les característiques de les partícules recollides. Les trampes de sediment recolliren mostres durant 11 mesos, dividits en 3 períodes, amb 12 mostres per període: (I) de l'1 de juliol al 31 d'octubre de 1997, (II) del 15 de novembre de 1997 al 10 de març de 1998, i (III) de l'1 d'abril al 16 de març de 1998. L'interval de mostreig va ser de 10-11 dies excepte pel període comprès entre l'11 d'abril i el 16 de març de 1998, el qual va ésser de 3 dies. Aquest darrer formà part de l'experiment d'alta freqüència HFFE ("High Frequency Flux Experiment") (Fabres et al., 2004).

Els correntòmetres van enregistrar dades de velocitat/direcció del corrent, salinitat i temperatura cada hora durant els tres períodes.

Taula 1.4. Localització, profunditat, nivells i períodes de mostreig de les línies instrumentades fondejades a la mar d'Alborán al llarg de l'experiment. El codi dels nivells representa: U, nivell superior ("upper"); M, nivell mitjà ("middle"); i L, nivell inferior ("lower"). La freqüència de recollida de mostres fou de 10/11 dies, excepte a l'interval 20/04/1998 - 22/05/1998 que fou de 3/6 dies. Les dades corresponents a aquestes mostres han estat amitjanades a una freqüència de 9 dies per a aconseguir una resolució semblant per a tot el període de mostreig.

Estació	Latitud	Longitud	Profunditat del fons (m)	Codi dels nivells	Profunditat nivells (m)	Període de mostreig
Mar d'Alborán Oriental						
ALB3	36° 40.49' N	01° 30.60' W	2260 m	ALB3-U	680 m	01/07/1997 – 22/05/1998
				ALB3-M	1190 m	01/07/1997 – 22/05/1998
				ALB3-L	2230 m	01/07/1997 – 22/05/1998
ALB4	36° 13.06' N	01° 33.53' W	2240 m	ALB4-U	645 m	01/07/1997 – 22/05/1998
				ALB4-M	1170 m	01/07/1997 – 22/05/1998
				ALB4-L	2210 m	15/11/1997 – 22/05/1998
ALB5	35° 55.47' N	01° 30.77' W	2100 m	ALB5-U	510 m	01/07/1997 – 22/05/1998
				ALB5-M	1050 m	01/07/1997 – 22/05/1998
				ALB5-L	2070 m	01/07/1997 – 22/05/1998
Mar d'Alborán Occidental						
ALB1	36° 14.39' N	04° 15.41' W	1000 m	ALB1-U	470 m	01/07/1997 – 22/05/1998
				ALB1-L	975 m	01/07/1997 – 22/05/1998
ALB2	36° 00.63' N	04° 17.49' W	1340 m	ALB2-U	400 m	01/04/1998 – 22/05/1998
				ALB2-M	900 m	01/04/1998 – 22/05/1998
				ALB2-L	1310 m	01/04/1998 – 22/05/1998

1.4.2. Mètodes analítics

El mètode utilitzat per a processar les mostres de les trampes de sediment ha estat el descrit per Heussner et al. (1999), el qual consta de les etapes següents: 1) extracció del zooplàncton nedador (>1 mm), 2) partició en sub-mostres de 10-20 mg mitjançant una bomba peristàltica d'alta precisió, 3) filtració de les sub-mostres en filtres de fibra de vidre per les anàlisis de carboni i nitrogen ("Millipore GFF filter"), i membranes de cel·lulosa per les anàlisis d'òpal ("Millipore HA filter") i, finalment, 4) assecat dels filtres a 40 °C durant 24h per a la determinació del pes sec. La precisió en l'estimació del flux de massa, calculada com a coeficient de variació, és del 4,1% (Heussner et al., 1990).

Cada sub-mostra ha estat utilitzada per a determinar un tipus de component del material particulat. Concretament, s'han analitzat carboni/nitrogen orgànic i inorgànic, òpal i elements traça.

- **Carboni i nitrogen.** El contingut en carboni i nitrogen total, i en carboni i nitrogen orgànic han estat determinats mitjançant un analitzador elemental Carlo Erba 1500 dels Serveis Científico-tècnics de la Universitat de Barcelona. Aquest aparell determina el carboni i el nitrogen mitjançant la combustió de la sub-mostra dins un forn a 1000 °C. Els

gasos generats són impulsats amb heli a través d'uns reactius que redueixen el nombre d'espècies gasoses presents en la mescla resultant de la combustió. A continuació passen a un cromatògraf de gasos amb detector de conductivitat tèrmica que permet mesurar CO₂ i N₂. A partir d'aquestes mesures es pot avaluar el contingut de carboni i nitrogen de la sub-mostra. Per tal de preparar la sub-mostra per a l'anàlisi del Corg s'ha seguit el mètode descrit per Nieuwenhuize et al. (1994), el qual es basa en dos atacs a la sub-mostra amb 100 µl (10 atacs de 10 µl cada un) d'HCl al 25%, separats per una etapa d'assecat a 60 °C. Les mesures de carboni han estat verificades a partir de l'anàlisi d'un sediment amb contingut de carboni certificat (MESS-1 del Canadian National Research Council). La precisió de la mesura de carboni ha estat del 5,8%.

Amb els valors de carboni total i Corg obtinguts, hom calcula el contingut en matèria orgànica (Corg x 2) i en carbonat de calci ([carboni total-Corg] x 8.33, assumint que tot el carboni inorgànic és representat per CaCO₃) de cada mostra.

- **Òpal.** L'òpal o sílice biogènica ha estat analitzada en un espectròmetre ICP-AES Thermo Jarrell Ash de les instal·lacions dels Serveis Científico-tècnics de la Universitat de Barcelona. L'ICP-AES és un espectròmetre d'emissió òptica de plasma acoblat inductivament, és a dir, es basa en la vaporització, dissociació, ionització i excitació dels diferents elements químics d'una mostra en l'interior d'un plasma. Durant el procés de desexcitació dels àtoms neutres i ions en l'interior del plasma, es produeixen les emissions de radiació electromagnètica en la zona del UV-visible. Aquestes radiacions, característiques de cada element, es separen en funció de la seva longitud d'ona i, finalment, es mesura la seva intensitat. El procediment utilitzat per a calcular la quantitat d'òpal de la sub-mostra és una modificació del mètode de Mortlock i Froelich (1989) descrit per Fabres et al. (2002), el qual es basa en una digestió completa de la sílice biogènica a partir d'un atac bàsic amb Na₂CO₃. La concentració del Na₂CO₃ és de gran importància per assegurar la completa dissolució de la sílice biogènica minimitzant l'extracció de la sílice de les argiles. Nombrosos estudis evidencien que per sediments amb baixes concentracions de sílice biogènica, com ho són els d'Alborán, l'ús d'una base forta pot sobreestimar la concentració de sílice biogènica. La concentració de la solució digestiva ha estat ajustada i optimitzada d'acord amb el tipus de sediment. El procediment consisteix en dues digestions de 2,5 h a 85°C amb 20 ml de Na₂CO₃ 0,5M separades per una etapa de filtració de la solució entre les dues. Seguidament, s'analitza el Si i l'Al de les dues solucions, i s'aplica un factor de correcció per tal de detectar la possible sílice no biogènica que s'hagi pogut dissoldre a la primera solució:

$$\text{sílice biogènica} = \text{Si}_{(1)} - \text{Al}_{(1)} \times (\text{Si}/\text{Al})_{(2)} \quad (1.8)$$

on $Si_{(1)}$ i $Al_{(1)}$ són les concentracions a la primera solució (2,5 h), i $Si_{(2)}$ i $Al_{(2)}$ són les concentracions a la segona solució (2,5+2,5 h). El valor d'òpal biogènic (assumint que és $SiO_2 \cdot 0.4 H_2O$ seguint Mortlock i Froelich, 1989) es calcula multiplicant el valor de la sílice biogènica per 2,4. La precisió de la mesura d'òpal és d'un 4,5%.

- **Elements traça.** Els continguts en Ba, Al, Ti i Mn s'han analitzat mitjançant un espectròmetre ICP-AES Varian Liberty 150 de les instal·lacions del W.M. Keck Collaboratory for Plasma Spectrometry del College of Oceanic and Atmospheric Sciences (Oregon State University, Corvallis, US). El procediment utilitzat per a obtenir la quantitat d'elements traça de la sub-mostra es basa en una digestió seqüencial a altes temperatures (~80°C) a partir d'un atac àcid amb HNO_3 , HCl i HF . Per a obtenir la concentració de bari biogènic s'aplica també un factor de correcció per eliminar influències del bari litogènic (Dymond et al., 1992):

$$\text{bari biogènic (bio-Ba)} = \text{total-Ba} - \text{Al} \times \text{Ba/Al}_c \quad (1.9)$$

on total-Ba i Al són les concentracions mesurades amb l'ICP-AES i Ba/Al_c és la relació terrígena entre aquests dos elements. En el cas de la mar d'Alborán, i com s'explica en el Capítol 5, s'ha escollit un valor de $Ba/Al_c = 0,0033$.

1.4.3. Eines de suport (I): les imatges de satèl·lit

Per tal d'estudiar l'evolució de les estructures oceanogràfiques a les aigües superficials i els processos biològics associats, s'han utilitzat, de manera qualitativa, dos tipus d'imatges de satèl·lit:

- Imatges de la temperatura superficial diària de l'aigua de mar ("Sea Surface Temperature", SST) obtingudes amb el sensor Advanced Very High-Resolution Radiometer (AVHRR) instal·lat als satèl·lits de la NOAA. Les imatges han estat obtingudes de l'"Intelligent Satellite Data Information System" (ISIS) del "Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt" (DLR) (Centre Alemany d'Aviació i Vols Espacials).

- Imatges de la concentració de clorofil·la *a* diària obtingudes amb el sensor Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor (SeaWiFS). Les imatges han estat obtingudes de la pàgina web de la "Marine Environment Unit of the Space Applications Institute" (Joint Research Centre, European Commission, <http://www.me.sai.jrc.it>).

L'anàlisi temporal de les imatges de SST ha estat útil per a localitzar els girs WAG i EAG i, per tant, el trajecte del doll d'aigua atlàntica que entra per l'estret de Gibraltar i l'AOF.

L'anàlisi de les imatges SeaWiFS ha permès monitoritzar la dinàmica del fitoplàncton relacionada amb aquests estructures hidrològiques.

1.4.4. Eines de suport (II): dades meteorològiques i hidrològiques

Les dades de meteorologia s'han obtingut de l'"Instituto Español de Meteorología". En concret, en aquest estudi s'ha utilitzat la direcció, la velocitat i la freqüència del vent de l'estació d'Almeria (36° 50' N, 02° 23' W).

Les dades d'hidrologia s'han obtingut de la "Confederación Hidrográfica del Sur". En concret, s'han utilitzat les dades de cabal dels rius Guadiaro a l'estació d'aforament número 60 de San Pablo de Buceite, i Guadalhorce a l'estació d'aforament número 35 de Las Millanas.

REFERÈNCIES

- Allen, J.T., Smeed, D.A., Tintoré, J. i Ruiz, S., 2001. Mesoscale subduction at the Almeria–Oran front. Part 1: Ageostrophic flow. *Journal of Marine Systems*, 30: 263-285.
- Antoine, D., Morel, A. i André, J.M., 1995. Algal pigment distribution and primary production in the eastern Mediterranean as derived from coastal zone color scanner observations. *Journal of Geophysical Research*, 100 (C8): 16193-16209.
- Antoine, D., André, J.M. i Morel, A., 1996. Oceanic primary production 2. Estimation at global scale (coastal zone color scanner) chlorophyll. *Global Biogeochemical Cycles*, 10: 57-69.
- Armstrong, R., Lee, C., Hedges, J., Honjo, S. i Wakeham, S., 2002. A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on the quantitative association of POC with ballast minerals. *Deep-Sea Research II*, 49: 219-236.
- Arnone, R.A., Wiesenburg, D.A. i Saunders, K.D., 1990. The origin and characteristics of the Algerian Current. *Journal of Geophysical Research*, 95 (C2): 1587-1598.
- Baldacci, A., Corsini, G., Grasso, R., Manzella, G., Allen, J.T., Cipollini, P., Guymer, T.H. i Snaith, H.M., 2001. A study of the Alboran Sea mesoscale system by means of empirical orthogonal function decomposition of satellite data. *Journal of Marine Systems*, 29: 293-311.
- Behrenfeld, M. i Falkowski, P., 1997. Photosynthetic rates derived from satellite-based chlorophyll concentration. *Limnology and Oceanography*, 42 (1): 1-20.
- Benzohra M. i Millot, C., 1995a. Characteristics and circulation of the surface and intermediate water masses off Algeria. *Deep-Sea Research*, 42 (10): 1803-1830.
- Berger, W., Fischer, K., Lai, C. i Wu, G., 1987. Ocean productivity and organic carbon flux. Part I. Overview and maps of primary production and export production. Technical Report Reference Series 87-30, SIO, Scripps Institution of Oceanography, University of California.
- Berger, W.H. i Wefer, G., 1990. Export production: seasonality and intermittency, and paleoceanographic implications. *Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 89: 245-254.
- Bernstein, R.E., Byrne, R.H., Betzer, P.R. i Greco, A.M., 1992. Morphologies and transformations of celestite in seawater: The role of acantharians in strontium and barium geochemistry. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 56: 3273-3279.
- Betzer, P.R., Showers, W.J., Laws, E.A., Winn, C.D., Ditullio, G.R. i Kroopnick, P.M., 1984. Primary productivity and particle fluxes on a transect of the Equator at 153 degrees W in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Research*, 31: 1-11.

- Bishop, J.K.B., 1988 The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. *Nature*, 331: 341–343.
- Bosc, E., Bricaud, A. i Antoine, D., 2004. Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of SeaWiFS observations. *Global Biogeochemical Cycles*, 18: 1005.
- Claustre, H., Kerherve, H.P., Marty, J.C., Prieur, L., Videau, C. i Hecq, J.H., 1994. Phytoplankton dynamics associated with a geostrophic front: Ecological and biogeochemical implications. *Journal of Marine Research*, 52: 711-742.
- Dehairs, F., Fagel, N., Antia, A.N., Peinert, R., Elskens, M. i Goeyens, L., 2000. Export production in the Bay of Biscay as estimated from barium -barite in settling material: A comparison with new production. *Deep-Sea Research I*, 47: 583–601.
- Dugdale, R.C. i Goering, J.J., 1992. Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnology and Oceanography*, 12: 196-206.
- Dymond, J., Suess, E. i Lyle, M., 1992. Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography*, 7: 163–181.
- Emerson, S., Fischer, K., Reimers, C. i Heggie, D., 1985. Organic carbon dynamics and preservation in deep-sea sediments. *Deep-Sea Research*, 32: 1-22.
- Eppley, R.W. i Peterson, B.J., 1979. Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. *Nature*, 282: 677-680.
- Fabres, J., Calafat, A., Sanchez-Vidal, A., Canals, M. i Heussner, S., 2002. Composition and spatio-temporal variability of particle fluxes in the Western Alboran Gyre, Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems*, 33-34: 431-456.
- Fabres, J., Sanchez-Vidal, A., Calafat, A., Canals, M., Heussner, S. i Delsaut, N., 2004. Biological and physical control on particle transfer to mesopelagic depths. Results of a High Frequency Flux Experiment in the Western Alboran Sea (Western Mediterranean) (enviat a *Deep-Sea Research*).
- Fagel, N., Dehairs, F., Peinert, R., Antia, A. i André, L., 2004. Reconstructing export production at the NE Atlantic margin: Potential and limits of the Ba proxy. *Marine Geology*, 204 (1-2): 11-25.
- Falkowski, P. G., Ziemann, D., Kolber, Z. i Bienfang, P.K., 1991. Role of eddy pumping in enhancing primary production in the ocean. *Nature*, 352: 55-57.
- Fielding, S., Crisp, N., Allen, J.T., Hartman, M.C., Rabe, B. i Roe, H.S.J., 2001. Mesoscale subduction at the Almeria-Oran Front. Part 2: Biophysical interactions. *Journal of Marine Systems* 30: 287-304.
- François, R., Honjo, S., Manganini, S.J. i Ravizza, G.E., 1995. Biogenic barium fluxes to the deep sea: Implications for paleoproductivity reconstruction. *Global Biogeochemical*

- Cycles, 9: 289–303.
- François, R., Honjo, S., Krishfield, R. i Manganini, S., 2002. Factors controlling the flux of organic carbon to the bathypelagic zone of the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 16 (4): 1087.
- Ganeshram, R.J., François, R., Commeau, J. i Brown-Leger, S.L., 2003. An experimental investigation of barite formation in sea-water. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 67: 2599-2605.
- Garcia-Gorriz, E. i Carr, M.E., 1999. The climatological annual cycle of satellite-derived phytoplankton pigments in the Alboran Sea. *Geophysical Research Letters*, 26 (19): 2985-2988.
- Garcia-Gorriz, E. i Carr, M.E., 2001. Physical control of phytoplankton distributions in the Alboran Sea: A numerical approach. *Journal of Geophysical Research*, 106 (C8): 16795-16805.
- Gascard, J.C. i Richez, C., 1985. Water masses and circulation in the Western Alboran Sea and the Strait of Gibraltar. *Progress in Oceanography*, 15: 157-215.
- Gaudy, R. i Youssara, F., 2003. Variations of zooplankton metabolism and feeding in the frontal area of the Alboran Sea (western Mediterranean) in winter. *Oceanologica Acta*, 26 (2): 179-189.
- Gingele, F. i Dahmke, A., 1994. Discrete barite particles and barium as tracers of paleoproductivity in South Atlantic sediments. *Paleoceanography*, 9: 151-168.
- Heburn, G.W. i La Violette, P.E., 1990. Variations in the structure of the anticyclonic gyres found in the Alboran Sea. *Journal of Geophysical Research*, 95 (C2): 1599-1613.
- Heussner, S., Ratti, C. i Carbonne, J., 1990. The PPS 3 time-series sediment trap and the trap sample processing techniques used during the ECOMARGE experiment. *Continental Shelf Research*, 10 (9-11): 943-958.
- Klaas, C. i Archer, D.E., 2002. Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: Implications for the rain ratio. *Global Biogeochemical Cycles*, 16 (4): 63-77.
- Knauer, G.A., Redalje, D.G., Harrison, W.G. i Karl, D.M., 1990. New production at the VERTEX time-series site. *Deep-Sea Research*, 37: 1121-1134.
- Kristensen, E., Andersen, F.Ø. i Blackburn, T.H., 1992. Effects of benthic macrofauna and temperature on degradation of macroalgal detritus: The fate of organic carbon. *Limnology and Oceanography*, 37: 1404–1419.
- La Violette, P.E., 1986. Short-term measurements of surface currents associated with the Alboran Sea gyre during Donde Va?. *Journal of Physical Oceanography*, 16: 262-279.
- La Violette, P.E., 1990. The Western Mediterranean Circulation Experiment (WMCE):

- Introduction. *Journal of Geophysical Research*, 95 (C2): 1511-1514.
- Lampitt, R.S. i Antia, A.N., 1997. Particle flux in deep seas: Regional characteristics and temporal variability. *Deep-Sea Research*, 44 (8): 1377-1403.
- Lee, C., 1992. Controls on organic carbon preservation: The use of stratified water bodies to compare intrinsic rates of decomposition in oxic and anoxic systems. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 56: 3323-3335.
- Lohrenz, S.E., Wiesenburg, D.A., DePalma, I.P., Johnson, K.S. i Gustafson, D.E., 1988. Interrelationships among primary production, chlorophyll, and environmental conditions in frontal regions of the Western Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research*, 35 (5): 793-810.
- Lutz, M., Dunbar, R. i Caldeira, K., 2002. Regional variability in the vertical flux of particulate organic carbon in the ocean interior. *Global Biogeochemical Cycles*, 16 (3): 1037.
- Martin, J.H., Knauer, G., Karl, D.M. i Broenkow, W.W., 1987. VERTEX: Carbon cycling in the northeast Pacific. *Deep-Sea Research*, 34 (2): 267-285.
- Mayer, L.M., 1994a. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chemical Geology*, 114: 347-363.
- Mayer, L.M., 1994b. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 58: 1271-1284.
- Millot C., 1999. Circulation in the Western Mediterranean sea. *Journal of Marine Systems*, 20: 423-442.
- Monaco, A. i Peruzzi, S., 2002. The Mediterranean Targeted Project MATER - a multiscale approach of the variability of a marine system - overview. *Journal of Marine Systems*, 33-34: 3-21.
- Monnin, C., Jeandel, C., Cattaldo, T. i Dehairs, F., 1999. The marine barite saturation state of the world oceans. *Marine Chemistry*, 65: 253-261.
- Moran, X.A.G. i Estrada, M., 2001. Short-term variability of photosynthetic parameters and particulate and dissolved primary production in the Alboran Sea (SW Mediterranean). *Marine Ecology Progress Series*, 212: 53-67.
- Morel, A. i Prieur, L., 1977. Analysis of variations in ocean color. *Limnology and Oceanography*, 22(4): 709-722.
- Mortlock, R.A. i Froelich, P.N., 1989. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments. *Deep-Sea Research*, 36: 1415-1426.
- Müller, P.J. i Suess, E., 1979. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the ocean, I, Organic carbon preservation. *Deep-Sea Research*, 26: 1347-1362.

- Najjar, R. G., Sarmiento, J.L. i Toggweiler, J.R., 1992. Downward transport and fate of organic matter in the ocean: Simulations with a general circulation model, *Global Biogeochemical Cycles*, 6: 45–76.
- Nieuwenhuize, J., Maas, Y.E.M. i Middelburg, J.J., 1994. Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials. *Marine Chemistry*, 45: 217-224.
- Pace, M. L., Knauer, G.A., Karl, D.M. i Martin, J.H., 1987. Primary production and vertical flux in the eastern Pacific Ocean. *Nature*, 325: 803-804.
- Parrilla, G. i Kinder, T., 1987. Oceanografía física del mar de Alboran. *Boletín de la Institución Española de Oceanografía*, 4 (1): 133-165.
- Paytan, A., Kastner, M. i Chavez, F., 1996. Glacial to interglacial fluctuations in productivity in the Equatorial Pacific as indicated by marine barite. *Science*, 274: 1355-1357.
- Ridgwell, A.J., 2003. An end to the “rain ratio” reign?. *Geochemistry, Geophysics and Geosystems*, 4 (6): 1051.
- Rodier M. i Le Borgne, R., 1997. Export flux of particles at the equator in the western and central Pacific ocean. *Deep-Sea Research II*, 44: 2085-2113.
- Ruiz, J., Echevarría, F., Font, J., Ruiz, S., García, E., Blanco, J.M., Jiménez-Gómez, F., Prieto, L., González-Alaminos, A., García, C.M., Cipollini, P., Snaith, H., Bartual, A., Reul, A. i Rodríguez, V., 2001. Surface distribution of chlorophyll, particles and gelbstoff in the Atlantic jet of the Alboran Sea: From submesoscale to subinertial scales of variability. *Journal of Marine Systems*, 29: 277-292.
- Sanchez-Vidal, A. Calafat, A., Canals, M., Frigola, J. i Fabres, J., 2004. Particle fluxes and organic carbon balance across the Eastern Alboran Sea (SW Mediterranean Sea). *Continental Shelf Research* (rebut el 7 d'octubre de 2003, revisat el 27 de juliol de 2004).
- Sarhan, T., Garcia Lafuente, J., Vargas, M., Vargas, J.M. i Plaza, F., 2000. Upwelling mechanisms in the northwestern Alboran Sea. *Journal of Marine Systems*, 23: 317-331.
- Sarnthein, M., Winn, K., Duplessy, J.C. i Fontugne, M.R., 1988. Global variations of surface ocean productivity in low and mid latitudes: Influence on CO₂ reservoirs of the deep ocean and atmosphere during the last 21,000 years. *Paleoceanography*, 3: 361-399.
- Schmitz, B., 1987. Barium, equatorial high productivity and the northward wandering of the Indian continent. *Paleoceanography*, 2: 63-77.
- SCOR, 1990. The Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS). Science Plan. August 1990.
- Smith, W.H.F. i Sandwell, D.T., 1997. Global seafloor topography from satellite altimetry and ship depth soundings. *Science*, 277: 1957-1962.
- Suess, E., 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans: Surface productivity and oxygen utilization. *Nature*, 288: 260-263.

- Thomsen, L. i Ritzrau, W., 1996. Aggregate studies in the benthic boundary layer at a continental margin. *Journal of Sea Research*, 36: 143-14.
- Tintore, J., La Violette, P.E., Blade, I. i Cruzado, A., 1988. A study of an intense density front in the Eastern Alboran Sea: The Almeria-Oran Front. *Journal of Physical Oceanography*, 18: 1384-1397.
- Videau, C., Sournia, A., Prieur, L. i Fiala, M., 1994. Phytoplankton and primary production at selected sites in the geostrophic Almeria-Oran Front system (SW Mediterranean Sea). *Journal of Marine Systems*, 5: 235-250.
- Yoder, J., McClain, C.R., Feldman, G.C. i Esaias, W.E., 1993. Annual cycles of phytoplankton chlorophyll concentrations in the global ocean: a satellite view. *Global Biogeochemical Cycles*, 7 (1): 181-193
- Zakardjian, B. i Prieur, L., 1998. Biological and chemical signs of upward motions in permanent geostrophical fronts of the Western Mediterranean. *Journal of Geophysical Research*, 103 (C12): 27849-27866.