



## Memòria justificativa de recerca de les convocatòries BCC, BE, BP, CTP-AIRE, DEBEQ, FI, INEFC, NANOS i PIV

La memòria justificativa consta de les dues parts que venen a continuació:

- 1.- Dades bàsiques i resums
- 2.- Memòria del treball (informe científic)

Tots els camps són obligatoris

### 1.- Dades bàsiques i resums

---

**Nom de la convocatòria**

**BP**

**Llegenda per a les convocatòries:**

|                         |  |
|-------------------------|--|
| BCC                     | Convocatòria de beques per a joves membres de comunitats catalanes a l'exterior  |
| BE                      | Beques per a estades per a la recerca fora de Catalunya  |
| BP                      | Convocatòria d'ajuts postdoctorals dins del programa Beatriu de Pinós  |
| CTP-AIRE                | Ajuts per accions de cooperació en el marc de la comunitat de treball dels Pirineus.<br>Ajuts de mobilitat de personal investigador. |
| DEBEQ<br>(Modalitat A3) | Beques de Cooperació Internacional i Desenvolupament   |
| FI                      | Beques predoctorals per a la formació de personal investigador   |
| INEFC                   | Beques predoctorals i de col·laboració, dins de l'àmbit de l'educació física i l'esport i les ciències aplicades a l'esport          |
| NANOS                   | Beques de recerca per a la formació en el camp de les nanotecnologies  |
| PIV                     | Beques de recerca per a professors i investigadors visitants a Catalunya   |

---

**Títol del projecte:** ha de sintetitzar la temàtica científica del vostre document.

REGISTRE ISOTÒPIC D'ALQUENONES I LÍPIDS TERRESTRES EN SEDIMENT MARÍ: UNA RECONSTRUCCIÓ PALEOCLIMÀTICA A L'OCEÀ ÍNDIC

---

**Dades de l'investigador o beneficiari**

|            |                 |
|------------|-----------------|
| Nom        | Cognoms         |
| MONTSERRAT | FERRER CARRILLO |

---

Correu electrònic  
Montserrat.FerrerCarrillo@unil.ch ; mfcqam@iiqab.csic.es

---

**Dades del centre d'origen**

UNIL - IMG





---

**Número d'expedient**

2006BP-A10048

---

**Paraules clau:** cal que esmenteu cinc conceptes que defineixin el contingut de la vostra memòria.  
biomarcadors, composició isotòpica, Oceà Índic, reconstrucció, paleoclimatologia

---

**Data de presentació de la justificació**

30/04/2009

---

Nom i cognoms i signatura  
del/de la investigador/a

Montserrat Ferrer Carrillo

Vistiplau del/la responsable de la sol·licitud

Jorge E. Spangenberg



---

**Resum del projecte:** cal adjuntar dos resums del document, l'un en anglès i l'altre en la llengua del document, on s'esmenti la durada de l'acció

---

**Resum en la llengua del projecte** (màxim 300 paraules)

Durant l'última dècada, la comunitat científica ha reconegut que les zones tropicals juguen un paper clau en els processos dinàmics que controlen el canvi climàtic global, probablement com a desencadenant dels canvis succeïts en altes latituds. A més a més, els sediments dels oceans tropicals, en trobar-se fora de l'impacte directe de les plaques de gel continentals creades durant les glaciacions, proporcionen un registre continu de les variacions climàtiques del planeta. Malgrat tot, encara hi ha moltes incògnites sobre el paper específic de les zones tropicals, especialment pel que fa a les variacions brusques suborbitals, degut als pocs registres d'alta resolució estudiats en aquestes àrees que abastin varis cicles glacial/interglacial.

Per tal d'ajudar a clarificar el paper de les zones tropicals de l'hemisferi sud en el control del clima a escala mil·lenària s'ha estudiat la distribució i la composició isotòpica de biomarcadors moleculars marins i terrestres, a baixa resolució, en el testimoni MD98-2165 (9°39'S, 118°20'E, 2100 m de profunditat d'aigua, 42.3 m de llarg) està situat al sud-oest d'Indonèsia, on s'enregistren les temperatures superficials del mar més elevades del planeta i una elevada activitat convectiva, que té una influència en la distribució de la humitat atmosfèrica en una extensa superfície de la Terra. Les distribucions observades de biomarcadors terrígens (C23-C33 n-alcans i C20-C32 n-alkan-1-ols) són típiques del lípids de plantes superiors que arriben a l'oceà principalment per via eòlica. L'alcà de 31 àtoms de carboni i els alcohols de 28 o 32 àtoms de carboni són els homòlegs més abundants en ambdós testimonis. Cal destacar l'alcohol C32 com a homòleg principal durant les èpoques glacials, tot suggerint una expansió de les plantes tropicals C4 associada a unes condicions més àrides. La procedència d'aquests lípids queda corroborada mitjançant la seva composició isotòpica de carboni, que ens permet diferenciar la ruta fotosintètica emprada i per tant, entre el tipus de plantes.

---

**Resum en anglès** (màxim 300 paraules)

During the last decade, the scientific community has recognized the importance of the tropical regions in the dynamic processes that control the global climate change. These regions are considered probable triggers of the changes observed at higher latitudes. On the other hand, since the marine sediments located in tropical oceans are not under the direct influence of continental ice sheets formed during glacial periods, they provide a continuous record of the climatic variations in the Earth. However, it is not well understood what is the specific role of tropical regions for the climate changes at submillennial scale because of the great lack of studies at high resolution in these areas.

To clarify the role of southern tropical regions in global climate change at submillennial scale, we have studied the distribution and the carbon isotopic composition of marine and terrestrial biomarkers at low resolution in a marine sediment core MD98-2165 (9°39'S, 118°20'E, 2100 m water depth, 42.3 m long) which was collected in the South-east Indonesian region. This area is characterized by having the highest sea surface temperatures in the West Pacific Warm Pool and a high convective activity, both influencing the distribution of moisture over a large region of the earth's surface.



---

**Resum en anglès** (màxim 300 paraules) – continuació -.

The observed distributions of terrestrial biomarkers (C23-C33 n-alkanes and C20-C32 n-alkan-1-ols) are typical of higher plant lipids that arrive to the ocean by aeolian transport. In both cores, the most abundant homologues are the C31 alkane and the C28 or C32 alkan-1-ol. During glacial periods, the C32 alkan-1-ol is the most important homologue, suggesting an expansion of C4 tropical plants associated to arid conditions. The carbon isotope composition of these lipids allows distinguishing between the different photosynthetic pathways and corroborates the possible origin of these lipids.

---

**2.- Memòria del treball** (informe científic sense limitació de paraules). Pot incloure altres fitxers de qualsevol mena, no més grans de 10 MB cadascun d'ells.

**REGISTRE ISOTÒPIC D'ALQUENONES I LÍPIDS TERRESTRES EN SEDIMENT MARÍ:  
UNA RECONSTRUCCIÓ PALEOCLIMÀTICA A L'OCEÀ ÍNDIC**

Montserrat Ferrer Carrillo  
Institute of Mineralogy and Geochemistry, University of Lausanne

Durant l'última dècada, la comunitat científica ha reconegut que les zones tropicals juguen un paper clau en els processos dinàmics que controlen el canvi climàtic global, probablement com a desencadenant dels canvis succeïts en altes latituds. A més a més, els sediments dels oceans tropicals, en trobar-se fora de l'impacte directe de les plaques de gel continentals creades a durant les glaciacions, proporcionen un registre continu de les variacions climàtiques del planeta. Malgrat tot, encara hi ha moltes incògnites sobre el paper específic de les zones tropicals, especialment pel que fa a les variacions brusques suborbitals, degut als pocs registres d'alta resolució estudiats en aquestes àrees que abastin varis cicles glacial/interglacial. A més a més, els registres de gel de l'Antàrtida i reconstruccions de temperatures superficials de mar en testimonis de sediment marí de l'hemisferi sud mostren unes variacions molt diferents i amb cert desfasament temporal a les ja ben conegudes de l'hemisferi nord (tal com els episodis Dansgaard-Oeschger i els esdeveniments Heinrich).

L'estudi a alta resolució de dos testimonis de sediment marí de l'Oceà Índic, un situat a la zona tropical i un altre a la sub-antàrtica emprant biomarcadors combinats a alta resolució (com per exemple, alquenones  $C_{37}$ ,  $n$ -alcans  $C_{25-31}$ ,  $n$ -alcan-1-ols  $C_{22-28}$  i  $\delta^{13}C_{lipids}$ ) permetrà ajudar a clarificar el paper de les zones tropicals de l'hemisferi sud en el control del clima a escala mil·lenària.

## TAULA DE CONTINGUTS

---

|   |    |
|---|----|
| <b>1. Objectius</b>   | 3  |
| <b>2. Introducció</b>   |    |
| 2.1. Composició isotòpica de carboni dels lípids terrestres                   | 4  |
| 2.2. Composició isotòpica de carboni de les alquenones                        | 5  |
| <b>3. Metodologia experimental</b>  |    |
| 3.1. Material d'estudi  | 6  |
| 3.2. Metodologia emprada  | 7  |
| <b>4. Resultats per al testimoni MD98-2165</b>                                |    |
| 4.1. Composició isotòpica de carboni dels lípids terrestres                   | 8  |
| 4.2. Composició isotòpica de carboni de les alquenones                        | 10 |
| 4.3. Discussió de resultats   |    |
| 4.3.1. Biomarcadors d'origen terrestre: <i>n</i> -alcans i <i>n</i> -alcohols | 11 |
| 4.3.2. Biomarcadors d'origen marí: les alquenones                             | 15 |
| <b>5. Resultats per al testimoni MD00-2374</b>                                |    |
| 5.1. Composició isotòpica de carboni dels lípids terrestres                   | 17 |
| 5.2. Composició isotòpica de carboni de les alquenones                        | 18 |
| 5.3. Discussió de resultats   | 19 |
| <b>6. Participació en congressos i altres estudis complementaris</b>          | 21 |
| <b>7. Bibliografia</b>  | 22 |

## 1. OBJECTIUS

---

L'objectiu general de l'estudi és avaluar la importància de les zones tropicals de l'hemisferi sud en relació als canvis que controlen el clima global durant el quaternari, tot emprant biomarcadors combinats a alta resolució (com per exemple, alquenones  $C_{37}$ , *n*-alcans  $C_{25-31}$ , *n*-alcan-1-ols  $C_{22-32}$  i  $\delta^{13}C_{lipids}$ ) en mostres de sediment marí de dos testimonis localitzats a l'Oceà Índic tropical i sub-antàrtic. Ambdós testimonis de sediment marí proporcionen un perfil ben definit dels últims tres cicles glacial-interglacial.

Per aconseguir aquest objectiu, ens cal:

- Implantar la tècnica necessària al IMG-UNIL per a dur a terme la preparació i quantificació (GC-FID, GC-MSD) dels lípids majoritaris trobats en el sediment marí ( $C_{37}$  alquenones,  $C_{25-31}$  *n*-alcans i  $C_{22-28}$  *n*-alcan-1-ols) i l'anàlisi de compost específic d'isòtops de carboni ( $\delta^{13}C$ ) dels mateixos.
- Determinar la composició isotòpica de carboni dels *n*-alcans i *n*-alcohols, i avaluar, junt amb les dades de concentració ja disponibles, la contribució relativa de plantes C3 i C4 enregistrada als testimonis de sediment marí.
- Determinar la composició isotòpica de carboni de les alquenones per avaluar la possibilitat d'usar-les per reconstruir els canvis històrics en els nivells de  $CO_2$ .
- Contribuir a establir una base de dades amb els resultats isotòpics dels diferents biomarcadors, tant terrestres com marins, per a diferents punts de l'Oceà Índic.
- Comparar aquests registres amb les dades disponibles d'altres proxies climàtics, dels mateixos testimonis i junt amb testimonis de sediments marins propers i els testimonis de gel de l'Antàrtida.

## 2. INTRODUCCIÓ

---

Les molècules orgàniques trobades en els sediments marins han estat i són àmpliament utilitzades com a eina geoquímica en estudis paleoclimàtics, ja que són uns magnífics indicadors indirectes dels canvis climàtics i oceànics que s'han produït en el passat (per exemple, Brassell *et al.*, 1986; Villanueva *et al.*, 1997a).

Una de les aplicacions amb més èxit d'aquests biomarcadors és l'ús de les alquenones  $C_{37}$  com a eina per estimar les temperatures superficials del mar (SST) del passat a través del ratio entre els congèneres di- i tri-insaturats expressat a través de l'índex d'insaturació ( $U^{K}_{37}$ ).

L'altre grup de biomarcadors que dona una gran informació paleoclimàtica són els lípids d'origen terrestre. Els *n*-alcans i *n*-alcohols de cadena llarga constitueixen els lípids majoritaris de les ceres epicuticulars de les plantes superiors, els quals serveixen de protecció davant la dessecació i davant els possibles atacs bacterians (e.g., Eglinton and Hamilton, 1967; Cox *et al.*, 1982; Brassell, 1993; Collister *et al.*, 1994; Simoneit *et al.*, 1997). Aquests compostos són periòdicament erosionats de les plantes pel vent (Hadley and Smith, 1989) i transportats al sediment marí via eòlica (Gagosian and Peltzer, 1986; Poynter *et al.*, 1989; Ohkouchi *et al.*, 1997; Calvo *et al.*, 2001; Huang *et al.*, 2000; Rommerskirchen *et al.*, 2003), fluvial (Prahl *et al.*, 1994; Pelejero *et al.*, 2003; Hughen *et al.*, 2004) o a través dels detritus arrossegats pel gel (Villanueva *et al.*, 1997a, Martrat *et al.*, 2003). A més a més, l'estudi quimiotaxonòmic d'aquests lípids permet avaluar canvis en la composició de la vegetació deguts als canvis climàtics (Cranwell, 1973; Maffei, 1996; Maffei *et al.*, 2004; Schwark *et al.*, 2002; Tareq *et al.*, 2005).

### 2.1. Composició isotòpica de carboni dels lípids terrestres

La composició isotòpica de carboni de les plantes i dels seus productes es troba lligada a la ruta fotosintètica emprada en la fixació del  $CO_2$ . Les plantes C3 (adaptades a ecosistemes temperats, on s'inclouen els arbres, la majoria d'arbustos, i herbes i matolls d'estació freda) utilitzen el cicle de Calvin-Benson per a fixar el  $CO_2$  i donen lloc a valors de  $\delta^{13}C$  de biomassa dins l'interval de -34 a -22‰ i de *n*-alcans d'entre -39 i -32‰. Les plantes C4 utilitzen el cicle Hatch-Slack i tenen un fraccionament isotòpic més baix en comparació amb les plantes C3, de  $\delta^{13}C$  de biomassa entre -16 i -9‰ i de *n*-alcans d'entre -25 i -18‰. Aquestes plantes estan adaptades a ambients àrids i càlids i comprenen la majoria de plantes de la sabana tropical, de les extensions d'herbes temperades, semideserts,... Encara es pot trobar un tercer grup de plantes, les CAM (plantes suculentas), que segueixen el metabolisme de l'àcid crassulaci per a fer la fotosíntesi. Aquestes, donen uns valors de  $\delta^{13}C$  de biomassa d'entre -33 i -11‰ i d'entre -27 i -25‰ pels *n*-alcans. Altres factors també tenen un impacte sobre la composició isotòpica de les plantes, tal com la concentració atmosfèrica de  $CO_2$ , la varietat de planta, la disponibilitat d'aigua, la pràctica de cultiu (p.e., Freyer and Belacy, 1983; O'Leary, 1993).

Les variacions de la composició isotòpica de carboni dels *n*-alcans i *n*-alcohols al llarg dels testimonis de sediment marí donen una informació paleoambiental important a nivell de canvis de vegetació deguts a variacions en el règim de vents, d'humitat, de temperatura, de  $CO_2$  i junt amb altres indicadors indirectes, permet reconstruir les condicions climàtiques del passat.



## 2.2. Composició isotòpica de carboni de les alquenones

La composició isotòpica de carboni de les alquenones C<sub>37</sub> s'ha emprat en diversos estudis (veure taula 1) per a estimar el fraccionament isotòpic produït al cicle de Calvin-Benson ( $\epsilon_p$ ) i les concentracions de CO<sub>2</sub> de l'aigua superficial del passat ([CO<sub>2</sub>aq]) (Pagani, *et al.*, 2001. Tot assumint que les algues que produeixen les alquenones assimilen el CO<sub>2</sub> principalment per difusió passiva, la relació entre  $\epsilon_p$  i [CO<sub>2</sub>aq] pot ser expressada com (Jasper *et al.*, 1994):

$$\epsilon_p = \epsilon_f - (b/[CO_2aq])$$

on b representa una constant que és sumatori de totes les variables fisiològiques (geometria de la cel·la, taxa de creixement,...) que afecten al fraccionament isotòpic total de carboni durant la fotosíntesi, i  $\epsilon_f$  representa el fraccionament enzimàtic durant la fixació de carboni (on es pren un valor mig de 25‰ segons els experiments de Bidigare *et al.*, 1997, amb varis ceps de *E. Huxleyi*).

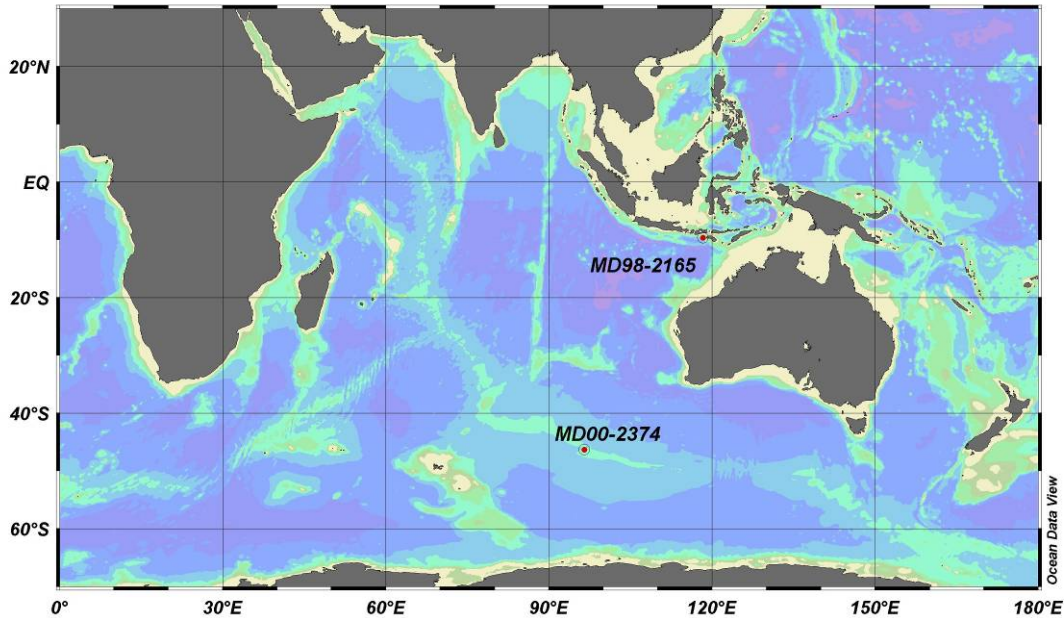
| Edat i tipus de mostra                                    | Regió  | $\delta^{13}C_{37:2\text{-alquenona}}$ i $\epsilon_p$                     | Referències  |
|---|--|---|--|
| Últim màxim glacial (LGM)<br>Core-top                     | Oceà Atlàntic Equatorial i subtropical del Sud | -24.9 a -22.5‰<br>10.7 a 14.0‰  | Benthien <i>et al.</i> (2002); Benthien <i>et al.</i> (2005) |
| Matèria orgànica particulada (POM)                        | Mar Negre                                      | -25.6 a -32.7‰  | Freeman and Wakeham, (1992)                                  |
| Últims 200 ka<br>POM i Testimoni de sediment marí profund | Oceà Atlàntic del Sud                          | POM: -29.7 a -21.8‰<br>8.5 a 15.8‰<br>Sed: -25.8 a -22.5‰<br>11.5 a 15.7‰ | Schulte <i>et al.</i> (2004)                                 |
| Holocè<br>Mostres de columna d'aigua                      | Oceà Pacífic Central                           | -23.5 a -19.2‰<br>10.5 a 14.1‰  | Pagani <i>et al.</i> (2002)                                  |
| Últims 100 ka<br>Testimoni de sediment marí               | Golf de Mèxic                                  | -26.7 a -21.3‰  | Pagani <i>et al.</i> (2002)                                  |
| Sediments de llacs  | Groenlàndia i Antàrtida                        | Ace Lake, Antàrtida:<br>-31.7 a -36.1‰<br>Lakes Greenland:<br>-40 a 41.7‰ | D'Andrea and Huang (2005)                                    |

**Taula 1.** Resum dels intervals trobats de  $\delta^{13}C$  de l'alquenona di-insaturada i el fraccionament isotòpic de carboni de les alquenones.

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Material d'estudi

Es disposa de dos testimonis de sediment marí estudiats a alta resolució al llarg de la tesi (Ferrer, 2007) , en el marc del projecte internacional Pole-Ocean-Pole (Fig. 1).



**Figura 1.** Localització dels testimonis MD98-2165 i MD00-2374.

El testimoni de l'Oceà Índic tropical **MD98-2165** (9°39'S, 118°20'E, 2100 m de profunditat d'aigua, 42.3 m de llarg) es va seleccionar com a referència de zones tropicals perquè està situat al sud-oest d'Indonèsia, una zona on s'enregistren les temperatures superficials del mar més elevades del planeta i d'una elevada activitat convectiva, influenciant a la distribució de la humitat atmosfèrica en una extensa superfície de la Terra. Aquest testimoni s'ha mostrejat cada centímetre i analitzat cada 4 cm.

El testimoni de l'Oceà Índic sub-antàrtic **MD00-2374** (46°2'S, 96°29'E, 3320 m profunditat d'aigua, 42.46 m de llarg) es va seleccionar com a referència de les latituds mitjanes. Es troba estratègicament situat per avaluar les connexions amb les zones tropicals en períodes càlids i amb l'Antàrtida en els freds. Aquest testimoni es troba mostrejat i analitzat en seccions d'un centímetre cada 4-10 cm. Ambdós testimonis enregistren les variacions climàtiques dels últims tres cicles glacial/interglacial.

Les mostres de sediment marí han estat facilitades pel prof. Joan Grimalt (IIQAB-CSIC, Barcelona) i la nova metodologia s'ha dut a terme sota la supervisió del Prof. Jorge E. Spangenberg (IMG-UNIL, Lausanne).

### 3.2. Metodologia emprada

Preparació de mostra i extracció de la composició lipídica: Les mostres de sediment sec es congelen i s'homogeneïtzen manualment. Una alíquota del sediment sec (menys d'un gram pel testimoni MD98-2165 i uns 3 g per al MD00-2374) s'extreu amb 10 ml de diclorometà per triplicat en un bany d'ultrasons (20 min) després d'afegir-li un patró intern que conté *n*-nonadecan-1-ol, *n*-hexatriacontà i *n*-tetracontà. Els extractes es combinen i s'evaporen fins a sequedat sota un corrent de nitrogen. Els extractes evaporats s'hidrolitzen amb 3 ml de KOH al 7% en metanol per eliminar els ésters que interfereixen en el posterior anàlisi i es deixen reaccionar tota una nit. Els compostos no àcids es recuperen via extracció amb 3 ml de *n*-hexà per triplicat. Els extractes resultants es renten amb 1 ml d'aigua milli-Q, s'evaporen sota corrent de nitrogen i es derivatitzen (una nit a temperatura ambient) amb 30-60 µl de N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) diluïda en toluè. Les mostres es guarden a 5°C fins al moment de l'anàlisi cromatogràfic pertinent (GC-FID, GC-MSD, GC-C-IRMS, GC-TC-IRMS). Aquesta metodologia va ser optimitzada en el grup del Dr. Grimalt (Villanueva, et al., 97) i duta a terme en un set d'unes 1450 mostres pels testimonis de l'Oceà Índic als laboratoris de Barcelona al llarg de l'elaboració de la tesi.

Quantificació dels biomarcadors lipídics (GC-FID). Es va dur a terme al IQAB-CSIC en el set de mostres de l'Oceà Índic. Es disposà d'un cromatògraf de gasos de la casa Varian CX3400 equipat amb un injector PTV acoblat a un detector d'ionització per flama (GC-FID). El programa de temperatures per a l'injector comença a 90°C i augmenta fins a 310°C a 200°C/min on es manté durant 58 min. S'utilitza una columna capil·lar Varian-Chrompack CPSil8 (50 m llarg, 0,32 mm diàmetre intern i recoberta amb una fase estacionària de 0,12 µm de 5%-difenil-95%-dimetil siloxà) amb una velocitat de gas portador (hidrogen) de 3,1 ml/s. L'equip disposa d'un injector on-column. La rampa de temperatures emprada va ser la següent: després d'un minut a 90°C, el forn s'escalfa ràpidament (20°C/min) fins a 170°C, llavors fins a 280°C a 6°C/min i deixant-lo isoterm 25 min, finalment amb una rampa de 10°C/min s'aconsegueixen els 310°C finals i es manté 12 min. La quantificació dels analits es duu a terme per comparació amb l'àrea del patró intern hexatriacontà.

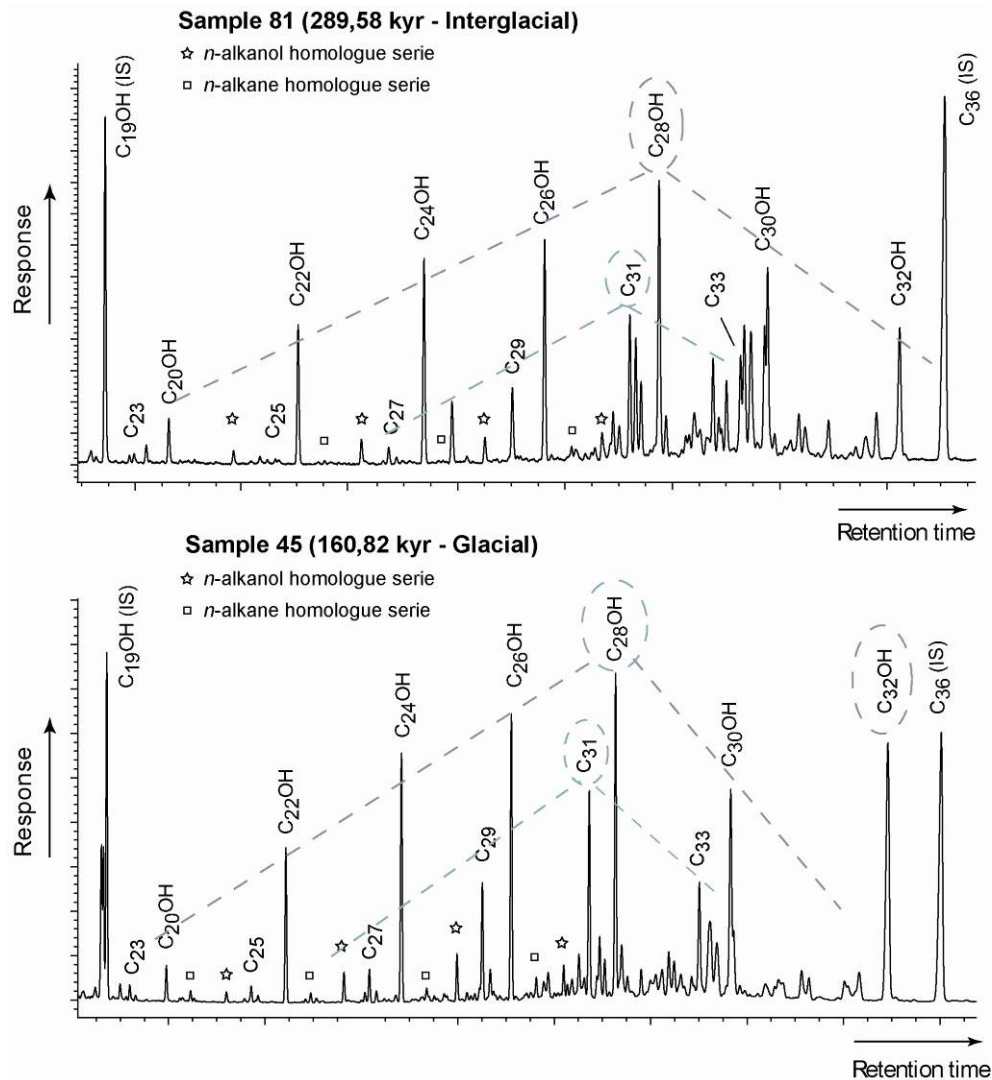
Identificació dels biomarcadors lipídics (GC-MSD). La caracterització dels analits s'ha dut a terme amb un equip de la casa Agilent, un cromatògraf de gasos HP 6890 acoblat a un detector selectiu de masses de quadrupol HP 5973 (GC-MSD). La columna i el programa de temperatures emprats són els mateixos que els descrits per a l'anàlisi per GC-FID. El MSD opera en mode d'impacte electrònic a 70 eV, a una temperatura de 280°C de línia de transferència, 200°C de la font, 1 mA de corrent d'emissió i una detecció d'ió múltiple en un rang de massa d'entre 50 i 700 amu.

Anàlisi isotòpic de carboni de compost específic (GC-C-IRMS). L'anàlisi dels principals lípids trobats als sediments (alquenones C<sub>37</sub>, alcans i alcohols) s'ha dut a terme en un cromatògraf de gasos HP 6890 (GC) acoblat a un espectròmetre de masses de relació isotòpica Delta S (IRMS) de la casa Thermoquest/Finnigan mitjançant una interfase III de combustió (C) sota un flux continu d'heli. El GC funciona amb el mateix tipus de columna i programa de temperatures emprat per als anàlisis amb els GC-FID i GC-MSD, amb injecció on-column. El reactor de combustió de CuO/NiO/Pt es troba a 940°C. L'anàlisi s'ha fet per triplicat o quadruplicat per a cada mostra i el valor obtingut és la mitjana dels tres resultats. La precisió de l'instrument es controla mitjançant la injecció de patrons de composició isotòpica coneguda.

## 4. RESULTATS PER AL TESTIMONI MD98-2165

### 4.1. Composició isotòpica de carboni dels lipids terrestres

Els ***n*-alcans** del testimoni de sediment marí MD98-2165 mostren una distribució unimodal d'entre 23 i 33 àtoms de carboni amb predominància dels homòlegs amb nombre senar de carbonis, típica de les plantes superiors terrestres. L'àlcà lineal *n*-C<sub>31</sub> és l'homòleg majoritari en totes les mostres, representant un 54% del total d'alcans terrestres (C<sub>25</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> i C<sub>31</sub>) durant les èpoques glacial, i un 64% durant les interglacials. Les concentracions d'alcans senars (C<sub>23</sub>-C<sub>33</sub>) total varia ente 0,4 i 3,6 µg/g. Els valors més elevats es troben durant els períodes freds, especialment durant les èpoques glacial (fig. 2).



**Figura 2.** Cromatograma on es pot veure la distribució dels biomarcadors terrestres majoritaris de dues mostres del testimoni MD98-2165. Aquests dos casos representen un període interglacial (superior) i un de glacial (inferior).

La distribució dels **n-alcohols** lineals de cadena llarga (C<sub>22</sub>-C<sub>32</sub>) es troba dominada per una preferència molt marcada dels homòlegs parells amb un màxim a l'alcohol de 28 o de 32 àtoms. El dotriacontanol es troba present en totes les mostres, però apareix com a màxim addicional només durant les èpoques glacials, on representa fins al 31% del total d'alcohols d'origen terrestre. Durant les èpoques interglacials, es troba sota la mateixa distribució unimodal que la resta dels seus homòlegs, representant només el 14% del total. Aquest tipus de comportament s'ha trobat només en herbàcies C4 d'origen tropical (Rommerskirchen et al., 2006). La concentració total d'alcohols parells de cadena llarga (C<sub>22</sub>-C<sub>32</sub>) varia significativament d'uns 0,7 µg/g durant les períodes càlids a uns 17,6 µg/g durant els esdeveniments freds, especialment durant les èpoques glacials (fig. 2).

La composició isotòpica de carboni dels alcans C<sub>27</sub>-C<sub>33</sub> ha estat emprada per estimar la proporció relativa de plantes C4 (y) utilitzant el següent model binari:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{wma}} = y \times (-21\text{‰}) + (1 - y) \times (-36\text{‰})$$

on la composició isotòpica mitjana ponderada ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{wma}}$ ) es calcula utilitzant els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  i de concentració dels compostos individuals segons l'equació següent:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{wma}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{27} \times \text{C}_{27} + \delta^{13}\text{C}_{29} \times \text{C}_{29} + \delta^{13}\text{C}_{31} \times \text{C}_{31} + \delta^{13}\text{C}_{33} \times \text{C}_{33}}{\text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31} + \text{C}_{33}}$$

i on s'utilitzen els valors límits considerats per les plantes C3 (-36‰) i per les C4 (-21‰). Aquest valors estan ben acceptats i emprats en altres càlculs (Zhang et al., 2003; Zhao et al., 2000).

La composició isotòpica mitjana dels **n-alcans** (de 27 a 33 àtoms de carboni) va de -26 a -35‰, valors típics dels alcans trobats en les ceres de les fulles i que han estat biosintetitzats per les plantes C3. El percentatge calculat de plantes C4 varia del 4 al 67% segons si es tracta d'una època interglacial o glacial, respectivament. L'expansió de plantes C4 durant els períodes freds suggereix condicions més àrides, si tenim en compte la relació negativa existent entre la composició isotòpica de carboni de les plantes C3 i la disponibilitat d'aigua que tenen (Feng & Epstein, 1995; Liu et al., 2005; Miller et al., 2001; Stewart et al., 1995).

La composició isotòpica mitjana dels **n-alcohols** varia entre -24 i -36‰, amb valors de  $\delta^{13}\text{C}$  majors durant les èpoques glacials o els esdeveniments freds. La dada més significativa és que els valors isotòpics del dotriacontanol marquen una senyal clarament de plantes C4 durant els períodes glacials.

## 4.2. Composició isotòpica de carboni de les alquenones

S'ha pogut obtenir la composició isotòpica de carboni de les alquenones di i tri-insaturades de 37 i 38 àtoms de carboni en el set de 88 mostres, malgrat que en alguns casos ens hem trobat davant problemes amb el límit de detecció i la resolució de coelucions (sobretot per a les de 38 àtoms de carboni).

La composició isotòpica de les alquenones de 37 àtoms de carboni, ponderada per les seves concentracions, es troba entre -22 i -28‰, valors que entren dins el rang normal trobat dins la bibliografia (taula. 1). Excepte en el cas de l'estadi isotòpic marí (MIS) 5e, on els valors mostren una  $\delta^{13}\text{C}$  clarament més negativa (corresponent a una concentració de  $\text{CO}_2$  atmosfèric enregistrat al Dome C molt més elevats), la resta de valors no presenten una clara tendència glacial – interglacial.

El fraccionament isotòpic ( $\epsilon_p$ ) associat a la fixació del carboni durant la fotosíntesis es calcula emprant l'equació (Freeman and Hayes, 1992)

$$\epsilon_p = \left( \frac{\delta_d + 1000}{\delta_p + 1000} - 1 \right) \times 1000$$

on  $\delta_d$  és la composició isotòpica de carboni del  $\text{CO}_2(\text{aq})$  i  $\delta_p$  la composició isotòpica del carboni fotosintètic.

$\delta_p$  es calcula a partir de la composició isotòpica de l'alquenona di-insaturada corregida pel fraccionament isotòpic ( $\epsilon_{\text{alquenona}}$ ) d'aquest compost en la biomassa total d'alquenones dels organismes productors. Segons Popp, et al, 1998 es pot prendre el valor de 4.2‰.

$$\delta_p = \delta_{\text{C37:2}} + \epsilon_{\text{alquenona}} \times \left( 1 + \frac{\delta_{\text{C37:2}}}{1000} \right)$$

$\delta_d$  es calcula a partir de la temperatura en Kelvins (calculada a partir de l'índex d'insaturació d'alquenones  $U^{K_{37}}$ ) i el  $\delta_{\Sigma\text{CO}_2}$  (on es considera un valor pre-industrial constant de 2.5‰, Kroopnick, 1985) segons l'equació (Rau, et al, 1996)

$$\delta_d = \delta_{\Sigma\text{CO}_2} + 23.644 - \frac{9701.5}{T}$$

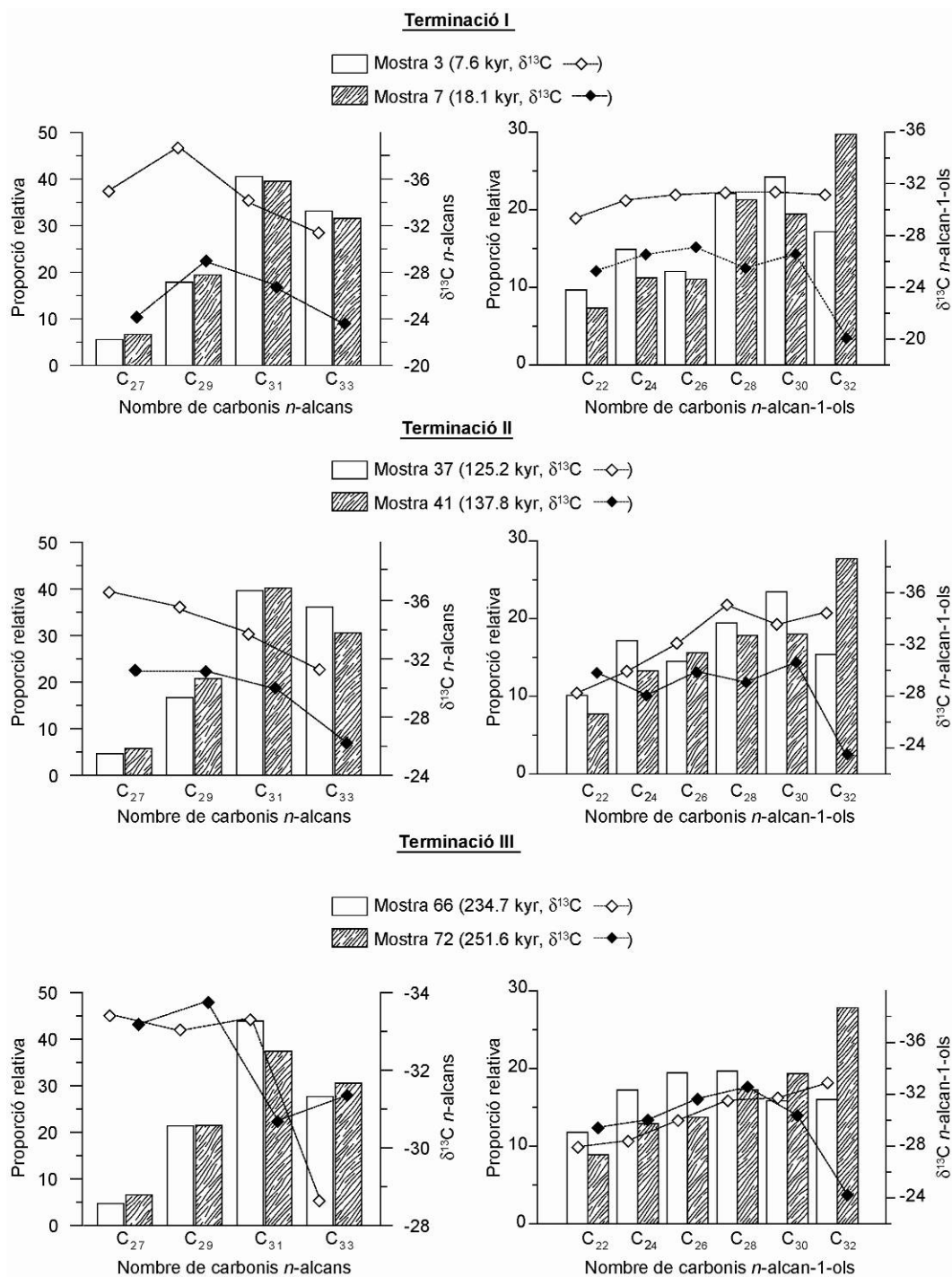
### 4.3. Discussió de resultats

#### 4.3.1. Biomarcadors d'origen terrestre: *n*-alcans i *n*-alcohols

Les plantes herbàcies tropicals amb metabolisme fotosintètic del tipus C4 es caracteritzen per presentar nivells elevats de l'alcà *n*-C<sub>31</sub> i dels alcohols *n*-C<sub>28</sub> i *n*-C<sub>32</sub>, sent aquest últim pràcticament inexistent en les plantes herbàcies tropicals del tipus C3 (Conte et al., 2003; Rommerskirchen et al., 2006). Altres plantes com els manglars i les herbàcees de zones temperades també sintetitzen l'alcohol de 32 àtoms de carboni però sempre es troba com l'homòleg minoritari dins la distribució unimodal amb màxim al *n*-C<sub>26</sub> o presentant una distribució molt diferent (Bull et al., 1999; Chikaraishi & Naraoka, 2006; Xu et al., 2006). També s'ha trobat en certs sòls, en material fluvial subtropical i en certes fulles d'arbres però sempre en proporcions molt baixes i altre cop, dins la distribució unimodal típica amb màxim a l'alcohol de *n*-C<sub>24</sub> o *n*-C<sub>26</sub> (Bull et al., 2000; Jaffé et al., 2006). A més a més, la composició isotòpica d'aquest compost és bàsica per distingir entre els seus possibles orígens. Els arbres de la família de les aceràcies (i altres arbres angiosperms C3) presenten uns valors de  $\delta^{13}\text{C}$  per al dotriacontanol sempre menors a -35‰ (Chikaraishi & Naraoka, 2006; Chikaraishi & Naraoka, 2007), mentre que en el cas de les herbes tropicals C4 aquests mateixos valors ronden els -22‰ (Rommerskirchen et al., 2006). Degut a aquesta característica, podem emprar aquest biomarcador com a indicador indirecte de plantes herbàcies C4.

Pel que fa a l'alcà *n*-C<sub>31</sub>, malgrat que en les plantes herbàcies del tipus C4 apareix com a l'homòleg majoritari i a vegades s'utilitza per a determinar canvis en la vegetació (Maffei, 1996; Rommerskirchen et al., 2006), aquest biomarcador es troba també present en quantitats importants en molts altres tipus de plantes, dificultant els seu ús estricte per reconstruir canvis en la vegetació formada principalment per plantes herbàcies C4. Per altra banda, la seva composició isotòpica si que és molt útil per a determinar el possible origen, ja que per exemple el  $\delta^{13}\text{C}$  de l'alcà *n*-C<sub>31</sub> sintetitzat per manglars i plantes herbàcies C3 és d'uns -30.0‰, si en canvi és sintetitzat per arbres i falgueres és < -35‰ (Chikaraishi & Naraoka, 2003; Chikaraishi & Naraoka, 2007), per les herbes marines -15‰ i finalment per a les herbes C4 -22‰ (Rommerskirchen et al., 2006; Xu et al., 2006).

Per a estudiar millor el comportament d'aquests biomarcadors en la zona d'estudi s'ha fet un **exercici comparatiu** entre dues mostres, una a l'inici de la desglaciació i l'altre just al final, per a les 3 desglaciacions (Fig. 3).



**Figura 3.** Proporció relativa i composició isotòpica de carboni del biomarcadors terrestres estudiats (*n*-alcans i *n*-alkan-1-ols) al llarg de les tres darreres desglaciacions. Els símbols i les barres, blancs i negres corresponen a mostres d'èpoques interglacials i glacials, respectivament.



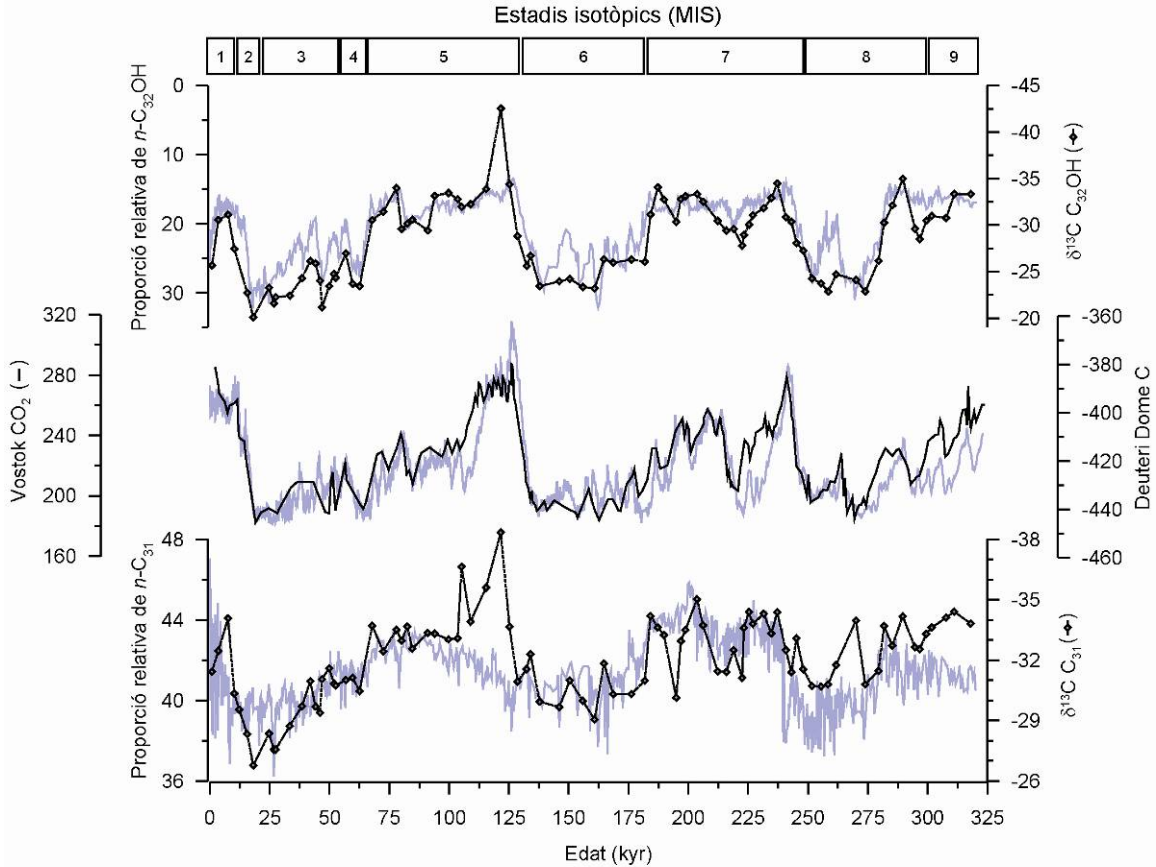
La distribució relativa dels *n*-alcans al llarg de la desglaciació i en les 3 terminacions és molt similar, sent el *n*-C<sub>31</sub> l'alcà predominant en tots els casos i només presenta lleugeres diferències entre èpoques glacials i interglacials. La diferència més important es troba relacionada amb la composició isotòpica d'aquests alcans durant els períodes glacials. En el cas de les 3 èpoques interglacials, el  $\delta^{13}\text{C}$  es troba entre -31‰ i -37‰, mentre que en el cas de les èpoques glacials augment fins al rang següent: entre -30‰ i -26‰. En el cas de les dues darreres terminacions, la diferència entre estadis glacials i interglacials es manté quasi paral·lela, suggerint un clar patró de canvis de vegetació amb predominança de plantes C4 durant els glacials i de C3 durant els interglacials. Per contra, la tercera terminació mostra un patró diferent, sense diferències significatives entre les èpoques glacials i interglacials i per tant sense canvis dràstics de vegetació.

Els canvis en la distribució relativa dels alcanols abans i després de les 3 desglaciacions suggereix un comportament molt més sensible als canvis en la vegetació, especialment en el cas de l'alcanol de *n*-C<sub>32</sub>. Aquest, mostra un canvi espectacular d'un 12% a major proporció durant els 3 períodes glacials. A més a més, la composició isotòpica de carboni reflexa exactament el mateix comportament, amb un augment de  $\delta^{13}\text{C}$  de 10‰ durant els glacials.

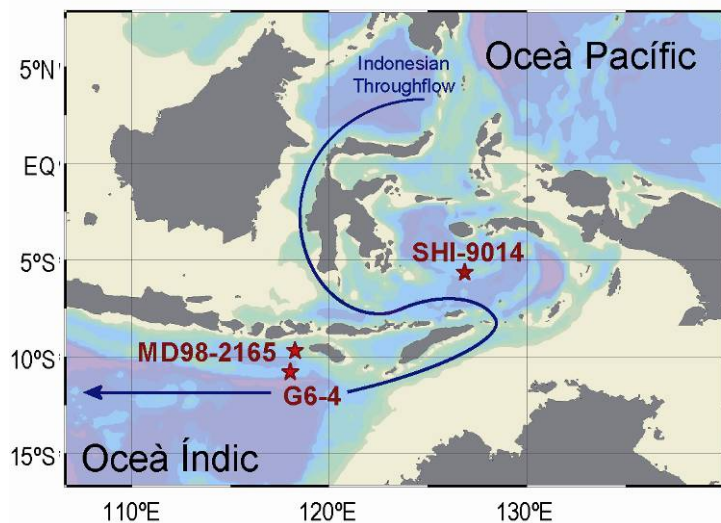
Tant els *n*-alcans com els *n*-alcanols (i en especial la proporció relativa de *n*-dotriacontanol) marquen doncs una expansió de plantes tipus C4 durant les èpoques glacials, que en la regió tropical es caracteritzen per ser més àrides (relativament més fredes però molt seques).

La composició isotòpica del dotriacontanol mostra una variabilitat al llarg dels últims 325000 anys que segueix molt bé tant la seva proporció relativa, com els nivells atmosfèrics de diòxid de carboni enregistrats al testimoni de gel de Vostok (Petit et al., 1999) i les temperatures atmosfèriques enregistrades a través de la composició isotòpica de deuteri del gel en el testimoni de l'estació Dome C (EPICA, 2004), fent d'aquest compost un excel·lent traçador de com afecta la variabilitat climàtica global al tipus de vegetació. Pel cas de l'alcà *n*-C<sub>31</sub>, també es pot observar aquesta tendència encara que degut a que aquest compost es troba present tant en plantes C3 com C4 en proporcions força semblants, els canvis no són tan marcats com en el cas anterior (figura 4).

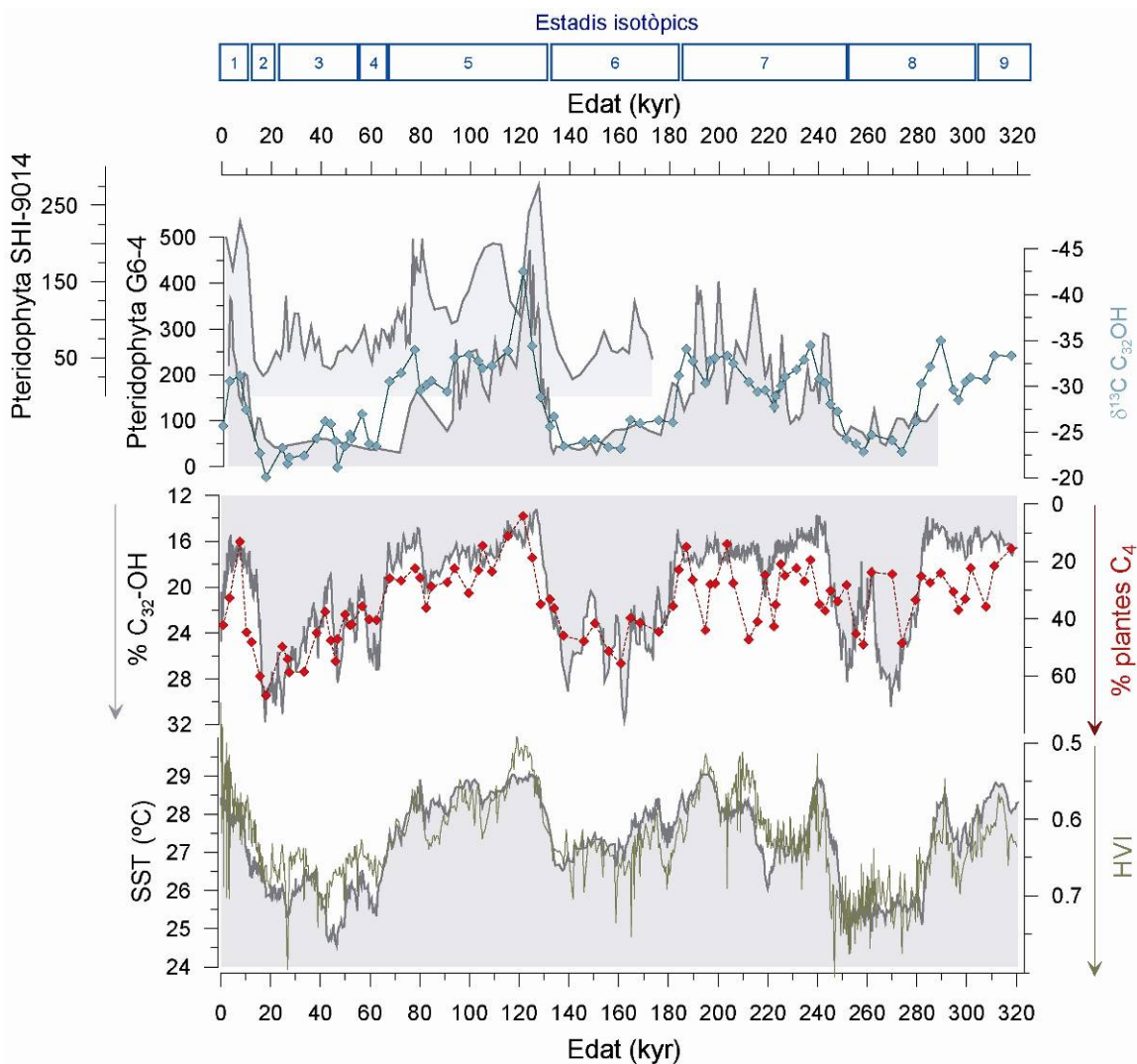
A més a més, aquests valors són coherents amb les dades palinològiques de dos testimonis propers al MD98-2165 (figura 5), el SHI-9014 (126.97°E, 5.77°S, 3163m de profunditat d'aigua) localitzat al Mar de Banda (van der Kaars, et al. 2000), i el G6-4 (10°47'S, 118°04'E, 3510 m de profunditat d'aigua) localitzat al Lombok Ridge (Wang, et al, 1999). Es pot observar que el nostre índex de vegetació d'hidrocarburs (HVI) calculat a partir de la relació de concentracions entre els *n*-alcans de 27, 29 i 31 àtoms de carboni (Tareq, et al, 2005), segueix perfectament les nostres temperatures superficials del mar (SST) i els registres de pteridophyta (falgueres) d'ambdós testimonis, suggerint una relació directa dels nostres biomarcadors amb la precipitació rebuda en aquesta regió. Es pot observar que durant els estadis calents, el HVI presenta valors baixos, coincidint amb alts nivells de falgueres i de plantes angiospermes tipus selva tropical, és a dir, condicions humides (Kershaw, et al, 2003). Per contra, durant les èpoques fredes, la baixa humitat i els baixos nivells de diòxid de carboni atmosfèric potencien el desenvolupament de les plantes C4, cosa que es pot veure a partir tant del càlcul directe a partir del *n*-alcans com de la composició isotòpica de carboni del dotriacontan-1-ol (figura 6).



**Figura 4.** Variabilitat climàtica al llarg dels últims tres cicles glacial-interglacial enregistrada a partir de la proporció relativa (línia contínua gris) i la composició isotòpica de carboni (línia discontinua i triangles) del *n*-dotriacontan-1-ol i del hentriacontà del testimoni MD98-2165, i dels nivells de diòxid de carboni (línia negra) i de deuteri (línia gris) de l'Antàrtida.



**Figura 5.** Localització dels testimonis MD98-2165, SHI-9014 i G6-4 i de l'intercanvi de massa d'aigua més important de la regió.



**Figura 6.** Variabilitat climàtica al llarg dels darrers 325,000 anys a la regió sud de l'arxipèlag Indonesi.

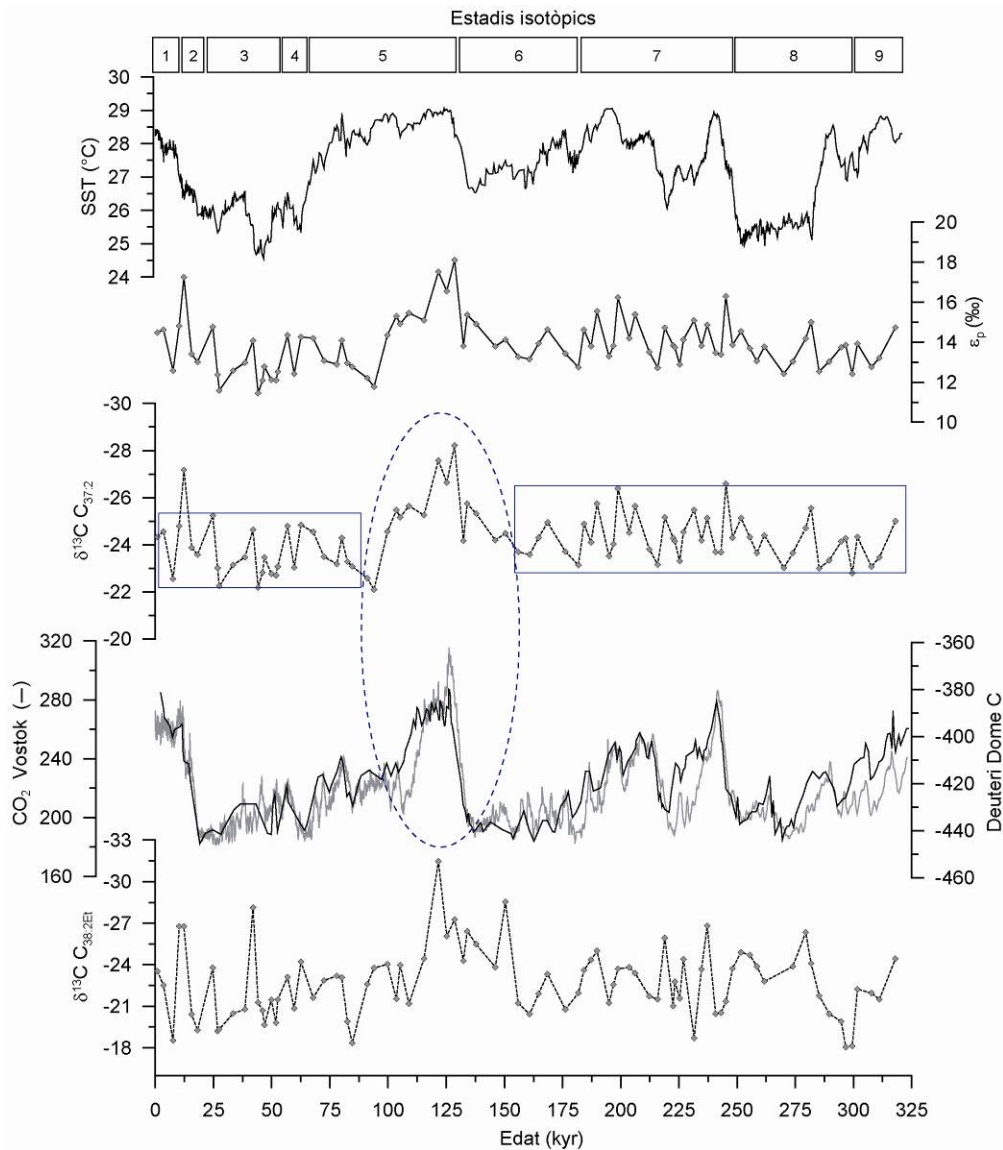
#### 4.3.2. Biomarcadors d'origen marí: les alquenones

La composició isotòpica de carboni de les alquenones de 37 i 38 àtoms de carboni es troben dins el rang trobat a la bibliografia. Avui per avui, només els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  de l'alquenona di-insaturada de 37 àtoms de carboni es fan servir com a possible indicador indirecte de canvis en el contingut de diòxid de carboni a l'oceà, per tal de fer reconstruccions paleoclimàtiques.

Fins ara, s'han trobat pocs estudis que reportin les tendències durant el quaternari, ja que aquests, es centren en el comportament de les algues haptofícies i els factors que controlen els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  i de  $\epsilon_p$ . Encara no hi ha un clar consens entre els estudis com per a establir una calibració directa i útil, per a totes les regions oceàniques, entre els valors isotòpics i el paleo- $\text{CO}_2$ . És aquí on resideix la importància d'aportar noves dades isotòpiques per a futurs estudis complementaris.

Els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  de l'alquenona  $\text{C}_{37:2}$  del testimoni MD98-2165 mostren una tendència general força homogènia, amb valors lleugerament més negatius durant períodes càlids i d'alts nivells de  $\text{CO}_2$  atmosfèric. A l'estadi isotòpic 5 (interglacial) s'observa un comportament fora d'aquesta tendència general, amb valors molt més negatius i que segueixen el perfil de  $\text{CO}_2$  atmosfèric (figura 7).

Aquest comportament ens suggereix que durant aquest estadi (molt càlid i humit, amb un nivell del mar màxim per a la regió i mínima productivitat primària), les algues coccolitoforals varen ser molt sensibles als canvis de  $\text{CO}_2$  i per tant tindrien un gran potencial paleoclimàtic. Per contra, la resta del testimoni no mostra una tendència tan clara, de manera que podríem estar davant un problema regional on els importants afloraments costers existents durant els períodes freds, afectarien la quantitat de nutrients disponibles més intensament, necessitant algun altre tipus de calibració addicional.



**Figura 7.** Variabilitat de la composició isotòpica de carboni de les alquenones al llarg dels darrers 325000 anys en comparació als registres de temperatura en el mateix testimoni i de diòxid de carboni atmosfèric i deuteri dels testimonis de gel Antàrtics.

## 5. RESULTATS PER AL TESTIMONI MD00-2374

---

### 5.1. Composició isotòpica de carboni dels lípids terrestres

Els alcans trobats són una sèrie homòloga d'entre 23 i 33 àtoms de carboni amb una distribució unimodal amb preferència pels alcans amb nombre senar de carbonis, i amb l'hentriacontà ( $n\text{-C}_{31}$ ) com a homòleg predominant en tots els cassos. Pel que fa a la sèrie homòloga d'alcohols, aquesta presenta una distribució unimodal d'entre 20 i 32 àtoms de carboni amb preferència dels homòlegs parells i amb l'octacosanol com a homòleg majoritari.

Les concentracions d'aquests biomarcadors segueixen les oscil·lacions típiques glacial-interglacial, mostrant major quantitat d'aquests compostos durant les èpoques glacials. A l'inici de cada desglaciació s'observa un descens en la intensitat dels vents, coincident amb el pas de d'època glacial a interglacial enregistrat a través del  $\delta^{18}\text{O}$  dels foraminífers bentònics del mateix testimoni. Aquesta observació és consistent amb altres estudis que indiquen que les aportacions continentals via eòlica varen ser més intensos durant els períodes glacials (Petit et al., 1999).

S'observa també un gran paral·lelisme entre el registre de concentració total de  $n$ -alcans i el registre de pols i ferro del Dome C (el qual representa l'aerosol terrestre originat a Sud Amèrica, Basile et al., 1997).

Pel que fa a la composició isotòpica mitjana dels  **$n$ -alcans** (de 27 a 33 àtoms de carboni) va de -28 a -35‰, valors típics dels alcans trobats en les ceres de les fulles i que han estat biosintetitzats principalment per les plantes C3. El percentatge calculat de plantes del tipus C4 es troba entre el 26 i 56 %, encara que la gran majoria de punts es troben al voltant del 50% (taula 2).

La composició isotòpica mitjana dels  **$n$ -alcohols** varia entre -27 i -33‰ (taula 2). En aquest testimoni, el dotriacontanol no es presenta com a màxim addicional en cap cas i la seva signatura isotòpica es troba dins la tendència general de la sèrie homòloga a la que pertany.

Aquest testimoni ha donat molts problemes per obtenir un set de dades fiables de  $\delta^{13}\text{C}$  corresponent, degut a la baixa concentració dels biomarcadors i a una possible alteració d'algunes mostres al llarg del transport i/o emmagatzemament.

| Profunditat (cm) | Edat (kyr) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) |       |       |       |       | $\delta^{13}\text{C}_{\text{wma}}$<br>C27-C33 | % plantes<br>C4 | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) |        |        |        |        | $\delta^{13}\text{C}_{\text{wma}}$<br>C24-32-OH |
|------------------|------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|---|-----------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|---|
|                  |            | C25                       | C27   | C29   | C31   | C33   |   |                 | C24-OH                    | C26-OH | C28-OH | C30-OH | C32-OH |   |
| 96               | 14,2       | -27,3                     | -28,3 | -29,9 | -29,4 | -28,1 | -29,1   | 46,2            | -29,4                     | -31,0  | -29,6  | -27,7  | -26,9  | -29,1   |
| 130              | 15,8       | -31,9                     | -29,2 | -29,3 | -28,3 |       | -28,9   | 47,6            | -29,4                     | -28,6  | -26,0  |        |        | -27,4   |
| 640              | 28,0       | -27,3                     | -27,0 | -29,0 | -29,0 | -30,7 | -29,2   | 45,5            | -28,8                     | -29,6  | -29,3  | -30,7  | -21,4  | -28,5   |
| 690              | 29,2       | -27,3                     | -26,3 | -29,8 | -29,4 |       | -29,0   | 46,4            | -26,5                     | -29,2  | -23,8  |        | -29,9  | -27,0   |
| 980              | 36,6       | -26,5                     | -28,7 | -28,5 | -29,5 | -30,1 | -29,3   | 44,7            | -29,3                     | -29,3  | -30,5  | -28,8  | -23,8  | -28,6   |
| 1160             | 41,8       | -27,2                     | -26,9 | -29,0 | -29,0 | -28,4 | -28,6   | 49,5            | -28,9                     | -28,8  |        |        | -29,0  | -28,9   |
| 1480             | 64,7       | -26,7                     | -26,7 | -29,4 | -29,5 | -29,0 | -29,0   | 46,7            | -28,6                     | -27,1  |        |        |        | -27,7   |
| 1566             | 68,3       | -27,6                     | -27,7 | -29,2 | -28,4 | -29,0 | -28,6   | 49,0            | -28,8                     | -30,0  | -27,5  |        | -27,2  | -28,5   |
| 1798             | 95,5       | -28,3                     | -27,1 | -28,7 | -29,1 | -27,6 | -28,5   | 50,3            | -29,4                     | -30,5  | -28,5  | -31,3  | -26,7  | -29,2   |
| 1906             | 113,8      | -28,7                     | -29,5 | -29,9 | -28,4 | -31,5 | -29,7   | 42,3            | -29,9                     | -30,0  | -27,5  | -28,2  | -26,2  | -28,5   |
| 1966             | 127,8      | -24,3                     | -26,5 | -28,8 | -28,4 | -26,7 | -27,7   | 55,6            |                           | -29,2  |        |        |        | -29,2   |
| 2130             | 140,9      | -26,6                     | -27,5 | -29,6 | -28,5 | -26,4 | -28,1   | 52,8            | -28,8                     | -30,1  | -30,1  | -30,6  | -27,4  | -29,6   |
| 2290             | 148,8      | -27,6                     | -29,8 | -29,9 | -29,5 | -29,7 | -29,6   | 42,6            | -30,4                     | -30,1  | -30,7  | -33,3  | -23,8  | -30,1   |
| 2300             | 149,3      | -43,4                     | -37,5 | -36,8 | -32,5 | -32,9 | -34,6   | 9,5             | -35,8                     | -29,4  | -29,3  | -34,5  | -27,9  | -30,9   |
| 2420             | 155,4      | -28,6                     | -29,1 | -29,2 | -29,2 | -30,6 | -29,4   | 43,7            | -29,2                     | -30,0  | -29,3  | -30,4  | -25,6  | -29,0   |
| 2550             | 161,1      | -29,5                     | -29,1 | -29,8 | -29,4 | -33,3 | -30,5   | 36,4            | -29,1                     | -29,5  | -28,6  | -33,0  | -26,2  | -29,0   |
| 2680             | 167,3      | -26,4                     | -26,6 | -29,4 | -28,5 | -28,4 | -28,4   | 50,6            | -29,2                     | -30,0  | -26,2  | -28,3  | -24,9  | -27,4   |
| 2690             | 167,7      | -29,9                     | -29,8 | -31,2 | -30,2 | -31,3 | -30,6   | 35,9            | -31,6                     | -30,6  | -31,7  | -29,6  | -25,4  | -30,2   |
| 2870             | 176,9      | -31,4                     | -28,0 | -28,6 | -28,2 | -30,0 | -28,8   | 47,7            | -27,4                     | -27,6  | -28,1  | -28,8  | -23,8  | -27,4   |
| 3048             | 190,0      | -27,4                     | -29,6 | -30,6 | -31,1 | -29,4 | -30,3   | 38,1            | -28,7                     | -28,9  | -29,7  | -30,0  | -27,7  | -29,2   |
| 3132             | 207,4      | -25,8                     | -29,2 | -28,4 | -29,0 |       | -28,5   | 49,8            | -31,7                     | -30,2  | -31,8  |        | -29,5  | -31,1   |
| 3290             | 226,9      | -31,2                     | -27,2 | -29,7 | -30,7 | -31,6 | -30,5   | 36,9            | -27,7                     | -29,6  | -29,0  | -29,6  | -27,9  | -28,8   |
| 3460             | 253,2      | -26,9                     | -27,7 | -28,8 | -28,4 | -29,6 | -28,7   | 48,9            | -28,5                     | -29,8  | -30,4  |        | -23,4  | -28,8   |
| 3530             | 260,9      | -31,2                     | -28,6 | -28,3 | -27,6 | -26,9 | -27,8   | 54,6            | -26,8                     | -28,0  | -28,5  | -31,5  | -24,7  | -28,1   |
| 3620             | 270,8      | -26,5                     | -26,8 | -29,9 | -29,2 | -27,7 | -28,7   | 48,6            | -29,4                     | -29,6  | -26,0  | -28,4  | -23,7  | -27,4   |
| 3808             | 296,2      | -32,9                     | -27,9 | -34,9 | -27,7 | -29,1 | -29,7   | 41,8            | -26,7                     | -28,3  | -29,7  | -27,5  | -28,2  | -28,4   |
| 3876             | 304,9      | -28,3                     | -30,3 | -31,9 | -28,5 | -30,7 | -29,9   | 40,9            | -31,0                     | -30,4  | -29,9  | -27,9  |        | -30,0   |
| 4004             | 342,0      | -33,5                     | -34,1 | -33,8 | -31,6 | -28,5 | -32,1   | 25,9            | -30,0                     | -34,9  | -31,3  | -33,8  | -34,1  | -32,8   |
| 4130             | 355,4      | -29,0                     | -29,6 | -30,1 | -28,4 | -29,7 | -29,2   | 45,0            | -26,7                     | -27,1  | -30,4  | -29,1  | -27,8  | -28,2   |

**Taula 2.** Composició isotòpica de carboni dels lípids d'origen terrestre majoritaris del testimoni MD00-2374.

## 5.2. Composició isotòpica de carboni de les alquenones

Els biomarcadors marins mostren una major producció primària durant les èpoques glacials, possiblement deguda a la intensificació dels vents que fa arribar més nutrients a l'oceà.

Les distribucions d'alquenones no reflecteixen la temperatura superficial del mar degut a la presència, en quantitats importants, de *n*-heptatriacontatetraen-2-ona (C<sub>37:4</sub>). Aquest compost només s'ha trobat en aigües polars àrtiques, en algunes regions molt properes a l'Antàrtida i en certs llacs, és a dir, en zones d'aigües fredes i poc salines. La distribució d'alquenones trobada en aquest testimoni té una distribució d'homòlegs C37-C38 que no fa pensar en cap canvi d'organisme precursor. Per tant, la presència d'*n*-heptatriacontatetraen-2-ona és indicativa de canvis en les condicions de l'aigua i no d'espècie al llarg dels últims tres cicles glacials. La concentració relativa d'aquest compost segueix molt bé el flux de sodi marí enregistrat al gel antàrtic (Wolff, et al., 2006), i per tant es pot emprar com a marcador d'aigües fredes, és a dir, de l'abast del front polar antàrtic.

La composició isotòpica de les alquenones de 37 àtoms de carboni, ponderada per les seves concentracions, es troba entre -24 i -30‰, valors que entren dins el rang normal trobat dins la bibliografia, en especial s'acosten als valors trobats en les mostres corresponents a regions fredes (llacs de Groenlàndia i de l'Antàrtida, taula. 1). Els valors dels lípids individuals els podem trobar a la taula 3.

| Profunditat (cm) | Edat (kyr) | U <sup>K</sup> <sub>37</sub> | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) |                   |                   |                     |                     |                     |                     |
|------------------|------------|------------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                  |            |                              | C <sub>37:4</sub>         | C <sub>37:3</sub> | C <sub>37:2</sub> | C <sub>38:3Et</sub> | C <sub>38:3Me</sub> | C <sub>38:2Et</sub> | C <sub>38:2Me</sub> |
| 96               | 14,2       | 0,12                         | -27,1                     | -26,6             | -19,0             |                     |                     |                     |                     |
| 130              | 15,8       | 0,21                         |                           | -28,0             | -26,8             |                     |                     |                     |                     |
| 640              | 28,0       | 0,19                         |                           | -26,5             | -26,4             |                     |                     |                     |                     |
| 690              | 29,2       | 0,14                         |                           | -25,1             | -25,2             | -29,2               | -30,4               | -28,3               | -32,6               |
| 980              | 36,6       | 0,23                         |                           | -29,1             | -26,2             |                     |                     |                     |                     |
| 1160             | 41,8       | 0,16                         |                           | -25,2             | -24,0             | -27,8               | -26,8               | -28,5               | -30,4               |
| 1220             | 44,8       | 0,16                         |                           | -28,4             | -26,7             |                     |                     |                     |                     |
| 1480             | 64,7       | 0,31                         | -22,8                     | -27,2             | -25,3             | -29,0               | -25,5               | -27,2               | -31,9               |
| 1540             | 67,2       | 0,23                         |                           | -26,7             | -26,2             |                     |                     |                     |                     |
| 1566             | 68,3       | 0,09                         | -27,2                     | -26,4             | -25,2             | -20,9               | -29,1               | -28,1               | -30,7               |
| 1798             | 95,5       | 0,15                         | -27,9                     | -28,2             | -25,8             | -29,4               | -29,5               | -30,3               | -30,9               |
| 1854             | 104,0      | 0,44                         |                           | -27,3             | -26,2             |                     |                     |                     |                     |
| 1906             | 113,8      | 0,31                         |                           | -27,0             | -25,7             |                     |                     |                     |                     |
| 2130             | 140,9      | 0,34                         | -20,9                     | -26,9             | -26,3             | -26,2               | -24,5               | -26,5               | -30,4               |
| 2290             | 148,8      | 0,08                         | -25,5                     | -26,2             | -25,2             | -27,5               | -27,1               | -27,6               | -32,1               |
| 2300             | 149,3      | 0,08                         |                           | -30,4             | -29,8             |                     |                     |                     |                     |
| 2420             | 155,4      | 0,20                         | -26,2                     | -27,9             | -26,1             | -28,7               | -26,9               | -25,9               | -28,5               |
| 2550             | 161,1      | 0,04                         | -31,3                     | -30,2             | -29,3             | -30,1               | -30,3               | -29,6               | -35,4               |
| 2680             | 167,3      | 0,29                         |                           | -27,3             | -25,7             | -27,0               | -23,8               | -25,9               | -34,0               |
| 2690             | 167,7      | 0,30                         | -22,7                     | -26,6             | -24,4             | -29,9               | -28,2               | -28,7               | -28,6               |
| 2870             | 176,9      | 0,24                         | -28,7                     | -27,0             | -31,0             | -28,6               | -29,3               | -30,4               | -35,5               |
| 3048             | 190,0      | 0,14                         | -29,7                     | -27,4             | -23,2             | -24,9               | -23,6               | -25,7               | -29,2               |
| 3132             | 207,4      | 0,07                         | -23,7                     | -27,5             | -26,3             | -28,5               | -28,3               | -28,6               |                     |
| 3290             | 226,9      | 0,23                         | -27,5                     | -27,3             | -26,5             | -27,1               | -26,2               | -28,4               | -34,8               |
| 3460             | 253,2      | 0,16                         | -25,5                     | -26,8             | -26,0             | -26,8               | -27,6               | -26,2               | -32,2               |
| 3530             | 260,9      | 0,04                         | -24,2                     | -27,3             | -25,5             | -25,6               | -24,9               | -27,3               | -31,8               |
| 3620             | 270,8      | 0,32                         |                           | -26,8             | -27,5             | -25,0               | -24,9               | -26,7               | -31,6               |
| 3808             | 296,2      | 0,22                         | -30,0                     | -27,2             | -25,3             | -27,4               | -23,8               | -27,2               | -28,9               |
| 3876             | 304,9      | 0,22                         |                           | -27,0             | -26,2             | -26,4               | -27,0               | -31,4               | -34,0               |
| 4004             | 342,0      | 0,23                         |                           | -28,8             | -26,5             | -26,0               | -25,7               | -30,5               | -34,6               |
| 4130             | 355,4      | 0,23                         |                           | -26,3             | -25,4             | -26,3               | -26,4               | -28,3               | -30,6               |

**Taula 3.** Composició isotòpica de carboni dels lípids d'origen marí (alquenones) del testimoni MD00-2374.

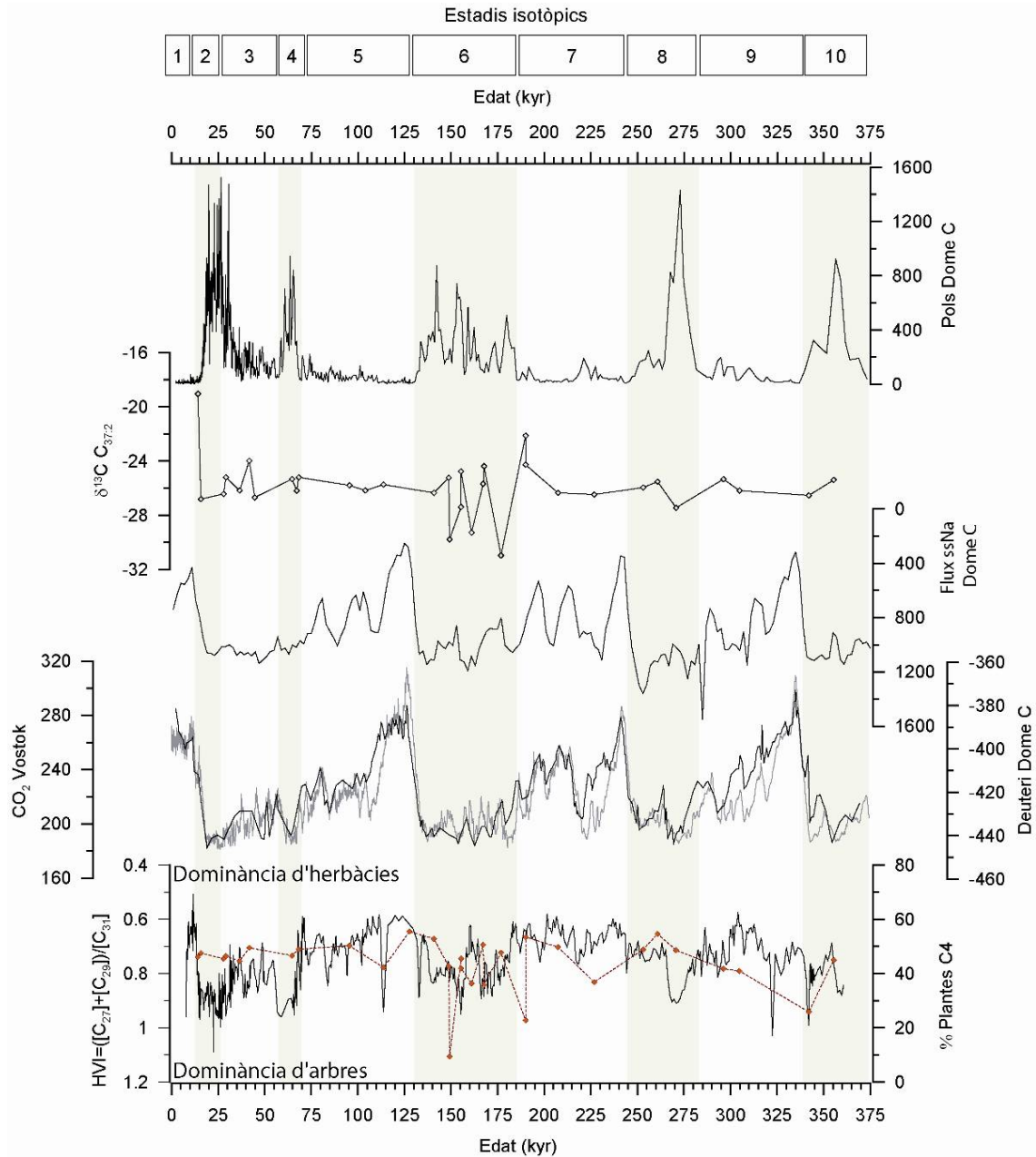
### 5.3. Discussió de resultats

Tal i com s'havia observat prèviament, a través dels índexs d'alcà i alcohol, i en especial l'índex de vegetació (HVI), no s'observa una evolució marcada de tipus glacial-interglacial al llarg dels últims 375,000 anys, només lleugers canvis dins una possible dominància de plantes de tipus herbàcies. Això fa pensar en un mateix origen pels biomarcadors terrestres i que a més, la vegetació d'origen no va ser gaire influenciada pels canvis climàtics globals. Aquesta suggerència sembla recolzada per la composició isotòpica de carboni dels mateixos lípids, on s'observen canvis lleugers en la proporció de plantes del tipus C4 al voltant del 40-60%.

Pel que fa a les alquenones, tampoc es pot observar una clara tendència al llarg del testimoni, on els valors de  $\delta^{13}\text{C}$  de l'alquenona C<sub>37:2</sub> es mantenen constants al voltant de -26‰, excepte durant l'estadi isotòpic glacial 6, on s'observa una major variabilitat i



valors molt més negatius, típics de zones molt fredes. Pel moment, no podem correlacionar aquest perfil ni amb el  $\text{CO}_2$  atmosfèric enregistrat al Dome C, ni amb possibles canvis deguts a l'extensió de gel antàrtic enregistrat a partir del flux de sodi marí (i indirectament amb el front polar i canvis de salinitat) i ara per ara, fins no tenir una calibració adequada per aconseguir temperatures superficials del mar, tampoc podem avaluar els possibles canvis deguts al fraccionament isotòpic ( $\epsilon_p$ ).



**Figura 8.** Variabilitat en la distribució i la composició isotòpica de carboni dels lípids terrestres i de l'alquenona  $\text{C}_{37:2}$ , al llarg dels darrers 375,000 anys en comparació als registres de diòxid de carboni atmosfèric, deuteri, pols i flux de ssNa dels testimonis de gel Antàrtics.



## 6. PARTICIPACIÓ EN CONGRESSOS I EN ESTUDIS COMPLEMENTARIS

---

- **Goldschmidt Conference 2007, Cologne, 20-24 August**  
Session 52: Novel molecular and isotopic approaches in modern and paleo systems  
Chaired by Enno Schefuss and Josef Werne  
*C32 n-alkan-1-ol as specific indicator of C4 tropical plants in marine sediments* (Oral)  
Montserrat Ferrer , Joan O. Grimalt and Jorge E. Spangenberg
  
- **IMOG Conference 2007, Torquay, 7-14 September**  
Session: Biomarkers in recent sediments  
Chaired by Stefan Schouten  
*C20-C32 n-alkan-1-ol distributions as markers of contribution from C4 plants in marine sediments* (Oral)  
Montserrat Ferrer , Joan O. Grimalt and Jorge E. Spangenberg
  
- **Goldschmidt Conference 2009, Davos, 21-26 June**  
Session 11b: The sequence of events at glacial terminations  
Convenors: Valerie Masson-Delmotte and Edouard Bard  
*Hydrological and atmospheric changes during the last 325 kyr in the tropical Indian Ocean* (Poster)  
Montserrat Ferrer , Joan O. Grimalt and Jorge E. Spangenberg
  
- **Goldschmidt Conference 2009, Davos, 21-26 June**  
Session 7b: Isotopic and Chemical Tracers in Archaeometry – New Approaches and Applications  
Chaired by Jorge Spangenberg and Martine Regert  
*Chemical characterization of the 6 millenia old leather found in the melting Schnidejoch glacier, Swiss Alps* (Oral)  
J. E. Spangenberg, M. Ferrer, M. Volken, S. Volken, P. Tschudin and A. Haffner
  
- **IMOG Conference 2009, Bremen, 6-11 September**  
Session (to confirm)  
*Molecular and isotopic characterization of lipids extracted from Late Neolithic leather found in the melting Schnidejoch glacier, Swiss Alps*  
J. E. Spangenberg, M. Ferrer, M. Volken, S. Volken and A. Haffner

Dins la política del laboratori, s'ha dut a terme l'anàlisi experimental i les identificacions per espectrometria de masses de biomarcadors moleculars en mostres d'arqueologia (cuirs i restes ceràmiques) i en plantes, com a membre de l'equip del laboratori d'isòtops estables que rep els serveis tècnics de la universitat.

## 7. BIBLIOGRAFIA

---

- Basile, I., Grousset, F.E., Revel, M., Petit, J.R., Biscaye, P.E., Barkov, N.I., (1997) Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6. *Earth and Planetary Science Letters*, 146, 573-589.
- Brassell, S. C., G. Eglinton, et al. (1986). Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature* 320: 129-133.
- Brassell, S.C., 1993. Applications of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. In: M.H. Engel and S.A. Macko (Editors), *Organic Geochemistry*, New York, pp. 699-738
- Benthien, A. et al., 2002. Carbon isotopic composition of the C37:2 alkenone in core-top sediments of the South Atlantic Ocean: effects of CO<sub>2</sub> and nutrient concentrations. *Global Biogeochemical cycles*, 16.
- Benthien, A. et al., 2005. The carbon isotopic record of the C37:2 alkenone in the South Atlantic: Last Glacial Maximum (LGM) vs. Holocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 221: 123-140.
- Bidigare, R.R. et al., 1997. Consistent fractionation of <sup>13</sup>C in nature and in the laboratory: growth-rate effects in some haptophyte algae. *Global Biogeochemical cycles*, 11: 279-292.
- Bull, I.D., Bergen, P.F.v., Nott, C.J., Poulton, P.R., Evershed, R.P., (2000) Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted classical experiments--V. The fate of lipids in different long-term experiments. *Organic Geochemistry*, 31(5), 389.
- Bull, I.D., van Bergen, P.F., Bol, R., Brown, S., Gledhill, A.R., Gray, A.J., Harkness, D.D., Woodbury, S.E., Evershed, R.P., (1999) Estimating the contribution of *Spartina anglica* biomass to salt-marsh sediments using compound specific stable carbon isotope measurements. *Organic Geochemistry*, 30(7), 477.
- Calvo, E., Villanueva, J., Grimalt, J.O., A., B. and Labeyrie, L., 2001. New insights into the glacial latitudinal temperature gradients in the North Atlantic. Results from UK'37 sea surface temperatures and terrigenous inputs. *Earth and Planetary Science Letters*, 188: 509-519.
- Chikaraishi, Y., Naraoka, H., (2003) Compound-specific [ $\delta$ ]D-[ $\delta$ ]13C analyses of n-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. *Phytochemistry*, 63(3), 361.
- Chikaraishi, Y., Naraoka, H., (2006) Carbon and hydrogen isotope variation of plant biomarkers in a plant-soil system. *Chemical Geology*, 231(3), 190.
- Chikaraishi, Y., Naraoka, H., (2007) [ $\delta$ ]13C and [ $\delta$ ]D relationships among three n-alkyl compound classes (n-alkanoic acid, n-alkane and n-alkanol) of terrestrial higher plants. *Organic Geochemistry*, 38(2), 198.
- Conte, M.H., Weber, J.C., Carlson, P.J., Flanagan, L.B., (2003) Molecular and carbon isotopic composition of leaf wax in vegetation and aerosols in a northern prairie ecosystem. *Oecologia*, V135(1), 67
- Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G. and Fry, B., 1994. Compound-specific d13C analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Organic Geochemistry*, 21: 619-627.
- Cox, R.E., Mazurek, M.A. and Simoneit, B.R.T., 1982. Lipids in Harmattan aerosols of Nigeria. *Nature*, 296: 848-849.
- Cranwell, P.A., 1973. Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology*, 3: 259-265.
- D'Andrea, W.J. and Huang, Y., 2005. Long chain alkenones in Greenland lake sediments: low  $\delta^{13}\text{C}$  values and exceptional abundance. *Organic Geochemistry*, 36: 1234-1241.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., (1967) Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322-1335.
- EPICA, c.m., (2004) Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature*, 429, 623-628.
- Feng, X., Epstein, S., (1995) Carbon isotopes of trees from arid environments and implications for reconstructing atmospheric CO<sub>2</sub> concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(12), 2599-2608.
- Ferrer, M., 2007. Study on the climatic changes registered in the tropical and southern Indian Ocean using biomarkers, Technical University of Catalonia (UPC), PhD theses, Barcelona.
- Freeman, K.H. and Hayes, J.M., 1992. Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO<sub>2</sub> levels. *Global Biogeochemical Cycles*, 6: 185-198.
- Freeman, K.H. and Hayes, J.M., 1992. Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO<sub>2</sub> levels. *Global Biogeochemical Cycles*, 6: 185-198.
- Freeman, K.H. and Wakeham, S.G., 1992. Variations in the distributions and isotopic compositions of alkenones in Black Sea particles and sediments. *Organic Geochemistry*, 19(1-3): 277-285.
- Freyer, H.D.; Belacy, N. <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C records in northern hemispheric trees during the past 500 years - anthropogenic impact and climate superpositions. *Journal of Geophysical research*. 1983, 88, 6844-6852.

- Gagosian, R.B. and Peltzer, E.T., 1986. The importance of atmospheric input of terrestrial organic material to deep sea sediments. *Organic Geochemistry*, 10: 661-669.
- Hadley, J. and Smith, W., 1989. Wind erosion of leaf surface wax in alpine timberline conifers. *Arctic and Alpine Research*, 21: 392-398.
- Huang, Y., Dupont, L., Sarnthein, M., Hayes, J.M. and Eglinton, G., 2000. Mapping of C4 plant input from North West Africa into North East Atlantic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(20): 3505-3513.
- Hughen, K.A., Eglinton, T.I., Xu, L. and Makou, M., 2004. Abrupt tropical vegetation response to rapid climate changes. *Science*, 304: 1955-1959.
- Jaffé, R., Rushdi, A.I., Medeiros, P.M., Simoneit, B.R.T., (2006) Natural product biomarkers as indicators of sources and transport of sedimentary organic matter in a subtropical river. *Chemosphere*, 64(11), 1870.
- Kershaw, A.P., van der Kaars, S., Moss, P.T., (2003) Late Quaternary Milankovitch-scale climatic change and variability and its impact on monsoonal Australasian. *Marine Geology*, 201, 81-95.
- Kroopnick PM, 1985. The distribution of  $^{13}\text{C}$  of  $\text{CO}_2$  in the world oceans. *Deep-Sea Res* 32: 57-84
- Liu, W., Feng, X., Ning, Y., Zhang, Q., Cao, Y., (2005)  $\delta^{13}\text{C}$  variation of C3 and C4 plants across an Asian monsoon rainfall gradient in arid northwestern China. *Global Change Biology*, 11, 1094-1100.
- Maffei, M., 1996. Chemotaxonomic significance of leaf wax alkanes in the gramineae. *Biochemical Systematics and Ecology*, 24(1): 53-64.
- Maffei, M., Badino, S. and Bossi, S., 2004. Chemotaxonomic significance of the leaf wax n-alkanes in the Pinales (Coniferales). *Journal of Biological Research*, 1: 3-19.
- Martrat, B., Grimalt, J.O., Villanueva, J., van Kreveld, S. and Sarnthein, M., 2003. Climatic dependence of the organic matter contributions in the north eastern Norwegian Sea over the last 15,000 years. *Organic Geochemistry*, 34: 1057-1070.
- Miller, J.M., Williams, R.J., Farquhar, G.D., (2001) Carbon isotope discrimination by a sequence of Eucalyptus species along a subcontinental rainfall gradient in Australia. *Functional Ecology*, 15, 222-232.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., Kawahata, H. and Taira, A., 1997. Latitudinal distributions of terrestrial biomarkers in the sediments from the central Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(9): 1911-1918.
- O'Leary, M.H., 1993. Biochemical basis of carbon isotope fractionation. In: J.R. Ehleringer, A.E. Hall and G.D. Farquhar (Editors), *Stable isotopes and plant carbon-water relations*. Academic Press, San Diego, pp. 19-28.
- Pagani, M., 2002a. The alkenone-CO<sub>2</sub> proxy and ancient atmospheric carbon dioxide. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 360: 609-632.
- Pagani, M., Freeman, K.H., Ohkouchi, N. and Caldeira, K., 2002. Comparison of water column [CO<sub>2</sub>aq] with sedimentary alkenone-based estimates: a test of the alkenone-CO<sub>2</sub> proxy. *Paleoceanography*, 17: 1069.
- Pelejero, C., 2003. Terrigenous n-alkane input in the South China Sea: high-resolution records and surface sediments. *Chemical Geology*, 200: 89-103.
- Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M.E., Delayue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M., (1999) Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice cores, Antarctica. *Nature*, 399, 429-436.
- Popp, B.N. et al., 1998. Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 69-77.
- Poynter, J., Farrimond, P., Robinson, N. and Eglinton, G., 1989. Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: links with palaeoclimate. In: M. Leinen and M. Sarnthein (Editors), *Paleoclimatology and paleometeorology: modern and past patterns of global atmospheric transport*. Kluwer, pp. 435-462.
- Prahl, F.G., Ertel, J.R., Goni, M.A., Sparrow, M.A. and Eversmeyer, B., 1994. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(14): 3035-3048.
- Rau, G.H., Riebesell, U. and Wolf-Gladrow, D., 1996. A model of photosynthetic  $^{13}\text{C}$  fractionation by marine phytoplankton based on diffusive molecular CO<sub>2</sub> uptake. *Marine Ecol. Prog. Ser.*, 133(275-285).
- Rommerskirchen, F., Eglinton, G., Dupont, L., Güntner, U., Wenzel, C., Rullkötter, J., (2003) A north to south transect of Holocene southeast Atlantic continental margin sediments: relationship between aerosol transport and compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  plant biomarker and pollen records. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(12), 1101.

- Rommerskirchen, F., Plader, A., Eglinton, G., Chikaraishi, Y., Rullkotter, J., (2006) Chemotaxonomic significance of distribution and stable carbon isotopic composition of long-chain alkanes and alkan-1-ols in C4 grass waxes. *Organic Geochemistry*, 37(10), 1303.
- Schefub, E., Ratmeyer, V., Stuu, J.-B.W., Jansen, J.H.F., Sinninghe Damsté, J.S., (2003) Carbon isotope analyses of n-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(10), 1757-1767.
- Schulte, S., Benthien, A., Müller, P.J. and Rühlemann, C., 2004. Carbon isotopic fractionation ( $\delta^{13}C$ ) of C37 alkenones in deep-sea sediments: Its potential as a paleonutrient proxy. *Paleoceanography*, 19: PA1011 (1-11).
- Schwark, L., Zink, K. and Lechterbeck, J., 2002. Reconstruction of postglacial to early Holocene vegetation history in terrestrial Central Europe via cuticular lipids biomarkers and pollen records from lake sediments. *Geology*, 30(5): 463-466.
- Simoneit, B.R.T., 1997. Compound-specific carbon isotope analyses of individual long-chain alkanes and alkanolic acids in harmattan aerosols. *Atmospheric Environment*, 31(15): 2225-2233.
- Stewart, G.R., Turnbull, M.H., Schmidt, S., Erskine, P.D., (1995)  $^{13}C$  Natural Abundance in Plant Communities Along a Rainfall Gradient: a Biological Integrator of Water Availability. *Australian Journal of Plant Physiology*, 22, 51-55.
- Tareq, S.M., Tanoue, E., Tsuji, H., Tanaka, N. and Ohta, K., 2005. Hydrocarbon and elemental carbon signatures in a tropical wetland: biogeochemical evidence of forest fire and vegetation changes. *Chemosphere*, 59(11): 1655-1665.
- van der Kaars, S., Wang, X., Kershaw, P., Guichard, F. and Setiabudi, D.A., 2000. A late quaternary palaeoecological record from the Banda Sea, Indonesia: patterns of vegetation, climate and biomass burning in Indonesia and northern Australia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 155: 135-153.
- Villanueva, J., J. O. Grimalt, et al. (1997a). A biomarker approach to the organic matter deposited in the North Atlantic during the Last Climate Cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(21): 4633-4646.
- Villanueva, J., Pelejero, C., Grimalt, J.O., (1997b) Clean-up procedures for the unbiased estimation of C37-C39 alkenones sea surface temperatures and terrigenous n-alkane inputs in paleoceanography. *Journal of Chromatography*, 757, 145-151.
- Wang, X., van der Kaars, S., HKershaw, P., Bird, M. and Jansen, F., 1999. A record of fire, vegetation and climate through the last three glacial cycles from Lombok Ridge core G6-4, eastern Indian Ocean, Indonesia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 147: 241-256.
- Wolff, E.W., Fischer, H., Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Littot, G.C., Mulvaney, R., Rählisberger, R., de Angelis, M., Boutron, C.F., Hansson, M., Jonsell, U., Hutterli, M.A., Lambert, F., Kaufmann, P., Stauffer, B., Stocker, T.F., Steffensen, J.P., Bigler, M., Siggaard-Andersen, M.L., Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Severi, M., Wagenbach, D., Barbante, C., Gabrielli, P., Gaspari, V., (2006) Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles. *Nature*, 440(7083), 491.
- Xu, Y., Mead, R., Jaffé, R., (2006) A molecular marker-based assessment of sedimentary organic matter sources and distributions in Florida Bay. *Hydrobiologia*, 569(1), 179.
- Zhang, Z., Zhao, M., Lu, H., Faiia, A.M., (2003) Lower temperature as the main cause of C4 plant declines during the glacial periods on the Chinese Loess Plateau. *Earth and Planetary Science Letters*, 214, 467-481.
- Zhao, M., Eglinton, G., Haslett, S.K., Jordan, R.W., Samthein, M., Zhang, Z., (2000) Marine and terrestrial biomarker records for the last 35,000 years at ODP site 658C off NW Africa. *Organic Geochemistry*, 31, 919-930.



L'AGAUR inclourà a RECERCAT la memòria justificativa en versió digital. Per aquest motiu, us demanem el vostre consentiment per introduir a RECERCAT el contingut científic de la vostra justificació de recerca. Si esteu d'acord amb aquesta proposta, cal que llegiu la [licència Creative Commons](#) i ens envieu el document que us adjuntem imprès, omplert i signat a:

Programa de documentació científica  
Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca  
Via Laietana, 28 2na planta  
08003 Barcelona

#### RECERCAT

Les persones sotasignants en qualitat de beneficiàries i/o responsables de l'ajut de l'Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca (AGAUR), amb núm d'expedient 2006BP-A10048, manifesten el seu consentiment exprés per tal que la justificació presentada en el marc de l'esmentat ajut sigui introduïda al dipòsit digital RECERCAT del Consorci de Biblioteques Universitàries de Catalunya, d'acord amb els termes especificats a la licència Creative Commons de Reconeixement-No-Comercial-SenseObra Derivada.

Aquesta licència estableix que es permet copiar, distribuir i comunicar públicament l'obra sempre que se'n citi l'autor original i la institució que l'empara i no se'n faci cap ús amb finalitats comercials ni obra derivada. Per obra derivada s'entén aquell document que ha estat editat, traduït, combinat amb materials de tercers, canviat de format, o modificat de qualsevol altra forma.

- Sí, estic d'acord amb el text anterior.  
 No, no estic d'acord.

Barcelona, 30 de Abril de 2009

Nom i cognoms i signatura  
del/de la investigador/a

Montserrat Ferrer Carrillo

Vistiplau del/ de la responsable de la sol·licitud

Jorge E. Spangenberg

Aquelles persones o institucions que ho requereixin, amb una adequada argumentació, podran sol·licitar, si escau, un retràs màxim de dos anys per introduir la memòria justificativa a Recercat.