



Universitat Autònoma de Barcelona

FACULTAT DE CIÈNCIES

Secció de Ciències Ambientals

**Reconstrucció de les temperatures superficials de l'aigua i de
l'aire del Skagerrak (Escandinàvia) dels darrers 2000 anys**

Memòria del Projecte Fi de Carrera de Ciències Ambientals

Presentada per Gemma Rueda Ferrer

Tutor: Antoni Rosell-Melé

Bellaterra, juny de 2007.

AGRAÏMENTS

A l'Antoni Rosell-Melé, per a tutoritzar-me el projecte i explicar-me tantes coses interessants d'aquest món de la investigació, fins fa poc desconegut per a mi.

A la Marina Escala, per tot el que m'ha ensenyat al laboratori, per tot el suport i els ànims que m'ha donat sempre i per totes les hores que ens hem passat colze a colze.

Als companys del laboratori, que sempre que he tingut dubtes m'han ajudat i m'han ensenyat que moltes de les coses que passen al labo són "gafes del oficio".

Als meus pares, per el seu suport i recolzament constant sense els quals m'hauria costat molt arribar fins aquí.

A la Queralt, la Ceci i la Tona, per totes les bones estones compartides al piset, per les xerrades inacabables, els riures tontos, per el 17 de maig,... i sobretot per haver estat les meves animadores en aquest curs tan estressant...Sou molt especials, ja ho sabeu, EH!

A la Glòria, l'Erika i la Ita, grans companyes i amigues que m'emporto de la UAB, amb qui he compartit molts bons moments en aquests 4 anys, pels ànims i el suport que m'han donat en aquest darrer any.

A tota la colla de Torelló i de Sant Pere amb qui comparteixo bones estones al cap de setmana, bàsiques per a recarregar les piles i començar la setmana amb força. En especial a la Nuri, la Miriam i la Laia, que sempre estan aquí per a escoltar i animar!

A en Troy, per saber treure ànims d'on quasi no en quedaven, per cuidar-me tant i tenir tanta paciència.

ÍNDEX

1. INTRODUCCIÓ	5
1.1 Les temperatures a la Terra durant els últims 2000 anys	5
1.2 Reconstruint les temperatures del passat	11
1.2.1 Mesures instrumentals	11
1.2.2 <i>Proxies</i> de temperatura	11
1.2.2.1 TEX ₈₆	14
1.2.2.2 BIT	19
1.2.2.3 MAAT i pH	19
1.3 Objectius	21
1.4 Descripció de la zona d'estudi	22
1.4.1 Situació geogràfica	22
1.4.2 Context oceanogràfic i sedimentari	23
2. METODOLOGIA	27
2.1 Preparació de les mostres	28
2.1.1 Eliminació d'aigua	28
2.1.2 Extracció de la matèria orgànica	28
2.1.3 Saponificació	29
2.2 Anàlisi instrumental de les mostres	30
2.2.1 Funcionament el sistema HPLC/APCI-MS	30
2.2.1.1 HPLC	30
2.2.1.2 APCI	31
2.2.1.3 Espectròmetre de masses	33
2.2.2 Integració dels cromatogrames	34
2.2.3 Rang lineal	35
2.2.4 Precisió i reproductibilitat	36
3. RESULTATS	39
3.1 TEX ₈₆	39
3.2 MAAT	40
3.3 BIT	41
3.4 pH	43

4. DISCUSSIÓ	47
4.1 TEX ₈₆	47
4.2 MAAT	48
4.3 BIT	49
4.4 pH	50
4.5 Comparació dels valors obtinguts del TEX ₈₆ i del MAAT amb altres dades	51
4.5.1 Registres instrumentals	51
4.5.2 Mesura de l'índex U ₃₇ ^K en alquenones	56
4.5.3 Mesura de δ ¹⁸ O de foraminífers bentònics	58
4.5.4 Registre instrumental per a diverses regions de Noruega	60
5. CONCLUSIONS	65
6. PRESSUPOST	69
7. PROGRAMACIÓ	73
8. ANNEX	77
9. REFERÈNCIES	85

1. INTRODUCCIÓ

1. INTRODUCCIÓ

1.1 Les temperatures a la Terra durant els últims 2000 anys

El 1999 Michael Mann *et al.* publicaren un article a la revista *Nature*, en què s'exposava que les temperatures assolides al llarg dels darrers 25 anys del segle XX havien estat les més altes de tot el mil·lenni. Mann *et al.* van combinar dades procedents de diverses fonts independents per a estimar les temperatures de l'Hemisferi Nord dels darrers 1000 anys i les van plasmar en un sol gràfic, que, per la seva forma, anomenaren la "corba del pal d'hoquei" (Mann *et al.* 1998 i 1999). L'increment exponencial de la temperatura en els últims anys s'ha atribuït a l'activitat humana, ja que sobresurt de les tendències climàtiques dels darrers 2000 anys. L'informe del Panell Intergovernamental sobre Canvi Climàtic de l'ONU (IPCC) de l'any 2001 va recolzar aquesta hipòtesi i a partir d'aquí la coneixença de la *corba del pal de hoquei* s'ha extès a gran part de la comunitat científica i als mitjans de comunicació (NRC, 2006). Altres grups científics han estimat la temperatura dels darrers segles utilitzant fonts diferents a les de Mann *et al.* (1998 i 1999), obtenint resultats similars.

De les reconstruccions de temperatura globals de l'aire disponibles pels últims 2000 anys se'n deriven dues tendències principals: un període de temperatures relativament altes al voltant del segle XI, que alguns anomenen *òptim climàtic medieval* i un altre període de temperatures baixes o *petita edat del gel* entre el 1500 i el 1850 AD. La figura 1.1 mostra diverses reconstruccions de temperatura superficial mitjana pels darrers 1300 anys, algunes realitzades a partir de registres instrumentals i altres estimades mitjançant *proxies* (veure apartat 1.2.2). La descripció de cada sèrie de temperatura representada a la figura 1.1 així com el període de temps que representa i la referència d'on prové estan resumides a la taula 1.1.

La figura 1.1a representa la temperatura mitjana superficial anual des del 1850 DC, procedent de dos registres instrumentals de temperatura de l'Hemisferi Nord. Una està basada només en temperatures de l'aire durant el període 1781-2004 (CRUTEM2v) i l'altra combina temperatures de l'aire i temperatures superficials del mar per al període 1856-2005 (HadCRUT2v). Tanmateix s'hi representen les incerteses associades a la sèrie HadCRUT2v, les quals es deuen a la incompleta cobertura espacial dels registres instrumentals al llarg del temps. La figura 1.1a mostra que pel que fa a les temperatures del registre HadCRUT2v, aquestes incerteses són majors al segle XIX que al XX i que en les darreres dues dècades s'ha esdevingut un increment accentuat de les temperatures mitjanes anuals a

l'hemisferi nord, en comparació a la tendència de les temperatures mitjanes dels darrers 150 anys. D'altra banda, el registre de temperatures CRUTEM2v mostra una

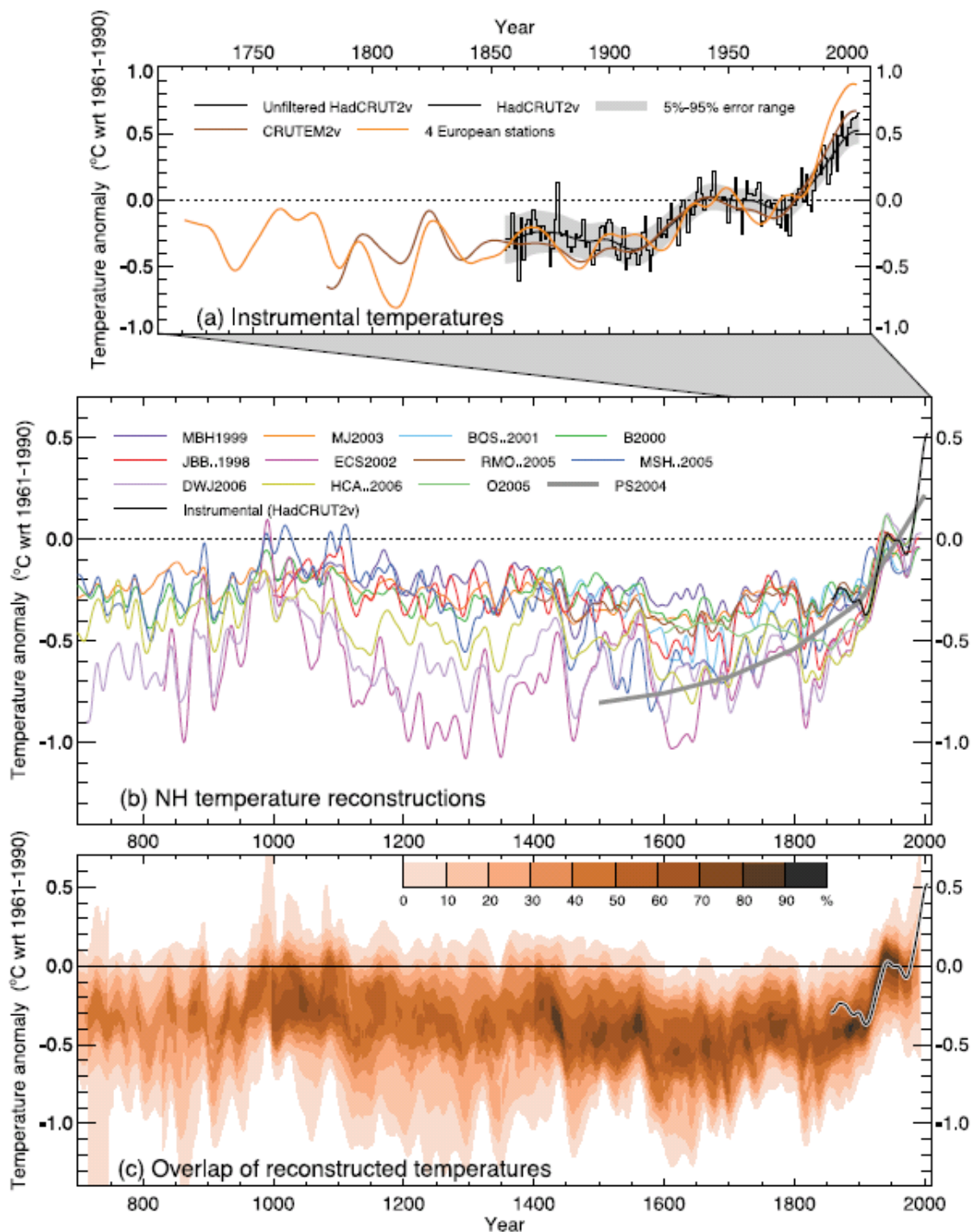


Figura 1.1 Registres de variació de temperatura a l'Hemisferi Nord durant els darrers 1300 anys. (a) Temperatura mitjana anual a partir dels registres instrumentals identificats a la taula 1.1. (b) Reconstruccions utilitzant múltiples registres climàtics *proxy*, identificats a la taula 1.1. Inclou els tres primers registres que es van publicar (JBB..1998, MBH..1999 i BOS..2001), els nou publicats recentment (B2000, ECS2002, MJ2003, PS2004, MSH2005, O2005, RMO2005, HCA..2006 i DWJ2006) i el registre instrumental HadCRUT2v en negre. (c) Superposició de totes les anomalies de temperatura publicades, identificades a la taula 1 (excepte RMO..2005 i PS2004). Es mostra el registre instrumental HadCRUT2v en negre. Totes les temperatures representen anomalies (°C) respecte la mitjana entre 1961 i 1990. Font: Jansen, E., Overpeck, J., Briffa, K.R. Duplessy, J.C., Joos, F., Masson-Delmotte, V., Olago, D., Otto-Bliesner, B., Peltier, W.R., Rahmstorf, S., Ramesh, R., Raynaud, R., Rind, D., Solomina, O., Villalba, R. i Zhang, D. (2007)

Taula 1.1 Període, descripció i referència de les sèries de temperatura representades a la figura 1.1

Registres instrumentals				
Sèrie	Període	Descripció		Referència
HadCRUT2v	1856-2005	Temperatures de l'Hemisferi Nord, de l'aire i de la superfície del mar		Jones i Moberg, 2003
CRUTEM2v	1781-2004	Temperatures de l'aire de l'Hemisferi Nord		Jones i Moberg, 2003, extès amb dades de Jones <i>et al.</i> 2003
4 European Stations	1721-2004	Mitjana de Centre Anglaterra, Deilt, Berlin i Upssala		Jones <i>et al.</i> , 2003
Reconstruccions de temperatura basades en <i>proxies</i>				
Sèrie	Període	Estació reconstruïda	Regió	Referència
JBB..1998	1000-1991	Estiu	Terra, 20°N-90°N	Jones <i>et al.</i> , 1998; calibrat per Jones <i>et al.</i> , 2001
MBH1999	1000-1980	Anual	Terra + mar, 0-90°N	Mann <i>et al.</i> , 1999
BOS..2001	1402-1960	Estiu	Terra, 20°N-90°N	Briffa <i>et al.</i> , 2001
ECS2002	831-1992	Anual	Terra, 20°N-90°N	Esper <i>et al.</i> , 2002; recalibrat per Cook <i>et al.</i> , 2004
B2000	1-1993	Estiu	Terra, 20°N-90°N	Briffa, 2000; calibrat er Briffa <i>et al.</i> , 2004
MJ2003	200-1960	Anual	Terra + mar, 0-90°N	Mann i Jones, 2003
RMO..2005	1400-1960	Anual	Terra + mar, 0-90°N	Rutherford <i>et al.</i> , 2005
MSH..2005	1-1979	Anual	Terra + mar, 0-90°N	Moberg <i>et al.</i> , 2005
DWJ2006	713-1995	Anual	Terra, 20°N-90°N	D'Arrigo <i>et al.</i> , 2006
HCA..2006	558-1960	Anual	Terra, 20°N-90°N	Hegerl <i>et al.</i> , 2006
PS2004	1500-2000	Anual	Terra, 0-90°N	Pollack i Smerdon, 2004, nivell de referència ajustat seguint Moberg <i>et al.</i> , 2005.
O2005	1600-1990	Estiu	Global, terra.	Oerlemans, 2005

variabilitat similar tot i que la taxa d'escalfament a partir de l'any 1980 és major que per a l'altre registre. A la figura 1.1a també s'hi representen les dades de quatre registres Europeus (Centre Anglaterra, De Bilt, Berlin i Uppsala), que permeten reconstruir la temperatura mitjana anual de l'aire pel període 1721-2004, tot i que en un context geogràfic més limitat. En aquest registre s'observa que l'escalfament dels darrers 20-30 anys és major en aquesta zona que l'observat en els registres de l'Hemisferi Nord en general (CRUTEM2v).

En general, els pocs registres instrumentals de temperatura disponibles anteriors al 1850 DC, mostren que l'escalfament observat després de 1980 és únic comparat amb les mesures realitzades en els últims 280 anys. Estudis recents de registres instrumentals, documentals i *proxy* centrats en temperatures Europees també estimen que l'escalfament del segle XX no té precedents i que l'estiu de 2003 ha estat molt probablement el més càlid dels darrers 500 anys (Luterbacher *et al.* 2004, Guiot *et al.* 2005). Per a poder entendre el comportament del recent canvi en la tendència de la temperatura, així com atribuir correctament els mecanismes i les

causes, cal realitzar reconstruccions que incloguin el major període de temps i cobertura geogràfica possibles (Bradley *et al.* 2003, Jones i Mann, 2004) i per això s'utilitzen *proxies* (veure apartat 1.2.2).

A la figura 1.1b es mostren dotze estimacions de la temperatura mitjana de l'Hemisferi Nord, entre les quals hi ha les tres primeres estimacions que es van publicar per al període posterior a 1000 DC, amb resolució anual (Mann *et al.*, (1999); Jones *et al.* (1998) i Briffa *et al.*, (2001)). La reconstrucció de Mann *et al.* (1999) representa temperatures mitjanes anuals i està estimada a partir de diverses *proxies*, és a dir, és un anàlisi *multiproxy*. Inclou dades extretes a partir de l'amplada dels anells dels arbres, testimonis de gel i arxius històrics, a més de registres instrumentals a partir del segle XVIII. Aquesta reconstrucció de 900 anys mostra fluctuacions per dècada d'amplitud major a 0.3°C sobreposades a una tendència negativa de 0.15°C, seguida per un escalfament de 0.4°C, que coincideix amb el que s'observa en el registre instrumental durant la primera meitat del segle XX. D'altra banda la reconstrucció de Jones *et al.* (1998) està basada en un nombre menor de *proxies* que la de Mann *et al.*, mentre que la de Briffa *et al.* (2001) està basada en només tres sèries de temperatura estimades a partir d'anells dels arbres d'una àrea del tròpic, i remunta només fins el 1400 DC. Aquestes dues reconstruccions indiquen un major rang de variabilitat de temperatura uns centenars d'anys abans del segle XX i suggereixen també unes condicions relativament més fredes durant el segle XVII que les representades en les estimacions de Mann *et al.* (1998 i 1999). Com ja s'ha comentat, la reconstrucció de Mann *et al.* (1999) ha estat anomenada com la corba del pal d'hoquei, degut a la forma que presenta el gràfic de l'estimació de la temperatura respecte el temps. Aquesta corba ha estat àmpliament criticada per diversos estudis; per exemple, McIntyre i McKittrick (2003) van publicar que no podien replicar els resultats de Mann *et al.* (1998), però el 2007 Wahl i Ammann han demostrat que és degut a diferències en la forma en que aquests autors havien aplicat el mètode de Mann *et al.* (1998) i que la reconstrucció original s'hauria de duplicar utilitzant les dades originals. De nou, McIntyre i McKittrick (2005a,b) van criticar els detalls del mètode de Mann *et al.* (1998), principalment pel que fa a la verificació independent de l'estimació obtinguda mitjançant els *proxies* amb reconstruccions instrumentals de temperatura del segle XIX, entre d'altres. Wahl i Amman (2006) estimen que l'amplitud de l'anomalia de temperatura de la reconstrucció dels últims anys (0.5°C) és molt petita.

En el Quart Informe Assessor del Panell Intergovernamental sobre el Canvi Climàtic, publicat a principis del 2007 (Jansen *et al.*, 2007), s'han publicat noves estimacions de temperatura mitjana anual de l'Hemisferi Nord per als darrers 1000

o 2000 anys, realitzades a partir de *proxies* (Esper *et al.*, 2002; Mann i Jones, 2003; Moberg *et al.*, 2005; Rutherford *et al.*, 2005; D'Arrigo *et al.*, 2006, Briffa *et al.* 2004; Oerlemans, 2005, Pollack i Smerdon, 2004). Aquestes reconstruccions, a partir de l'any 700 DC, estan representades a la figura 1.1b, junt amb les tres primeres sèries que es publicaren (Mann *et al.*, 1999; Jones *et al.*, 1998; Briffa *et al.*, 2001) Totes aquestes reconstruccions no són independents ja que hi ha alguns arxius com dades d'anells d'arbres que s'han utilitzat en més d'una reconstrucció. Briffa *et al.* (2000) van analitzar els anells dels arbres de diverses localitats del Nord d'Euràsia, aplicant una tècnica estadística que els va permetre estimar la temperatura a una resolució de centenars d'anys. Tot i que aquestes dades són representatives de l'estiu del Nord d'Euràsia, es van utilitzar més endavant per a realitzar una regressió lineal respecte la temperatura mitjana anual de l'Hemisferi Nord, per a aportar una estimació de les temperatures de l'estiu els darrers 2000 anys (Briffa *et al.*, 2004). Esper *et al.* (2002) van analitzar anells d'arbres de 14 localitats d'Euràsia i Amèrica del Nord, i van obtenir unes variacions per cada deu anys que coincidien amb la reconstrucció de Mann *et al.* (1998) per al període 1900-1977. Aquesta reconstrucció mostra temperatures més fredes entre el segle XII i el XIV que altres sèries i és la que presenta temperatures més baixes en general de totes les reconstruccions disponibles. Mann i Jones (2003) van normalitzar vuit sèries de temperatura per a representar la variació en la temperatura mitjana anual de l'hemisferi nord al llarg dels darrers 1800 anys. Quatre d'aquestes vuit són estimacions *multiproxy*: s'han realitzat a partir d'isòtops d'oxigen, amplada dels anells dels arbres i registres històrics. Aquesta reconstrucció, representada amb una mitjana cada 10 anys, coincideix amb la temperatura mitjana per cada 10 anys de l'Hemisferi Nord obtinguda a partir del registre HadCRUT2v. Pollack i Smerdon (2004) van reconstruir la temperatura superficial mitjana anual del sol, i van estimar un escalfament general de la superfície del sol d'aproximadament 1.0°C en els darrers 500 anys. Moberg *et al.* (2005) van representar canvis de temperatura a petites escales de temps mitjançant l'amplada dels anells dels arbres i canvis a escales de temps majors a partir d'altres *proxies* (diatomees, foraminífers, *boreholes*,...), per a l'Hemisferi Nord. Aquesta reconstrucció és la que estima unes temperatures majors en comparació amb totes les reconstruccions disponibles del segle XX i XI, tot i que encara es troba per sota del nivell de temperatura assolit a partir del 1980 DC. Rutherford *et al.* (2005) van combinar algunes de les ja esmentades reconstruccions per a obtenir-ne una de nova, que es basa en un anàlisi de la reproduïbilitat dels resultats tenint en compte diversos factors com la forma de tractar els resultats, el tipus de *proxy* utilitzat, etc. Oerlemans (2005) va utilitzar

169 registres de llargada de les glaceres per a construir una història de temperatura per a tot el globus. Aquesta reconstrucció suggereix que a partir de la segona meitat del segle XIX hi ha hagut un escalfament moderat, arribant a un increment d'uns 0.6°C cap a la meitat del segle XX. D'Arrigo *et al.* (2006) van utilitzar únicament dades d'anells dels arbres, però en una quantitat major que els altres estudis, sobretot a la regió d'Amèrica del Nord. Aquesta reconstrucció és similar a la de Esper *et al.* (2002) i estima temperatures baixes durant els segles IX, XIII i XIV, per sota de la majoria de reconstruccions disponibles. Hegerl *et al.* (2006) van utilitzar 14 sèries regionals, de les quals 3 no eren estimades a partir de l'amplada dels anells dels arbres (un registre d'isòtops d'Oxigen de Groenlàndia i dues sèries de Xina i Europa obtingudes a partir d'una mescla entre dades instrumentals i documentals entre d'altres). Aquesta reconstrucció es troba molt a prop del centre del rang definit per la resta de reconstruccions.

Totes aquestes reconstruccions de temperatura i les seves incerteses estadístiques es sobreposen a la figura 1.1c, la qual representa de forma esquemàtica la tendència més probable en l'anomalia de temperatures al llarg dels darrers 1300 anys a l'Hemisferi Nord. Segons aquest anàlisi *multiproxy*, molt probablement entre el segle XI i els inicis del XV s'haurien donat condicions càlides, entre el segle XVII i el XIX s'haurien donat condicions relativament fredes i al segle XX s'haurien donat les condicions més càlides de tot el període estudiat. Moltes reconstruccions mostren un breu màxim de temperatura previ a 1000 DC però només la de Moberg *et al.* (2005) mostra condicions de temperatura elevada entre el 990 DC i el 1050 DC i entre el 1080 DC i el 1120 DC comparables a les donades entre el 1940 DC i el 1950 DC. No obstant, la variabilitat a llarga escala d'aquesta reconstrucció està determinada per registres de baixa resolució que no es poden calibrar rigorosament amb temperatures instrumentals recents. Cap de les reconstruccions de la figura 1.1 mostra temperatures prèvies al segle XX que arribin al nivell de les temperatures registrades instrumentalment en les darreres dues dècades del segle XX. És important remarcar que a l'Hemisferi Nord hi ha pocs registres de temperatura realitzats a partir de *proxies* que estiguin ben datats i que cobreixin un llarg període de temps, sobretot per al període anterior al segle XVII. La majoria de registres es concentren en zones terrestres extratropicals i molts tenen major sensibilitat a les condicions de l'estiu que a les anuals o les de l'hivern. Canvis en l'estacionalitat del senyal de temperatura probablement limiten les conclusions anuals que es poden extreure de la interpretació d'aquests *proxies*, que són bàsicament sensibles a l'estiu (Jones *et al.*, 2003). Així doncs, aquesta anàlisi *multiproxy* suggereix un escalfament accentuat al segle XX en comparació amb els nivells de temperatura dels anteriors 400 anys. Tenint en compte les quatre

reconstruccions que van més enrere de 1000 anys, és probable que el segle XX hagi estat el més càlid de com a mínim els darrers 1300 anys. Considerant registres instrumentals de temperatura recents junt amb estimacions a partir de *proxies* és molt probable que la temperatura mitjana de la segona meitat del segle XX de l'Hemisferi Nord hagi estat la més alta de qualsevol període de 50 anys dels darrers 500 anys. La major incertesa associada a les estimacions de temperatura anuals basades en *proxies* dificulta la mesura del significat o la precedència de les altes temperatures observades en els registres instrumentals recents en el context del darrer mil·lenni.

En el present projecte s'utilitza una tècnica nova per a estimar les temperatures dels darrers 2000 anys de la zona de l'estret de Skagerrak, al nord de la península de Jutlàndia, per tal d'estudiar l'evolució del clima en aquesta zona i comparar-la amb la tendència del pal d'hoquei observada en diversos registres de l'hemisferi nord.

1.2 Reconstruint les temperatures del passat

Per a reconstruir temperatures de temps passats es poden utilitzar: (i) dades instrumentals (limitades ja que es remunten només als darrers 250 anys aproximadament) i (ii) *proxies* (indicadors mesurables que reconstrueixen de forma indirecte un o diversos paràmetres climàtics o ambientals no observables directament (Wefer *et al.*, 1999).

1.2.1 Mesures instrumentals

Per a calcular temperatures mitjanes superficials globals de forma representativa, cal combinar un nombre suficient de registres instrumentals procedents d'una àrea geogràfica extensa. En les zones continentals, aquests registres es basen en temperatures de l'aire mesurades amb termòmetres situats a 1.5 m del sòl o inclús a més alçada en el cas de zones amb un gruix de neu o gel considerable. En alguns indrets, podem trobar registres instrumentals de temperatura des del 1750 AD, però no és fins a voltants del 1950 AD que hi ha un nombre suficient d'estacions que registrin temperatures per tal d'estimar la temperatura mitjana global. En les zones oceàniques els registres es basen en mesures de la temperatura de l'aigua marina a prop de la superfície (*Sea Surface Temperatures*, SST). L'estimació de la temperatura mitjana global es realitza combinant les temperatures de l'aire i les SST.

1.2.2 Proxies de temperatura

Per a reconstruir paràmetres climàtics (p.e. temperatures) de períodes en què no existien registres instrumentals cal realitzar un anàlisi indirecte mitjançant un

proxy. Per a conèixer la relació algebraica que permetrà transformar les dades del *proxy* al paràmetre a determinar, es realitza una calibració utilitzant dades observades del paràmetre i del *proxy*. La validesa del *proxy* es determina segons el nivell de seguretat amb el qual es pot estimar el paràmetre en qüestió.

Cal tenir en compte que cada *proxy* pot estar afectat per més d'un paràmetre, per tant, una correlació perfecta entre el *proxy* i el paràmetre només es donarà en el cas que es considerin tots els factors influents, poc freqüent en els *proxies* coneguts fins ara. D'altra banda, presència de material al·lòcton a la zona estudiada, errors analítics i alteracions postdeposicionals diverses (p.e. diagenesi) poden emascarar el registre inicial del *proxy*. Per això les estimacions realitzades amb una combinació de diversos *proxies* independents, altrament reconstruccions *multiproxy*, on es mesclen diverses reconstruccions obtingudes amb mètodes independents, permeten obtenir una visió més fiable de la tendència climàtica del passat.

Hi ha *proxies* basats en la **interpretació d'arxius històrics** d'on es pot treure informació de canvis climàtics a partir de canvis en el comportament humà, canvis en les collites, etc.: en abundants regions del món es poden reconstruir temperatures de diversos segles a partir de documents antics com quaderns, diaris, registres de tribunals o les dates de collita del raïm per a produir vi. Segons alguns d'aquests documents, entre el 1500 i el 1850, a diverses regions del món van disminuir notablement les temperatures, per això es fa referència a aquest període com la *Petita Edat del Gel*. D'altra banda, sembla que a l'era medieval, entre el 900 i el 1300 AD, a Europa i a l'Àsia de l'est hi va haver períodes d'altres temperatures, que es van anar produint a diferents indrets de forma seqüencial. A partir d'arxius històrics també es pot reconstruir la **llargada de les glaceres** en el passat, i mitjançant models de dinàmica de glaceres, es poden conèixer canvis en el clima. Les taxes d'escalfament obtingudes a partir d'aquesta tècnica són comparables a mesures instrumentals del darrer segle. No obstant, la interpretació de les dades històriques i arqueològiques pot estar condicionada per altres factors desconeguts com malalties o canvis socials. És per això que normalment es confia més en reconstruccions de temperatures per *proxies* basats en mètodes científics, dels quals n'hi ha bastants. Un d'ells seria l'estudi de l'**amplada dels anells dels arbres**, la qual pot relacionar-se bàsicament amb dos paràmetres climàtics, la temperatura i la precipitació. L'extracció de cilindres dels troncs dels arbres permet obtenir un testimoni amb el registre d'amplades dels anells. Com que cada anell correspon a un cicle anual, amb la superposició de diversos testimonis procedents d'arbres de diferent antiguitat es pot reconstruir un registre continu del *proxy*, que actualment es remunta poc més de 12000 anys enrere. Un altre *proxy* àmpliament

utilitzat és la **composició d'isòtops d'oxigen (^{18}O i ^{16}O) i d'hidrogen (H i D) de les capes de gel** de zones com Groenlàndia o l'Antàrtida. Aquestes capes tenen atrapades petites bombolles d'aire que són testimoni de la composició química de l'aire en el moment en què es va dipositar el gel. Analitzant la composició isotòpica del gel es pot conèixer la temperatura de la regió on les molècules d'aigua es van evaporar i fins i tot la temperatura dels núvols en què aquestes molècules en fase gas es van condensar per a formar neu. No obstant, aquest mètode només es pot realitzar en àrees on el gel ha persistit, com Groenlàndia, l'Antàrtida i alguns pics muntanyosos de l'Àfrica, els Andes i l'Himàlaia. L'arxiu d'on s'extreu el gel són els testimonis de gel. Altrament, es pot mesurar el **perfil vertical de temperatura de sondeigs** excavats en roca, sòls congelats i gel, ja que les variacions de temperatura a la superfície terrestre es difonen en la profunditat, per conducció tèrmica. L'equació que regeix aquest procés es pot utilitzar per a convertir el perfil vertical de temperatura d'un d'aquests orificis en un registre de temperatura superficial respecte el temps. Els orificis resultants de l'extracció de testimonis de gel són útils per a calcular el perfil de temperatura i així poder comparar amb el resultat de la reconstrucció realitzada a partir dels isòtops d'oxigen dels testimonis de gel. L'arxiu d'on es calcula el perfil de temperatura s'anomena *borehole*. Tanmateix, mesurant la **composició isotòpica de ^{18}O dels esquelets de coralls i de les closques dels foraminífers en els sistemes marins i d'ostràcodes i diatomees en els lacustres**, es poden reconstruir paleotemperatures, ja que el fraccionament isotòpic depèn de la temperatura. Algunes espècies de corall, formen anells de carbonat de calci (CaCO_3) a l'esquelet a mesura que es desenvolupen. Aquests poden aportar informació per dues vies: segons l'amplada de l'anell, anàleg a la mesura de l'amplada dels anells dels arbres, o segons canvis en la composició química i isotòpica d'aquests anells, que reflecteixen la temperatura de l'aigua en la qual es van formar (NRC, 2006). A més, els microfòssils necessiten temperatures específiques de creixement; mesurant l'**abundància relativa de foraminífers als sediments dels oceans o de diatomees als sediments lacustres**, entre d'altres microfòssils, es pot obtenir una aproximació de la temperatura que hi havia quan aquests es van dipositar (Wefer *et al.*, 1999). Així mateix, la mesura de la **relació Mg/Ca en carbonats** de foraminífers i coralls en els sistemes marins i d'ostràcodes en els sistemes lacustres és un *proxy* que ha estat molt utilitzat en la darrera dècada per a reconstruir paleotemperatures de l'aigua. Es basa en que a mesura que augmenta la temperatura, el Ca es va substituint pel Mg (Lea, 2003). Darrerament, s'han realitzat estudis que mostren que mesurant les relacions Sr/Ca (Beck *et al.*, 1992) i U/Ca (Min *et al.*, 1995; Shen & Dunbar, 1995) en els esquelets de corall també es poden estimar les temperatures de l'aigua. D'altra banda, hi ha

dos *proxies* basats en **biomarcadors** per a estimar les temperatures de l'aigua; un és l'índex $U^{K'}_{37}$ mitjançant el qual a partir del nombre de dobles enllaços de les alquenones de cadena llarga sintetitzades per algunes espècies de fitoplàncton es pot determinar la temperatura de creixement del fitoplàncton, ja que el grau d'insaturacions d'aquestes molècules depèn de la temperatura a la qual han crescut (Brassell *et al.* 1986, Prahl & Wakeham, 1987). No obstant, encara no es coneix la funció bioquímica de les alquenones en els organismes d'on provenen, les algues haptòfites. A més, en alguns indrets no es troben en suficients quantitats com per a ser analitzats (Schouten *et al.*, 2002). La necessitat de conèixer més *proxies* per a realitzar anàlisis *multiproxy*, va portar a Schouten *et al.* (2002) a proposar un nou índex basat en biomarcadors, el **TEX₈₆**, que permet reconstruir temperatures a partir del nombre de ciclopentans presents als Glicerol Dialquil Glicerol Tetraèters (GDGTs), lípids que formen part de les membranes dels arqueobacteris presents a l'aigua (Schouten *et al.* 2002).

1.2.2.1 TEX₈₆

Dels tres dominis de la vida (Arquees, Bacteris i Eucariotes) els Arquees són els organismes més primitius, i divergeixen evolutivament i fenotípicament dels altres dos: només els arquees tenen enllaços èter als lípids de la membrana cel·lular i, com a procariotes que són, no presenten membrana nuclear (DeLong, 1998) (taula 1.2, figura 1.2).

Taula 1.2 Característiques bàsiques dels tres dominis de la vida. Font: Woese, CR. 1977

Concepte	Procariotes		Eucariotes
	Arquees	Bacteris	
Membrana nuclear	No	No	Sí
Enllaços de lípids de membrana	Èter	Èster	Èster

La distribució d'alguns lípids situats a la membrana cel·lular d'alguns organismes varia amb la temperatura de creixement. Aquest és el cas dels lípids que sintetitzen els arquees termòfils: els Glicerol Dialquil Glicerol Tetraèters (GDGTs), els quals poden contenir més de vuit anells ciclopentà (DeRosa i Gambacorta, 1988). En el cas dels GDGTs, el nombre d'anells ciclopentà augmenta amb la temperatura de creixement. La biosíntesi d'anells ciclopentà als lípids de membrana dels arquea termòfils es considera un mecanisme d'adaptació a la temperatura, ja que la presència d'anells ciclopentà manté la permeabilitat de la membrana amb els canvis de temperatura (Albers *et al.*, 2000).

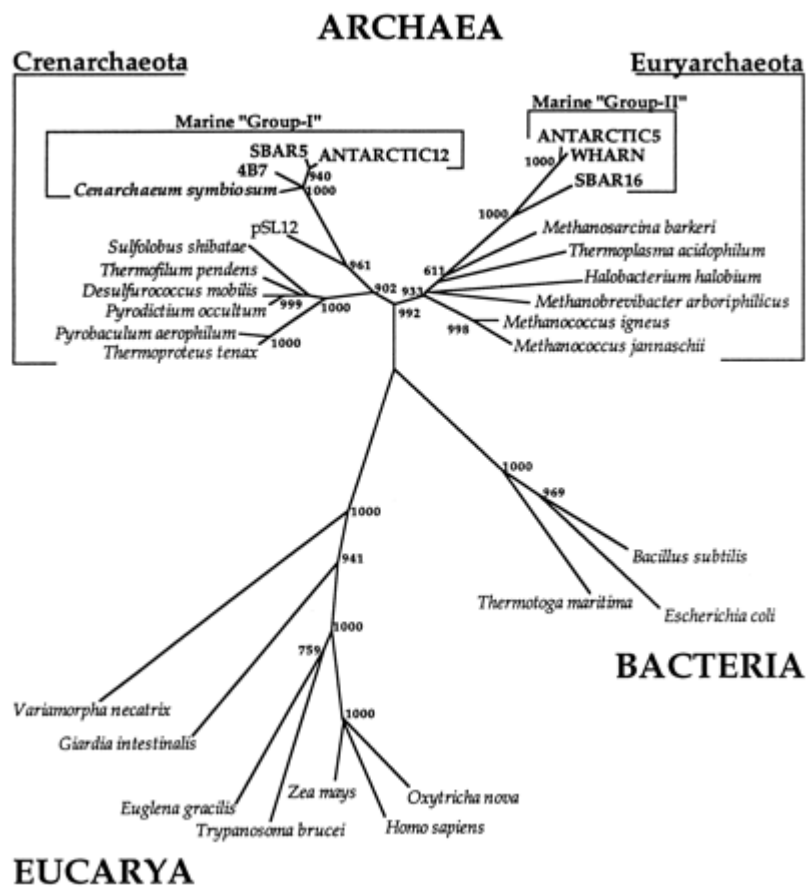


Figura 1.2 Arbre evolutiu d'algunes espècies. (DeLong *et al.* 1998)

En el domini Arquea, el grup dels crenarqueotes el componen espècies hipèrtermòfiles, que viuen a temperatures majors de 60°C i també espècies d'ambients relativament freds, presents als oceans i llacs amb temperatures de l'aigua entre els 0 i 30°C (Schouten *et al.* 2002). Aquests Crenarqueotes d'ambients relativament freds biosintetitzen GDGTs similars als hipèrtermòfils, però a més sintetitzen el GDGT I (crenarqueol, figura 1.3), el qual es diferencia per un anell ciclohexà en comptes de ciclopentà com la resta de GDGTs. Es considera que la biosíntesi de crenarqueol és una adaptació de la membrana als ambients freds, ja que evita que la membrana es densifiqui a temperatures entre 0 i 30°C (Gliozzi *et al.*, 1983). Conseqüentment, la temperatura és un factor determinant de la composició de la membrana dels crenarqueotes marins i per tant la distribució lipídica de les membranes permet reconstruir les temperatures ambientals.

No obstant, el fet que la distribució de GDGTs variï amb la temperatura de l'aigua no significa que aquesta en sigui la causa directa: cal tenir en compte altres factors influents com la salinitat i la concentració de nutrients, que poden afectar a la

quantitat de GDGTs però no a la distribució relativa d'aquests (Wuchter *et al.*, 2004).

El 2002, Schouten *et al.* van comparar diferents proporcions de GDGTs amb la SST mitjana anual obtinguda de l'Atlas Oceànic Mundial. Van obtenir la millor correlació lineal mitjançant la relació de l'equació 1.1, que van anomenar índex **TEX₈₆** (índex de tetraèters amb 86 àtoms de carboni, *TetraEther index of tetraethers consisting of 86 carbon atoms*).

$$\text{TEX}_{86} = \frac{[\text{GDGT}-2] + [\text{GDGT}-3] + [\text{regioisòmer_del_crenarqueol}]}{[\text{GDGT}-1] + [\text{GDGT}-2] + [\text{GDGT}-3] + [\text{regioisòmer_del_crenarqueol}]} \quad (1.1)$$

Les estructures químiques dels GDGTs utilitzats per a calcular l'índex del TEX₈₆ es poden observar a la figura 1.3, entre d'altres molècules de GDGTs que sintetitzen els arquees.

La correlació del TEX₈₆ amb la SST mitjana anual (figura 1.4) dona l'equació 1.2, amb la qual es pot relacionar l'índex amb la temperatura mitjana anual de la superfície del mar en °C amb una alta correlació lineal ($r^2=0.92$) (Wuchter *et al.* 2004).

$$\text{TEX}_{86} = 0.015T(^{\circ}\text{C}) + 0.29 \quad (r^2=0.92) \quad (1.2)$$

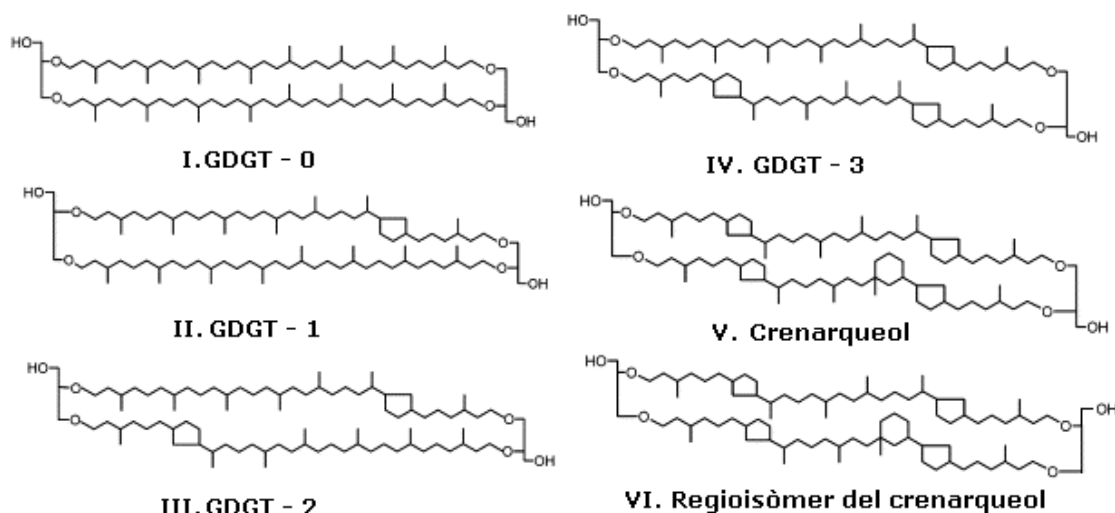


Figura 1.3 estructures dels GDGTs sintetitzats per arquees. II, III, IV i VI són les estructures utilitzades per a calcular l'índex TEX₈₆. Font: a partir de Weijers *et al.* (2004).

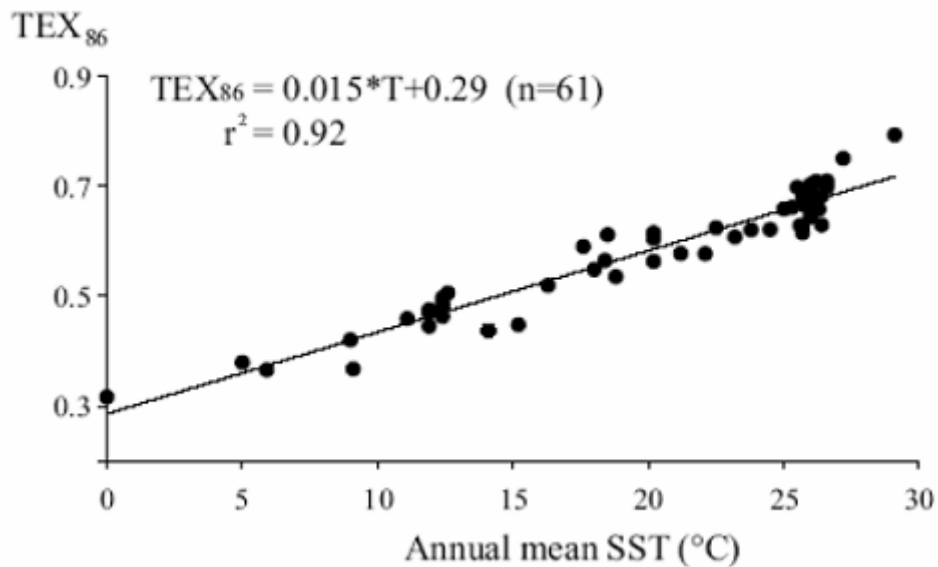


Figura 1.4 Correlació del TEX_{86} (definit a l'equació 1.1) analitzat en sediments superficials amb la SST mitjana anual. Font: Wuchter *et al.* 2004

Per a interpretar el senyal de temperatura, cal tenir en compte l'origen i l'estacionalitat del senyal, és a dir, de quina part de la columna d'aigua prové la temperatura que revela el *proxy* i de quina estació de l'any és. Sembla ser que el TEX_{86} es correlaciona bé ($r^2=0.82$) amb la SST mitjana de l'estiu boreal mentre que l'índex U'_{37} es correlaciona millor amb la SST mitjana de la primavera boreal ($r^2=0.87$) (figura 1.5).

Probablement per aquest motiu la correlació entre el TEX_{86} i l'índex U'_{37} és baixa ($r^2=0.50$) (figura 1.6). Això suggereix que el pic de població de crenarqueotes es dona quan hi ha poc fitoplàncton, per tant sembla ser que els GDGTs que acaben als sediments marins reflecteixen aquests períodes (Schouten *et al.* 2002). D'altra banda, es creu que el senyal de temperatura prové dels primers 100 metres de superfície de l'aigua del mar: Wuchter *et al.* (2005) van realitzar diverses correlacions entre el TEX_{86} i la temperatura de matèria orgànica en suspensió de l'aigua de mar, diferenciant-la segons la seva procedència (dels primers 100 metres o a partir dels 100 metres de la columna d'aigua). Van obtenir la millor correlació relacionant el TEX_{86} de la matèria orgànica particulada procedent dels primers 100 metres de la columna d'aigua amb la temperatura *in situ*. Per tant, van concloure que els GDGTs que arriben als sediments marins han estat biosintetitzats als primers 100 metres de la columna d'aigua. Probablement, les cèl·lules crenarqueotes que contenen GDGTs precipiten ràpidament de la zona fòtica al sediment gràcies a la formació de nombrosos agregats a la zona superficial de la columna d'aigua, on hi ha una intensa xarxa tròfica.

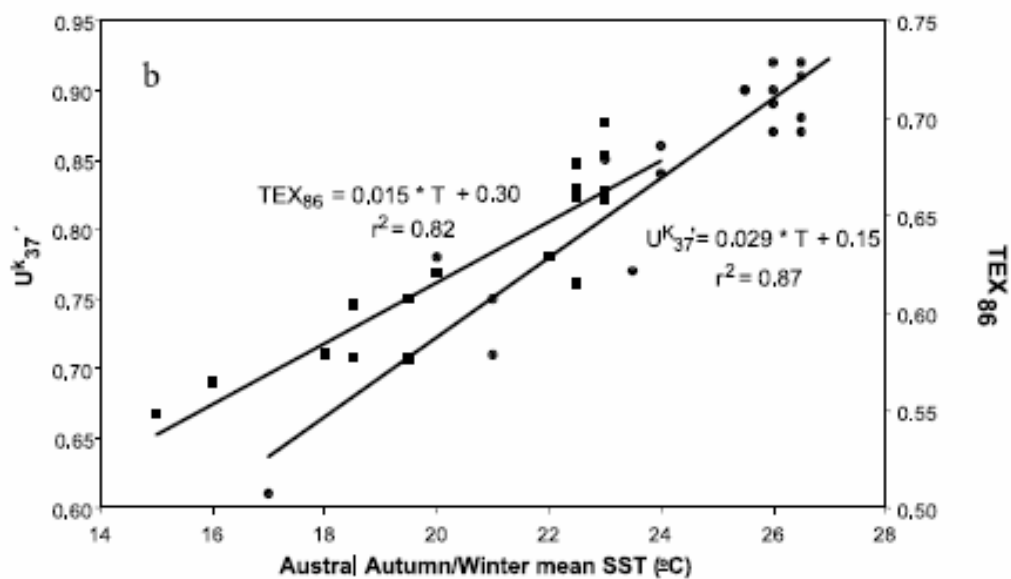


Figura 1.5 Correlació del $U^{k_{37}}$ amb la SST mitjana de la tardor austral i del TEX_{86} amb la SST mitjana de l'hivern austral, procedent dels sediments superficials de Angola Basin amb una precisió de 0.5°C. Font: Schouten *et al.*, 2002.

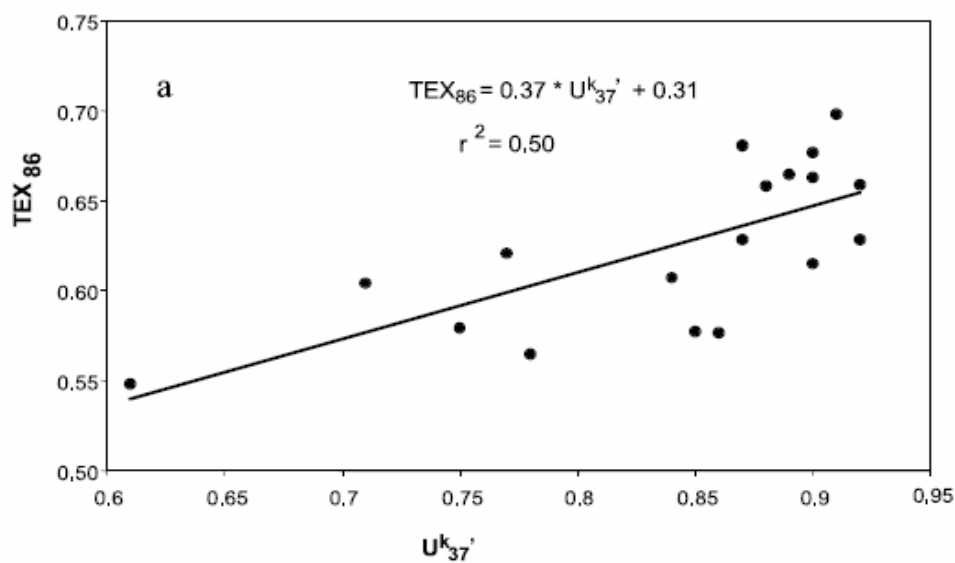


Figura 1.6 Correlació del TEX_{86} i el $U^{k_{37}}$ procedent de sediments superficials de Angola Basin. Font: Schouten *et al.*, 2002.

1.2.2.2 BIT

Un altre índex basat en GDGTs és el **BIT** (Tetraèters ramificats i isoprenoides, *Branched and Isoprenoid Tetraethers*) el qual s'utilitza per tal d'estimar qualitativament l'aport de GDGTs terrestres a un ambient marí o lacustre. És

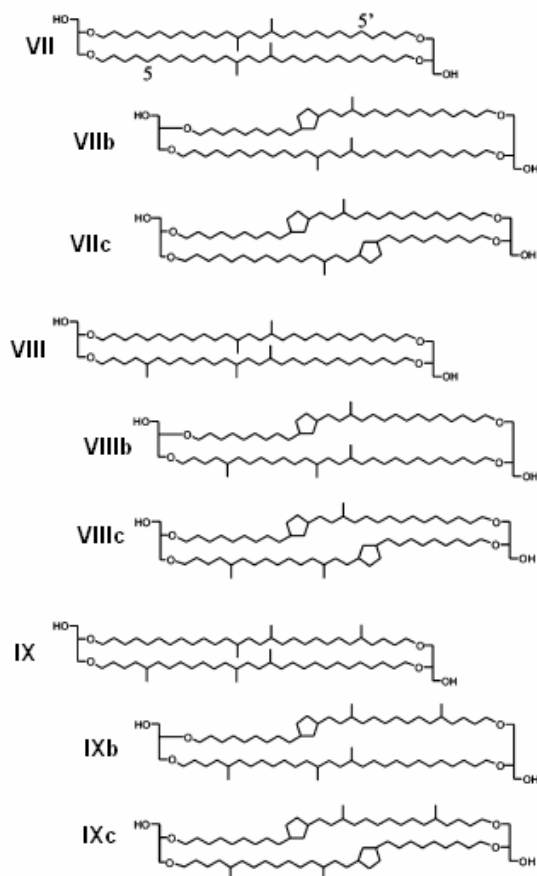


Figura 1.7 Estructures dels GDGTs utilitzats per a calcular el BIT, el MBT i el CBT. Font: a partir de Weijers *et al.* 2006

important conèixer aquest índex ja que aquests GDGTs poden confondre la senyal del TEX₈₆ produïda *in situ* a l'aigua marina o lacustre. El BIT es basa en la hipòtesi que els GDGTs ramificats procedeixen exclusivament d'organismes que viuen al sòl i a les torbes, per tant la proporció entre tres GDGTs ramificats i el crenarqueol dóna l'abundància relativa de matèria orgànica terrestre respecte matèria orgànica aquàtica (equació 1.3) (Hopmans *et al.* 2004). Aquest índex pot oscil·lar entre 0 i 1, on 0 significa absència de GDGTs ramificats i per tant la senyal és produïda exclusivament *in situ* i 1 significa absència de crenarqueol, conseqüentment la senyal és produïda per GDGTs terrestres procedents de l'aport dels rius al medi marí o lacustre. Coneixent

aquest índex es poden estimar períodes en què els factors que incrementen l'erosió i transport de material terrestre al medi marí han estat més abundants.

$$\text{BIT} = \frac{[\text{VII} + \text{VIII} + \text{IX}]}{[\text{VII} + \text{VIII} + \text{IX}] + [\text{V}]} \quad (1.3)$$

1.2.2.3 MAAT i pH

Recentment, Weijers *et al.* (2006) han proposat dos índexs més, mitjançant els quals sembla que es pot estimar la temperatura mitjana anual de l'aire (**Mean Anual Air Temperature, MAAT**) i el **pH** del sòl a partir de la distribució relativa de GDGTs d'aport terrestre, produïts per un grup de bacteris anaeròbics que viuen al sòl encara desconegut: el MBT (Methylation Index of Branched Tetraethers) i el CBT (Cyclisation Ratio of Branched Tetraethers). Aquests índexs s'obtenen aplicant les

equacions 1.4 i 1.5 respectivament. Els nombres romans es refereixen a les estructures indicades a la figura 1.7.

$$MBT = \frac{[VII + VIIb + VIIc]}{[VII + VIIb + VIIc] + [VIII + VIIIb + VIIIc] + [IX + IXb + IXc]} \quad (1.4)$$

$$CBT = -\log\left(\frac{([VIIb] + [VIIIb])}{([VII] + [VIII])}\right) \quad (1.5)$$

La relació del CBT amb el pH del sòl té una correlació de $r^2=0.70$ i es mostra a l'equació 1.6. La relació entre el MBT i el MAAT té una correlació bona ($r^2=0.80$) i es mostra a l'equació 1.7. (Weijers *et al.* 2006).

$$CBT = 3.3283 - 0.3847 \cdot pH \quad (r^2=0.70) \quad (1.6)$$

$$MBT = 0.867 - 0.096 \cdot pH + 0.021 \cdot MAAT \quad (r^2=0.82) \quad (1.7)$$

1.3 Objectius

El mètode científic requereix la investigació per a testar hipòtesis, acceptar-les o rebutjar-les, formular-ne de noves i així successivament fins a originar teories. Diversos grups científics estan treballant en la hipòtesi de Mann *et al.* segons la qual les temperatures assolides al llarg dels darrers 25 anys del segle XX haurien estat les més altes de tot el mil·lenni, fet que gràficament s'ha anomenat la *corba del pal d'hoquei*. Alguns la recolzen, altres la neguen, altres dubten de la forma com es van tractar les dades. L'objectiu general del projecte és estimar les temperatures de l'aigua i de l'aire dels darrers 2000 anys a la zona de l'Skagerrak, al nord de la península de Jutlàndia, per tal d'aportar més informació en el debat de la *corba del pal d'hoquei*. El treball s'ha plantejat com un estudi de viabilitat sobre l'aplicació d'uns *proxies* nous, com a pas previ per endagar un projecte de recerca a més gran escala.

Per tal d'assolir aquest objectiu general, es requereixen uns objectius específics que es poden concretar en:

- Posar a punt la metodologia general d'anàlisi de GDGTs a la zona d'estudi.
- Mesurar les distribucions de GDGTs en un testimoni sedimentari del Skagerrak, i calcular el índexs TEX₈₆, MAAT, BIT i el pH.
- Analitzar quines són les variables ambientals dels índexs TEX₈₆ i MAAT aplicats a la zona d'estudi, comparant els seus valors amb temperatures de l'aire (instrumentals) i amb estimacions d'altres *proxies* en el mateix testimoni.
- Reconstruir la temperatura de l'aire (MAAT) i la temperatura superficial del mar (SST) en mostres procedents del Skagerrak, per tal de conèixer quina ha estat la tendència general de temperatures en els darrers 2000 anys en aquesta zona.
- Veure si en aquesta reconstrucció es confirma la hipòtesi de la corba del pal d'hoquei i comparar-la amb altres reconstruccions de temperatura realitzades a la zona del Skagerrak.

1.4 Descripció de la zona d'estudi

1.4.1 Situació geogràfica

Les mostres analitzades provenen del testimoni MD99-2286 de 32.4m de llargada, extret en un punt del Nord-Est del Skagerrak, concretament a 58°43'77"N i 10°12'31"E i a una profunditat de l'aigua respecte el nivell del mar de 225m. El Skagerrak està envoltat per les costes de Dinamarca, Suècia i Noruega i forma una conca sedimentària en la part interior de la fossa oceànica noruega. És un estret de 240 km de longitud i d'entre 80 i 90 km d'amplada que separa el sud de Noruega de la Península de Jutlàndia, connectant el Mar del Nord amb el Mar Bàltic a través del Kattegat, estret que continua el Skagerrak al sud-est. Amb més de 700m de fondària, és la zona més profunda del Mar del Nord, que té una profunditat mitjana de 100m (figura 1.8).

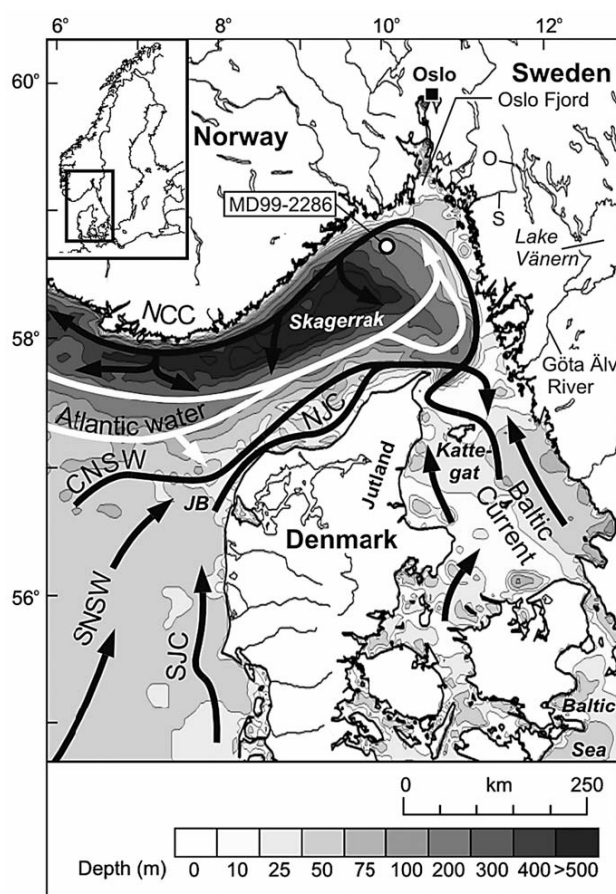


Figura 1.8 Situació geogràfica del Skagerrak, situació del testimoni MD99-2286, circulació oceànica general de la zona i profunditat del mar en metres. Les fletxes blanques marquen l'aport directe d'aigua de l'Atlàntic al Skagerrak. NJC = Corrent de Jutlàndia del Nord. SJC = Corrent de Jutlàndia del Sud. (NJC + SJC = Corrent de Jutlàndia). SNSW = aigua del Sud del Mar del Nord. CNSW = aigua del Centre del Mar del Nord. NCC = corrent de la costa Noruega. Font: Gyllencreutz i Kissel (2006).

1.4.2 Context oceanogràfic i sedimentari

El Skagerrak és la major conca de sediment de gra fi del Mar del Nord, degut a les característiques de la circulació oceànica en la zona. La circulació i conseqüentment la sedimentació al Skagerrak és dirigida principalment per la Corrent de l'Atlàntic Nord, amb contribucions importants de la Corrent de Jutlàndia i contribucions minoritàries del Mar Bàltic i de l'escolament superficial continental.

La Corrent de l'Atlàntic Nord s'introdueix al Mar del Nord pel Nord entre Escòcia i Noruega i pel Sud-Oest a través del Canal de la Mànega. L'aigua d'aquest canal junt amb aigua de baixa salinitat procedent de petits aports fluvials es mescla amb l'aigua del sud del Mar del Nord (SNSW) i segueix per la costa oest de Dinamarca fins al Skagerrak, junt amb la corrent de Jutlàndia.

La corrent de Jutlàndia es barreja amb l'aigua del centre del Mar del Nord (CNSW) i amb aigua relativament freda del Mar Bàltic, mentre es dirigeix al Nord-Est. Aquesta mescla de masses d'aigua fa un gir ciclònic a l'extrem Nord-Est del Skagerrak i forma la Corrent de la Costa Noruega (NCC), la qual segueix la fosa Noruega cap al Sud-est, on surt del Skagerrak i continua al nord seguint la costa Noruega. Amb el gir ciclònic del Nord-Est, la profunditat de l'aigua augmenta i la velocitat del corrent es redueix més enllà del límit en què la intensitat de la turbulència pot suportar una concentració estable de matèria en suspensió, causant una alta taxa relativa de sedimentació de més de 1 cm/any al Nord-Est i al centre del Skagerrak. La Corrent de Jutlàndia té dues vessants, la Corrent de Jutlàndia del Nord (NJC) i la del Sud (SJC). La NJC representa el 90% de l'aport d'aigua al Skagerrak, però té una baixa concentració de sediment en suspensió. D'altra banda la SJC és una corrent erosiva i transporta grans concentracions de sediment en suspensió, però aporta poc volum d'aigua i per tant menys quantitat de sediment que la NJC. Durant les crescudes primaverals dels principals rius de Noruega, la conca del Skagerrak rep un petit aport de sediment continental. Per tot això, les seqüències sedimentàries de l'estret del Skagerrak són un registre de canvis climàtics i oceanogràfics de la regió del Mar del Nord i de les àrees continentals adjacents (Gyllencreutz i Kissel, 2006).

2. METODOLOGIA

2. METODOLOGIA

El mètode d'anàlisi utilitzat consta de dues parts diferenciades; la primera, de preparació de les mostres, en què a partir dels sediments del testimoni MD99-2286 es realitzen una sèrie de processos de laboratori en què s'extreuen els components objecte d'estudi: els GDGTs. La segona, d'anàlisi de les mostres, consisteix en separar, identificar i quantificar cadascun dels GDGTs presents a les mostres analitzades mitjançant cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) acoblat a un espectròmetre de masses (MS), per tal de poder calcular els índexs descrits als apartats 1.2.2.1, 1.2.2.2 i 1.2.2.3 i associar cada mostra a una edat, ja que el testimoni MD99-2286 està datat amb la tècnica del carboni 14 (Annex A).

Tot el material de vidre utilitzat en el procés de preparació de les mostres al laboratori passa per un protocol de neteja per tal d'assegurar que no contingui restes de matèria orgànica que interfereixin en les anàlisis. El material de vidre reutilitzable es submergeix en HNO_3 1% durant 24 hores, s'esclareix amb aigua destil·lada i després es submergeix durant 24 hores més en una solució de *BioSel* (detergent sense fosfats) al 2%. A continuació es torna a aclarir amb aigua destil·lada i el material volumètric s'esclareix amb acetona i es tapa amb paper d'alumini, mentre que la resta de material s'asseca en una estufa a 105°C, s'embolica amb paper d'alumini i s'escalfa a 450°C durant un mínim de 4 hores. El material de vidre nou només passa per aquest últim procés.

Per al tractament de les mostres s'han utilitzat solvents per a cromatografia de gasos (Suprasolv®, Merck) i per a cromatografia líquida d'alta precisió (Lichrosolv®, Merck).

Com a patró extern en cada tanda de mostres s'ha utilitzat una dissolució estàndard de GDGT-0 dissolt en una mescla hexà:acetona (1:1) a 840ppb. S'ha utilitzat també una mostra de sediment liofilitzat estàndard del llac Vilar de Banyoles.

La figura 2.2 mostra un resum a mode d'esquema del procés de preparació i anàlisi de les mostres, el qual s'explica detalladament en aquest apartat.

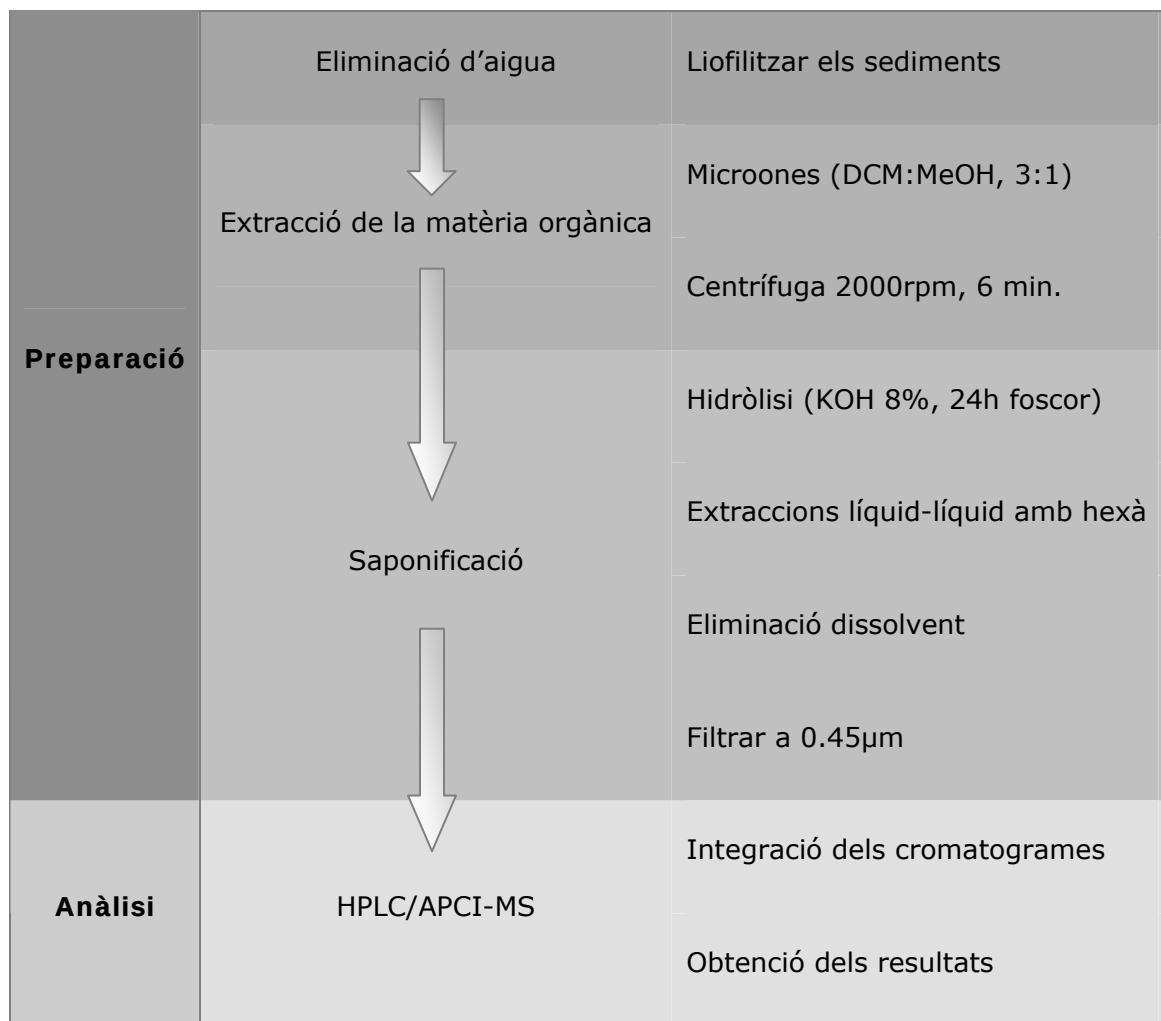


Figura 2.2 Esquema del procés de preparació i anàlisi de mostres.

2.1 Preparació de les mostres

2.1.1 Eliminació d'aigua

El primer pas és liofilitzar els sediments; l'instrument utilitzat ha estat un liofilitzador Cryodos (Telstar), que extreu l'aigua de les mostres per sublimació. Aquest mètode d'assecatge de sediments és més eficient per a preservar els compostos orgànics que l'assecatge a l'estufa.

2.1.2 Extracció de la matèria orgànica

L'extracció de matèria orgànica dels sediments s'ha realitzat amb un microones (MARS 5, CEM) equipat amb 14 vials de Tefló. D'aquests, un s'utilitza com a blanc; s'hi introdueixen 10mL de diclorometà:metanol (DCM:MeOH) en proporció 3:1 i s'hi connecta una sonda de temperatura i una de pressió per tal de controlar ambdues variables dins el microones. Un altre vial s'utilitza com a control; s'omple amb 1 g de sediment liofilitzat. En aquest vial també s'hi injecten 50µL de GDGT-O, utilitzat

com a estàndard extern i s'hi introdueixen 10 mL de DCM:MeOH 3:1. Els 12 vials restants s'omplen amb 1 g de sediment liofilitzat de les mostres a analitzar i 10 mL de DCM:MeOH (3:1). A tots els vials s'hi introdueix un imant teflonat, per a assegurar una barreja completa, i es tanquen hermèticament abans d'introduir-los en el microones. El mètode d'extracció escalfa gradualment les mostres seguint una rampa de temperatures (taula 2.1).

Taula 2.1 Programa utilitzat en l'extracció per microones. Font: elaboració pròpia.

Temps (minuts)	Temperatura
0	Temperatura ambient
0-2,5	Escalfament gradual fins 70°C
2,5-7,5	Manteniment a 70°C
7,5-37,5	Refredament

Un cop acabada l'extracció l'extracte es traspassa a tubs d'assaig Pyrex mitjançant embuts de vidre. Per a evitar pèrdues s'esclareixen els vials de microones dues vegades amb 0.5 mL de DCM:MeOH (3:1). Per a separar la fase líquida de la sòlida es centrifuga el contingut dels vials durant 6 minuts a 2000 revolucions per minut (rpm) el sobrenedant es transfereix a tubs nous. Mitjançant aquest procés s'aconsegueix que la matèria orgànica present al sediment passi a la fase líquida. La centrífuga utilitzada és un model Rotofix 32 (Zettich Zentrifugen).

2.1.3 Saponificació

Les mostres es saponifiquen amb hidròxid de potassi (KOH) per tal d'eliminar compostos que puguin interferir en l'anàlisi instrumental dels GDGTs. La saponificació és la hidròlisis d'un èster en condicions bàsiques per a formar un grup alcohol i la sal de l'àcid. Mitjançant la saponificació la majoria de compostos amb enllaços èster s'hidrolitzen i les sals resultants queden separades dels compostos no saponificables.

Per a realitzar la saponificació es concentren els extractes orgànics de les mostres extretes fins a 1.5 mL. S'afegeixen 3 mL de KOH al 8% en metanol, s'homogeneïtza i es deixa 24 h a la foscor per a que tingui lloc la reacció. Per a preparar la solució de KOH es pesa la quantitat adequada de pastilles de KOH i es netegen amb hexà a l'ultrasons durant 15 minuts. Aquest procés es repeteix 3 vegades. Finalment les pastilles de KOH es dissolen amb la quantitat adequada de metanol durant 15 minuts mitjançant ultrasons.

Passades les 24 hores, es concentra la barreja fins a 1mL per evaporació rotatòria al buit mitjançant el model Speedvac® concentrator SPD 111V (ThermoSavant),

que permet l'evaporació del solvent, el qual queda retingut en una trampa de fred. Per a recuperar la part no saponificable, on hi ha els GDGTs, es realitzen 3 extraccions líquid-líquid amb 3mL d'hexà, amb evaporacions intermitges. Seguidament, les mostres s'evaporen a sequedat i el contingut dels tubs es transfereix a vials de 1.5 mL mitjançant DCM. Després s'assequen les mostres en un flux de N₂. Per últim, previ a la injecció de les mostres al sistema HPLC-MS, es redissol el contingut del vial amb 200 µL de hexà:*n*-propanol (99:1) i es filtra a través d'un filtre de polifluorur de vinilidè (PVDF) de 0.45 µm (Millipore).

2.2. Anàlisi instrumental de les mostres

L'anàlisi de les mostres s'ha realitzat el desembre del 2006, degut a la disponibilitat del sistema HPLC/APCI-MS, situat al Servei d'Anàlisi Química de la Facultat de Ciències de la Universitat Autònoma de Barcelona. Es van analitzar 40 mostres al desembre de 2006, que havien estat preparades al novembre, i durant els mesos de març i abril de 2007 es van preparar 37 mostres més, que s'havien d'analitzar al maig de 2007. Degut a problemes amb la bomba del HPLC no s'han pogut incloure aquests últims resultats al projecte.

Per a realitzar l'anàlisi s'ha utilitzat un cromatògraf de líquids d'alta resolució (Agilent 1100 HPLC), acoblat a un espectròmetre de masses (Bruker ion trap Esquire 3000 MS) mitjançant una interfície APCI (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization*; ionització química a pressió atmosfèrica).

2.2.1 Funcionament del sistema HPLC/APCI-MS

2.2.1.1 HPLC

La cromatografia líquida és un mètode físic de separació basat en la distribució dels components d'una mostra entre dues fases immiscibles, una estacionària i una altra de mòbil. En una columna d'HPLC la fase estacionària és el reblert normalment de partícules de sílica o alúmina, que es poden modificar amb altres components segons les característiques dels compostos a separar. La fase mòbil és un solvent que atravesa la columna entrant en contacte íntim amb el reblert o fase estacionària. Els diversos components d'una mescla orgànica elueixen de la columna més ràpidament com major afinitat tinguin amb la fase mòbil.

La cromatografia líquida d'alta precisió es diferencia de la cromatografia líquida convencional perquè un sistema de bombeig situat a l'entrada de la columna exerceix una alta pressió en el sistema i permet que la fase mòbil flueixi ràpidament, però de forma controlada, a través de la fase estacionària, de manera que el temps d'anàlisi disminueix notablement (Loro J.F. *et al*, 2001). En canvi, en

la cromatografia líquida convencional la fase mòbil recorre l'estacionària per acció de la gravetat.

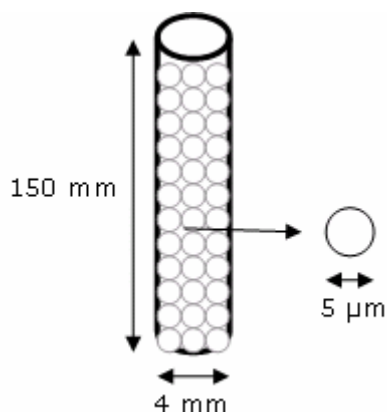


Figura 2.2 Característiques de la columna emprada en l'HPLC. Font: Elaboració pròpia.

En aquest cas s'ha utilitzat una columna, reblerta de sílica modificada amb cianopropilsilà, de 150mm de llargada per 4 mm de diàmetre intern, amb diàmetre mitjà de partícula de 5 µm, model Nucleosil (Teknokroma) (figura 2.2). La temperatura de la columna s'ha mantingut constant, a 30.0°C. S'han injectat 2µL de mostra, que ha eluït completament de la columna en un total 22 minuts. Els solvents utilitzats en la fase mòbil són hexà (A) i propanol (B), en relacions de volum que varien en el temps; la fase mòbil s'ha

introduït a la columna en un gradient de concentracions d'hexà:*n*-propanol per tal d'assegurar l'estabilitat del sistema, que inclou un programa de neteja amb alta proporció de propanol (taula 2.2).

Taula 2.2 Gradient d'hexà-propanol utilitzat en l'HPLC. Font: elaboració pròpia.

Temps (min)	% Hexà	% Propanol	Flux (mL / min)
0	99	1	1
12	99	1	1
13	90	10	2
16	90	10	2
17	99	1	2
20	99	1	2
21	99	1	1
22	99	1	1

2.2.1.2 APCI

La interfície d'APCI és responsable de la ionització química del líquid procedent de l'HPLC prèviament a l'entrada d'aquesta al MS. La interfície consisteix en un nebulitzador pneumàtic escalfat, on un gas converteix el líquid procedent de l'HPLC en un esprai de petites partícules. Aquestes partícules passen a través d'una

cambrà de desolvatació¹, on un gas, nitrogen, s'injecta per tal de mantenir el nivell de pressió. Seguidament les partícules d'esprai són transportades a la zona de formació d'ions, on una corona de descàrrega inicia una ionització química a pressió atmosfèrica utilitzant el solvent vaporitzat com a gas de reacció. L'agulla de la corona de descàrrega es troba a un potencial positiu d'uns 2-3 kV per a ions positius (negatiu per a ions negatius). Aquest potencial és el responsable d'ionitzar les molècules de solvent. Una combinació de col·lisions i reaccions de bescanvi de càrrega entre el solvent i les molècules de gas formen un plasma reactiu a la zona de la corona de descàrrega, que ionitza les molècules d'analit per transferència de protons, produint ions MH^+ o MH^- (Poole, 2003). Seguidament s'aplica un voltatge a un capil·lar, que accelera els ions perquè arribin a l'espectròmetre de masses, mentre que les molècules que no s'han ionitzat són escombrades per un flux de N_2 gas sec a temperatura (Poole, 2003). A la figura 2.3 es mostra un esquema del funcionament de la interfície APCI.

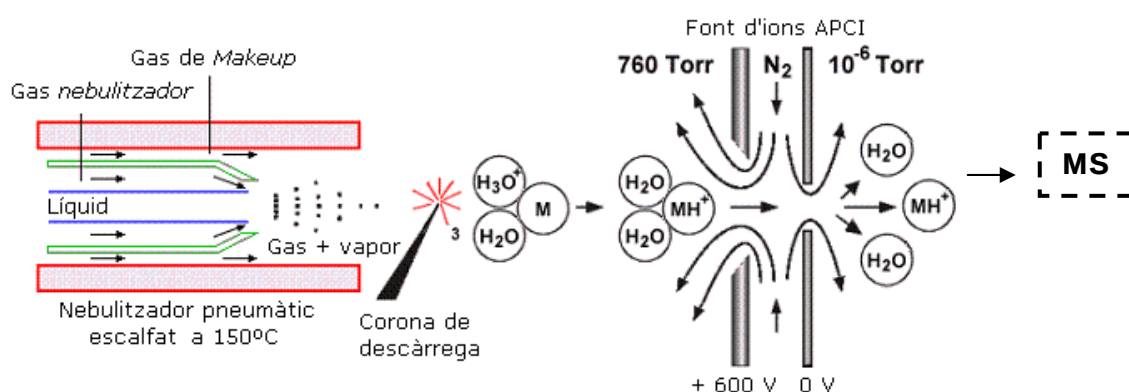


Figura 2.3 Esquema de la interfície d'APCI. Les molècules de solvent són protonades per la corona de descàrrega i reaccionen amb les molècules d'analit (M) per a donar la forma protonada (MH^+) i seguidament passen a l'espectròmetre de masses (MS). Font: modificat a partir de Rocler Technologies (www.roccler.com)

Les condicions de la interfície APCI aplicades en el període d'anàlisi són les de la taula 2.3.

¹ La desolvatació seria el procés invers de solvatació. Solvatació: en una solució, fenomen consistent en la interacció de solvents polars amb ions o molècules de solut mitjançant forces atractives ió-dipol o dipol-dipol. (Gran diccionari de la llengua catalana)

Taula 2.3 Condicions de la interfície APCI durant els anàlisis. Font: elaboració pròpia.

Concepte	Condicció
Tipus d'ionització	APCI+
Pressió del gas nebulitzador (psi)	60
Temperatura de vaporització (°C)	300
Potencial de la corona (V)	5000
Potencial del capil·lar (V)	4200
Flux del N ₂ sec (L/min)	6
Temperatura del N ₂ sec (°C)	250

2.2.1.3 Espectròmetre de masses

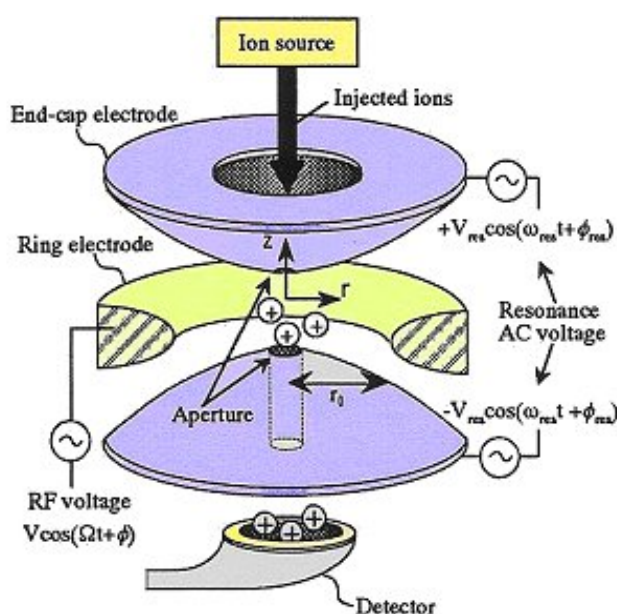


Figura 2.4 Funcionament de la trampa de ions. Font: Mass Spectrometry Facility. University of Heidelberg. (www.rzuser.uni-heidelberg.de)

Els ions formats al sistema APCI entren al MS i s'acceleren, de manera que tots tenen la mateixa energia cinètica. Els ions s'emmagatzemen entre un elèctrode circular a l'eix de les x on s'aplica una determinada freqüència de ràdio i dos elèctrodes *end-cap* a l'eix de les y on s'apliquen uns potencials apropiats (figura 2.4). Les seves trajectòries romandran estables mentre s'apliqui una determinada freqüència de ràdio a l'elèctrode circular. Si canviem aquesta

freqüència, la trajectòria dels ions esdevindrà inestable d'acord amb la seva ràtio m/z , i els ions seran expulsats de la trampa i transferits al detector, el qual enviarà un senyal elèctric a l'ordinador. Aquest sistema permet la detecció de tots els ions presents quan s'utilitza el mode complert (*full scan*) i també detecta una selecció d'ions quan només es desestabilitza una trajectòria (*single ion monitoring*), que és el nostre cas (Poole, 2003).

Els GDGTs que s'han mesurat són els necessaris per a calcular els índexs TEX₈₆, BIT, MBT i CBT (estructures a les figures 1.3 i 1.7). Els períodes en els que s'ha

configurat el detector per a que detecti les relacions m/z d'interès (veure annex C) es presenten a la taula 2.4. D'altra banda, el detector també s'ha configurat per a què en cada interval de temps entrin a la trampa un nombre màxim d'ions determinat (*ICC*). A més, el valor d'intensitat registrat pel detector és fruit d'una mitjana realitzada a partir d'un nombre determinat d'observacions (mitjana). Finalment, també es configura un temps màxim en què el detector pot observar cada grup d'ions (*Max Acc Time*) (taula 2.4).

Taula 2.4 Temps de detecció de les relacions m/z d'interès

Temps (min)	Rang m/z	ICC	Average	Max. Acc. Time (s)
0-8.2	1285-1310	13000	26	200
8.2-13.5	1010-1130	25000	36	
13.5-21	1010-1310	25000	30	
21-22	1285-1310	13000	26	

2.2.2 Integració dels cromatogrames

Els impulsos elèctrics del detector són registrats pel programari, el qual genera els cromatogrames depenent de la intensitat del senyal en funció del temps. En la figura 2.5 es pot observar el *Base Peak Chromatogram*, és a dir, el gràfic d'intensitat del senyal de l'ió majoritari en funció del temps.

A partir del cromatograma de la figura 2.5 cal integrar cada pic per tal de conèixer-ne l'àrea i així l'abundància, ja que l'àrea dels pics del cromatograma és directament proporcional a l'abundància del compost. A la figura 2.6 es mostra un BPC parcial dels GDGTs necessaris per a calcular el TEX_{86} i una ampliació realitzada a partir d'un reajust dels eixos.

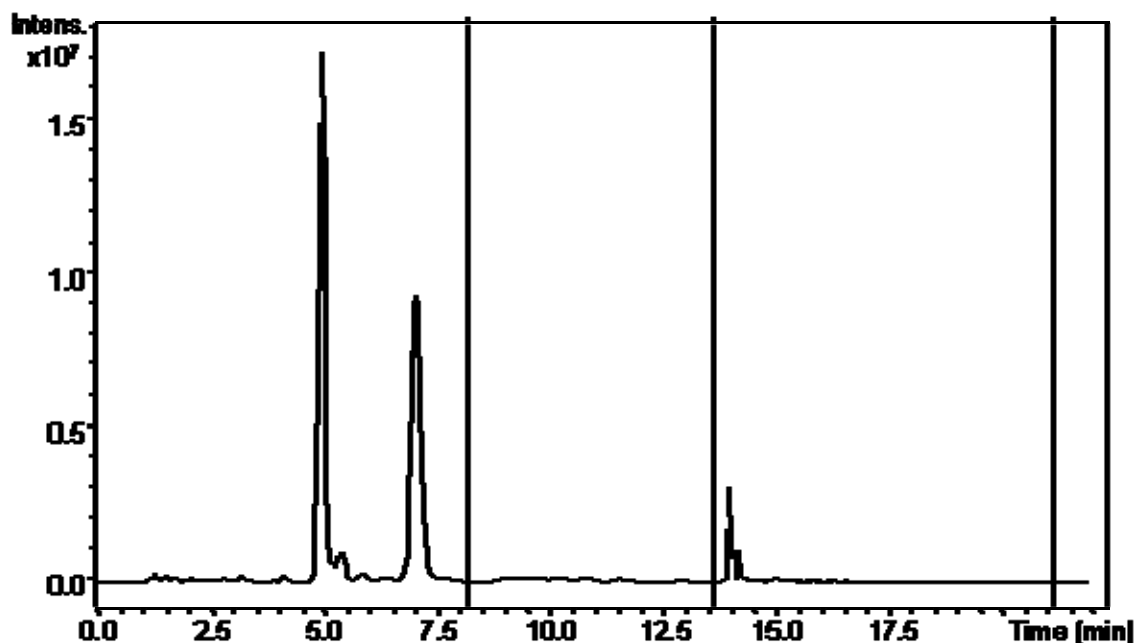


Figura 2.5 Base Peak Chromatogram (BPC) de la mostra relativa als 112.5 cm del testimoni MD-992286 (1880.6 AD). El BPC mostra el senyal de l'ió majoritari que es detecta en cada moment. Es poden apreciar els trams temporals comentats a la taula 2.4, separats per línies verticals discontinües.

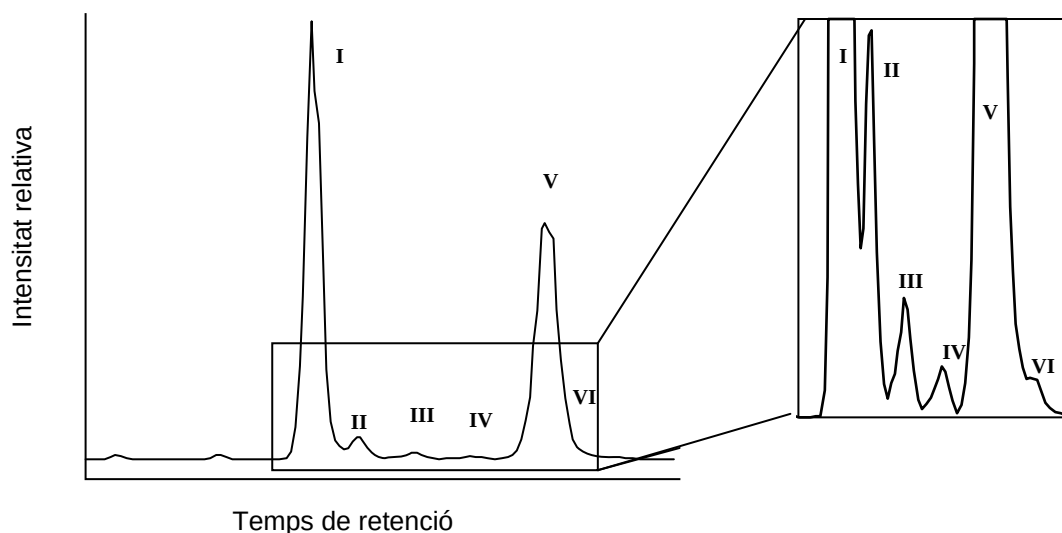


Figura 2.6 BPC parcial de la mateixa mostra de la figura 2.4, amb la identificació dels GDGTs necessaris per a calcular el TEX_{86} . Els números romans són equivalents als de la figura 1.3.

2.2.3 Rang lineal

Per tal de quantificar els GDGTs, cal determinar el rang entre el qual la relació entre la concentració de l'analít i la resposta del detector és lineal. El rang lineal s'ha calculat injectant diverses concentracions de l'estàndard (GDGT-0) i calculant l'àrea dels pics de GDGT-0 identificats pel detector. En els anàlisis el rang lineal es situava entre 1.3 i 3125 ppb de component per 10 μL injectats (figura 2.7). Si en calcular l'àrea d'una de les mostres injectades s'obtenen resultats de concentració majors al

límit superior del rang lineal, 3125 ppb, cal tornar a injectar una quantitat menor de la mostra o diluir-la més. En aquest cas 2 µl han estat suficients per a obtenir un bon senyal que alhora entra dins el rang lineal.

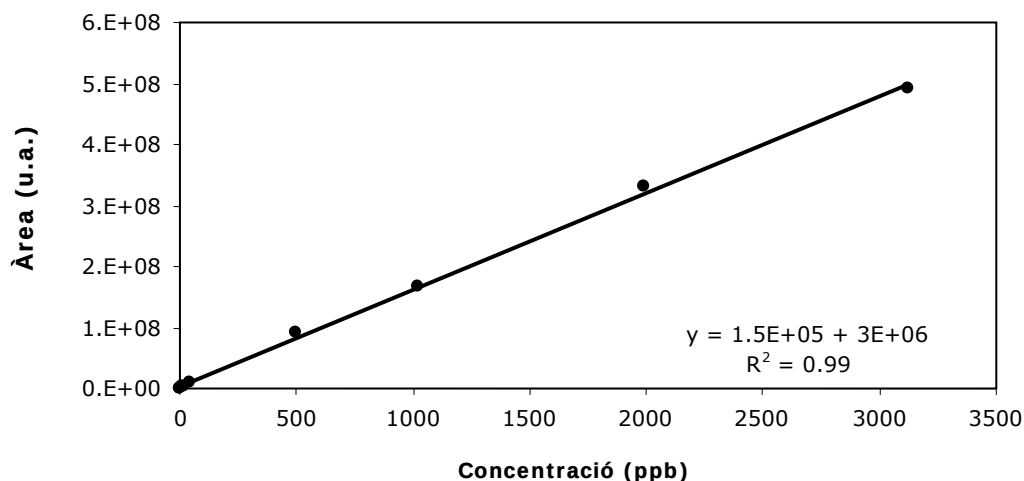


Figura 2.7 Corba de calibració del factor de resposta del sistema APCI-MS respecte diverses concentracions de GDGT-O, formada a partir de 9 punts de calibració, entre 1.3 i 3125 ppb de GDGT-O (la injecció és de 10µL).

2.2.4 Precisió i reproductibilitat

La reproductibilitat és una estimació quantitativa de la variabilitat dels resultats associada a realitzar els anàlisis en dies diferents, en què probablement les condicions no són exactament idèntiques. D'altra banda la precisió és una estimació quantitativa de la variabilitat dels resultats quan les condicions són idèntiques, és a dir, el mateix dia, el mateix laboratori, el mateix analista, etc. (Miller i Miller, 2002).

La reproductibilitat s'ha estimat calculant la desviació estàndard d'una mostra extreta del llac Vilar de Banyoles injectada en cinc dies diferents. La precisió dels resultats s'ha estimat calculant la desviació estàndard de la mateixa mostra injectada tres vegades en el mateix dia.

Per al TEX₈₆ la reproductibilitat és de 0.017 (1σ), amb una desviació estàndard relativa del 3.0%, el que equival a 1.1°C; d'altra banda la precisió és de 0.004 (1σ) i la desviació estàndard relativa (DER) és del 0.6%. Per al BIT tenim una reproductibilitat de 0.028 (1σ), (3.7% DER) i una precisió de 0.003 (1σ), 0.3% (DER). Per a l'índex MBT la reproductibilitat és de 0.009 (1σ), (4.1% DER) i la precisió és de 0.004 (1σ), 1.8% (DER). Els valors de reproductibilitat i precisió del CBT són els més baixos: 0.042 (1σ), (12.1% DER) i 0.007 (1σ), 2.0% DER, respectivament.

3. RESULTATS

3. RESULTATS

A continuació es presenten els resultats obtinguts en el càlcul dels esmentats índexs. Els resultats de forma desglossada es troben a l'annex B.

3.1 TEX₈₆

El TEX₈₆ és una *proxy* que s'empra per a estimar temperatures superficials de l'aigua (apartat 1.2.2.1). La figura 3.1 representa una estimació de l'evolució de les SST dels darrers 2000 anys en un punt determinat del Skagerrak (apartat 1.4.1) estimades a partir de la mesura de l'índex TEX₈₆ en 40 mostres, procedents del testimoni MD99-2286. El valor de la SST (°C) estimada per al període estudiat (7.2°C) es senyalitza en gris a la figura 3.1 mitjançant una línia horitzontal; per a facilitar la interpretació de les dades també en gris es representa una mitjana cada tres punts. Es poden observar quatre tendències principals en les SST d'aquesta zona, senyalitzades amb línies verticals discontinües a la figura 3.1:

- Des de l'any 35 AC fins aproximadament el 844 DC la SST d'aquesta zona mostra una tendència general a l'augment, passant de 7.2°C a 9.5°C aproximadament.
- Entre el 844 DC i el 1770 DC aproximadament, la SST tendeix a disminuir, passant de 9.5°C el 1050 DC fins arribar a 5.4°C el 1770 DC. Cal tenir en compte però que al llarg d'aquest període, tot i que la SST disminueix en uns 4.1°C, hi ha diverses oscil·lacions de SST d'una amplitud entre 2°C i 4°C aproximadament.
- Del 1770 fins el 1870 DC aproximadament, la SST tendeix a augmentar de 5.4°C fins a 9.9°C el 1870. Cal destacar que en tan sols 100 anys la temperatura superficial del mar d'aquesta zona del Skagerrak ha augmentat, segons aquesta *proxy*, uns 4.5°C.
- Entre el 1870 i el 1996 DC la SST tendeix a disminuir, passant de 9.9°C el 1870 DC fins a 6.1°C el 1996. S'ha de tenir en compte que en tan sols 126 anys l'aigua superficial d'aquesta zona del Skagerrak ha disminuït 3.8°C.

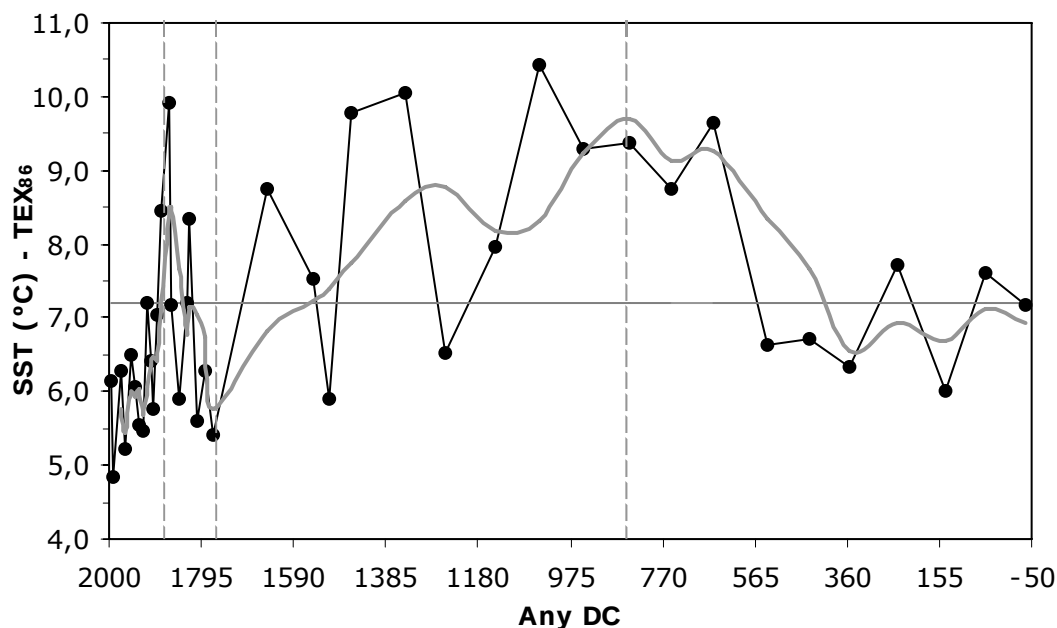


Figura 3.1 Temperatura (°C) superficial de la columna d'aigua estimada a partir de l'índex TEX_{86} . En negre es representen els valors calculats per a l'índex. En gris es representa una mitjana per cada tres valors individuals. Les línies verticals discontinuïques indiquen canvis observats en la tendència de les SST. La línia horitzontal representa el valor de SST mitjà per a tot el període estudiat. Font: elaboració pròpia.

3.2 MAAT

El MAAT és una *proxy* que estima la temperatura mitjana anual de l'aire i es calcula a partir de dues *proxies*, l'índex MBT i el CBT (apartat 1.2.2.3). La figura 3.2 representa l'estimació del MAAT de 40 mostres procedents del testimoni MD99-2286. Segons aquesta *proxy*, en els darrers 2000 anys hi ha hagut una tendència general a l'augment de la temperatura mitjana anual de l'aire en aquesta zona del Skagerrak. Per tal de facilitar la interpretació de les dades s'ha realitzat una mitjana cada tres punts, representada per una línia negra a la figura 3.2. Tenint en compte que la temperatura mitjana estimada per aquest període és de 14.6 °C, senyalitzada per una línia horitzontal grisa a la figura 3.2, es poden observar quatre tendències principals:

- Entre el 35 AC i el 655 DC aproximadament hi ha una tendència a l'augment de la temperatura de l'aire, passant de 12.9°C a 15.8°C. A partir d'aquí la temperatura comença a disminuir, arribant a 14.7°C a l'any 850 DC aproximadament. És per aquest motiu que en aquest període cal fer esment específic de la presència d'un pic de temperatura major a la temperatura mitjana de tot el període estudiat (14.6°C), situat aproximadament entre el 540 DC i el 850 DC.
- Entre el 850 DC i el 1550 DC aproximadament, la temperatura de l'aire ha presentat petites oscil·lacions d'aproximadament 1°C, però s'ha mantingut

relativament constant i quasi sempre inferior a la temperatura mitjana de tot el període estudiat.

- A partir del 1550 DC i fins al 1996 DC aproximadament, l'estimació de la temperatura de l'aire en aquesta zona del Skagerrak sembla indicar una marcada tendència a l'augment, més accentuada que la tendència general a l'increment de temperatura observat per a tot el període estudiat.
- Dins el període anterior en què la temperatura de l'aire tendeix a augmentar, hi ha un punt, aproximadament l'any 1885 DC, on augmenta de forma més accentuada i es manté en un rang en què oscil·la només entre 0.5°C i 1°C, mentre que entre el 1550 DC i el 1885 DC les oscil·lacions són majors, entre 0.5°C i 3°C.

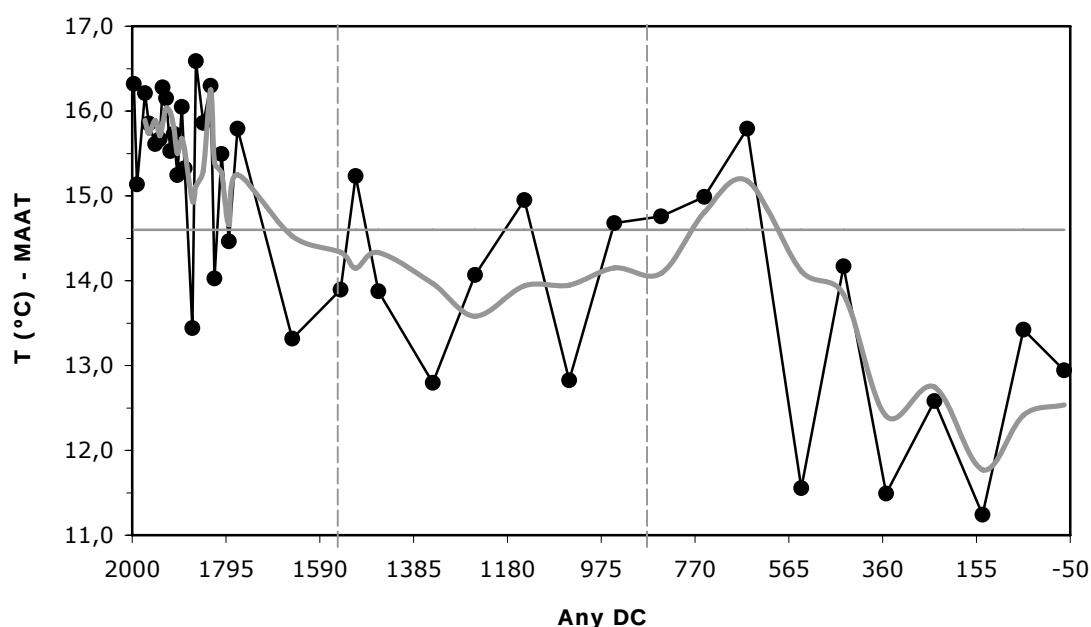


Figura 3.2 Temperatura (°C) mitjana anual de l'aire (MAAT) dels darrers 2000 anys. En negre es representen les mesures experimentals i en gris una mitjana cada tres punts. La línia horitzontal representa la MAAT mitjana per al període estudiat. Les línies verticals discontinües distingeixen les tres tendències observades. Font: elaboració pròpia.

3.3 BIT

El BIT s'utilitza per a estimar qualitativament l'aport de GDGTs terrestres a un ambient marí o lacustre, i pot oscil·lar entre 0 i 1, on 0 significa absència de GDGTs ramificats i per tant la senyal és produïda exclusivament *in situ* i 1 significa absència de crenarqueol, conseqüentment la senyal és produïda per GDGTs terrestres procedents de l'aport dels rius o del vent al medi marí o lacustre. Per tant, mitjançant aquest índex es pot estimar si l'aport relatiu de sediment al·lòcton a la zona ha predominat respecte l'aport de sediment autòcton, fet que podria indicar que els processos naturals que afavoreixen l'erosió de material en una zona

i el transport i sedimentació fins a una altra zona, com la precipitació o els vents, hagin predominat en una època en què s'estima un índex BIT més proper a 1 que a 0 (apartat 1.2.2.2). A la figura 3.3 es representa el càlcul del BIT per al període estudiat, en gris es representa una mitjana cada 3 valors estimats, la línia horitzontal gris representa el valor mitjà del BIT (0.07) per al període estudiat i les línies verticals discontinúes en gris representen canvis observats, que es poden resumir en:

- Entre el -36 AC i el 844 DC aproximadament el BIT s'hauria mantingut relativament constant al voltant de 0.08 tot i que hauria tendit a disminuir discretament. Cal destacar un pic de 0.09 al voltant de l'any 445 DC, valor per damunt de la mitjana per al període estudiat.
- Entre el 844 DC i el 1462 DC aproximadament el BIT hauria tendit a incrementar de 0.07 a 0.09, assolint-se un nou pic per damunt de la mitjana del període estudiat.
- Entre el 1462 DC i el 1821 DC aproximadament, el BIT hauria disminuït i s'hauria mantingut relativament constant al voltant de 0.07.
- Entre el 1821 DC i el 1940 DC l'índex d'aport terrestre hauria disminuït passant d'aproximadament 0.08 a 0.06.
- Entre el 1940 DC i el 1996 DC el BIT hauria tendit a augmentar de 0.06 a 0.07.

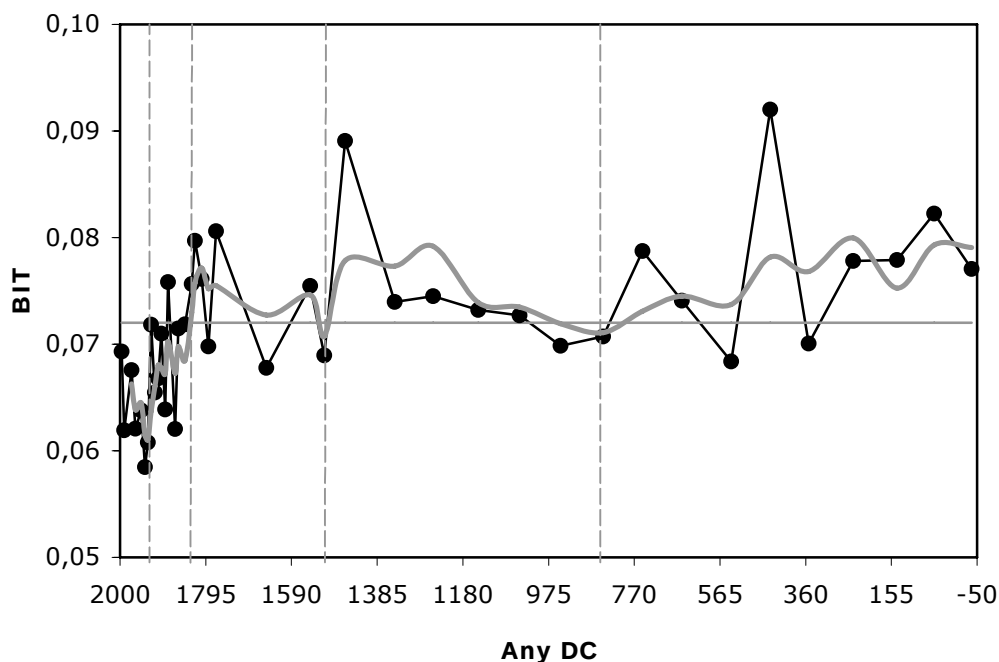


Figura 3.3 Índex BIT per a cada mostra analitzada del període estudiat. Les línies negres uneixen els valors individuals calculats mitjançant l'índex BIT. La línia gris representa una mitjana cada tres punts. La línia horitzontal gris representa el valor mitjà del BIT estimat per al període estudiat. Les línies

verticals discontinües representen canvis observats. Font: elaboració pròpia.

3.4 pH

A la figura 3.4 es representa l'estimació del pH dels sediments transportats pels rius afluents al Skagerrak, estimat a partir de GDGTs terrestres que es relacionen amb el pH segons l'equació 1.7 de l'apartat 1.2.2.3. El valor de pH mitjà del sòl estimat per a tot el període estudiat es de 8.2. Es poden observar quatre tendències principals:

- Entre el -36 AC i el 656 DC aproximadament, el pH del sòl s'hauria mantingut relativament constant al voltant de 8.0 punts, fins a incrementar a 8.2 en acabar aquest període.
- Entre el 657 DC i el 1143 DC aproximadament el pH hauria tendit a disminuir de 8.2 a una mitjana de 8.0 per a tornar a assolir el valor de 8.2 en acabar el període.
- Entre el 1143 DC i el 1650 DC aproximadament el pH sembla que la tendència hauria estat la mateixa que en el cas anterior, el pH hauria tendit a disminuir de 8.2 a una mitjana de 8.1 i hauria tornat a assolir el valor de 8.2 en acabar el període.
- Entre el 1650 DC i el 1820 DC aproximadament, el pH hauria tendit a disminuir de 8.2 a 7.9.
- Entre el 1820 DC i el 1996 DC aproximadament, sembla que el pH hauria tendit a incrementar de 7.9 a 8.5 de forma accentuada.

Segons la mitjana cada tres punts, el pH del sòl s'hauria mantingut relativament constant però mostrant una lleugera tendència a l'increment des de -36 AC fins a 1820 DC, i a partir d'aquí hauria augmentat de forma accentuada, passant de 8.1 a 8.5 en 166 anys.

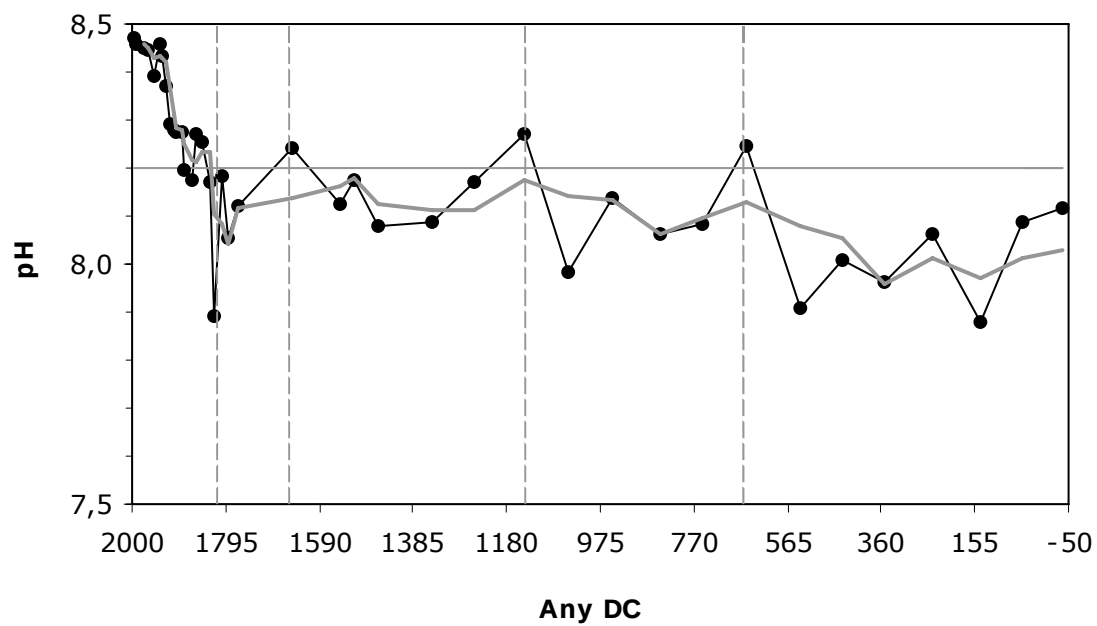


Figura 3.4 Estimació del pH a partir del proxy CBT per al període estudiat. Les línies negres uneixen els valors individuals calculats. La línia horitzontal grisa representa el valor mitjà del pH estimat per al període estudiat. Les línies verticals discontinües representen canvis observats. Font: elaboració pròpia.

4. DISCUSSIÓ

4. DISCUSSIÓ

En base als resultats, es poden plantejar diverses hipòtesis que poden explicar les tendències de les sèries descrites fins ara, que caldrà comprovar amb una investigació a major escala.

4.1 TEX₈₆

- La disminució de la SST d'aquest punt del Skagerrak des de 1850 DC fins a l'actualitat podria ser deguda al desgel de les glaceres de l'Àrtic i al conseqüent major aport d'aigua freda de l'Atlàntic al Skagerrak, ja que les dades disponibles sobre el comportament de les glaceres de Groenlàndia, estimen que la majoria de les glaceres van assolir el seu màxim al llarg del segle XVIII, mentre que van començar a retrocedir al voltant del 1850 i fins al segle XX, assolint la màxima velocitat de retrocés entre el 1920 i el 1940 (ACIA, 2005). No obstant, segons van Dongen *et al.* (2000) el reprocessament de sediments per part de microorganismes dels primers 20 cm del fons marí del Skagerrak és massa alta per a poder determinar canvis en la SST dels darrers 200 anys. Per tant podria ser que la tendència a l'increment de la SST estimada per al període 1770-1870 DC i la tendència a la disminució de la SST estimada entre el 1870 DC i el 1996 DC, no fossin del tot representatives del succeït amb la SST del Skagerrak en aquesta època.
- La disminució de la SST observada entre el 844 DC i el 1770 DC podria reflectir un canvi a un clima més fred que s'hauria donat al voltant del 1200 DC a l'Atlàntic Nord i que s'hauria allargat fins al 1720 DC (Thorsen i Dale, 1998); entre el 1410 DC i el 1720 DC la comunicació regular per vaixell entre Groenlàndia i Europa fou impossible (Lamb, 1977). El refredament de la SST observat aproximadament partir del 844 DC en aquesta zona podria deure's a la gran intensitat d'entrada de masses d'aigua del Mar del Nord al Skagerrak a partir del 900 DC aproximadament (Hass, 1996).
- La disminució de la SST més accentuada observada en aquesta estimació es dona aproximadament entre el 1500 DC i el 1770 DC. Segons Hass (1996), durant el clímax de la petita edat del gel, entre 1550 DC i 1750 DC, hi hauria hagut fluctuacions en la intensitat dels corrents del Mar del Nord al Skagerrak que haurien pogut contribuir a un major aport d'aigua freda de l'Atlàntic al Skagerrak respecte l'aport de l'aigua càlida de la Corrent del golf.

- L'increment de la SST observat entre el -35 AC i el 844 DC podria ser degut a una disminució de la intensitat d'entrada de masses d'aigua fredes del Mar del Nord al Skagerrak i conseqüentment un major aport d'aigua càlida de la Corrent del Golf.

4.2 MAAT

- La tendència a l'augment de temperatura mitjana anual de l'aire que s'estima per al període 35 AC – 655 DC podria reflectir la transició entre una etapa de condicions climàtiques severes a una amb unes condicions més càlides. Tanmateix, dades de la zona de Torneträsk, llac situat al Nord de Noruega, estimades amb dendroecologia indiquen la presència d'un període fred entre 600-1 AC (Grudd *et al.*, 2002), que coincideix amb un avanç generalitzat de les glaceres d'Escandinàvia, les quals assoliren la posició màxima de tot l'Holocè en aquest període (Karlén, 1988).
- El pic de temperatura mitjana anual de l'aire que s'estima en el període 540-850 DC podria reflectir l'òptim climàtic medieval, tot i que en aquest cas s'hauria avançat respecte les estimacions hemisfèriques mitjanes de la cronologia d'aquest òptim, que estimen que es donà al voltant de l'any 1000 DC. De fet, tot i que el terme *òptim climàtic medieval* s'ha utilitzat àmpliament per a designar una tendència climàtica general ocorreguda aproximadament entre els segles XIX i XV, les característiques espacials, temporals i de magnitud d'aquest període podrien haver diferit considerablement d'una zona a una altra (Bradley i Jones, 1993; Crowley i Lowery, 2000; Jansen *et al.*, 2007)
- La tendència observada entre el 850 DC i el 1550 DC, en què les temperatures estimades es mantenen relativament constants i per sota de la mitjana de tot el període estudiat, podria indicar una petita edat del gel a la zona del Skagerrak, que com en el cas anterior, s'hauria avançat respecte les estimacions hemisfèriques, segons les quals la petita edat del gel s'hauria donat entre el 1500 i el 1850 DC. De fet, dades estimades amb dendroecologia al nord de Suècia indiquen un període càlid que va acabar amb un canvi a un clima fred que s'hauria donat al voltant de 1100 DC en aquesta zona (Grudd *et al.*, 2002).
- L'observació d'una tendència a l'escalfament, es pot desglossar en dos trams:
 - o El primer, entre 1550 DC i 1885 DC, podria reflectir una tendència climàtica a l'escalfament després del període fred anterior,

probablement seria d'origen natural. Caldria comprovar-ho amb una investigació més acurada.

- o El segon, entre 1885 DC i 1996 DC, en què la tendència a l'escalfament és molt més accentuada que en el tram anterior, es podria atribuir al comportament antròpic i la seva influència en el clima. Per tant, degut a la forma que presenta el gràfic de reconstrucció de la temperatura de l'aire estimada pel MAAT respecte el temps, en aquesta reconstrucció es confirma la hipòtesi de la corba del pal d'hoquei.

4.3 BIT

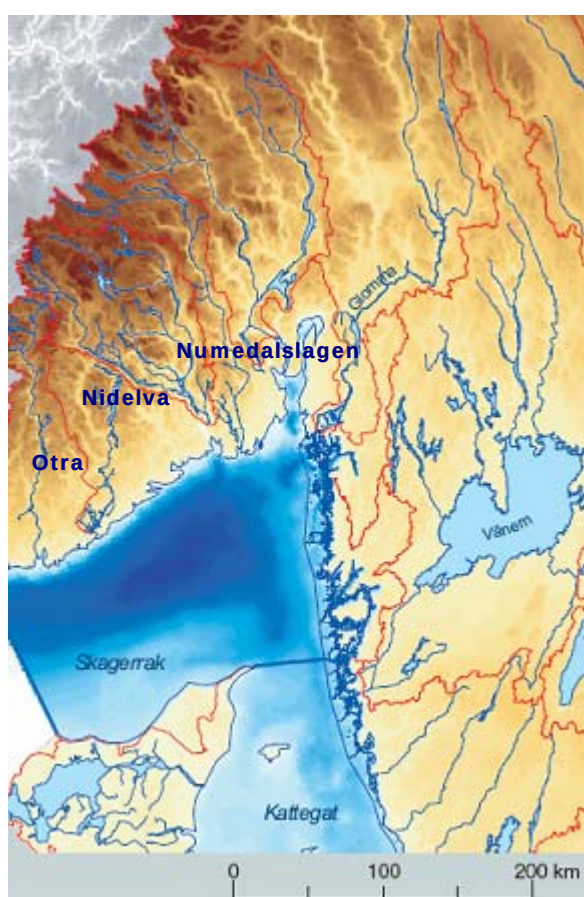


Figura 4.1. Principals rius que desembiquen al Skagerrak. Font: a partir de Swedish Meteorological and Hydrological Institute, 2004.

Per al període estudiat, s'estima un valor del BIT que oscil·la entre 0.05 i 0.09, amb un valor mitjà de 0.07. Per tant la senyal de temperatura estimada amb el TEX₈₆ hauria estat produïda *in situ* entre un 91% i un 99% durant aquest període. En canvi, entre un 5% i un 9% de la senyal de temperatura vindria originada per GDGTs ramificats, els quals haurien estat depositats al Skagerrak per aport fluvial. Els principals rius que desemboquen al Skagerrak són el riu Otra, de 245 Km de llargada, que desemboca a la localitat de Kristiansand; el riu Nidelva de 210 km de llargada amb desembocadura a la localitat d'Arendal; el riu Numedalslagen, de 250 km de llargada, que desemboca a la localitat de Larvik i

el riu Glomma, que amb 598 km de llargada és el més llarg de Noruega, i desemboca al fiord d'Oslo (figura 4.1). Probablement els pics observats al voltant dels anys 445 DC i el 1462 DC, podrien ser deguts a un major aport de material terrestre per part dels rius que desemboquen al Skagerrak respecte l'aport de material autòcton de la zona. Podrien haver-hi hagut episodis de pluges torrencials al voltant d'aquestes dates a la zona de Noruega, que haurien provocat una major erosió de material orgànic terrestre, que hauria estat transportat pels rius que

desemboquen al Skagerrak, caldria veure-ho en un estudi més detallat. Cal tenir en compte que la zona del Skagerrak d'on prové el testimoni MD99-2286 té una taxa de sedimentació de més de 1cm/any, per tant l'aport de material autòcton a la zona és molt important, fet que podria emascarar l'aport de material orgànic terrestre.

Hopmans *et al.* (2004) van estimar el BIT a la zona del Skagerrak, van mostrejar matèria orgànica particulada a partir de filtrar 40L d'aigua superficial utilitzant filtres de fibra de vidre de 0.7 µm. El valor estimat del BIT en aquesta mostra és de 0.22, valor relativament alt. Els autors suggereixen que tot i que el Skagerrak està apartat de la costa, s'hi poden trobar quantitats relativament grans de material orgànic terrestre transportat fluvialment, fet que suggereix un flux relativament substancial de material orgànic dels rius. La gran diferència entre el valor estimat per Hopmans *et al.* (2004) i l'estimat en el projecte podria ser deguda a la diferència entre els dos materials analitzats: Hopmans *et al.* (2004) van calcular el BIT de trampes de sediment, mentre que en el present projecte s'ha calculat de sediments del fons del Skagerrak, que han estat reprocessats per diversos microorganismes i per tant en els sediments procedents del testimoni analitzat hi ha influències de l'aport fluvial de material orgànic terrestre i a la vegada de material autòcton de la zona dipositat a una taxa alta de sedimentació, de més de 1cm/any. La zona d'on s'ha extret el testimoni MD99-2286 és la zona del Skagerrak on la taxa de sedimentació és més alta (de Haas i van Weering, 1997).

4.4 pH

Els valors de pH estimats mitjançant el proxy haurien d'aproximar el pH del sòl de zones de Noruega properes als Rius que desemboquen al Skagerrak. En general els sòls de Noruega són de naturalesa àcida, ja que els boscos de coníferes que s'extenen per tot el país viuen sobre substrat granític. Els resultats obtinguts mostren una mitjana de pH de 8.2 per al període estudiat, pH que correspondria a sòls carbonatats. D'altra banda la representació de l'estimació del pH respecte el temps mostra oscil·lacions de pH sobtades, mentre que la dinàmica dels sòls normalment és lenta i els canvis tendeixen a ser suaus. Molt probablement aquesta estimació de pH no reflecteix el pH real del sòl d'alguna zona de Noruega. Podria ser degut que Weijers *et al.* (2006) van suggerir aquest índex per a estimar el pH estudiant la distribució dels GDGTs terrestres en sòls terrestres i calibrant-ho amb el pH calculat in situ. Caldria estudiar què passa quan els sediments transportats fluvialment desemboquen al mar i es dipositen al fons, les propietats dels GDGTs terrestres podrien canviar en ambient marí i aquest pH estimat podria reflectir el pH del sediment marí. No obstant, caldria realitzar un estudi més detallat per a

testar aquesta hipòtesi. D'altra banda, cal tenir en compte que aquesta estimació del pH no és independent de la temperatura i el valor estimat podria estar reflectint la tendència en el comportament de la temperatura de l'aire (MAAT) de forma qualitativa, ja que en els darrers 200 anys ambdós índexs (MAAT i pH) mostren una marcada tendència a l'increment.

4.5 Comparació dels valors obtinguts del TEX_{86} i del MAAT amb altres dades

4.5.1 Registres instrumentals

Les figures 4.3, 4.4 i 4.5 mostren registres instrumentals de temperatura de dues estacions meteorològiques, la d'Oksoy i la de Faerder, situades a les localitats de Kristiansand i Tjome respectivament, localitats properes a la posició del testimoni MD99-2286 (figura 4.2). Concretament en els gràfics es representa la mitjana de la temperatura registrada en cadascuna de les estacions, per a cada tres mesos coincidint amb les estacions anuals: primavera com a mitjana dels mesos de març, abril i maig, estiu com a mitjana dels mesos de juny, juliol i agost, tardor com a mitjana dels mesos de setembre, octubre i novembre i finalment hivern com a mitjana dels mesos de desembre, gener i febrer. Les mitjanes numèriques obtingudes a partir del registre instrumental de cadascun d'aquests períodes es troben a la taula 4.1, tanmateix les mitjanes numèriques estimades a partir de l'anàlisi dels sediments procedents del testimoni MD99-2286 mitjançant les *proxies* TEX_{86} i U_{37}^K es troben a la taula 4.2. Per a l'estació meteorològica de Oksoy (Kristiansand) hi ha dades disponibles per al període entre 1860 i 2006, mentre que per la de Faerder (Tjome) el període és més curt, entre 1951 i 2003. D'altra banda, de totes les mostres analitzades, la més recent data del 1996. Conseqüentment, les mitjanes de temperatura estacionals i anuals s'han realitzat pels períodes 1860-1996 per a Kristiansand i 1951-1996 per a Tjome.

L'estació meteorològica d'Oksoy està situada a l'extrem Sud de Noruega, en costa oberta, de manera que està exposada als vents sense cap accident orogràfic que la protegeixi. En canvi, l'estació de Faerder està situada a l'extrem Sud-Est de Noruega, a prop de Suècia, i podria estar més protegida pel vent ja que es troba en una badia (figura 4.2).



Figura 4.2 Situació geogràfica de les estacions meteorològiques de Oksoy i Faerder, posicions del testimoni MD-992286 utilitzat en aquest projecte i posició del core utilitzat en l'estudi de Bruckner i Mackensen (2005). Font: Elaborat amb Google Earth, 2007.

Pel que fa al registre d'Oksoy (figura 4.3), durant el període registrat la temperatura mitjana de l'estiu oscil·la entre 12.8°C i 17.7°C, la de la tardor entre 6.6°C i 12.1°C, la de la primavera entre 2.1°C i 8.0°C, la de l'hivern entre -2.9°C i 4.8°C i finalment la mitjana anual està en un rang entre 5.6 i 9.2°C. Aproximadament a partir de l'any 1987, s'observa una tendència accentuada a l'augment de temperatura en totes les estacions de l'any, que es pot veure molt bé en la figura 4.4 on es representa la temperatura mitjana anual d'aquest registre. Aquest increment sobtat en la temperatura podria deure's a la influència de les activitats humanes sobre el clima.

Respecte al registre de Faerder (figura 4.5), durant el període registrat la temperatura mitjana de l'estiu oscil·la entre 14.8°C i 18.9°C, la de la tardor entre 8.3°C i 13.2°C, la de la primavera entre 3.6°C i 8.4°C, la de l'hivern entre -0.7°C i 5.7°C i finalment la mitjana anual es troba en un rang entre 7.8 i 10.4°C. En aquest cas, a l'estiu, tardor i primavera també s'observa una tendència a l'increment de temperatura més accentuada a partir de l'any 2000, però no és tant marcada com en el cas anterior. Com es pot observar, a la costa Sud de Noruega la temperatura entre estacions és bastant oscil·lant.

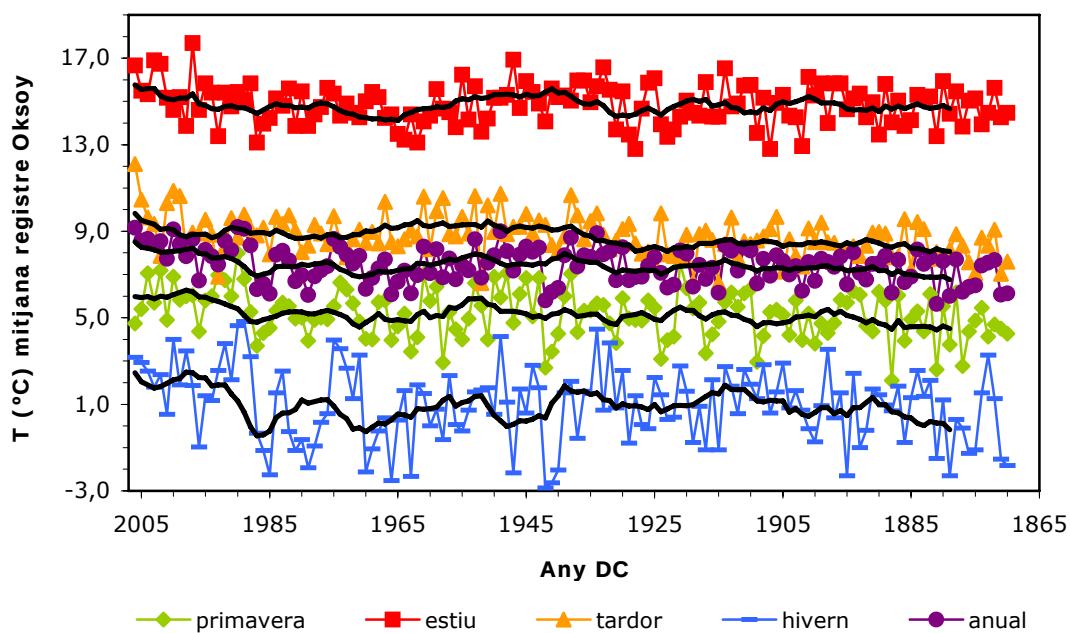


Figura 4.3 Temperatura (°C) mitjana de la primavera (març, abril, maig), estiu (juny, juliol, agost), tardor (setembre, octubre, novembre), hivern (desembre, gener, febrer) i anual procedent del registre instrumental de l'estació meteorològica d'Oksoy. Les línies negres són mitjanes mòvils per cada 10 anys. Font: elaboració pròpia a partir de comunicació personal de Knut A. Iden del Institut Meteorologic de Noruega (www.met.no)

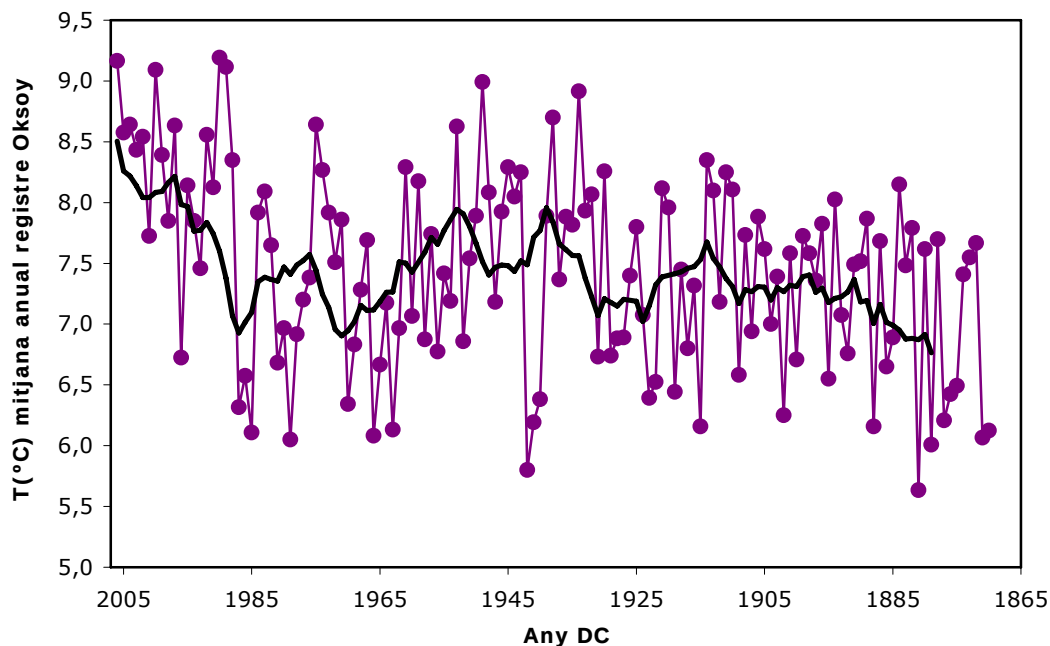


Figura 4.4 Temperatura (°C) mitjana anual registrada a l'estació meteorològica d'Oksoy. En lila es representen les temperatures instrumentals registrades anualment entre el 1870 i el 2006, en negre una mitjana cada 10 punts. Font: elaboració pròpia a partir de comunicació personal de Knut A. Iden de l'Institut Meteorologic de Noruega (www.met.no).

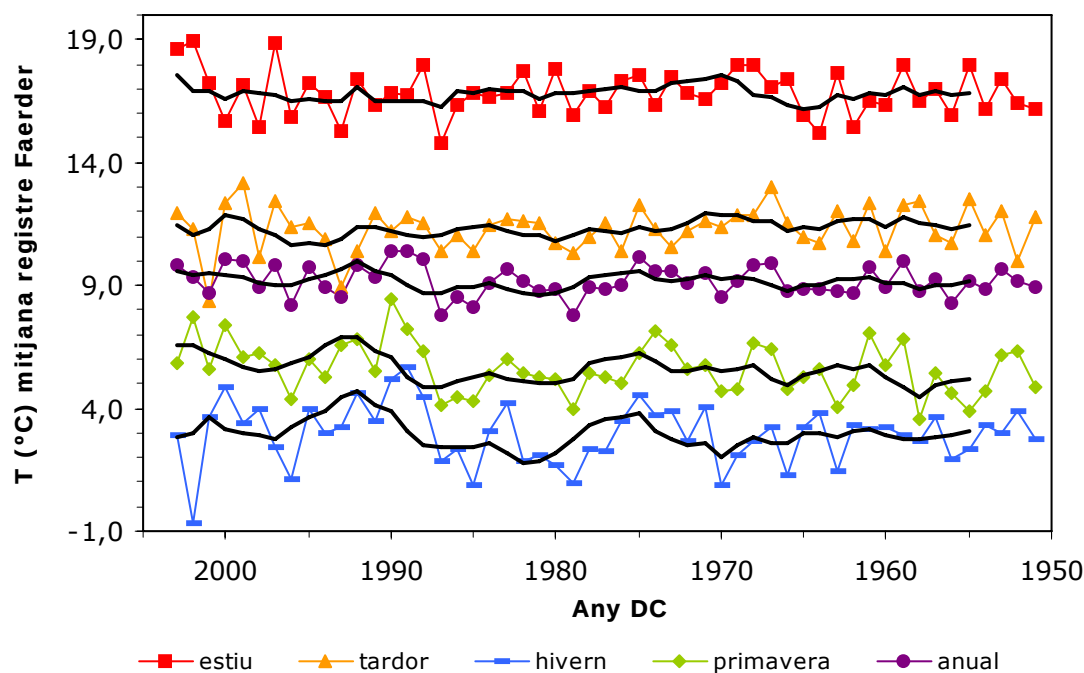


Figura 4.5 Temperatura (°C) instrumental mitjana de la primavera (març, abril, maig), estiu (juny, juliol, agost), tardor (setembre, octubre, novembre), hivern (desembre, gener, febrer) i anual procedent del registre instrumental de l'estació meteorològica de Faerder. Les línies negres són mitjanes per cada 5 anys. Font: elaboració pròpia a partir de comunicació personal de Knut A. Iden de l'Institut Meteorologic de Noruega (www.met.no)

Comparant les mitjanes dels dos registres de la taula 4.1, s'observa que les temperatures mitjanes de Faerder són lleugerament més altes que les d'Oksoy. Podria deure's al fet que l'estació meteorològica de Faerder queda arrecerada per una badia i les corrents d'aire podrien quedar més estancades i no fer baixar la temperatura de la zona en la mateixa mesura que a l'estació meteorològica d'Oksoy, la qual està exposada de forma més directa als vents.

Taula 4.1 Temperatures (°C) mitjanes d'estiu, tardor, hivern, primavera i anuals dels registres de Oksoy i Faerder pel període 1870-1996 i 1951-1996 respectivament. Font: elaboració pròpia

T (°C) registre instrumental		
Període	Estació de Oksoy (Kristiansand, 58°N 8°E) (1870-1996 AD)	Estació de Faerder (Tjome, 59°N 10°E) (1951-1996 AD)
Anual	6.4	9.1
Estiu	14.8	16.8
Tardor	8.7	11.3
Hivern	0.8	2.9
Primavera	5.1	5.5

A la taula 4.2 es presenten les temperatures mitjanes per als períodes 1870-1996 i 1950-1996 de la SST segons les *proxies* TEX_{86} i el U_{37}^K i també de la MAAT, *proxy* estimada segons les *proxies* MBT i CBT.

Taula 4.2 Mitjanes de SST segons TEX_{86} , SST segons U_{37}^K i MAAT segons MBT i CBT, pels períodes 1870-1996 i 1950-1996. Font: SST segons TEX_{86} i MAAT elaboració pròpia. SST segons U_{37}^K comunicació personal d'Antoni Rosell-Melé.

	SST	SST	MAAT
	segons TEX_{86}	segons U_{37}^K	segons MBT i CBT
Període 1870-1996	6.5	13.14	15.6
Període 1950-1996	5.8	14.72	15.8

A partir de la comparació entre les dades procedents dels registres instrumentals i les estimacions obtingudes amb les *proxies*, es poden fer algunes observacions, que caldria comprovar mitjançant un estudi més detallat.

En primer lloc, el valor del MAAT estimat pels dos períodes segons els índexs basats en GDGTs no s'assembla a la temperatura mitjana anual de l'aire, sinó a la temperatura mitjana de l'estiu registrada per les dues estacions meteorològiques: en el cas de l'estació d'Oksoy difereix en $+0.8^{\circ}\text{C}$ i en el cas de l'estació de Faerder difereix en -1.0°C . Per definició, el MAAT és un índex calculat a partir del CBT i el MBT que dona una estimació de la temperatura mitjana anual de l'aire (Weijers *et al.*, 2006), en aquest cas sembla que no és un bon estimador de la temperatura mitjana anual. No obstant, cal tenir en compte que el MAAT s'estima a partir de GDGTs terrestres, és a dir, que es troben al sòl, i per tant el senyal de temperatura estimat probablement seria el de l'aire en contacte amb el sòl, mentre que el registre instrumental dona la senyal de temperatura a 1.5m d'alçada respecte el sòl (NRC, 2006). L'aire en contacte amb el sòl normalment és més càlid que l'aire a uns centímetres del sòl, ja que el sòl reté part de la radiació solar que li arriba i escalfa l'aire que hi està en contacte. Potser això podria explicar la gran diferència de temperatura entre el MAAT i la mitjana anual procedent del registre instrumental: en base a l'estació d'Oksoy la diferència entre el MAAT i la temperatura mitjana anual instrumental és de $+9.2^{\circ}\text{C}$ i en base a l'estació de Faerder la mateixa comparació dona una diferència de $+6.7^{\circ}\text{C}$. Caldria comprovar en quin rang es troba la diferència de temperatura entre l'aire en contacte amb el sòl i l'aire a 1.5m d'alçada. D'altra banda podria ser que els organismes sintentitzadors de GDGTs tinguessin un metabolisme més actiu a l'estiu que a la resta de l'any i conseqüentment la mesura de la seva distribució indiqui la temperatura mitjana de l'aire de l'estiu.

D'altra banda, el valor del TEX_{86} estimaria la senyal de SST procedent de l'hivern austral, segons Schouten *et al.* (2002), que podríem equiparar a l'estiu boreal. No obstant, sembla ser que en aquest cas els valors de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) obtinguts mitjançant la *proxy* s'assemblen bastant a la temperatura mitjana anual d'Oksoy ($+0.1^{\circ}\text{C}$) i a la temperatura mitjana de la primavera de Faerder ($+0.3^{\circ}\text{C}$). Cal tenir en compte que en un cas es tracta de temperatura superficial del mar i en l'altre cas és de l'aire, i és obvi que difereixin. Altrament la calibració del TEX_{86} està realitzada amb temperatures mitjanes anuals de la superfície del mar.

Per últim, la *proxy* $U_{37}^{K'}$ es correlacionaria millor amb la SST de la tardor austral segons Schouten *et al.* (2002), tot i que segons Müller *et al.* (1998) no hi hauria una correlació estadísticament significativa entre el $U_{37}^{K'}$ i les SST de diferents estacions. Malgrat haver-se realitzat en la mateixa zona del sud-est de l'Atlàntic, segurament els dos estudis divergeixen perquè Müller *et al.* van incorporar una major quantitat de mostres que Schouten *et al.* Així doncs, no queda clar si la senyal de $U_{37}^{K'}$ és estacional o si d'altra banda dóna una estimació de la temperatura mitjana anual. De fet cal tenir en compte que aquesta *proxy* està calibrada amb les temperatures mitjanes anuals. No obstant, en aquest cas s'assembla més a la temperatura registrada a l'estiu a les dues estacions. Cal tenir en compte però que la *proxy* estima la SST i el registre és de la temperatura de l'aire, per tant és natural que difereixin.

Per tal de poder fer observacions més significatives, el valor de la SST estimat amb el TEX_{86} es pot comparar amb altres estimacions de la temperatura de l'aigua realitzades al Skagerrak mitjançant *proxies* com el $U_{37}^{K'}$ (Rosell-Melé, comunicació personal) o la relació de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminífers bentònics (Brückner i Mackensen, 2005).

4.5.2 Mesura de l'índex $U_{37}^{K'}$ en Alquenones

La figura 4.6 mostra el registre de temperatures estimat a partir de l'anàlisi del ràtio d'insaturació d'alquenones dels sediments del testimoni MD99-2286 amb la *proxy* $U_{37}^{K'}$ (Rosell-Melé, comunicació personal) utilitzat a l'apartat 4.5.1. Les algues haptòfites, productores de les alquenones, viuen a la zona fòtica, per tant la senyal de temperatura estimada és dels primers metres de la columna d'aigua. Per tant és una senyal més superficial que l'obtinguda amb el TEX_{86} , que s'estima que dóna la senyal dels primers 100 metres de la columna d'aigua aproximadament, i a la vegada més profund que la senyal obtinguda amb el MAAT, que donaria la temperatura de l'aire a nivell del sòl. Probablement per aquest motiu el rang de

temperatures estimat mitjançant aquesta *proxy* s'aproxima bastant al rang estimat pel MAAT i és més alt que l'estimat pel TEX_{86} .

En aquest registre, es poden observar quatre tendències principals:

- De l'any 0 al 680 DC aproximadament, hi ha una disminució progressiva de la SST, passant de 15.9°C a 12.4°C.
- Del 680 DC fins al 1250 DC aproximadament, sembla que s'hauria donat un *òptim climàtic medieval*, centrat a l'any 1021. Es pot descriure una tendència a l'increment de la SST a partir del 680 DC fins a assolir un pic l'any 1021 DC i a partir d'aquí una tendència a la disminució de la SST fins al 1250 DC.
- Del 1250 DC fins al 1870 DC aproximadament, s'hauria donat un període més fred, amb unes SST que majoritàriament haurien estat per sota de la mitjana de tot el període estudiat. Podria indicar l'existència d'una *petita edat del gel* en aquesta zona del Skagerrak.
- Del 1870 fins al 1996, s'observa una tendència accentuada a l'increment de la temperatura, passant de 10.8°C a 17.6°C en 126 anys.

Les tendències observades en la SST a partir dels valors estimats per l'índex U_{37}^K no s'observen en els valors de la SST estimats per l'índex TEX_{86} . Cal tenir en compte que per una banda, com ja s'ha comentat el primer índex estima la SST de la zona fòtica, mentre que el segon recull aproximadament la senyal de temperatura dels primers 100 m de la columna d'aigua. Per l'altra, el registre de SST estimat a partir de l'índex U_{37}^K s'ha realitzat a partir de l'anàlisi 105 mostres mentre que l'estimació de la SST a partir de l'índex TEX_{86} , degut a problemes tècnics externs en un segon període d'anàlisi que no s'ha pogut incloure en el projecte, s'ha realitzat a partir de l'anàlisi de 40 mostres, fet que disminueix la resolució del registre i conseqüentment també la possibilitat d'observar-hi tendències comparables a un registre de major resolució.

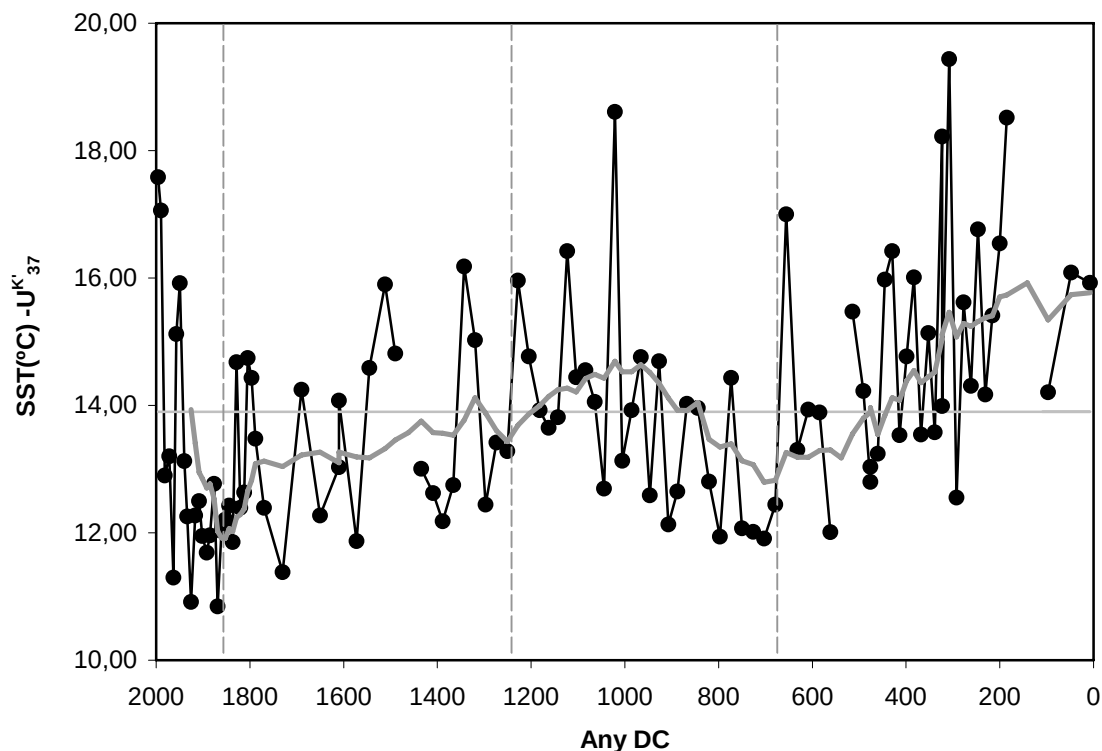


Figura 4.6 Temperatura (°C) superficial del mar dels darrers 2000 anys obtinguda amb la *proxy* UK'37. En negre es representa la SST estimada, en gris una mitjana cada 10 anys. Les línies verticals discontinúes grises indiquen canvis en la SST observats en aquest període. La línia horitzontal gris representa la SST mitjana per el període estudiat. Font: Rosell-Melé, comunicació personal.

4.5.3 Mesura de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminífers bentònics

Els foraminífers bentònics són un ordre de protozous proveïts d'una closca calcària que viuen en contacte amb el substrat, per tant el senyal de temperatura estimat amb aquesta *proxy* representa la temperatura de l'aigua del fons del mar.

El 2005 Brückner i Mackensen publicaren una reconstrucció de les temperatures de l'aigua d'una zona del Skagerrak, realitzada a partir de la mesura del $\delta^{18}\text{O}$ de la closca del foraminífer bentònic *Bulimina marginata* ($\delta^{18}\text{O}_c$) i de la mesura del $\delta^{18}\text{O}$ de l'aigua marina ($\delta^{18}\text{O}_w$), aplicant l'equació d'Erez i Luz (1983):

$$t = 17.0 - 4.52(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0.03(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2$$

El testimoni d'on provenen els sediments per als anàlisis està localitzat al Sud-Oest del Skagerrak (57°50'260" N, 8° 42' 327" E), (figura 4.2). Fou datat amb la tècnica del AMS ^{14}C , i per els 1200 anys estudiats hi ha 4 punts de calibració.

A la figura 4.7 es mostra la relació de la temperatura del fons marí estimada a partir del foraminífer bentònic *B. marginata* respecte el període 800-2000 DC.

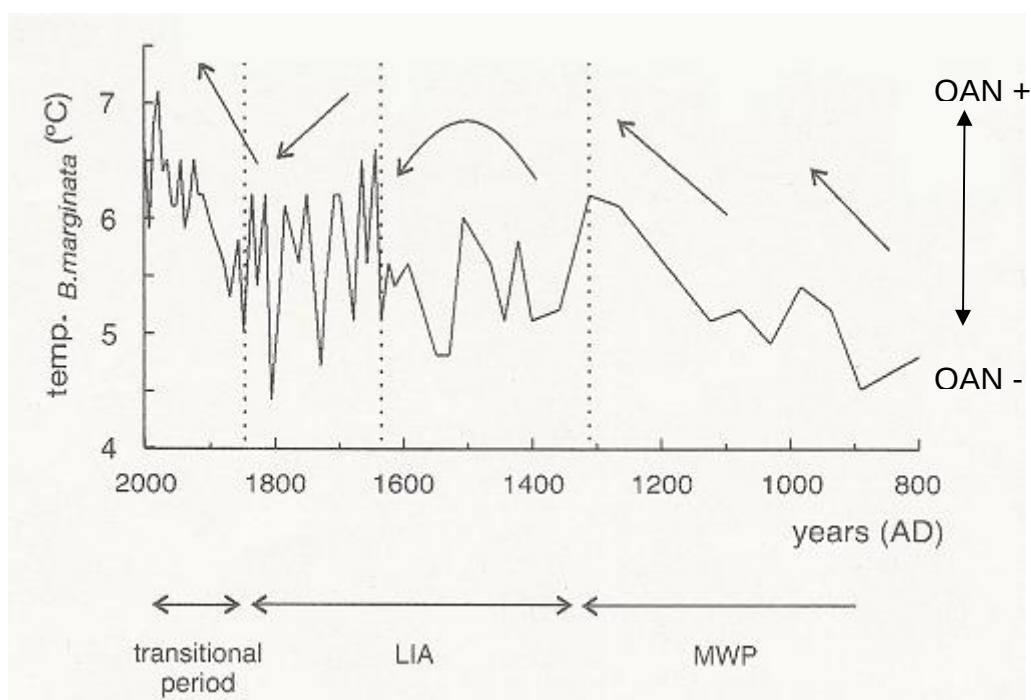


Figura 4.7 Temperatura (°C) del fons marí estimada a partir del foraminífer bentònic *B. Marginata* pel període 800-200 DC. Font: Brückner i Mackensen, 2005.

Els autors observen una tendència a l'increment de la temperatura del fons marí entre 800 DC i aproximadament 1300 DC, que atribueixen a un *òptim climàtic medieval*. D'altra banda, observen una tendència a la disminució de la temperatura des d'aproximadament el 1300 DC fins al 1870 DC, que atribueixen a la *petita edat del gel*, la qual divideixen en dos períodes: de 1300 a 1630 DC i de 1630 a 1870 DC. Per últim, a partir del 1870 i fins a l'actualitat, observen una tendència a l'increment de temperatura. A més, relacionen aquestes tendències amb la freqüència a llarg termini de l'Oscil·lació de l'atlàntic Nord (OAN). L'índex OAN és la descripció matemàtica de la diferència del nivell de pressió normalitzat a nivell del mar entre la baixa d'Islàndia i l'alta de les Açores. Normalment s'utilitza l'índex de l'OAN de l'hivern, ja que representa l'estació que més influeix el clima. Durant fases positives de l'OAN de l'hivern, el clima del Nord d'Europa és càlid i plujós degut a forts vents de l'Oest que aporten temperatures relativament altes procedents de l'oceà Atlàntic. En canvi, durant fases negatives de l'índex OAN de l'hivern, els vents de l'Oest són més dèbils i recorren les regions del centre i Sud-Oest d'Europa fins arribar al Mediterrani, de forma que Escandinàvia i el Nord d'Europa queden influenciades per condicions extremadament fredes i calmades que provenen del Nord. L'OAN es correlaciona positivament amb la temperatura i la precipitació d'Europa en general. Concretament, la zona del Skagerrak sembla ser sensible a l'OAN. Per això a la figura 4.7 s'indica que temperatures baixes

representen fases negatives de l'OAN mentre que altes temperatures representen fases positives de l'OAN. (Brückner i Mackensen, 2005).

Al comparar els resultats de Brückner i Mackensen (2005) (figura 4.7) amb els resultats obtinguts amb la *proxy* TEX₈₆ (figura 3.1), s'observen les mateixes tendències en els dos primers períodes, tot i que l'escala temporal varia: en el cas del TEX₈₆ aquests dos períodes s'haurien avançat. D'altra banda, pels dos darrers períodes, malgrat coincidir aproximadament en el temps, la tendència en el comportament de la temperatura és oposada: mitjançant la *proxy* TEX₈₆ s'estima un increment de la SST entre el 1770 i el 1870 DC i una disminució entre el 1870 i el 1996 DC, mentre que amb la *proxy* de mesura de $\delta^{18}\text{O}$ del foraminífer *B. Marginata* s'estima una disminució accentuada de la temperatura del fons del mar entre el 1630 i el 1870 DC mentre que a partir del 1870 fins a l'actualitat s'estima un increment de la temperatura. Podria ser que aquestes diferències estiguessin indicant la presència de la termoclina, caldria comprovar-ho en un altre estudi.

Pel que fa al rang de temperatura, el TEX₈₆ estima una SST entre 4.8°C i 10.4°C, mentre que el rang estimat pel $\delta^{18}\text{O}$ del foraminífer *B. Marginata* es situa entre uns 4.5°C i uns 7°C. El rang de temperatura estimat pel primer és superior a l'estimat pel segon, ja que en el primer cas la senyal de temperatura és d'aproximadament els primers 100 metres de la columna d'aigua, mentre que en el segon cas la senyal de temperatura és la del fons marí.

4.5.4 Registre instrumental per a diverses regions de Noruega



Figura 4.8 Regions de Noruega establertes per a l'estudi de la temperatura en l'informe de l'Institut Meteorològic de Noruega. Font: Hansen-Bauer, I. 2005.

Un estudi recent de l'Institut Meteorològic de Noruega (Hanssen-Bauer, 2005) analitza sèries regionals actualitzades de temperatura i precipitació de Noruega, obtingudes en estacions meteorològiques. Al realitzar un anàlisi regional, distribueix Noruega en diverses regions per a l'estudi de la temperatura (figura 4.8).

Per a la comparació d'aquestes dades amb el registre obtingut a partir de l'anàlisi dels sediments procedents del testimoni MD99-2286, s'utilitza la regió 1 per a la temperatura.

La figura 4.9 representa l'anomalia de temperatura estandaritzada, és a dir, en

desviacions estàndard referents a la mitjana entre el 1961 i el 1990. Els punts representen els valors individuals, la corba representa una mitjana cada 10 anys i la línia recta indica la tendència lineal.

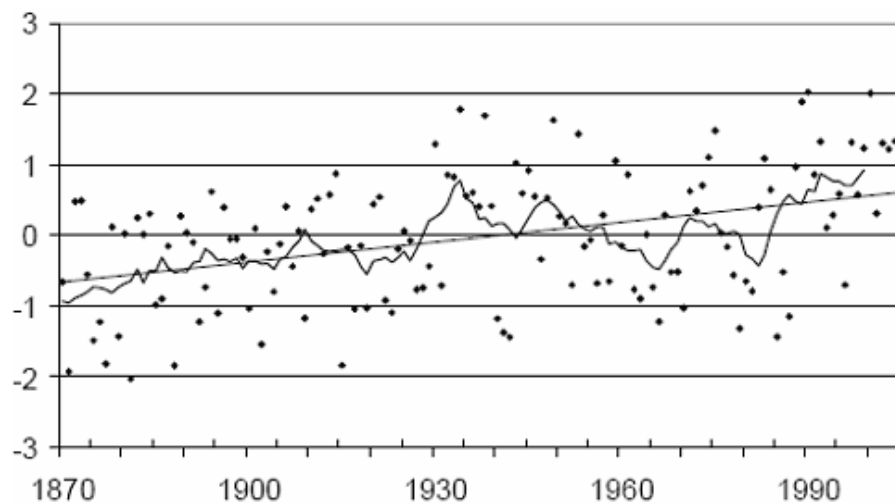


Figura 4.9 Anomalia de temperatura (°C) mitjana anual de la regió 1 de Noruega.
Font: Hanssen-Bauer (2005)

La pendent de la tendència lineal és positiva, i es mou aproximadament entre -0.5°C i +0.5°C d'anomalia respecte el 0. Per tant, segons aquest registre les temperatures mitjanes anuals d'aquesta regió de Noruega han tendit a augmentar aproximadament 1°C durant aquest període.

A la figura 4.10 es representa els graus centígrads d'anomalia de temperatura mitjana anual entre el 1868 i el 1996 respecte la mitjana de temperatura per aquest període. També s'hi representa una tendència lineal, per tal de poder realitzar una comparació amb el resultat exposat a la figura 4.9. Cal dir però, que per aquest període només s'han analitzat 14 mostres, i per tant és una tendència lineal basada en només 14 punts.

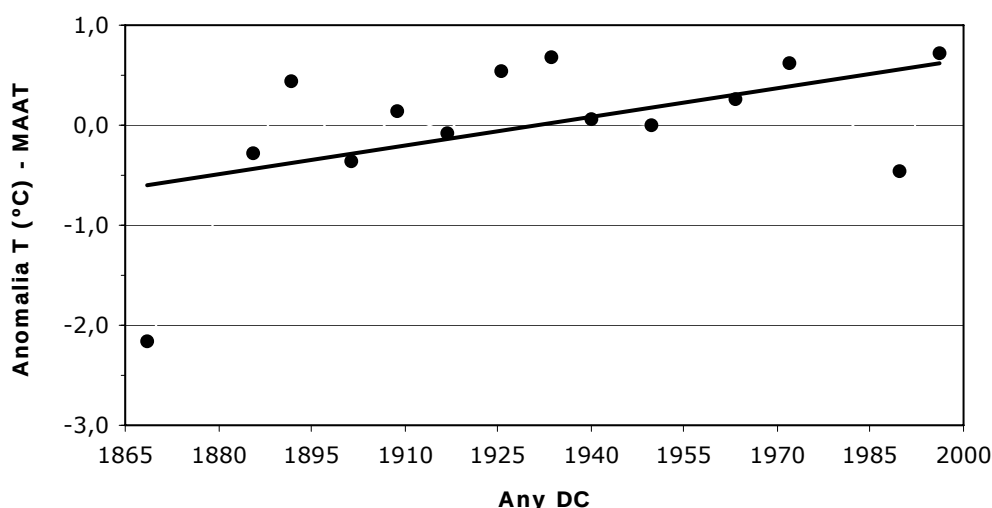


Figura 4.10 Anomalia de temperatura del període 1868-1996 respecte la mitjana del període 1868-1996. Font: el·laboració pròpia.

La tendència lineal de les dades de la figura 4.10 és positiva i es mou aproximadament entre els $-0,5^{\circ}\text{C}$ i els $+0,5^{\circ}\text{C}$. Sembla ser que les dues tendències lineals són molt similars i es mouen en un mateix rang de temperatura aproximadament.

Així doncs, sembla ser que l'estimació de la temperatura mitjana anual de l'aire realitzada amb la *proxy* MAAT és aproximadament semblant a les dades procedents dels registres instrumentals agrupats per a la regió 1 de Noruega establerta per Hanssen-Bauer (2005). Per tant en aquest cas, al contrari de en les comparacions amb els registres instrumentals de les estacions d'Oksoy i Faerder, sembla ser que el MAAT és un bon estimador de la temperatura anual de l'aire. Podria ser degut que el MAAT s'estima a partir de GDGTs terrestres, procedents de diverses zones de Noruega on s'han erosionat sediments que han estat transportats fluvialment fins al Skagerrak, per tant el MAAT estimaria a grans trets la temperatura mitjana anual d'una zona més extensa de Noruega, com podria ser la regió 1 establerta per Hanssen-Bauer (2005). Per aquest motiu, la comparació del MAAT, que estimaria la temperatura d'una zona, amb els dos registres instrumentals de temperatura d'Oksoy i Faerder, que són puntuals, diferirien. No obstant, aquestes comparacions no són del tot acurades, pel motiu explicat anteriorment, i per tant, caldria analitzar més mostres del testimoni MD99-2286 per a obtenir més punts entre el període 1868-1996 i poder realitzar una comparació més rigorosa.

5. CONCLUSIONS

5. CONCLUSIONS

La tendència observada en la SST estimada mitjançant el TEX_{86} es pot relacionar amb canvis en el clima propers a la zona estudiada observats per altres autors, en èpoques semblants a les aquí estimades. Al comparar la SST estimada mitjançant aquest índex amb dos registres instrumentals propers a la zona d'on s'ha extret el testimoni sedimentari, s'observa que en un cas la SST estimada s'assembla a la temperatura mitjana anual i en l'altra a la temperatura mitjana de la primavera. Per tant el TEX_{86} no reflectiria la temperatura de l'aire. Al comparar la SST estimada per aquest índex respecte el temps amb la SST estimada per l'índex U_{37}^K respecte el temps, no s'observa la mateixa tendència. A més el rang de temperatura estimat per l'índex U_{37}^K és major que l'estimat pel TEX_{86} . Comparant la temperatura del fons marí estimada mitjançant la mesura de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminífers bentònics amb la temperatura superficial de l'aigua estimada pel TEX_{86} s'observen tendències similars en els dos primers períodes de canvi mentre que en els dos darrers es tendències són oposades. Podria estar indicant la presència d'una termoclina. El rang de temperatura estimat pel fons marí és menor que l'estimat mitjançant l'índex TEX_{86} . Aquestes tres observacions demostren que el senyal de temperatura estimat pel TEX_{86} prové d'una zona en la columna d'aigua situada entre la zona fòtica i el fons marí.

La tendència de la temperatura estimada mitjançant el MAAT es pot vincular a esdeveniments climàtics ja observats per altres autors. S'observa un òptim climàtic medieval entre el 540 i el 850 DC aproximadament, una petita edat del gel entre 850 DC i 1550 DC aproximadament i un increment accentuat de temperatures en els darrers 200 anys. Per la forma que presenta el gràfic de l'estimació de la temperatura respecte el temps, es pot confirmar que en aquesta reconstrucció també s'observa la corba del pal d'hoquei. Comparant el valor de temperatura estimat pel MAAT amb registres instrumentals es detecta que no hi ha semblances amb la temperatura mitjana anual registrada, sino amb la temperatura mitjana de l'estiu registrada en les dues estacions. Però comparant el valor del MAAT dels darrers 130 anys amb un estudi regional del registre instrumental de la temperatura mitjana anual de Noruega, s'observa un comportament molt similar en ambdues tendències. Per tant el MAAT estima la temperatura a nivell regional, no local, ja que els GDGTs terrestres provenen de diferents zones i per transport fluvial desemboquen al medi marí.

L'estudi del BIT demostra que la major part del sediment del testimoni sedimentari analitzat prové de material autòcton, i en una molt baixa proporció de material al·lòcton transportat fluvialment. Això no significa que l'aport fluvial sigui baix, ja

que la zona del Skagerrak d'on s'ha extret el sediment és la zona amb major taxa de sedimentació de tot l'estret, fet que podria emascarar l'aport terrestre. Al voltant del 445 DC i el 1462 DC aproximadament, s'observen dos pics en l'estimació del BIT, fet que podria indicar episodis de pluges torrencials en aquesta època que haurien ocasionat un major aport fluvial de material terrestre al medi marí, o bé un canvi en la dinàmica de les corrents marines del Skagerrak que haurien comportat una menor taxa de sedimentació de material autòcton i l'efecte d'emascarament del material terrestre s'hauria vist reduït.

En aquest estudi, l'estimació del pH no és representativa dels sòls de Noruega ja que s'estima un valor de pH mitjà de 8.2 per al període estudiat, pH que s'associaria a sòls carbonatats, mentre que els sòls de Noruega són en major part de naturalesa granítica i per tant de pH àcid. Segons aquest estudi, aquesta forma d'estimar el pH no és vàlida per a sediments marins.

Aquest estudi és un pas previ a un projecte a major escala en què s'intentarà donar resposta a les qüestions que no s'han pogut abarcar aquí per les característiques intrínseques de l'assignatura. Algunes de les fites per al futur treball serien ampliar el nombre de mostres per a tenir un registre a major resolució que permeti realitzar comparacions i hipòtesis més significatives sobre el comportament del clima en aquesta zona, així com realitzar les proves pertinents per a conèixer millor la relació dels GDGTs terrestres i el pH, entre d'altres.

6. PRESSUPOST

6. PRESSUPOST

Pressupost aproximat relatiu als costos directes i indirectes derivats de la realització del projecte: *Reconstrucció de les temperatures superficials de l'aigua i de l'aire del Skagerrak (Escandinàvia)*.

Quantitat	Concepte	Preu unitari	Subtotal
	Despeses indirectes:		
	Mostratge de la proporció utilitzada del core MD99-2286		3.05 €
	Despeses directes:		
	<u>Anàlisi</u>		
48	- Preparació de mostres al laboratori	3.00 €	144.00 €
48	- Anàlisi de mostres al Servei d'Anàlisi Química	6.67 €	320.16 €
	<u>Recursos materials fungibles</u>		
3	- Impressió	3.50 €	10.50 €
3	- Enquadernació	2.50 €	7.50 €
3	- Disc Compacte	1.00 €	3.00 €
	<u>Recursos humans</u>		
6	- Mesos de treball, segons sou becari	900.00 €	5,400.00 €

Base imposable	IVA 16%	Total
5,888.21 €	942.11 €	6,830.32 €

7. PROGRAMACIÓ

7. PROGRAMACIÓ

Calendari seguit en les diferents fases de la realització del projecte.

NOVEMBRE						
DL	DM	DC	DJ	DV	DS	DG
		1	2	3	4	5
Lectura d'informació i extracció de prova (1)						
6	7	8	9	10	11	12
Lectura d'informació i extracció de prova (2)						
13	14	15	16	17	18	19
Lectura d'informació i preparació de mostres (1)						
20	21	22	23	24	25	26
Lectura d'informació i preparació de mostres (2)						
27	28	29	30	1	2	3
Preparació de mostres (3)						
DESEMBRE						
DL	DM	DC	DJ	DV	DS	DG
4	5	6	7	8	9	10
Lectura d'informació i preparació de mostres (4)						
11	12	13	14	15	16	17
1r període anàlisi SAQ (40 mostres)						
18	19	20	21	22	23	24
Anàlisi SAQ						
25	26	27	28	29	30	31
GENER						
DL	DM	DC	DJ	DV	DS	DG
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
Integració dels cromatogrames i lectura d'informació						
15	16	17	18	19	20	21
Tractament resultats i lectura d'informació						
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

MARÇ						
DL	DM	DC	DJ	DV	DS	DG
26	27	28	1	2	3	4
Recerca i lectura informació i redacció metodologia						
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
Preparació mostres (5 i 6)						
26	27	28	29	30	31	1
Preparació mostres (7 i 8)						
ABRIL						
DL	DM	DC	DJ	DV	DS	DG
2	3	4	5	6	7	8
Recerca i lectura informació, redacció						
9	10	11	12	13	14	15
Redacció metodologia						
16	17	18	19	20	21	22
Recerca i lectura informació, redacció						
23	24	25	26	27	28	29
Recerca i lectura informació, redacció introducció						
MAIG						
DL	DM	DC	DJ	DV	DS	DG
30	1	2	3	4	5	6
Recerca i lectura informació, redacció introducció						
7	8	9	10	11	12	13
Recerca i lectura informació, redacció resultats i discussió, pressupost						
14	15	16	17	18	19	20
Recerca i lectura informació, redacció resultats i discussió, preparació mostres per analitzar al SAQ						
21	22	23	24	25	26	27
2n període d'anàlisi al SAQ (37 mostres), problemes tècnics						
28	29	30	31	1	2	3
Recerca i lectura informació, redacció resultats i discussió						
JUNY						
DL	DM	DC	DJ	DV	DS	DG
4	5	6	7	8	9	10
Redacció conclusions						
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	

8. ANNEX

8. ANNEX

A. Model d'edat

La taula A.1 mostra les dades de la datació; s'han analitzat 40 mostres situades entre 3.5 i 1050.5 cm de profunditat, per tant totes les mostres s'han datat a partir de vuit punts, és a dir a partir de set rectes de calibració diferents per als 2000 anys corresponents. A la figura A.1 es mostra el model d'edat en forma de representació de la profunditat en funció de l'edat.

Taula A.1 Datació per la tècnica AMS ^{14}C del testimoni MD99-2286. Els codis de referència del laboratori entre parèntesis representen mostres omeses en el model d'edat degut a indicis de sediment reprocessat. Font: Gyllencreutz *et al.* (2005).

Laboratory reference	Core	Corr. depth ^a (cm)	Nominal depth (cm)	$\delta^{13}\text{C}$ vs. PDB		^{14}C age (Libby h.l.)		Age range (cal. yr BP) probability method				Weight (mg)	Type ^b
				‰	+/- 1σ	(^{14}C yr BP)	+/- 1σ	Max. (1σ)	Median	Min. (1σ)	Dated species		
(ETH-24 953)	MD	115.5	115.5	-3.8	1.2	785	50	480	424	378	<i>Scaphander sp.</i>	27.78	g,w
(ETH-25 546)	MD	185.5	185.5	2.0	1.2	800	55	494	436	393	<i>Yoldiella lucida</i>	8.85	m,w
ETH-24 001	MD	268	268	1.7	1.2	535	50	252	166	113	<i>Ennucula tenuis</i>	26.1	m,w
ETH-24 397	MD	319.5	319.5	1.8	1.2	730	45	417	372	320	<i>Thyasira equalis</i>	49.67	m,b
(ETH-26 937)	MD	319.5	319.5	0.5	1.2	1095	55	701	652	613	Foraminifera (mixed fauna)	11.86	f
ETH-25 547	MD	370.5	370.5	0.7	1.2	900	60	548	513	467	<i>Nucula tumidula</i>	9.55	m,b
(ETH-26 388)	MD	410.5	410.5	0.1	1.2	1270	50	877	814	761	Foraminifera (mixed fauna)	13.07	f
ETH-26 938	MD	481.5	481.5	2.7	1.2	1225	55	824	768	699	Foraminifera (mixed fauna)	16.77	f
(ETH-26 939)	MD	561	561	-0.1	1.2	1510	50	1115	1057	992	Foraminifera (mixed fauna)	18.57	f
ETH-26 940	MD	640.5	640.5	0.8	1.2	1530	50	1146	1080	1024	Foraminifera (mixed fauna)	16.23	f
(ETH-25 955)	MD	700.5	700.5	2.3	1.2	1915	55	1518	1458	1398	Foraminifera (mixed fauna)	16.42	f
ETH-25 956	MD	801	801	-0.2	1.2	1915	55	1518	1458	1398	Foraminifera (mixed fauna)	18.04	f
(ETH-26 389)	MD	901	901	0.5	1.2	2155	50	1808	1744	1690	Foraminifera (mixed fauna)	19.29	f
ETH-26 390	MD	1001	1001	-0.5	1.2	2175	50	1819	1766	1705	Foraminifera (mixed fauna)	15.51	f
ETH-26 941	MD	1070.5	1070.5	3.0	1.2	2440	55	2138	2076	1997	Foraminifera (mixed fauna)	11.62	f
ETH-26 418	MD	1200.5	1200.5	1.4	1.2	2765	60	2572	2493	2360	Foraminifera (mixed fauna)	12.56	f
ETH-27 241	MD	1360.5	1400.5	0.0	1.2	2975	55	2789	2752	2704	Foraminifera (mixed fauna)	14.87	f
(ETH-26 419)	MD	1460.5	1500.5	1.3	1.2	3390	60	3334	3256	3192	Foraminifera (mixed fauna)	14.05	f
(ETH-27 242)	MD	1660.5	1700.5	-1.7	1.2	3895	60	3952	3861	3775	Foraminifera (mixed fauna)	18.1	f
ETH-26 137	MD	1826	1866	1.0	1.2	4120	60	4252	4173	4081	<i>Polinices mortagui</i>	16.73	g,w
ETH-24 003	MD	2377	2417	1.3	1.2	6255	65	6773	6698	6628	<i>Portlandia intermedia</i>	42.6	m,b
ETH-25 548	MD	2676.5	2716.5	3.4	1.2	7955	70	8478	8410	8335	<i>Pseudamysium septemradiatum</i>	62.37	m,b
(ETH-25 549)	MD	2681.5	2721.5	2.9	1.2	7710	60	8262	8163	8099	<i>Pseudamysium septemradiatum</i>	100.02	m,b
ETH-25 550	MD	3100.5	3140.5	-0.6	1.2	9620	70	10585	10332	10145	<i>Pseudamysium septemradiatum</i>	44.68	m,b
ETH-24004	MD	3119	3159	1.1	1.2	9955	85	11080	10734	10373	<i>Batharca glacialis</i>	25.5	m,b
ETH-25 551	MD	3129.5	3169.5	-2.0	1.2	9910	70	11003	10696	10354	<i>Cryptonautica affinis</i>	25.77	g,b
ETH-24 005	MD	3198	3238	1.4	1.2	10715	80	12306	11954	11678	<i>Portlandia intermedia</i>	134.5	m,b
KIA13 258	Sk		100-101	—	—	605	30	279	266	256	Not identified	1.0 ^c	m-
,b													
KIA13 259	Sk		160-161	—	—	915	35	536	516	500	Not identified	0.4 ^c	m-
,b													

^a Correcció per buit artificial en el testimoni entre 1315 i 1355 cm; les profunditats nominals per sota de 1355cm estan reduïdes en 40cm.

^b Abreviacions del tipus: g = gasteròpode, m = mol·lusc, f = foraminífers bentònics, w = senser, b = trencat.

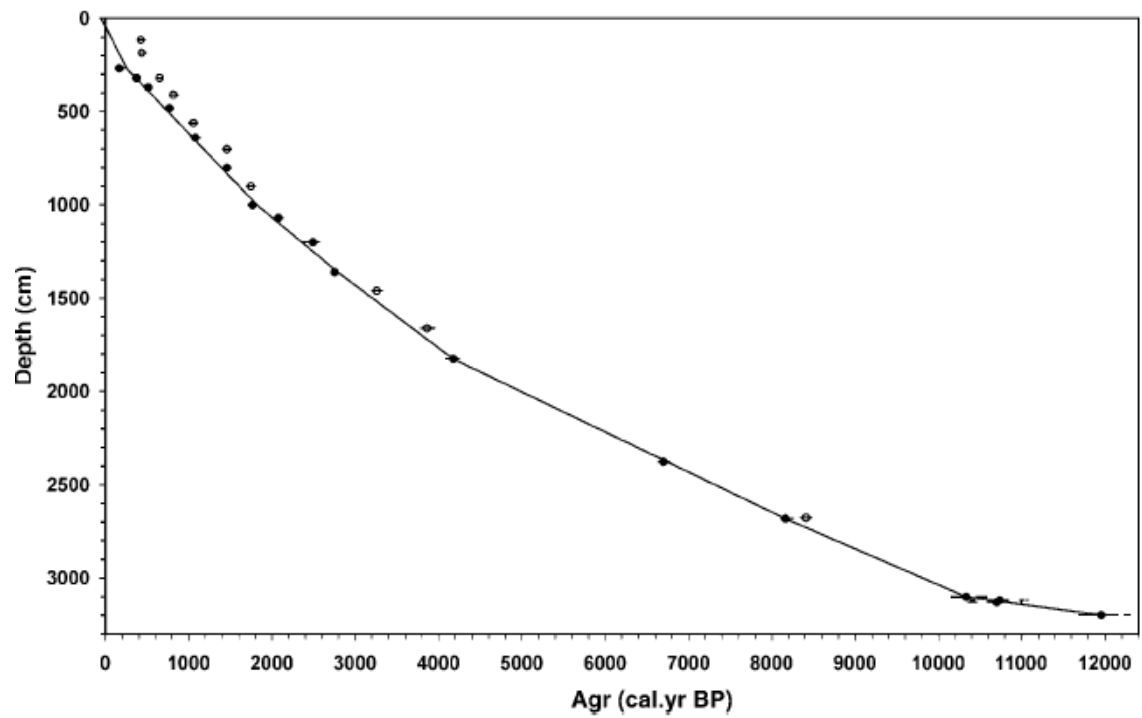


Figura A.1 Model d'edat pel testimoni MD99-2286 basat en 27 dates de ^{14}C . El model d'edat es mostra amb una línia que connecta cercles negres. Els cercles blancs mostren estimacions d'edat excloses del model d'edat degut a reprocessament del sediment. Les barres d'error denoten rangs d'edat calibrats 1σ (Veure també la taula 2.1). Font: Gyllencreutz *et al.* (2005).

B. Taula de resultats

Relació dels resultats obtinguts en la integració dels cromatogrames dels ions de cada relació m/z estudiada i el càlcul dels índexs per a cada mostra analitzada.

Taula B1 Resultats obtinguts

Cm	Any DC	m / z				
		1302.4	1300.4	1298.4	1296.4	1292.4
3,5	1996,2	387082054	26887915	9299204	4404949	233968993
11,5	1989,8	369020387	28003244	8973537	4496148	257927669
33,5	1972,1	275802266	18323911	6365868	3156464	185960727
44,5	1963,3	276912485	18396378	6049409	3068305	195637338
61,5	1949,7	264706291	18879556	6447543	3035926	203751998
73,5	1940,0	264098423	16256666	5227050	2569553	172210425
81,5	1933,6	228374634	14445660	4567355	2422610	158642804
91,5	1925,6	235981546	16244109	5231131	2501275	163106842
102,5	1916,8	220501559	13534312	4859079	2451467	164120689
112,5	1908,7	174118762	11468281	4195426	1973997	139463937
121,5	1901,5	202564249	12940458	4214350	2283946	151674764
133,5	1891,9	121867848	7900216	2749370	1405502	97211557
141,5	1885,5	175389664	12412297	5061369	2321623	138596926
162,5	1868,6	119985425	8818251	3395998	1853263	114974194
172,5	1860,6	135916255	9320471	3221297	1602793	109999423
192,5	1844,6	185778466	11087880	3638120	1841397	139140801
212,5	1828,5	185606495	11593926	4069379	2044561	134380541
222,5	1820,5	67067346	4133622	1426011	891903	60567385
242,5	1804,5	90114326	6328609	2126224	999874	71067052
262,5	1788,4	100935691	6896375	2148106	1289360	85126728
271,5	1770,0	191724725	11812578	3837782	1962961	152109597
301,5	1650,0	112139575	7888920	3071177	1445091	100018323
331,5	1544,8	89067113	6198837	2311542	1093005	68309995
343,5	1511,6	269382342	17087347	5780855	2838846	181966206
361,5	1461,9	321008786	25677924	10860733	5384058	274431107
411,5	1342,8	122823194	7812697	3061870	1676518	105137584
451,5	1250,9	129120436	10897529	4048011	1581044	101682141
501,5	1142,8	186908091	11934861	4733008	2326373	137119170
551,5	1044,6	105176808	7223957	3091351	1522429	93922453
601,5	946,5	141597907	8429991	3312696	1710959	112253890
651,5	844,1	99663090	6354717	2423772	1324871	85440165
691,5	749,9	81870183	5761819	2297950	1111143	71723870
731,5	655,7	112042067	7586500	3154004	1586791	95568256
781,5	537,9	98497641	6917705	2181971	1244742	89079147
831,5	445,0	107179618	8278442	2897173	1397415	85824465
891,5	352,6	143441355	9911314	3230083	1719255	115830895
960,5	246,4	80840054	5606754	2153511	1100107	65909380
1010,5	141,6	110111839	8777058	2855189	1482292	90740116
1030,5	52,4	101722249	7523405	2892164	1354559	80653198
1050,5	-36,8	108204156	6657911	2376065	1325952	86713828

m / z						
1292.4	1050.1	1048.1	1046.3	1036.1	1022.1	1034.1
2930766	7002321	558990	183674	5509024	4911323	4629633
2453773	6836415	625770	196762	5657414	4527998	4718671
1908523	5643244	456139	76783	4071380	3762216	3299834
1613699	5176724	460990	85597	4037141	3734233	3467353
2459135	5595440	503359	86799	4272121	4014138	3576993
2212971	4352474	350755	53049	3268868	3075531	3010911
1616885	4060539	337047	0	3206619	2998927	2640780
1881686	4890895	407275	54683	3904878	3828237	3153146
1636592	4368773	286934	55654	3604895	3525978	2830255
1051998	3874445	312175	0	3177101	2927283	2180732
1314972	4421479	269330	76465	3755273	3412483	2718236
1015155	2442618	156587	0	2127107	2063477	1547398
1481654	4195967	307224	124259	3584912	3591798	2485599
1649133	3222537	213423	46722	2273708	2110160	1551398
1326148	2939391	253710	33529	2753955	2773158	2009010
1275141	4020283	305946	58034	3305005	3447472	2496377
1552126	3821694	278073	63143	3468039	3705313	2394965
615600	1874162	113273	0	1640260	1729981	854123
656991	2187575	164568	0	1835691	1832250	1253098
862659	2307588	164383	34578	2025043	2054327	1243232
1172893	4830336	245044	46063	4174205	4328627	2558901
1225747	3105690	179783	39060	2285619	1882180	1603084
776237	2197883	112148	0	1780224	1598053	1126256
1782956	4959972	392284	62099	4193356	4324881	2973807
3667035	10294351	720311	113759	8487937	8050379	5204440
1414042	3314017	240056	38428	2720686	2363996	1718457
1280212	3268112	191519	31627	2447626	2471669	1845150
1215657	4186161	277391	82384	3345834	3302203	2665316
1213337	2870873	175829	36264	2360742	2130536	1284565
1320296	3013367	238155	49510	2733077	2683507	1865885
1055089	2334828	196021	29554	2027000	2140594	1336786
785604	2078268	174281	16935	1994843	2056133	1317154
1091003	2814695	217894	15596	2420711	2410356	1711144
984779	2677523	152677	38085	2086648	1773316	1063151
1015728	2995134	219420	47658	2957675	2745203	1645115
1259463	3593491	199476	44449	2875677	2257419	1471831
572122	2224006	164544	35689	1797382	1538778	1101466
1046346	3181977	214531	55307	2463656	2019933	1157678
856614	2735640	187446	52005	2422467	2071318	1450301
690929	2845794	224229	36553	2419251	1973953	1479889

m / z			Índexs						
1020	1032	1018	TEX ₈₆	BIT	MBT	CBT	pH	MAAT	TEX ₈₆
								T (°C)	SST (°C)
4861483	1E+06	2770341	0,382	0,069	0,397	0,041	8,5	16,3	6,1
4477032	1E+06	2468308	0,363	0,062	0,373	0,044	8,5	15,1	4,8
3712398	936090	2025217	0,384	0,068	0,396	0,048	8,5	16,2	6,3
3462568	905049	1805057	0,368	0,062	0,389	0,050	8,5	15,9	5,2
3470871	931851	2046734	0,387	0,064	0,389	0,070	8,5	15,6	6,5
2718432	682627	1508664	0,381	0,058	0,384	0,044	8,5	15,7	6,1
2818877	700958	1459963	0,373	0,061	0,399	0,056	8,5	16,3	5,6
3283583	745005	1754393	0,372	0,072	0,403	0,080	8,4	16,1	5,5
2710533	704260	1566192	0,398	0,065	0,397	0,110	8,4	15,5	7,2
2508772	532260	1351394	0,386	0,067	0,402	0,115	8,4	15,7	6,4
2768718	682601	1529631	0,376	0,071	0,393	0,116	8,4	15,2	5,8
1660783	369024	881778	0,396	0,064	0,409	0,116	8,4	16,0	7,0
2626745	653691	1414932	0,417	0,076	0,402	0,147	8,3	15,3	8,4
1529914	459194	812254	0,439	0,062	0,364	0,153	8,3	13,4	9,9
2196756	518567	1225347	0,398	0,071	0,421	0,119	8,3	16,6	7,2
2573109	637543	1427950	0,379	0,072	0,408	0,124	8,3	15,9	5,9
2605571	625276	1551530	0,398	0,076	0,425	0,157	8,2	16,3	7,2
976922	213553	476430	0,415	0,080	0,404	0,265	8,0	14,0	8,3
1333513	323303	785332	0,374	0,076	0,407	0,152	8,3	15,5	5,6
1316968	279233	626316	0,384	0,070	0,398	0,202	8,1	14,5	6,3
3092602	674609	1622650	0,371	0,081	0,419	0,177	8,2	15,8	5,4
1509730	444425	828125	0,421	0,068	0,355	0,127	8,3	13,3	8,7
1136041	313136	639688	0,403	0,075	0,379	0,174	8,2	13,9	7,5
2978108	849814	1736329	0,378	0,069	0,402	0,156	8,2	15,2	5,9
5434249	2E+06	2867208	0,437	0,089	0,383	0,192	8,2	13,9	9,8
1589366	520601	840295	0,441	0,074	0,359	0,187	8,2	12,8	10,0
1588376	447043	945647	0,388	0,075	0,378	0,156	8,2	14,1	6,5
2413999	733140	1407789	0,409	0,073	0,387	0,117	8,3	15,0	8,0
1373734	406501	684500	0,446	0,073	0,370	0,228	8,1	12,8	10,4
1806820	568025	1013981	0,429	0,070	0,394	0,169	8,2	14,7	9,3
1300010	340632	787905	0,431	0,071	0,403	0,199	8,1	14,8	9,4
1298677	325946	676615	0,421	0,079	0,406	0,190	8,2	15,0	8,8
1882508	440006	940919	0,435	0,074	0,407	0,129	8,3	15,8	9,6
1076883	250632	532391	0,389	0,068	0,350	0,256	8,0	11,6	6,6
1794036	433533	899405	0,391	0,092	0,396	0,220	8,1	14,2	6,7
1520910	351772	693928	0,385	0,070	0,344	0,234	8,0	11,5	6,3
1023219	268275	542512	0,406	0,078	0,357	0,196	8,1	12,6	7,7
1270423	261274	598237	0,380	0,078	0,346	0,266	8,0	11,2	6,0
1469006	345325	728233	0,404	0,082	0,372	0,187	8,2	13,4	7,6
1454246	347830	698601	0,398	0,077	0,359	0,175	8,2	12,9	7,2
Mitjana			0,072				8,3	14,6	7,2

C. RELACIÓ M / Z DELS GDGTs ESTUDIATS

A la taula C1 es mostren les relacions m/z dels GDGTs analitzats. Els nombres romans fan referència als GDGTs anomenats als apartats 1.2.2.1, 1.2.2.2 i 1.2.2.3.

Taula C1. Relacions m/z dels GDGTs analitzats.

GDGT	m / z
I	1302.4
II	1300.4
III	1298.4
IV	1296.4
V	1292.4
VI	1292.4
VII	1022.1
VIIb	1020
VIIc	1018
VIII	1036.1
VIIIb	1034.1
VIIIc	1032
IX	1050.1
IXb	1048.1
IXc	1046.3

9. REFERÈNCIES

9. REFERÈNCIES

- ACIA, 2005. Arctic Climate Impact Assessment. Cambridge University Press, 1042p.
- Albers, S.V., van de Vossenberg, J., Driessen, A.J.M. i Konings, W.N., 2000. Adaptations of the Archaeal cell membrane to heat stress. *Frontiers In Bioscience* 5, D813-D820.
- Ammann, C.M., G.A. Meehl, W.M. Washington i C.S. Zender. 2003. A monthly and latitudinally varying volcanic forcing dataset in simulations of 20th century climate. *Geophysical Research Letters* 30.
- Beck, J.W., Edwards, R.L., Ito, E., Taylor, F.W., Recy, J., Rougerie, F., Joannot, P. i Henin, C., 1992. Sea-Surface Temperature From Coral Skeletal Strontium Calcium Ratios. *Science* 257(5070), 644-647.
- Bradley, R.S. i P.D. Jones, 1993. 'Little Ice Age' summer temperature variations: their nature and relevance to recent global warming trends. *The Holocene*, 3:367-376.
- Bradley, R.S., K.R. Briffa, J. Cole, i T.J. Osborn, 2003. The climate of the last millennium. *Paleoclimate, Global Change and the Future*. Springer, Berlin. 105-141.
- Brassell, S.C., Eglinton, G., Marlowe, I.T., Pflaumann, U. i Sarnthein, M., 1986. Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature* 320(13), 129-133.
- Briffa, K.R., Osborn T.J., Schweingruber, F.H., Harris, I.C., Jones, P.D., Shiyatov, S.G., Vaganov, E.A. 2001. Low-frequency temperature variations from a northern tree ring density network. *J. Geophys. Res.*, 106(D3), 2929-2941.
- Briffa, K.R., Osborn, T.J i Schweingruber, F.H., 2004. Large-scale temperature inferences from tree rings: a review. *Change*, 40(1-2), 11-26.
- Brückner, S. i Mackensen, A. , 2005. Deep-water renewal in the Skagerrak during the last 1200 years triggered by the North Atlantic Oscillation: evidence from benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$. *Holocene* 16 (3): 331-340.
- Crowley, T.J. i T. Lowery, 2000. How warm was the Medieval warm period? *Ambio*, 29:51-54.
- D'Arrigo, R., Wilson, R. i Jacoby, G., 2006. On the long-term context for late twentieth century warming. *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres*, 111(D3)
- de Haas, H. i van Weering, T.C.E., 1997. Recent sediment accumulation, organic carbon burial and transport in the northeastern North Sea. *Marine Geology* 136. 173-187.
- DeLong, E.F., King, L.L., Massana, R., Cittone, H., Murray, A., Schleper, C. i Wakeham, S.G., 1998. Dibiphytanyl ether lipids in nonthermophilic crenarchaeotes. *Applied And Environmental Microbiology* 64(3), 1133-1138.
- DeRosa, M. i Gambacorta, A., 1988. The lipids of archaeobacteria. *Progress in Lipid Research*. 27. 153-175.
- Erez, J. i Luz, B. , 1983. Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47. 1025-1031.
- Esper, J., Cook E.R., i Schweingruber, F.H., 2002. Low-frequency signals in long tree-ring chronologies for reconstructing past temperature variability. *Science*, 295(5563), 2250-2253.

- Gliozzi, A., Paoli, G., DeRosa, M. i Gambacorta, A., 1983. Effect of isoprenoid cyclization on the transition temperature of lipids in thermophilic archaeobacteria. *Biochimica et Biophysica Acta*. 735 234-242.
- Grudd, H., K.R. Briffa, W. Karlén, T.S. Bartholin, P.D. Jones i Kromer, B. 2002. A 7400-year tree-ring chronology in northern Swedish Lapland: natural climatic variability expressed on annual to millennial timescales. *The Holocene*, 12(6):657-666.
- Guiot, J., Nicault A, Rathgeber C, Edouard JL, Guibal E, Pichard G i Till C, 2005. Last-millennium summer-temperature variations in Western Europe based on proxy data. *The Holocene*, 15(4), 489-500.
- Gyllencreutz, R., Jakobsson, M. i Backman, J., 2005. Holocene sedimentation in the Skagerrak interpreted from chirp sonar and core data. *Journal of Quaternary Science*, 20(1) 21-32.
- Gyllencreutz, R. i Kissel, C., 2006. Lateglacial and Holocene sediment sources and transport patterns in the Skagerrak interpreted from high-resolution magnetic properties and grain size data. *Quaternary Science Reviews*, 25. 1247-1263.
- Hanssen-Bauer, I., 2005. Regional temperature and precipitation series for Norway: Analyses of time-series updated to 2004. Norwegian Meteorological Institute, 34p.
- Hass, H.C., 1996. Northern Europe climate variations during late Holocene: evidence from marine Skagerrak. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 123. 121-145.
- Hegerl, G.C., Crowley, T.J., Hyde, W.T. i Frame, D.J, 2006. Climate sensitivity constrained by temperature reconstructions over the past seven centuries. *Nature*, 440, 1029-1032.
- Hopmans, E.C., Weijers, J.W.H., Schefuss, E., Herfort, L., Damste, J.S.S. i Schouten, S., 2004. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. *Earth And Planetary Science Letters* 224(1-2), 107-116.
- Jansen, E., Overpeck, J., Briffa, K.R. Duplessy, J.C., Joos, F., Masson-Delmotte, V., Olago, D., Otto-Bliesner, B., Peltier, W.R., Rahmstorf, S., Ramesh, R., Raynaud, R., Rind, D., Solomina, O., Villalba, R. i Zhang, D., 2007. *Palaeoclimate. A: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribució del Grup de Treball I al Quart Informe Assessor del Panell Intergovernamental sobre el Canvi Climàtic*. Cambridge University Press, Cambridge. 66 p.
- Jones, P.D., Briffa, K.R., Barnett, T.P. i Tett, S.F.B., 1998. High-resolution palaeoclimatic records for the last millennium: interpretation, integration and comparison with General Circulation Model control-run temperatures. *The Holocene*, 8(4), 455-471.
- Jones, P.D., i Mann, M.E., 2004. Climate over past millennia. *Reviews of Geophysics*, 42(2)
- Karlén, W., 1988. Scandinavian glacial and climate fluctuations during the Holocene. *Quaternary Science Reviews* 7:199-209.
- Lamb, H.H., 1977. *Climatic History and the Future*, Vol. 2. Methuen, London, 835 p.
- Lea, D.W., (2003) *Elemental and isotopic proxies of past ocean temperatures. The oceans and marine geochemistry*. Elderfield. Elsevier, New York. 365-390.

- Loro, J.F., 2001. Manual de cromatografía. Dirección General de Universidades e Investigación. Consejería de Educación, Cultura y Deportes. Gobierno de Canarias. 155 p.
- Luterbacher, J., Dietrich D, Xoplaki E, Grosjean M i Wanner H., 2004. European seasonal and annual temperature variability, trends, and extremes since 1500. *Science*, 303(5663), 1499–1503.
- Mann, M.E., Bradley, R.S. i Hughes, M.K., 1998. Global-scale temperature patterns and climate forcing over the past six centuries. *Nature*, 392(6678), 779–787.
- Mann, M.E., Bradley, R.S. i Hughes, M.K., 1999. Northern hemisphere temperatures during the past millennium: Inferences, uncertainties, and limitations. *Geophysical Research Letters*, 26(6), 759–762.
- Mann, M.E., i Jones, P.D., 2003. Global surface temperatures over the past two millennia. *Geophysical Research Letters*, 30(15).
- McIntyre, S. i McKittrick, R. 2003. Corrections to the Mann *et al.* (1998) proxy database and northern hemispheric average temperature series. *Energy Environment*, 14, 751–771.
- McIntyre, S., i McKittrick, R. 2005a. Hockey sticks, principal components, and spurious significance. *Geophysical Research Letters*, 32(3)
- McIntyre, S., i McKittrick, R. 2005b. The M&M critique of the MBH98 Northern Hemisphere climate index: Update and implications. *Energy Environment*, 16, 69–99.
- Miller, N.J. i Miller, J.C., 2002. Estadística y quimiometría para química analítica. Pearson Educación, S.A. Madrid. 296 pages.
- Min, G.R., Edwards, R.L., Taylor, F.W., Recy, J., Gallup, C.D. i Beck, J.W., 1995. Annual Cycles Of U/Ca In Coral Skeletons And U/Ca Thermometry. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 59(10), 2025–2042.
- Moberg, A., Sonechkin DM, Holmgren K, Datsenko NM i Karlen W, 2005. Highly variable Northern Hemisphere temperatures reconstructed from low- and high-resolution proxy data. *Nature*, 433(7026), 613–617.
- Muller, P.J., Kirst, G., Ruhland, G., von Storch, I. i Rosell-Mele, A., 1998. Calibration of the alkenone paleotemperature index U-37(K ') based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60 degrees N-60 degrees S). *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 62(10), 1757–1772.
- National Research Council of the National Academies (NRC), 2006. Surface temperature reconstructions for the last 2000 years. National Academies Press. 141p.
- Oerlemans, J., 2005. Extracting a climate signal from 169 glacier records. *Science*, 308(5722), 675–677.
- Pollack, H.N. i Smerdon, J.E., 2004: Borehole climate reconstructions: Spatial structure and hemispheric averages. *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres* 109(D11)
- Poole, C.F., 2003. The essence of chromatography. Elsevier Science. Amsterdam. 925 p.
- Prahl, F.G. i Wakeham, S.G., 1987. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment. *Nature* 330(26), 367–369.
- Rutherford, S., Mann, M.E., Osborn, T.J., Bradley, R.S., Briffa, K.R., Hughes, M.K. i Jones, P.D., 2005. Proxy-based Northern Hemisphere surface temperature

- reconstructions: Sensitivity to method, predictor network, target season, and target domain. *Journal of Climate*, 18(13), 2308–2329.
- Schouten, S., Hopmans, E.C., Schefuss, E. i Damste, J.S.S., 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth and Planetary Science Letters* 204(1-2), 265-274.
- Shen, G.T. i Dunbar, R.B., 1995. Environmental Controls On Uranium In Reef Corals. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 59(10), 2009-2024.
- Swedish Meteorological and Hydrological Institute, 2004. The Baltic Sea, Kattegat and Skagerrak– sea areas and drainage basins.
- Thorsen, T.A. i Dale, B., 1998. Climatically influenced distribution of *Gymnodinium catenatum* during the past 2000 years in coastal sediments of southern Norway. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 143. 159-177.
- Van Dongen, B.E., Rijpstra, W.I.C, Philippart, C.J.M, de Leeuw, J.W. i Sinninghe-Damsté, J.S., 2000. Biomarkers in upper Holocene Eastern North Sea and Wadden Sea sediments. *Organic Geochemistry*, 31. 1533-1543.
- Wahl, E.R., i Ammann C.M., 2007. Robustness of the Mann, Bradley, Hughes reconstruction of Northern Hemisphere surface temperatures: Examination of criticisms based on the nature and processing of proxy climate evidence. *Climate Change*, en premsa.
- Wahl, E.R., Ritson D.M. i Ammann, C.M., 2006. Comment on “Reconstructing past climate from noisy data”. *Science*, 312, 529.
- Wefer, G., Berger, W.H., Bijma, J. i Fischer, G., 1999. Clues to ocean history: a brief overview of proxies. *Use of proxies in paleoceanography: examples from the South Atlantic*. 734p.
- Weijers, J.W.H., Schouten, S., van den Donker, J.C. i Hopmans, E.C., 2006. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochimica et cosmochimica acta* 71 (3): 703-713.
- Weijers, J.W.H., Schouten, S., van den Donker, J.C., Hopmans, E.C. i Sinninghe-Damsté, J.S., 2007. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 703–713.
- Wuchter, C., Schouten, S., Coolen, M.J.L. i Damste, J.S.S., 2004. Temperature – dependent variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota: Implications for TEX86 paleothermometry. *Paleoceanography* 19(4).
- Wuchter, C., Schouten, S., Wakeham, S.G. i Damste, J.S.S., 2005. Temporal and spatial variation in tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota in particulate organic matter: Implications for TEX86 paleothermometry. *Paleoceanography* 20(3).