

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN ECOLOGÍA MARINA**

**UTILIZACIÓN DE LA ESPECTRORADIOMETRÍA DE REFLECTANCIA COMO
ÍNDICE DE LA CONCENTRACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO E INORGÁNICO EN
SEDIMENTOS DE CUENCAS SUBÓXICAS**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

ALEIX CORTINA GUERRA

Ensenada, Baja California, México, Febrero del 2007.

TESIS DEFENDIDA POR
ALEIX CORTINA GUERRA
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Juan Carlos Herguera García
Director del Comité

Dr. Helmut Maske Rubach
Miembro del Comité

Dr. Juan Contreras Pérez
Miembro del Comité

Dr. Luis Eduardo Calderón Aguilera
*Coordinador del programa de
posgrado en Ecología Marina*

Dr. Edgar Gerardo Pavía López
Director de Estudios de Posgrado

Ensenada, Baja California, 28 de Febrero de 2007

RESUMEN de la Tesis de ALEIX CORTINA GUERRA presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS EN ECOLOGIA MARINA, Ensenada Baja California, México, Febrero de 2007

UTILIZACIÓN DE LA ESPECTRORADIOMETRÍA DE REFLECTANCIA COMO ÍNDICE DE LA CONCENTRACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO E INORGÁNICO EN SEDIMENTOS DE CUENCAS SUBÓXICAS

Resumen aprobado por:

Dr. Juan Carlos Herguera García
Director de Tesis

En este estudio se presentan los resultados de la calibración entre el espectro de reflectancia en el visible (400-700 nm) obtenido con un espectroradiómetro portátil Minolta CM-2022 y las concentraciones de carbono orgánico (%Corg) e inorgánico (%Calc) medidas químicamente en el núcleo MD02-2506-C² extraído del fondo de la Cuenca San Lázaro. Esta cuenca está situada en la región sur de la Corriente de California, y debido a su ubicación en una zona de surgencias y cercana a la costa presenta elevados niveles de producción primaria y terrígenos. La presencia de laminaciones en el núcleo para los últimos 5700 años indica que la cuenca se ha mantenido en condiciones de suboxia evitando de esta manera los fenómenos de bioturbación. Los resultados muestran que la mejor calibración se obtiene al correlacionar el porcentaje de carbono orgánico y el Factor 1 obtenido a partir de análisis de factores sobre la 1^{ra} derivada espectral ($r=0.58$, $p<0.05$). Las razones que pueden explicar las bajas correlaciones obtenidas se derivan del efecto del agua y del efecto matriz. Debido a estas limitaciones la técnica puede ser utilizada de una forma descriptiva o cualitativa para evaluar cambios importantes en la concentración de sus componentes biogénicos o litogénicos, o bien si se quieren evaluar cambios de menor importancia en las concentraciones de dichos componentes se han de realizar análisis de coherencia espectral. Al realizar el análisis de series de tiempo se observa que el periodo de aproximadamente 110 años, donde se encuentra la mayor coherencia entre el Factor1 y el %Corg en el periodo de calibración ($c=0.94$), es también el más importante en el espectro de varianza conservada para el %Corg en el periodo de calibración y para el Factor 1 en los últimos 5700 años B.P. Debido a que la fuente última de energía en el sistema climático es el sol, y suponiendo que el $\Delta^{14}\text{C}$ y el %Corg son respectivamente buenos indicadores de la intensidad de la radiación solar y la productividad biológica en esta región meridional de la Corriente de California, existe una anticorrelación débil entre ambos con un periodo de 150 años, para los últimos 5700 años B.P., no encontrándose coherencia en el principal periodo de oscilación de 110 años del %Corg.

Palabras clave: Espectroradiometria de reflectancia, calibración, carbono orgánico, Cuenca San Lázaro.

ABSTRACT of the Thesis of ALEIX CORTINA GUERRA presented as partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in MARINE ECOLOGY, Ensenada, Baja California, México, February 2007.

USE OF THE REFLECTANCE SPECTROPHOTOMETRY AS INDEX OF THE CONCENTRATION OF ORGANIC AND INORGANIC CARBON IN SEDIMENTS OF SUBOXIC BASINS.

This study reveals calibration results between the visible reflectance spectrum (400-700nm) obtained with a portable Minolta CM2022 radiospectrometer and the concentrations of organic (%Corg) and inorganic (%Calc) carbon chemically measured in the MD02-2506-C² nucleus, extracted from the San Lázaro Basin. This basin is located in the southern region of the California Current, hence, since it is found within an upwelling zone, and close to shore, it has elevated levels of primary production clay minerals. The presence of laminae in the nucleus, for the past 5,700 years, indicates that the basin has remained in suboxic conditions, therefore inhibiting bioturbulent events. These results reveal that the best calibration is obtained after correlating the percentage of organic carbon, and Factor I is obtained from factor analyses on the first spectral derivative ($r = 0.58$, $P < 0.5$). The reasons for explaining low correlations are derived from the water and matrix effects. Due to these limitations, the technique may be used in a descriptive or qualitative manner, in order to evaluate important changes in its biogenic and lithogenic components. If it is desired to evaluate changes of lesser importance in such components, then a spectral coherent analysis should be used. After running a time series analysis, it can be seen that the period of approximately 110 years, in which the highest coherence is found between Factor I and %Corg in the calibration period ($c = 0.94$), is also the most important in the conserved variance for %Corg in the calibration period, and for Factor I in the past 5700 years B.P. Due to the fact that the last source of energy in the climatic system is the sun, and assuming that the $\Delta^{14}\text{C}$ and the %Corg are respectively good indicators of solar radiation intensity and the biologic productivity in this southern region of the California current, there is a weak anti-correlation between the both of them with a period of 150 years, for the last 5700 years B.P., finding no coherence in the main period of oscillation of 110 years of the %Corg.

Keywords: Reflectance spectrophotometry, calibration, organic carbon, San Lazaro Basin.

DEDICATORIA

A la mujer más importante que ha existido en mi vida, Carmen Domínguez, cada paso que doy, cada vez que tropiezo y me levanto, lo hago siempre pensando en ti, porque gracias al amor que una vez me diste puedo ver la vida con optimismo en los momentos más difíciles.

A mi padre, ya que su sacrificio, amor y apoyo incondicional hizo posible que yo pudiera aspirar a un mejor futuro.

A mi hermano más querido, se que no nos pudimos despedir y que ya no estas aquí para poder hacerlo, pero se de todo corazón que estas siempre conmigo y que me proteges, por suerte algún día tendré la fortuna de volver a verte, y compartir contigo todos mis logros, que son sin duda en parte gracias a ti.

A mis dos hermanos, Nando y Héctor, espero que al igual que yo vuestros deseos se estén cumpliendo a medida que vuestra vida pasa

A mis pequeñas primas, Marta y Laia, las cuales conocí tarde, aunque espero poder recuperar el tiempo perdido en mi pronto regreso a Barcelona.

A mis tíos, José y Mari, por ser unas personas integras y en las cuales quiero fijarme para en un futuro poder formar una familia tal como vosotros lo habéis hecho.

A Silvia y Carmen, muchísimas gracias por todo el apoyo que me habéis dado desde Barcelona durante mi tiempo en México, sin vosotras dos no hubiera podido nunca alcanzar mis objetivos académicos.

Y sobretodo a TI, el que no eres pero serás, estoy esperando ansioso el día que te voy a conocer, se que los dos vamos a leer esto algún día, y quiero que sepas que todo lo que aprendí es sólo para poder enseñártelo a ti, para que disfrutes con total plenitud esta vida.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor Dr. Juan Carlos Herguera García, por todo el apoyo profesional, académico y humano que me ha dado en los 3 años y medio que nos conocemos.

A mi sinodal Dr. Juan Contreras Pérez, por todo el apoyo académico y material que me ha dado para poder realizar esta tesis, y en especial por hacerme creer con su actitud que todavía hay un mínimo de esperanza para la gente que pensamos que la ciencia consiste en compartir el conocimiento para así poder avanzar conjuntamente.

A mi asesor Dr. Helmut Maske, por la paciencia que me tuvo al explicarme determinadas cosas que para mí hoy por hoy todavía se me hacen complejas.

Al Dr. José Romo y al Dr. David Rivas por el apoyo brindado en el análisis de series de tiempo.

A Dulce, por su ayuda durante los análisis químicos de laboratorio.

Al CONACYT, por el apoyo económico que me dio durante dos años para poder alcanzar uno de mis objetivos en esta vida.

Al Posgrado de Ecología Marina por el apoyo económico que recibí en los últimos meses de mi tesis, y por el conocimiento que adquirí.

Al CICESE por haberme dejado ser miembro de esta comunidad científica.

A toda la gente que conocí en Ensenada, de la cual no puedo recordar todos sus nombres y se me haría egoísta incluir a unos y no a otros, ya que de cada persona aprendí algo. Con algunas de estas personas tuve la oportunidad de compartir más cosas, lo cual me sirvió y servirá de mucho más en mi vida que los conocimientos científicos que aquí adquirí. A todos vosotros y vosotras muchas gracias.

CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1. Objetivos.....	2
I.2. Factores que afectan a la acumulación de materiales biogénicos en el sedimento.....	3
I.2.1. Variabilidad en la producción total y en los productores principales.....	4
I.2.1.1. Ambiente con baja turbulencia y baja concentración de nutrientes.....	6
I.2.1.2. Ambiente con alta turbulencia y alta concentración de nutrientes.....	7
I.2.2. Procesos que afectan a los materiales biogénicos en su viaje a través de la columna de agua.....	9
I.2.3. La preservación los materiales biogénicos en los sedimentos.....	10
I.3. Área de estudio.....	14
I.3.1. Ubicación y características de la cuenca.....	14
I.3.2. Oceanografía física.....	16
I.4. Antecedentes.....	18
I.5. Supuestos del modelo.....	25
II. METODOLOGÍA.....	28
II.1. Métodos Físicos.....	28
II.1.1. Espectroradiómetro Minolta CM-2022.....	29
II.2. Métodos químicos.....	33
II.2.1. Medición de calcita.....	33
II.2.1.1. Coulometer CM5014.....	33
II.2.2. Medición de carbono orgánico total.....	35
II.2.2.1. Analizador orgánico elemental CEC 440HA.....	37
II.3. Métodos estadísticos.....	37
II.3.1. Regresión lineal simple y coeficientes de correlación.....	37
II.3.2. Regresión Lineal Múltiple.....	40
II.3.3. Método de inversión de matrices.....	41
II.3.4. Análisis de factores.....	42
II.3.5. Análisis de series de tiempo.....	45
II.3.5.1. Análisis de coherencia espectral.....	46
III. RESULTADOS.....	48
III.1. Resultados analíticos.....	48
III.2. Resultados estadísticos.....	52
III.2.1. Regresiones lineales simples.....	52
III.2.2. Método de inversión de matrices.....	59
III.2.3. Análisis de factores.....	60
III.2.4. Análisis de series de tiempo.....	67
III.2.4.1. Calibración.....	67
III.2.4.1.1 Tasa de sedimentación variable.....	67
III.2.4.1.2 Tasa de sedimentación constante.....	71

CONTENIDO (continuación)

	Página
III.2.4.2. Comparación carbono orgánico sedimentado vs $\Delta^{14}\text{C}$	75
III.2.4.2.1. Tasa de sedimentación variable.....	75
III.2.4.2.2. Tasa de sedimentación constante.....	77
IV. DISCUSION.....	80
IV.1. Limitaciones de la calibración.....	80
IV.1.1. Efecto del agua.....	81
IV.1.2. Efecto de la matriz.....	82
IV.1.3. Efecto del tamaño de grano.....	86
IV.2. ¿Porqué las bajas correlaciones del carbono orgánico con los parámetros físicos?.....	86
IV.3. Comparación con estudios previos.....	89
IV.4. Recomendaciones.....	92
IV.5. Series de tiempo.....	93
IV.5.1. Comparación cronologías.....	93
IV.5.2. Comparación %Corg vs $\Delta^{14}\text{C}$	95
V. CONCLUSIONES.....	100
VI. BIBLIOGRAFÍA CITADA.....	102

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	Página
Figura 1. Mapa de ubicación de Cuenca San Lázaro. El punto blanco señala el sitio de extracción del núcleo MD02-2506-C ² . Fuente: http://www.aquarius.geomar.de/omc .	15
Figura 2. Comparación de la curva de la carga del factor 2 con la curva de la 1 ^{ra} derivada espectral de la mezcla (0.1 % lignita 99,9 % superficie de suelo) considerada indicadora de material orgánico en sedimento oceánico. Fuente: Damuth and Balsam (2003).	24
Figura 3. Representación espacial del sistema de color CIE L*a*b*. El eje z representa la luminosidad, y en el plano x,y están representados el parámetro a*(rojizo-verdoso) y el parámetro b*(amarillento-azulado). Fuente: http://lea.hamradio.si/~s51kq/V-CIV.HTM .	31
Figura 4. Variación del %Calc entre 155-303 cm. obtenido a partir de un analizador de carbono inorgánico y del %Corg entre 200-288 cm. obtenido con un analizador orgánico elemental (CHN) del núcleo MD02-2506 C ² .	48
Figura 5. A. Espectro en % de reflectancia a 200 cm de profundidad del núcleo MD02-2506 C ² obtenido con un espectroradiómetro Minolta CM-2022. B. 1 ^{ra} derivada del espectro a 200 cm de profundidad del núcleo MD02-2506 C ² obtenido con un espectroradiómetro Minolta CM-2022.	50
Figura 6. Espectro de Absorbancia de una mezcla de pigmentos extraídos de Saanich Inlet. Fuente: Villanueva and Hastings (1999).	51
Figura 7. Representación de la 1 ^{ra} derivada espectral en el intervalo 200-262 cm. del núcleo MD02- 2506 C ² . El eje x representa las longitudes de onda (nm.), el eje y la profundidad (cm.), y el eje z el valor de la 1 ^{ra} derivada (% Reflectancia*nm ⁻¹).	52
Figura 8. Comparación del parámetro colorimétrico b*(espacio CIE L*a*b*) obtenido con un espectroradiómetro Minolta CM-2022, con el %Calc medido químicamente en el intervalo 155-303 cm. del núcleo MD02-2506-C ² .	54
Figura 9. Comparación del parámetro colorimétrico b*(espacio CIE L*a*b*) medido con un espectroradiómetro Minolta CM-2022, con el %Corg sedimentado en el intervalo 200-288 cm. del núcleo MD02-2506-C ² .	55
Figura 10. A. Coeficientes de correlación lineal entre las variables dependientes medidas químicamente %Calc (entre 155 y 303 cm) y % Corg (entre 200 y 288 cm), y las longitudes de onda en % de reflectancia (entre 400 y 700 nm.). B. Coeficientes de correlación lineal entre las variables dependientes medidas químicamente :%Calc (entre 155 y 303 cm) y %Corg (entre 200 y 288 cm), y la 1 ^{ra} derivada del espectro de reflectancia (entre 405 y 695 nm.). Los resultados están expresados con un nivel de confianza del 95%.	56
Figura 11. Comparación de la 1 ^{ra} derivada espectral a 505 nm., con el %Corg sedimentado en el intervalo 200-288 cm. del núcleo MD02-2506-C ² .	57

LISTA DE FIGURAS (continuación)

FIGURA	Página
Figura 12. Gráfica de dispersión entre el %Corg y la 1 ^{ra} Derivada espectral a 505 nm. en el intervalo 200-288 cm del núcleo MD02-2506-C ² .	58
Figura 13. Gráfica de ‘Scree’ Se representan los 10 primeros eigenvalores obtenidos por el método de máxima probabilidad de los factores. sobre la 1 ^{ra} derivada del espectro de reflectancia en el visible en el núcleo MD02-2506-C ² .	61
Figura 14. Carga de los factores extraídos por el método de máxima probabilidad de factores con una rotación varimax normalizada sobre la 1 ^{ra} derivada del espectro de reflectancia en el visible en el núcleo MD02-2506-C ² . A. Carga del Factor 1. B. Carga del Factor 2. C. Carga del Factor 3.	63
Figura 15. Comparación de los ‘factor scores’ del Factor 1 extraído a partir del método de máxima probabilidad de factores con una rotación varimax normalizada sobre la 1 ^{ra} derivada del espectro de reflectancia en el visible, con el %Corg medido químicamente entre 200-288 cm. del núcleo MD02-2506-C ² .	65
Figura 16. Predicción del porcentaje de carbono orgánico en el núcleo MD02-2506C ² a partir de la calibración efectuada entre los ‘factor scores’ del Factor 1 obtenido a partir del método de máxima probabilidad de factores con una rotación varimax normalizada sobre la 1 ^{ra} derivada del espectro de reflectancia y el porcentaje de carbono orgánico medido químicamente. Además de expresar el valor predicho se muestra también el intervalo de predicción con una confianza del 95%.	66
Figura 17. Análisis de coherencia espectral teniendo en cuenta una tasa de sedimentación variable, entre el Factor 1 y el % Corg (entre 200-288 cm). Se muestran para cada frecuencia la coherencia y fase con su incertidumbre asociada (zona sombreada) utilizando el método de Montecarlo. La línea punteada de la gráfica de coherencia representa un nivel de confianza del 90 % (coherencia>0.86).	68
Figura 18. Análisis de varianza conservada para el %Corg en el intervalo de calibración (200-288 cm) teniendo en consideración un tasa de sedimentación variable.	70
Figura 19. Análisis de varianza conservada del Factor 1 para el núcleo MD02-2506-C ² , teniendo en cuenta una tasa de sedimentación variable.	71
Figura 20. Análisis de coherencia espectral teniendo en cuenta una tasa de sedimentación constante, entre el Factor 1 y el % Corg (entre 200 y 288 cm). Se muestran para cada frecuencia la coherencia y fase con su incertidumbre asociada (zona sombreada) utilizando el método de Montecarlo. La línea punteada de la gráfica de coherencia representa un nivel de confianza del 90 % (coherencia>0.86).	72

LISTA DE FIGURAS (continuación)

FIGURA	Página
Figura 21. Análisis de varianza conservada para el %Corg en el intervalo de calibración (200-288 cm.) teniendo en consideración un tasa de sedimentación constante.	74
Figura 22. Análisis de varianza conservada del Factor 1 para el núcleo MD02-2506 C ² , teniendo en cuenta una tasa de sedimentación constante.	74
Figura 23. Análisis de coherencia espectral teniendo en cuenta una tasa de sedimentación variable, para el núcleo MD02-2506C ² entre el $\Delta^{14}\text{C}$ y el Factor 1. Se muestran para cada frecuencia la coherencia y fase con su incertidumbre asociada (zona sombreada) utilizando el método de Montecarlo. La línea punteada de la gráfica de coherencia representa un nivel de confianza del 90 % (coherencia>0.72).	76
Figura 24. Análisis de varianza conservada para la curva de producción de $\Delta^{14}\text{C}$ obtenida de Stuiver y colaboradores (1997).	77
Figura 25. Análisis de coherencia espectral para el núcleo MD02-2506C ² teniendo en cuenta una tasa de sedimentación constante entre el $\Delta^{14}\text{C}$ y el % Corg. Se muestran para cada frecuencia la coherencia y fase con su incertidumbre asociada (zona sombreada) utilizando el método de Montecarlo. La línea punteada de la gráfica de coherencia representa un nivel de confianza del 90 % (coherencia>0.72).	78

LISTA DE TABLAS

TABLA	Página
Tabla I. Media, valor máximo, valor mínimo, desviación estándar (S) y varianza (S ²) del %Calc (entre 155-303 cm) y %Corg (200-288 cm) obtenidos por métodos químicos del núcleo MD02-2506-C ² .	48
Tabla II. Coeficientes de correlación lineal y varianza explicada entre las variables dependientes medidas químicamente % de Calc y Corg, y las variables independientes L*, a*, b* medidas con un espectroradiómetro Minolta CM-2022, con un nivel de confianza del 95 %.	53
Tabla III. Longitudes de onda (variable dependiente), que fueron explicadas por alguna de las tres variables independientes (%Calc, %Corg, %Resto) al realizar un regresión lineal múltiple. Se expresan asimismo los coeficientes de la regresión, intercepto y varianza explicada (r ²).	60
Tabla IV. Comunalidades de las variables (1 ^{ra} derivada espectral) explicadas por los 3 factores extraídos por el método de máxima probabilidad de factores con una rotación posterior varimax normalizada.	62
Tabla V. Coeficientes de correlación lineal entre el %Calc (entre 155 y 303 cm) y el %Corg (entre 200 y 288 cm) medidos químicamente, y los tres factores obtenidos a partir del método de máxima probabilidad de factores con una rotación varimaz normalizada sobre la 1 ^{ra} derivada del espectro de reflectancia en el visible del núcleo MD02-2506-C ² . El nivel de confianza es del 95 %.	65
Tabla VI. Frecuencia (ciclos*dn ⁻¹), Periodo (años), Fase (grados), Incertidumbre fase (grados) y Coherencia, de las frecuencias significativas con un 95 % de confianza (Coherencia>0.86) al realizar un análisis de coherencia entre el Factor 1 y el %Corg (entre 200 y 288 cm) teniendo en cuenta una tasa de sedimentación variable.	68
Tabla VII. Frecuencia (ciclos*dn ⁻¹), Periodo (años), Fase (grados), Incertidumbre Fase (grados) y Coherencia, de las frecuencias significativas con un 90 % de confianza (Coherencia>0.86) al realizar un análisis de coherencia entre el Factor 1 y el %Corg (entre 200 y 288 cm) para el núcleo teniendo en cuenta una tasa de sedimentación constante.	72
Tabla VIII. Frecuencia (ciclos*dn ⁻¹), Periodo (años), Fase (grados), Incertidumbre fase (grados) y Coherencia, de las frecuencias significativas con un 95 % de confianza (Coherencia>0.72) al realizar un análisis de coherencia para el núcleo MD02-2506C ² entre el Δ ¹⁴ C y el Factor 1 teniendo en cuenta una tasa de sedimentación variable.	76
Tabla IX. Frecuencia (ciclos*dn ⁻¹), Periodo (años), Fase (grados), Incertidumbre Fase (grados) y Coherencia, de las frecuencias significativas con un 90 % de confianza (Coherencia>0.72) al realizar un análisis de coherencia entre el Δ ¹⁴ C y el Factor 1 teniendo en cuenta una tasa de sedimentación constante.	78

I. Introducción

Los sedimentos oceánicos están compuestos por materiales biogénicos y litogénicos. El material biogénico está producido principalmente por organismos que segregan un caparazón mineral en la zona fótica (diatomeas, radiolarios, coccolitofóridos, foraminíferos) o bien exoesqueleto de quitina (dinoflagelados), con una aportación menor de foraminíferos béticos del fondo. El componente litogénico se produce por erosión de las rocas continentales que es transportado al océano por medio de los ríos, glaciares, viento, y procesos gravitacionales. De esta forma los sedimentos marinos acumulan un registro sedimentario que proporciona información muy valiosa sobre las condiciones ambientales y sus posibles causas de variación en el pasado con aplicaciones en paleoceanografía, paleoecología y paleoclimatología, en diferentes escalas de tiempo.

Una forma de determinar la composición de los sedimentos biogénicos y litogénicos es mediante métodos químicos, los cuales son lentos, costosos y destructivos. Por el contrario mediante los métodos físicos (color, % reflectancia...) se obtiene un registro de forma cuasi-continua, rápida y no destructiva.

Los geólogos marinos han utilizado el color para describir núcleos de sedimento marino desde hace mucho tiempo. El color es la percepción del ojo humano de la radiación reflejada en la región del visible del espectro electromagnético (400-700 nm.). Éste se determinaba por comparación con una tabla de color como por ejemplo: Geological Society of America Rock Color Chart (Goddard *et al.*, 1948). Sin embargo tales análisis son

inexactos debido a que dos observadores no tienen la misma percepción del color. Muchos de los problemas derivados de la utilización de tablas de color pueden ser solucionados usando espectrofotometría de reflectancia, una técnica a partir de la cual, la luz reflejada en una muestra es colectada en una esfera de integración y comparada con la luz reflejada con un blanco estándar.

En este estudio se pretende explorar la utilidad del color y el espectro de reflectancia en el visible, obtenido cada centímetro a lo largo de un núcleo de sedimento oceánico con un espectroradiómetro portátil Minolta CM-2022, como índice de la variabilidad en la concentración del carbono orgánico e inorgánico

Después de exponer cuales son los objetivos de esta tesis, se explicaran cuales son las fuentes de variación de algunos de los materiales biogénicos en los sedimentos, para a continuación evaluar cuales son los supuestos necesarios para que este material sedimentado sea un indicador de los procesos que se producen en la capa de mezcla.

I.1. Objetivos

Para cumplir los objetivos de este proyecto se extrajo un núcleo de 4.5 m (MD02-2506- C²) a una profundidad aproximada de 545 m. en la cuenca de San Lázaro (Baja California Sur, México) durante la campaña 2002 del B/O Marione Dufresne con el propósito de:

- Explorar la relación entre la reflectancia de los sedimentos obtenidos por espectroradiometría de reflexión, y el contenido de carbono orgánico y calcita en los mismos analizados por técnicas de química analítica.
- Establecer y calibrar las funciones estadísticas entre la variabilidad espectral y el contenido en calcita y carbono orgánico.
- Validar la concentración de calcita y carbono orgánico en los sedimentos por esta técnica en otro tramo del núcleo.
- Derivar a partir de las funciones estadísticas el contenido en calcita y carbono orgánico para los últimos 5300 años BP a partir de datos espectrofotoradiométricos.
- Encontrar los periodos fundamentales del carbono orgánico y calcita sedimentados para los últimos 5300 años BP con resolución decadal, y compararlos con diferentes proxys paleoclimatológicos para establecer si existe alguna relación entre ambos con el propósito de interpretar como la variabilidad ecológica esta controlada por la variabilidad física.

I.2. Factores que afectan a la acumulación de materiales biogénicos en el sedimento

La cantidad de materiales biogénicos acumulados en el sedimento oceánico depende de:

1. La variabilidad en la producción total.
2. La variabilidad en los productores principales.

3. Los procesos químicos, físicos y biológicos que afectan al flujo de los materiales biogénicos a través de la columna de agua.
4. Los factores que controlan la degradación / preservación de los materiales biogénicos en la superficie del fondo marino y dentro de los sedimentos profundos.

I.2.1. Variabilidad en la producción total y en los productores principales

La producción primaria en la capa de mezcla varía en función de factores físicos, químicos y biológicos (Teira *et al*, 2005). Los aportes de energía externa, determinan en gran medida las formas de vida predominantes del fitoplancton en los ecosistemas pelágicos. La sobrevivencia de las poblaciones fitoplanctónicas es un equilibrio entre el crecimiento, la pérdida por pastoreo, su flotabilidad y el hundimiento (Margalef, 1978).

Si las aguas superficiales, con baja concentración en nutrientes, no son perturbadas por forzamientos físicos tales como el viento o las mareas, el fitoplancton que predomina en estos ambientes estables es de tamaño pequeño, con alta relación superficie / volumen que le proporciona una menor velocidad de hundimiento. Mientras que ambientes turbulentos ricos en nutrientes soportan un rápido crecimiento de las células grandes, con una relación superficie / volumen más pequeña y adaptadas a competir en ambientes temporalmente variables (Margalef, 1978).

Diferentes ambientes propician diferentes comunidades fitoplanctónicas, lo que a su vez afecta la cantidad y el tipo de material biogénico sedimentado. El microplancton son predominantemente coccolitofóridos, fitoplancton que secreta unas placas de carbonato de

calcio. Estos organismos habitualmente se encuentran en aguas cálidas caracterizadas por una capa de mezcla profunda y estratificada con una termoclina pronunciada (Stewart, 2005). Aunque también se han reportado grandes afloramientos en aguas frías, como en el Atlántico Norte (Christopher *et al.*, 1994). Una vez muerto el organismo puede exportarse al mar profundo o bien los llamados cocolitos, pueden desprenderse durante etapas posteriores de un bloom (Smyth *et al.*, 2002)

Otros productores primarios son las diatomeas, cuyas valvas son de sílice, y que habitualmente se encuentran en aguas más frías caracterizadas por una capa de mezcla más somera, una turbulencia mayor, y una termoclina menos pronunciada (Valiela, 1995). Aunque se han reportado excepciones como los afloramientos en zonas templadas de *Pseudo-nitzschia galaxiae* en la costa caribeña de México (20°58'N, 97°24'W) (Lundholm y Moestrup, 2002).

En nuestra zona de estudio, ubicada a 25.2° N, 112.7° W dentro del área influenciada por la Corriente de California se alternan principalmente dos tipos de ambientes: ambiente con baja turbulencia y baja concentración de nutrientes, y ambiente con alta turbulencia y alta concentración de nutrientes.

Existen dos tipos más de ambientes, aunque menos comunes en la Corriente de California:

- Ambiente con alta turbulencia y baja concentración de nutrientes. Se produce debido al calentamiento de la capa de mezcla. Este calentamiento lleva asociado un

aumento en la profundidad de la capa, lo que condiciona una mayor estratificación de la columna de agua superficial, produciéndose una mayor profundidad de la fuente de aguas surgidas induciendo a una disminución de nutrientes para nueva producción (Roemmich y McGowan, 1995). Este ambiente también se podría dar si existiera una deficiencia de hierro en nuestra área de estudio, cosa que no se considerará debido a la proximidad de la costa.

- Ambiente con baja turbulencia y alta concentración de nutrientes. Este ambiente no será considerado debido a que se estima que en la Corriente de California los aumentos en la concentración de nutrientes están asociados a un aumento de la turbulencia conducida por el viento, provocando una intensificación de los fenómenos advectivos y de surgencias (Huyer, 1983).

I.2.1.1. Ambiente con baja turbulencia y baja concentración de nutrientes

En este ambiente el crecimiento del fitoplancton es estable, y los nutrientes son fundamentalmente regenerados. (Wheeler y Kokkinakis, 1990). Solamente una pequeña proporción de la producción primaria está disponible para niveles más elevados de la cadena trófica y la exportación. El crecimiento de células fitoplanctónicas grandes será escaso, debido a la limitación de ese tipo de células para soportar bajas concentraciones de nutrientes. La estructura de la cadena trófica en estos ambientes con baja concentración de nutrientes, está determinada principalmente por las interacciones biológicas (Cullen *et al.*, 2002).

Este tipo de ambiente se da en la Corriente de California cuando existe una disminución en la intensidad de los vientos del Noroeste lo que provoca una disminución de las surgencias y de los fenómenos advectivos (Huyer, 1983). Estas surgencias y fenómenos advectivos además de aumentar la turbulencia, traen asociados un alto contenido en nutrientes, por lo que su debilitamiento conllevará una disminución en la producción primaria.

Cuando la corriente de California se desacelera, aumenta la temperatura de la capa de mezcla, provocando un aumento de la estratificación. Estos fenómenos físicos conllevarán una disminución de la producción primaria, del carbono orgánico sedimentado, y un aumento en la relación calcita / ópalo con respecto a períodos donde la corriente de California se intensifique.

I.2.1.2. Ambiente con alta turbulencia y alta concentración de nutrientes

En el diagrama clásico de Margalef (1978) existe una relación positiva entre la turbulencia y los nutrientes. El forzamiento físico puede provocar una disminución en los niveles de irradiancia en la capa de mezcla y un aumento en los nutrientes (McGillicuddy *et al.*, 1998), produciendo un desarrollo de una cadena alimenticia con células grandes que transfieren una gran proporción de la producción primaria a niveles tróficos más elevados. Como consecuencia de este tipo de ambiente, una elevada proporción de la producción primaria es exportada al océano profundo (Eppley y Peterson, 1979).

Este ambiente es el dominante cuando se intensifica la corriente de California. La turbulencia aumenta como consecuencia del aumento de los fenómenos de surgencia,

controlados por la intensificación de los vientos del Noroeste (Huyer, 1983), y por el aumento de los procesos advectivos (Chelton, 1981), provocando una disminución de la temperatura y estratificación de la capa de mezcla, y un aumento en la concentración de nutrientes.

Este aumento en la concentración de nutrientes traerá asociado un aumento en la producción primaria y el carbono orgánico sedimentado, así como un descenso en la relación calcita / ópalo. Aunque esta relación disminuye debido a una mayor proporción de diatomeas con respecto a cocolitofóridos, se espera un aumento en la concentración de cocolitofóridos, lo que conllevará un aumento en la proporción de carbonato de calcio sedimentado con respecto a periodos durante los cuales la corriente de California no está intensificada.

El motivo son las bajas latitudes en las cuales se encuentra Cuenca San Lázaro. Aunque aumente la turbulencia y la concentración de nutrientes debido a los procesos anteriormente señalados, existen dos procesos que actúan de manera inversa: (1) la radiación solar y (2) la entrada de aguas cálidas del sur. Estos dos fenómenos que provocan un aumento de la temperatura de la capa de mezcla (impidiendo que ésta pierda su estabilidad y estratificación con respecto a las condiciones de la Corriente de California más al norte) inducen a que las especies de fitoplancton pequeñas sean todavía las predominantes.

I.2.2. Procesos que afectan a los materiales biogénicos en su viaje a través de la columna de agua

Del carbonato de calcio producido en la capa de mezcla y que es exportado a la columna de agua una parte se disuelve, dependiendo de la profundidad y del grado de subsaturación de la misma (Emerson y Bender, 1981), y otra parte llegará al fondo.

La materia orgánica puede sufrir más transformaciones durante su tránsito por la columna de agua. Gran parte de la materia orgánica que sedimenta se degrada debido al pastoreo, a la predación y a la degradación microbiana. Estas pérdidas son mas acusadas en los primeros 1000- 1500 metros de profundidad (Berger *et al.*, 1987; Martin *et al.*, 1987). Como el material que llega a los sedimentos profundos es el resultado de la producción en superficie menos la alteración a través de la columna de agua, diversos autores han utilizado datos de trampas de sedimento para desarrollar ecuaciones que vinculan el flujo de carbono orgánico particulado a una cierta profundidad con la producción primaria (Suess, 1980; Betzer *et al.*, 1984; Berger *et al.*, 1987; Pace *et al.*, 1987) o la producción exportada (Martin *et al.*, 1987; Knauer *et al.*, 1990; Sarnthein *et al.*, 1988).

La ecuación mas utilizada en los últimos años es la descrita por Martin *et al.* (1987), la cual vincula el flujo de carbono orgánico con la producción exportada de la capa fótica.

$$F_{\text{Corg}(z)} = F_{\text{Corg}(Z_0)} * (Z/Z_0)^b \quad (1)$$

Donde $F_{\text{Corg}(z)}$ es el flujo de carbono orgánico calculado a una profundidad z , $F_{\text{Corg}(Z_0)}$ es el flujo de carbono orgánico medido a partir de trampas de sedimento a una profundidad Z_0 , y b es una constante negativa.

Esta ecuación ha sido ampliamente utilizada en modelos biogeoquímicos y de ciclo del carbono (Najjar *et al.*, 1992; Lampitt y Antia, 1997) y fue adoptada por el Proyecto de Comparación de Modelos del Carbono y el Océano (“Ocean Carbon Model Intercomparison Project”, OCMIP) como un componente del modelo biológico standard, aunque ha sido muy cuestionada porque se basa en trampas de sedimento durante periodos muy cortos (6-34 días) en los primeros 2000 metros del océano Pacífico nord-oriental.

Recientemente, Armstrong y colaboradores (2002) han puesto en duda el uso de estas funciones para describir la relación entre el flujo de carbono orgánico y la profundidad debido a que no reflejan el comportamiento asintótico del flujo de carbono orgánico cuando se asocia con minerales de lastre (ópalo, carbonato de calcio y material litogénico), el cual tiende a ser constante en profundidad. Los minerales lastre afectan de dos maneras al flujo de carbono orgánico: (1) Protegen la materia orgánica de la degradación en su viaje a través de la columna de agua gracias a procesos de adsorción u otras interacciones entre la materia orgánica y los minerales asociados, y (2) aumentan la velocidad de sedimentación. Por lo tanto la presencia de minerales de lastre aumenta la proporción de materia orgánica que se exporta de la superficie de los océanos y llega a aguas profundas.

El estudio de Armstrong que está basado en trampas de sedimento en el océano Pacífico Ecuatorial, propone que el flujo total de carbono orgánico se puede subdividir en una fracción protegida de la degradación ($F_{\text{Corg-LL}}$), íntimamente ligada a minerales lastres y que nada más se remineraliza cuando los minerales se disuelven y una fracción no protegida ($F_{\text{Corg-R}}$) que se remineraliza a través de la columna de agua. Así, el flujo total de carbono orgánico se puede escribir como:

$$F_{\text{Corg}} = F_{\text{Corg-LL}} + F_{\text{Corg-R}} \quad (2)$$

En el mismo contexto Klass y Archer (2002) y François y colaboradores (2002), publicaron al mismo tiempo un estudio en que utilizaban trampas de sedimento de varias regiones oceánicas para estudiar el efecto de los minerales lastre en el flujo de carbono orgánico. Sus resultados aportan a la comunidad científica dos nuevas ecuaciones que siguen la original de Armstrong *et al.* (2002) pero diferenciando las diferentes formas de minerales lastre (ópalo, carbonato de calcio y material litogénico)

El estudio de Klass y Archer (2002) sugiere que el 83 % del flujo de carbono orgánico a los sedimentos profundos es debido al efecto de lastre del carbonato de calcio, más denso que el ópalo y más abundante que el material litogénico en áreas de océano abierto. Si el análisis es correcto y el ópalo y el material litogénico juegan un papel secundario, cualquier perturbación del ecosistema de aguas superficiales que comporte una reducción de la producción de carbonato de calcio también comportaría una reducción de la eficiencia de exportación del carbono orgánico a aguas profundas (Ridgwell, 2003).

Esta premisa es contraria a las observaciones directas de la productividad primaria superficial, y a observaciones de exportación del carbono orgánico a partir de trampas de sedimento poco profundas, las cuales señalan a las diatomeas como las principales responsables de la exportación del carbono orgánico (Berger y Wefer, 1990). De todas maneras el papel de las diatomeas en el ciclo del carbono podría ser importante en la fracción de carbono no protegida por Armstrong y colaboradores (2002).

Francois y colaboradores (2002) y Lutz y colaboradores (2002) demuestran la aplicabilidad de la ecuación de Martin *et al.* (1987) a menos de 2000 metros de profundidad, siempre que el exponente b sea ajustado sistemáticamente a las diferentes regiones oceánicas. El rango de valores del exponente b , es interpretado en términos de remineralización del carbono a través de la columna de agua. Así, Francois y colaboradores (2002) sugieren que en regiones frías de altas latitudes y con altos índices de estacionalidad la materia orgánica que sedimenta, es atribuible principalmente a las diatomeas, que es más biodegradable, y aproximadamente, todo el carbono orgánico que se exporta es remineralizado antes de llegar a los 2000 m de profundidad, por lo tanto, el exponente b tomará valores bajos. En regiones productivas más calidas y de bajas latitudes como es el caso de Cuenca San Lázaro, la materia orgánica que sedimenta se encuentra asociada al carbonato de calcio, por lo tanto, la eficiencia en la transferencia del carbono orgánico es mayor y el exponente b toma valores más altos.

Otras características de la cuenca de estudio, además de su ubicación en latitudes bajas, es su cercanía a la costa y los eventos de elevada producción primaria típicos de la Corriente

de California ($50.25 \text{ mg C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) (Aguirre *et al.*, 2004). En el océano abierto el transporte de partículas (biogénicas y litogénicas) hacia el fondo está controlado principalmente por procesos relacionados con la producción primaria en la capa de mezcla (Deuser *et al.*, 1981). En cuencas cercanas a la costa la situación es más compleja. Estudios anteriores en Santa Bárbara (Thunell *et al.*, 1995; Thunell, 1998) demuestran que el aporte de sedimentos en una zona de surgencias cerca de la costa depende de 2 procesos: (1) cambios estacionales de la producción primaria, y (2) cambios climáticos locales que controlan el transporte de material alóctono a la zona. Las variaciones en el aporte de terrígenos a la zona es importante ya que éstos representan aproximadamente el 60 % en peso seco de las muestras. Este elevado porcentaje de terrígenos a su vez provocan una gran dilución de la señal espectroradiométrica del %Calc y %Corg.

I.2.3. La preservación los materiales biogénicos en los sedimentos

Antes de quedar atrapado en el sedimento, fuera del intercambio activo con la atmósfera y el océano por largos periodos de tiempo, los materiales biogénicos han de cruzar la interfase agua-sedimento, donde hay un marcado gradiente de propiedades químicas y biológicas. Esta zona también incluye los primeros centímetros de agua por encima del sedimento, donde hay cantidades elevadas de sedimento resuspendido y una fuerte actividad biológica. A esta capa se le denomina capa límite bentónica ('benthic boundary layer'. BBL, Thomsen y Ritzrau, 1996).

La cantidad de carbono orgánico que se almacena en los sedimentos depende del flujo de carbono orgánico que llega a la interfase agua sedimento (Mueller y Suess, 1979) y del

factor de degradación / preservación, directamente relacionado con la cantidad de oxígeno disponible para oxidar la materia orgánica (Emerson *et al.*, 1985), la abundancia de bacterias (Lee, 1992), la tasa de bioturbación (Kristensen *et al.*, 1992) y la protección por adsorción en las superficies de los granos minerales (Mayer, 1994). Las características de cuenca San Lázaro, que serán explicadas en el apartado I.3.1, son las que jugarán un papel más importante en el factor degradación / preservación

Del carbonato de calcio sedimentado, parte se disolverá en el fondo debido a la presencia de CO₂ generado por la oxidación de la materia orgánica en los primeros centímetros del sedimento (Broecker, 1974) y parte quedará atrapado en el sedimento.

I.3. Área de estudio

I.3.1. Ubicación y características de la cuenca

Cuenca San Lázaro está situada en la parte sur de la península de Baja California, coincidiendo con el límite sur del Sistema de la Corriente de California. El núcleo MD02-2506-C², fue tomado en las coordenadas (25.2⁰ N, 112.7⁰ W) (**Fig.1**) a una profundidad aproximada de 545 m.

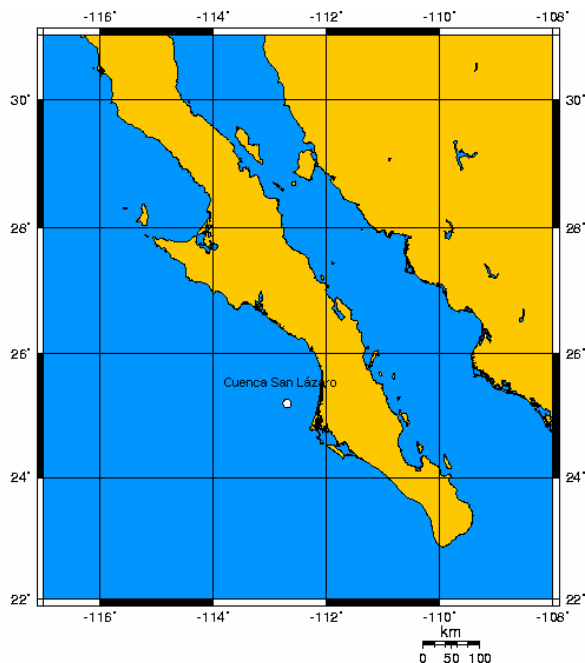


Figura 1. Mapa de ubicación de Cuenca San Lázaro. El punto blanco señala el sitio de extracción del núcleo MD02-2506-C². Fuente: <http://www.aquarius.geomar.de/omc>.

Esta cuenca está caracterizada por tener una producción primaria ($50.25 \text{ mg C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) (Aguirre *et al.*, 2004) y una tasa de sedimentación (aprox. $0.1 \text{ cm} \cdot \text{año}^{-1}$) elevadas. En la actualidad la cuenca es subóxica ($< 3 \mu\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ oxígeno en aguas profundas), y las laminaciones presentes en todo el núcleo indican que esta suboxia ha estado presente a lo largo de los últimos 5700 años aproximadamente. Estas condiciones de suboxia son beneficiosas para estudios paleoceanográficos ya que inhiben la bioturbación provocada por la fauna béntica (Bhél y Kennett, 1996), y la oxidación de la materia orgánica por organismos aeróbicos (Emerson *et al.*, 1985).

En Cuenca San Lázaro se produce un gran aporte de terrígenos, éstos, además de provocar una dilución de los materiales biogénicos objeto de este estudio (%Corg, %Calc), proveen una protección contra la oxidación de la materia orgánica durante su viaje a través de la columna de agua y en el fondo oceánico (Mayer, 1994).

I.3.2. Oceanografía Física

La zona de estudio está influenciada por el Sistema de Corrientes de California, caracterizado por las siguientes corrientes:

Corriente de California: Es la parte Oeste del giro anticiclónico del Pacífico Norte. Lleva agua de la costa oeste de Norteamérica hacia la corriente Norecuatorial. En el centro y sur de California el centro de la corriente está generalmente a una distancia de la costa de entre 300 y 400 Km. En Baja California se aproxima a 200 Km. alejándose posteriormente de las costas hacia los 25° Norte. (Reid *et al.*, 1958). La profundidad de esta corriente superficial abarca aproximadamente de 0 a 500 metros (Hickey, 1998). El flujo es permanente, lento, ancho y difuso (Lynn y Simpson, 1987). La velocidad típica es de 4 a 12 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ en los primeros 150 metros de la columna de agua, pero se han observado velocidades de hasta 50 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Davis, 1985).

La componente del flujo más importante hacia el ecuador aparece durante primavera y verano. El centro de este flujo está caracterizado por aguas que tienen baja temperatura, son relativamente menos salinas, y tienen un alto contenido de oxígeno disuelto y nutrientes. (Lynn *et al.*, 1982).

Contracorriente costera: Esta confinada entre la plataforma y el talud continental. Son aguas del Pacífico ecuatorial Nororiental caracterizadas por una mayor salinidad y temperatura, y bajo contenido en oxígeno y nutrientes. En el centro y sur de California se puede extender hasta 100 Km de la costa, pero en Baja California esta confinada más cerca de la costa. Durante otoño e invierno tiene un máximo de flujo en dirección al polo, coincidiendo con los periodos de más fuerza de la corriente subsuperficial (Lynn y Simpson, 1987).

Hay momentos del año, en primavera, cuando el flujo es espacialmente discontinuo, que se forman remolinos costeros. En estos periodos este flujo es hacia el ecuador. Esta transición de primavera, se define en zonas costeras con una disminución de la temperatura y una reducción del flujo hacia el polo (Huyer, 1983). Lo que no se sabe es si el mecanismo que provoca esto es un giro en la corriente costera o un forzamiento de la Corriente de California.

Corriente subsuperficial: Son aguas ecuatoriales con dirección al polo caracterizadas por su alta salinidad, temperatura y nutrientes, y bajo contenido en O_2 . En la mayoría de meses se encuentra a una distancia máxima de 150 km de la costa. Es estrecha, rápida ($30 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$), de 20 Km de ancho y 300 metros de espesor oprimida contra el talud. Muestra variaciones estacionales en posición, anchura y profundidad. Muestra un pico en la velocidad en el otoño tardío o a principios de invierno cuando la contracorriente superficial costera es hacia el polo, y un mínimo en velocidad cuando la contracorriente es hacia el ecuador (Lynn y Simpson, 1987).

Surgencias costeras: El viento que sopla del Noroeste provoca unas corrientes superficiales que van transmitiendo momentum a las capas más profundas. Como consecuencia de la viscosidad del agua este momentum transmitido es cada vez menor hasta disiparse totalmente a una determinada profundidad. Esta profundidad es la que define la capa de Ekman. Debido al efecto de Coriolis, que actúa perpendicular al movimiento, existe un desplazamiento de las masas de agua hacia la derecha en el hemisferio Norte. Este efecto sumado con la pérdida de momentum debido a la viscosidad provoca la llamada espiral de Ekman, con un movimiento total de la capa de Ekman perpendicular en la dirección en la que sopla el viento. A este transporte se le llama deriva de Ekman. La profundidad de esta capa depende de la velocidad del viento, latitud, estructura vertical del agua, batimetría del fondo y de otras corrientes presentes en la zona (Mann y Lazier, 1991). Este volumen desplazado es llenado por aguas profundas cerca de la costa caracterizadas por baja temperatura y O₂, y alto contenido en nutrientes y salinidad (Hickey, 1998).

I.4. Antecedentes

El uso del color para interpretar núcleos de sedimento marino comienza en la década de los 60 (Chester y Elderfield, 1966; Chester y Green, 1968). Balsam y colaboradores (1986), emplearon un espectrofotómetro de reflectancia para examinar 171 muestras superficiales en el norte y sur del Atlántico (entre 72°N y 55°S) con un amplio rango en el porcentaje de calcita (0-90%). Obtuvieron una correlación positiva entre la luminosidad (L^*), que es proporcional al área debajo de la curva entre 400 y 700 nm. (visible), y el contenido en

calcita (% peso seco). Berger y colaboradores (1998) obtuvieron correlaciones débiles en muestras de la parte baja del río Congo, entre el contenido de materia orgánica (% peso seco) y la proporción rojo/azul (650nm / 450 nm) obtenida a partir de un espectroradiómetro Minolta CM-2002, para los últimos 100.000 años. La zona de estudio está caracterizada por una elevada tasa de sedimentación (100 m/m.a) debido a que es una zona altamente productiva y a los aportes del río Congo. Los sedimentos analizados contenían altos valores de %Corg (1-4 %), con iguales proporciones de componentes biosilíceos y arcillosos, siendo el constituyente calcáreo minoritario.

Más tarde, Balsam y colaboradores (1999), compararon el contenido en calcita (% peso seco) con mediciones de luminosidad (L^*) obtenidas con un espectroradiómetro Minolta CM-2002 en 5 núcleos de la colección del “Lamont-Doherty earth Observatory” en los 180 primeros metros de sedimento recobrados en ODP Hole 997 A, caracterizados por tener un elevado porcentaje de calcita (50-95%). Previo a las mediciones las muestras se secaron y limpiaron. Se observaron correspondencias entre los picos más significativos, lo que le infiere una utilidad estratigráfica, pero su capacidad para predecir de forma absoluta el contenido en calcita no quedó demostrada debido a que para conservar la correspondencia el resto de materiales que componen el sedimento se tienen que mantener constante, presupuesto que no se puede encontrar.

Además de utilizar los parámetros colorimétricos, también se ha utilizado parte del espectro de reflectancia para efectuar regresiones múltiples. Balsam y Deaton (1996) hicieron una regresión múltiple con las longitudes de onda del ultravioleta cercano, visible y el infrarrojo

cercano de 356 mediciones de sedimentos superficiales del océano Atlántico previamente secados, contra el contenido en calcita (% peso seco). La regresión múltiple resultante constaba e 13 términos de 290 a 850 nm., y un coeficiente de correlación de 0.97, con un RSME (11.6%). Este estudio claramente indica el error en las predicciones de la calcita cuando se utiliza un amplio juego de datos.

Harris y colaboradores (1997), trabajaron en sedimentos de la zona tropical del Oeste del océano Atlántico que se forman a partir de dos fuentes principales: (1) terrígenos provenientes del río Amazonas, y (2) calcita procedente de plancton calcáreo de la columna de agua. Realizaron la calibración sobre 2200 mediciones y obtuvieron elevadas correlaciones, entre 0.69 y 0.91, utilizando como variable dependiente el contenido en calcita (% peso seco) y como variables independientes el espectro (1^{ra} derivada y reflectancia absoluta) obtenido sobre muestras húmedas en el intervalo 250-950 nm, y la susceptibilidad magnética. Las variables independientes fueron elevadas al cuadrado para simular débilmente la no linealidad de la respuesta. Los RMSE que estaban entre un 4 y 7 % fueron considerados satisfactorios por el autor teniendo en cuenta que la calcita oscilaba entre el 0 y 90 %.

Giosan y colaboradores (2001), realizaron varias regresiones múltiples sobre un total de 4141 mediciones situadas en diferentes sitios del Leg 172 (Océano Atlántico), del Ocean Drilling Program caracterizadas por tener una alternancia entre muestras ricas en terrígenos y muestras ricas en calcita con un amplio rango de variación de este último (0-70 %). Utilizaron para la calibración las mediciones del espectro de reflectancia obtenidas con un

espectroradiómetro Minolta CM- 2002 sobre muestras sin secar y mediciones químicas de calcita (% peso seco). La variable dependiente fueron las concentraciones de calcita medidas químicamente y las independientes fueron el espectro de reflectancia en el visible (400-700 nm.) en valor absoluto y los valores de la 1^{ra} derivada. Los valores espectroradiométricos fueron elevados al cuadrado para simular la no linealidad (Harris *et al.*, 1997).

Como solo se utilizó la reflectancia, todas las regresiones fueron forzadas al origen ya que según Balsam y Deaton (1996), los minerales no son identificados por la reflectancia cuando se fuerza la regresión a cero. Los coeficientes de determinación para los diferentes sitios oscilaron entre 0.92 y 0.99, con un RMSE entre 4 y 7 % el cual es considerado satisfactorio por el autor debido a que los valores de calcita oscilaron entre 0 y 70 %.

Otra de las metodologías utilizada es la utilización de análisis de factores sobre parte del espectro de reflectancia para agrupar las longitudes de onda del espectro que estén más altamente correlacionadas entre si. Balsam y Deaton (1991), utilizando las mismas muestras que Baslam y colaboradores (1986), efectuaron un análisis de factores sobre la derivada del espectro de reflectancia, obtenido con un Perkin-Elmer Lambda 4, de 178 muestras previamente secadas y molidas del océano Atlántico.

Identificaron un factor que parecía estar relacionado con el contenido en calcita y otro con el contenido en materia orgánica en el sedimento. La técnica utilizada para hacer corresponder los factores es descriptiva. Se compara la 1^{ra} derivada del espectro de un

componente conocido con la importancia de cada longitud de onda en cada factor. Esta técnica demostró dar buenos resultados para minerales de arcilla y óxidos de hierro pero no tanto para materia orgánica y calcita. La correlación más elevada fue de 0.44 entre el factor 1 y la calcita indicando que el factor no estaba únicamente controlado por la presencia de calcita si no también por otros componentes del sedimento. Si bien las correlaciones no fueron elevadas, se encontró una correspondencia de picos entre las técnicas químicas y las físicas en determinados intervalos.

Balsam y colaboradores (1997), trabajaron con sedimentos de la zona tropical del Océano Atlántico del Leg 155 del Ocean Drilling Program. Estos sedimentos están caracterizados por un gran aporte de terrígenos, provenientes del río Amazonas, y de calcita derivada de la producción primaria en la capa de mezcla. Obtuvieron 4 factores efectuando un análisis de factores sobre la 1^{ra} derivada del espectro de reflectancia obtenido con un espectroradiómetro Minolta CM-2002 en muestras sin secar. A partir de la metodología descriptiva (Balsam y Deaton, 1991) se determinó que uno de los factores correspondía a la materia orgánica (comparado con la 1^{ra} derivada del espectro de la lignita) y el otro con la calcita (debido a un pico característico presente a 605 nm. donde no refleja ningún otro mineral (Balsam y Deaton, 1991)). No calculó ningún coeficiente de correlación entre los factores y el contenido medido químicamente ya sea de carbono orgánico o calcita.

Damuth y Balsam (2003), analizaron núcleos de aproximadamente 54 metros de los sitios 1165 y 1167 del ODP (Ocean Drilling Project), caracterizados por tener valores de calcita entre 0-40 % en los primeros 10 metros y <1 % a continuación. Asimismo la zona de

estudio tiene un gran aporte de terrígenos derivados de su proximidad a la costa. Realizaron un análisis de factores sobre la 1^{ra} derivada del espectro que contiene el ultravioleta cercano, el visible y el infrarrojo próximo (250-850 nm.) obtenido con un espectroradiómetro Perkin-Elmer Lambda 6 sobre muestras molidas y secas. Se encontraron 5 factores. Las correspondencias de los factores con los materiales biogénicos se efectuaron mediante la técnica descrita por Balsam y Deaton (1991).

En la **Figura 2** se observa gráficamente en que consiste esta técnica. En ella se comparan los factores de carga del factor 2, con la 1^{ra} derivada del espectro de una mezcla de lignita y superficie de suelo. Balsam y Wolhart (1993) encontraron que el espectro de esta mezcla es representativo de los diferentes estadios de maduración que presenta la materia orgánica en el sedimento oceánico, aunque la composición no sea la misma. Los estadios de maduración van de los más inmaduros (representados por la superficie del suelo que presenta humus) hasta los más maduros (representados con lignita)

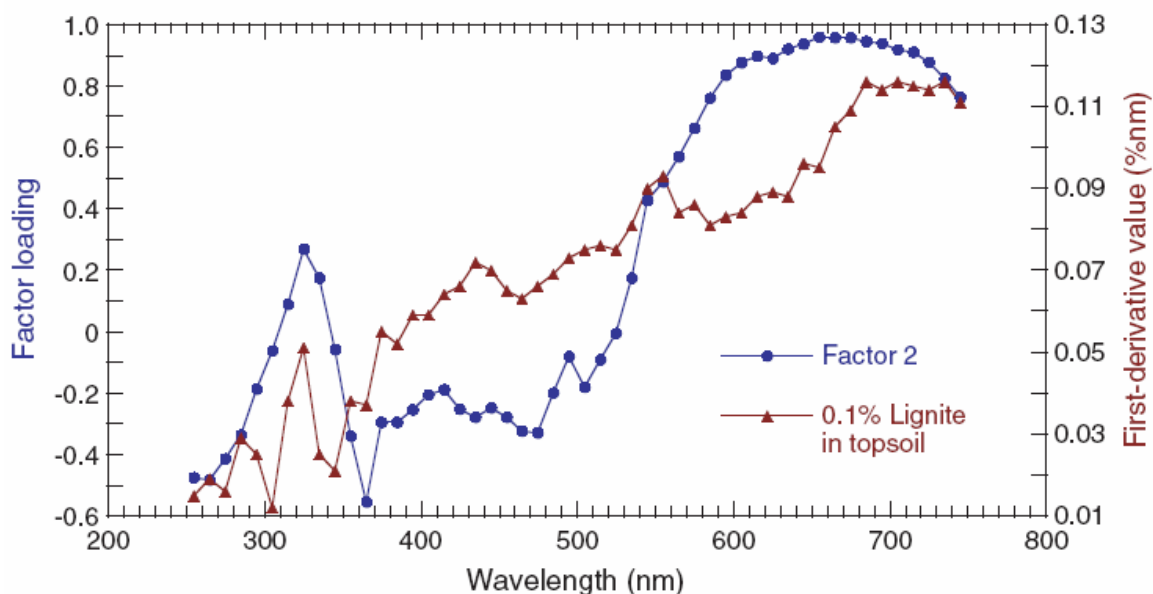


Figura 2. Comparación de la curva de la carga del factor 2 con la curva de la 1^{ra} derivada espectral de la mezcla (0.1 % lignita 99,9 % superficie de suelo) considerada indicadora de material orgánico en sedimento oceánico. Fuente: Damuth y Balsam (2003).

Posteriormente no se encontró una correlación elevada de los factores con el peso seco de ninguno de los componentes biogénicos ($r < 0.4$), por lo que se supone que no existe una relación causal entre los factores y los materiales biogénicos.

Ortiz y colaboradores (2004), efectuaron un análisis de factores sobre la 1^{ra} derivada del espectro de reflectancia en el visible obtenido con un espectroradiómetro Minolta CM-2022 en un núcleo sedimentario extraído en bahía Magdalena, al sur de la Corriente de California. Debido a su ubicación esta cuenca tiene grandes aportes de terrígenos, y en menor medida de calcita y carbono orgánico. Obtuvieron 3 factores, de los cuales en el primero y el tercero existía una correspondencia en los picos con el porcentaje en peso seco

de calcita y carbono orgánico en el intervalo de los 30.000 a los 50.000 años donde las oscilaciones son muy pronunciadas.

El último de los métodos utilizados es el propuesto por Van Derberg y Jarrard (2002). Trabajaron con muestras del este del Pacífico Ecuatorial donde los principales componentes del sedimento eran calcita y ópalo. Utilizaron el espectro de reflectancia que abarca del visible al infrarrojo (350-2500 nm.) obtenido con un espectroradiómetro FieldSpec Pro Fr sobre muestras molidas y secas. Realizaron regresiones múltiples tomando como variables dependientes las longitudes de onda y como independientes las concentraciones medidas analíticamente de materiales presentes en el sedimento. A continuación, con los coeficientes de las regresiones múltiples y los datos del espectro de reflectancia realizaron inversión de matrices para calcular las concentraciones desconocidas. Obtuvieron altos coeficientes de correlación, que oscilaron desde 0.95 de la calcita hasta 0.85 de otros minerales medidos.

I.5. Supuestos del modelo

Los supuestos necesarios para que el material sedimentado sea un indicador de los procesos que se producen en la capa de mezcla son los siguientes:

- Debido a la escasa profundidad de la cuenca (aproximadamente 545 m.), el carbono orgánico que sedimenta depende fundamentalmente de la producción en la capa de

mezcla y no tanto del efecto lastre de otros componentes presentes en la columna de agua (Lutz *et al.*, 2002)

- La cuenca se ha mantenido en condiciones de suboxia durante los últimos 6000 años. Esto se puede observar visualmente mediante la presencia de laminaciones en el núcleo. Estas condiciones minimizan la oxidación de la materia orgánica y evitan la bioturbación (Behl y Kennett, 1996).
- La producción bacteriana de carbono orgánico en el fondo es constante, o bien proporcional a la cantidad de carbono orgánico proveniente de la capa de mezcla. Por lo tanto, las oscilaciones en la cantidad de carbono orgánico sedimentado depende de los aportes de la capa de mezcla.
- La disolución de la calcita y la oxidación de la materia orgánica en su viaje a través de la columna de agua es constante durante los últimos 6000 años.
- Las oscilaciones en la concentración de calcita en el fondo son producidas por variaciones en la producción de cocolitofóridos en la capa de mezcla y no por variaciones en la cantidad de foraminíferos planctónicos o bentónicos.
- Una mayor exportación de materia orgánica al fondo implica una mayor oxidación de carbono orgánico en la interfase agua sedimento por los microorganismos bénticos lo que propicia una mayor concentración de CO₂, contribuyendo de esta manera a la disolución de la calcita. Por lo tanto el porcentaje de carbonato de calcio sedimentado no dependerá exclusivamente del producido en la capa de mezcla si no también de la cantidad de material orgánico en el sedimento. Aunque este efecto está constatado se considerará que es constante. De esta forma períodos que

muestren una mayor concentración de calcita reflejan una capa de mezcla que propicia la exportación de coccolitofóridos y foraminíferos plácticos a los sedimentos y una menor exportación de carbono orgánico y consecuentemente menor disolución en la interfase agua sedimento. En contraste con los períodos con menores contenidos en calcita que reflejan una menor exportación del plancton calcítico y un mayor aporte de carbono orgánico a la interfase agua sedimento lo que a su vez propicia una mayor disolución de la calcita en los sedimentos.

- Debido al clima desértico existente en la zona se considerará que el aporte de materia orgánica continental es mínimo con respecto al de origen marino.
- Aunque se sabe que la preservación de carbono orgánico puede verse influenciada por los procesos de protección que se dan cuando el material orgánico es adsorbido por determinados minerales (Mayer, 1994), se va a considerar que dicho efecto no es significativo y que por lo tanto la cantidad de carbono orgánico en el sedimento no depende del porcentaje de terrígenos.

II. Metodología

Se utilizaron técnicas estadísticas para expresar la posible relación entre las mediciones físicas y químicas en un intervalo del núcleo para posteriormente utilizar dicha relación en todo el núcleo como proxy de alguno de los componentes biogénicos. El intervalo de calibración de la variabilidad en los porcentajes de calcita (%Calc) abarcaba las profundidades comprendidas entre los 155 y 303 cm. por un total de 149 muestras. Mientras que el intervalo de calibración de la variabilidad en los porcentajes del carbono orgánico (%Corg) constaba de 89 muestras muestreadas continuamente en las profundidades comprendidas entre los 200 y 288 cm.

II.1. Métodos físicos

Una vez extraído el núcleo, éste se cortó longitudinalmente a lo largo de su eje vertical en el barco y se cubrió con un papel transparente para evitar que la electrostática generada durante la medición contaminara la esfera de medición del instrumento con partículas sedimentarias (Balsam *et al.*, 1999). Posteriormente se realizaron mediciones radiométricas en el campo de la radiación visible con un espectroradiómetro Minolta CM-2022 con resolución centimétrica (aproximadamente decadal) para obtener el espectro de emisión del registro sedimentario, así como los parámetros colorimétricos L^*a^*b . Una vez hechas las mediciones el núcleo fue guardado a una temperatura de 6°C para su posterior análisis químico en el laboratorio.

II.1.1. Espectroradiómetro Minolta CM-2022

El Minolta CM-2022 es un instrumento portátil y compacto para mediciones en superficies de parámetros colorimétricos y del espectro de reflectancia del visible (entre 400 y 700 nm.) con un diámetro de medición de 8 mm., y una precisión del 0.1%. Para aumentar la sensibilidad del aparato este cuenta con un sistema que monitorea la iluminación de la muestra al tiempo que efectúa la medición para de esta manera compensar cualquier cambio en la intensidad o la distribución espectral de la luz (Blum, 1997).

Los objetos son iluminados por un pulso que proviene de un arco de Xenón utilizando un iluminante D65. La "clase D" de iluminantes especifica unas distribuciones relativas de energía que se corresponden muy estrechamente con la radiación emitida por un cuerpo negro. En un cuerpo negro, cuando se aumenta la temperatura, hay un cambio en la radiación que se emite. Un iluminante de tipo 'D' esta referido a la temperatura absoluta, en grados Kelvin, del cuerpo negro al que más se aproxima, en este caso, un cuerpo negro con una temperatura de 6.500⁰ Kelvin (Westland, 2000).

El iluminante D65 se parece muy estrechamente a la distribución espacial relativa de energía de la luz del día en un cielo septentrional. Otros iluminantes, como el D55, se utiliza en otras partes del mundo (Westland, 2000).

La luz reflejada es inspeccionada a un ángulo de 10⁰ sobre la normal de la superficie del sedimento (observador estándar, Comisión Internacionales de l'Eclairage, CIE). La CIE

definió en 1964 un conjunto de funciones de observador basados en experimentos de correspondencia del color con un ángulo visual de diez grados.

Según la teoría tricromática de la visión en color, un observador puede igualar un estímulo de color mediante una mezcla aditiva de tres primarios. En la práctica no existen tres primarios cuya mezcla dé como resultado toda la gama de colores, pero si se toman como primarios el verde, rojo y azul se obtiene una gran gama de colores. Por lo tanto, cualquier estímulo cromático se puede especificar mediante la cantidad de primarios que un observador necesitará para igualar o hacer corresponder ese estímulo (Westland, 2000).

El observador standard CIE es el resultado de experimentos en los que se pidió a los sujetos del mismo que establecieran una igualdad entre longitudes de onda monocromáticas con mezclas de los tres primarios aditivos. De hecho, el observador estándar es una tabla en la que se indica cuánto de cada primario necesita un observador promedio para igualar cada longitud de onda (Westland, 2000).

La luz reflejada por la superficie del sedimento entra al cable de fibra óptica y es transmitida al sensor espectral 1. Al mismo tiempo la luz dentro de la esfera de integración que ilumina el sedimento se transmite al sensor espectral 2. La luz de cada cable de fibra óptica se divide a intervalos de longitud de onda de 10 nm. (entre 400 y 700 nm). Los sensores convierten la luz en corrientes eléctricos proporcionales a la intensidad de la luz. Los corrientes son posteriormente pasados a los circuitos de control analógico y

convertidos en señales digitales. De esta manera se obtiene el espectro de reflectancia en el visible (400 a 700 nm) con intervalos cada 10 nm. (Blum, 1997).

Además de los valores espectrales, el aparato también arroja los valores colorimétricos que fueron expresados en el sistema CIE $L^*a^*b^*$. Este espacio permite especificar estímulos de color en un espacio tridimensional (**Fig.3**). El eje L^* es el de la luminosidad y va de 0 (negro) a 100 (blanco) Los otros dos ejes de coordenadas son a^* y b^* , que representan variación entre rojizo-verdoso y amarillento-azulado respectivamente (**Fig.3**).

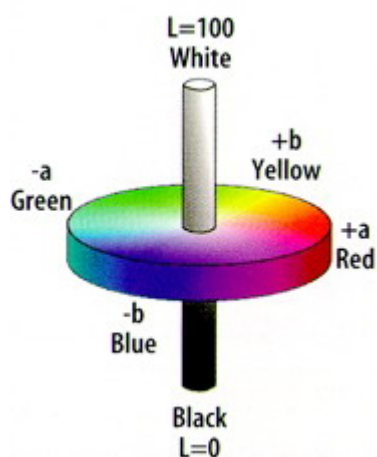


Figura 3. Representación espacial del sistema de color CIE $L^*a^*b^*$. El eje z representa la luminosidad, y en el plano x,y están representados el parámetro a^* (rojizo-verdoso) y el parámetro b^* (amarillento-azulado). Fuente: <http://lea.hamradio.si/~s51kq/V-CIV.HTM>.

Las proporciones de L^* , a^* y b^* se obtienen de los valores triestímulos de acuerdo con una serie de transformaciones. Estos valores triestímulos son las cantidades de tres primarios

que especifican un estímulo de color. Los valores triestímulos de CIE, se denominan X, Y y Z. Éstos se pueden calcular si el espectro de reflectancia de una muestra de color se conoce. Los valores se calculan integrando los valores de reflectancia para cada longitud de onda ($R(\lambda)$), las distribuciones de la energía espectral relativa del iluminante (en este caso D65) y las funciones de observadores Standard $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ y $z(\lambda)$ (Westland, 2000).

Previo a cualquier medición se ha de realizar la calibración del aparato. Para efectuar la calibración del blanco el fabricante proporciona una placa de cerámica blanca. La placa es un estándar que fue calibrado en fábrica sobre los 31 intervalos de 10 nm. entre los 400 y 700 nm (correspondientes al visible) tomando como referencia el estándar de Sulfato de Bario (BaSO_4) (ISO 7724/2) en The National Physical Laboratory en Gran Bretaña (Blum, 1997). Los coeficientes de esta calibración son suministrados por el fabricante y han de ser cargados en el aparato. Para efectuar la medición se ha de colocar el aparato encima de la placa comprobando que no haya nada encima ya que el aparato compara los valores obtenidos en la medición con los cargados anteriormente para calcular el 100% de reflectancia (Balsam *et al.*, 1999).

Además de la calibración del blanco se ha de efectuar la calibración del negro. En esta calibración se obtiene el 0% de reflectancia. Se efectúa para compensar los efectos de la luz difusa en el sistema óptico como consecuencia del pulso de luz emitido por la fuente. Las características del pulso pueden cambiar en el tiempo debido a polvo o manchas en la esfera de integración. Asimismo la calibración del cero puede eliminar variaciones que son resultado de cambios de la temperatura ambiental o interna. Para calibrar el negro es

necesario dirigir el haz de luz hacia arriba procurando que no haya ninguna fuente de iluminación cercana que pueda interferir en la medición (Blum, 1997).

II.2. Métodos Químicos

Una vez en el laboratorio el núcleo fue muestreado cada 1 cm. Las muestras fueron pesadas en húmedo, y después de liofilizadas fueron pesadas nuevamente para obtener su peso en seco, para de esta manera obtener el porcentaje de agua por la diferencia de ambos pesos. Una vez secas se obtuvo una submuestra representativa que fue molida y guardada para su posterior análisis químico.

II.2.1. Medición de calcita

Las muestras molidas fueron secadas en un horno durante 8 horas a una temperatura de 40⁰ C. Posteriormente se pesaron en un balanza Mettler Toledo 15 mg. de muestra que fueron analizadas con un CM 5014 CO₂ Coulometer, para determinar la concentración de carbono inorgánico. Este carbono inorgánico es un indicador de la cantidad de calcita en la muestra. Los resultados obtenidos fueron expresados en % como gramos de calcita sedimentada por gramo de sedimento (% Calc).

II.2.1.1. Coulometer CM5014

El funcionamiento del aparato fue extraído del Service Manual for the CM5014, proporcionado por UIC, inc. El Coulometer CM5014 está compuesto de dos módulos. El módulo de acidificación, donde se produce la transformación del carbono inorgánico a CO₂,

y el módulo donde se produce la medición del CO₂ generado en el módulo de acidificación, provisto de una celda electroquímica con una solución que contiene monoetanolamina con un indicador de ph colorimétrico. En la celda el cátodo es de Platino y el ánodo es de Plata.

Al añadir ácido a la muestra el carbono inorgánico pasa a forma gaseosa transformándose en CO₂. Cuando el gas de CO₂ pasa a la celda es absorbido por la solución del cátodo, donde reacciona con la monoetanolamina (HOCH₂CH₂NH₂) para formar ácido hidroxietilcarbónico (HOCH₂CH₂NHCOOH) (**Ec.3**).



Este ácido hace cambiar el color de la celda. El aparato monitorea el cambio del color de la celda como un cambio en la Transmitancia. Cuando aumenta la Transmitancia, electroquímicamente se genera una base a una tasa proporcional al cambio en el porcentaje de la Transmitancia (**Ec.4**). Ésta base reacciona con el ácido hidroxietilcarbónico para formar de nuevo monoetanolamina (**Ec.5**). Cuando la solución retorna a su color original, cesa la actividad de esta base.



En el ánodo se produce la oxidación de la plata (**Ec.6**) para producir los electrones necesarios para llevar a cabo la generación electroquímica del OH⁻.



Para hacer las estimaciones de carbono inorgánico este aparato está basado en los principios de la Ley de Faraday. Esta ley establece que de la alteración de 1 GEW (Gram Equivalent Weight) de una sustancia durante electrólisis se generará 1 Faraday. En el Coulometro cada Faraday de electricidad gastado es equivalente a 1 GEW de CO₂ absorbido por la reacción del cátodo (**Ec.3**). Así, de esta manera se pueden hacer estimaciones de la cantidad de carbono inorgánico de una muestra en un rango que va de 0.01 microgramos a 100 miligramos con una precisión del 0.1 %.

II.2.2. Medición de carbono orgánico total

Para evitar interferencias en la medición del carbono orgánico total como consecuencia de la presencia de calcita se tuvieron que tratar las muestras previamente para eliminarla.

Para la eliminación de la calcita primero se dejaron secar durante 8 horas las muestras previamente liofilizadas y molidas, en una estufa a una temperatura de 40⁰ C. Posteriormente se pesaron 200 mg. de muestra para empezar el tratamiento de eliminación. Se pusieron 10 ml de ácido clorhídrico al 10 % durante una noche en una plancha a 36⁰ C hasta que se evaporara casi por completo el ácido.

Una vez eliminada la calcita se tuvieron que lavar las muestras para eliminar los restos de ácido. El lavado se hizo pasando la muestra resultante a un tubo de centrifuga que se llenó con 40 ml de agua desionizada. Se centrifugó durante 8 minutos a 4600 r.p.m. en una centrífuga Eppendorf 5804. Una vez centrifugada se decantó y se repitió el proceso de lavado nuevamente para asegurarse que no quedaran restos de ácido. Una vez decantada, la muestra que quedó fue pasada a viales de 5 ml y puesta al horno a 36⁰ C durante una noche para secarla.

Posteriormente fueron enviadas al Marine Science Institute (University of California, Santa Bárbara) para realizar la determinación de carbono orgánico total con un analizador orgánico elemental (CHN) modelo CEC 440HA. Los resultados obtenidos estaban expresados en % como gramos de carbono orgánico sobre gramos de sedimento total sin calcita. Por lo que tuvieron que ser transformados para estandarizarlos a gramos de carbono orgánico sobre gramos de sedimento total de la siguiente manera:

$$\%Corg = ((\%Corg')/100)*(100-\%Calc) \quad (7)$$

Donde:

$\%Corg$ = % gramo de carbono orgánico sobre gramo total de sedimento

$\%Corg'$ = % gramos de carbono orgánico sobre gramo de sedimento sin calcita

$\%Calc$ = % gramo de calcita sobre gramos de sedimento total.

II.2.2.1. Analizador orgánico elemental CEC 440HA

El protocolo de funcionamiento de este aparato fue extraído del sitio web del Marine Science Institute (University of California, Santa Bárbara). Este instrumento determina el carbono orgánico, el hidrógeno y el nitrógeno, mediante la combustión a alta temperatura de la muestra (1000°C) en una atmósfera de helio enriquecida con oxígeno. Las muestras son pesadas primeramente en cápsulas de aluminio y cargadas en el horno de combustión. Los productos de combustión (CO_2 , NO_x y H_2O), después de retirar químicamente los gases que potencialmente pueden provocar una interferencia, son separados químicamente mediante trampas secuenciales y selectivas, para posteriormente ser medidos con detectores de conductividad térmica con una alta precisión. Los datos obtenidos son expresados como porcentaje de cada elemento con respecto a los gramos de muestra. A partir de los valores obtenidos para cada elemento se obtiene el porcentaje de carbono orgánico total.

II.3. Métodos Estadísticos

Para intentar dirimir si existe una relación entre alguna de las propiedades físicas del sedimento obtenidas a partir del espectroradiómetro con la concentración de alguno de los materiales biogénicos de la columna sedimentaria (%Calc, %Corg) se utilizaron las siguientes técnicas estadísticas.

II.3.1. Regresión lineal simple y coeficientes de correlación

Se calcularon los coeficientes de correlación (r) y se realizaron regresiones lineales simples utilizando la técnica de mínimos cuadrados para calcular que parte de la varianza de la

variable dependiente era explicada por la variable independiente (r^2) tomando como variables dependientes la concentración de materiales biogénicos y como independiente los parámetros colorimétricos $L^*a^*b^*$ y la relación rojo / azul (650 / 450 nm.), así como las longitudes de onda del espectro de reflectancia en % y 1^{ra} derivada. Se pretende que al menos el 50% de la varianza de la variable dependiente quede explicada por la variable independiente ($r^2=0.5$, $r=0.7$).

La 1^{ra} derivada es la pendiente del espectro de reflectancia y es calculada como la diferencia entre la reflectancia de dos longitudes de onda dividido entre la distancia de estas. La nueva longitud de onda resultante es la intermedia entre las dos que se utilizaron para el cálculo de la pendiente (ej. la longitud de onda resultante del cálculo de la 1^{ra} derivada entre 400 y 410 nm. es 405 nm.). Se utiliza debido a que las curvas típicas espectrales en % de los sedimentos del fondo marino son planas y sin características diferenciadas. El cálculo de la 1^{ra} derivada produce picos donde la tasa de cambio de las curvas espectrales es máxima y es plana donde no hay cambios en la pendiente (Balsam y Deaton, 1991). El hecho de utilizar la 1^{ra} derivada también minimiza los efectos de interferencia de procesos que afectan a todo el espectro de reflectancia de una manera casi uniforme, ejemplos de ello lo tenemos en:

- Luz ambiental. Puede entrar a la esfera de integración como producto de no estar el espectroradiómetro adherido al sedimento.

- Presencia de agua en el sedimento. Balsam y colaboradores (1997), compararon el espectro obtenido con un espectroradiómetro Minolta CM-2022 a bordo del barco sobre muestras húmedas, con el espectro obtenido sobre las mismas muestras molidas y secas, con un espectroradiómetro Perkin-Elmer Lambda 6. No se observaron coincidencias en los picos cuando se trabajaba con el espectro en % reflectancia, por el contrario se observaron semejanzas cuando se trabajó en 1^{ra} derivada, indicando que el efecto del agua queda minimizado al trabajar con la pendiente. Hay que tener en cuenta que en este estudio además de minimizar el efecto del agua también se minimizó el de la diferencia de tamaño de grano entre muestras al molerlas.
- Presencia de biofilms. Las comunidades microbianas a menudo producen películas extracelulares compuestas de secreciones poliméricas (EPS). Éstas, aumentan la separación entre partículas y provocan una disminución en la reflectancia de cada longitud de onda debido a que la luz aumenta su penetración en la muestra (Decho *et al.*, 2003). La reflectancia total será función de la concentración de dicho biofilm, no siendo proporcional a la concentración de algún componente de interés del sedimento
- La oxidación de los componentes del núcleo una vez abierto también enmascara, cuando se trabaja con el % reflectancia, las bandas de absorción de los compoenetes biogénicos (Balsam *et al.*, 1997). El efecto de la oxidación es aproximadamente constante en todo el visible (Balsam *et al.*, 1997), por lo que el utilizar la 1^{ra} derivada minimizará los efectos. Para intentar minimizar a priori el efecto de la

oxidación en estas mediciones, se obtuvo el espectro de reflectancia a bordo del barco inmediatamente después de haber abierto el núcleo.

II.3.2. Regresión Lineal Múltiple

Estudios anteriores (Balsam y Deaton, 1996; Giosan *et al.*, 2001; Harris *et al.*, 1997) efectuaron análisis de regresiones lineales múltiples. Giosan y colaboradores (2001), es el único de los tres que utiliza la reflectancia en el visible obtenida con un espectroradiómetro portátil sobre 4141 muestras húmedas como proxy de la concentración de calcita. Para realizar la calibración utiliza el espectro en 1^{ra} derivada, la reflectancia absoluta en % y el cuadrado de las anteriores variables para simular la no linealidad de la respuesta (Harris *et al.*, 1997) En total 122 variables. En este estudio se disponen de 149 mediciones para efectuar la calibración del %Calc, y de 89 para el %Corg. Con el %Corg no se puede realizar la regresión múltiple debido a que existen más variables independientes que casos, y en el caso del %Calc es muy grande el número de variables independientes con respecto al número de casos, en comparación con Giosan y colaboradores (2001), donde se utilizan 122 variables y 4141 casos para calibrar.

Además, el mayor problema que afronta esta técnica es la colinealidad entre las variables independientes como ocurre en este caso, por las altas correlaciones entre las variables. Algunos de los problemas más habituales derivados de la colinealidad son que la influencia de cada una de las variables independientes queda solapada, que no se puede llegar a una explicación del fenómeno que se intenta explicar, que los pronósticos no son fiables, que el

peso de cada variable independiente en el criterio no se distingue y que no es posible una selección adecuada del orden de entrada de los predictores en el modelo (Searle, 1971).

II.3.3. Método de inversión de matrices

Este método fue aplicado por Vanden Berg y Jarrard, (2003) sobre un núcleo seco utilizando reflectancias absolutas. En nuestro caso para eliminar el efecto que pueda tener el agua sobre la reflectancia total se utilizará la 1^{ra} derivada del espectro.

El primer paso es determinar que partes de la 1^{ra} derivada de la curva espectral se correlacionan diferencialmente con las concentraciones de materiales biogénicos y litogénicos que queremos determinar. Para determinar estas partes del espectro se realizan regresiones lineales múltiples con cada característica espectral como variable dependiente y como variables independientes las concentraciones conocidas de componentes del sedimento (%Calc, %Corg y % Resto). De esta manera se identifican y cuantifican las características espectrales que son predichas realmente por los componentes del sedimento ($r^2 > 0.5$). A continuación se construye una matriz con los coeficientes de dichas relaciones múltiples más la siguiente ecuación unitaria:

$$\%Calc + \%Corg + \%Resto = 100 \quad (8)$$

De esta manera se obtiene un sistema de ecuaciones que se puede expresar de la siguiente manera:

$$K * F = S \quad (9)$$

Donde $K_{(n, p)}$, es la matriz de coeficientes de la regresión más la ecuación unitaria, $F_{(p, 1)}$, es un vector que contiene las concentraciones de los componentes que queremos determinar, $S_{(n, 1)}$, es un vector que contiene las características espectrales. Para el cálculo de las fracciones de los componentes de un intervalo del núcleo solo es necesario resolver el sistema:

$$F = K^{-1} * S \quad (10)$$

De esta manera se obtiene un sistema de ecuaciones que se puede resolver siempre que sea determinado o sobredeterminado.

II.3.4. Análisis de factores

Se realizó un análisis de factores en modo R para poder estudiar la interrelación entre las variables de la 1^{ra} derivada del espectro. El objetivo de este análisis es la construcción de unas pocas variables, llamadas factores, que se supone contienen la información esencial de un grupo mayor de variables. Los factores son combinación lineal de nuestras variables y se construyen para reducir la complejidad de los datos, por lo que se puede concluir que el análisis de factores es un método multivariado de reducción de datos.

Existen dos métodos de extracción: método de factores, y de componentes principales. En componentes principales los factores son determinados para explicar el máximo de varianza

de todas las variables observadas. En análisis de factores, los factores son definidos para explicar el máximo de la intercorrelación entre las variables. Luego se puede decir que componentes principales está orientado a la varianza, y análisis de factores a la correlación (Reyment y Joreskog, 1996). En este caso, las variables del espectro están altamente correlacionados y se busca más que explicar la máxima varianza de los datos, buscar las correlaciones más elevadas entre las variables, debido a que se supone, que las variables más correlacionadas entre si estarán explicando el comportamiento en el visible de alguno de los componentes biogénicos o litogénicos del sedimento (Damuth y Balsam, 2003).

Antes de empezar el análisis se ha de cumplir el supuesto de alta correlación entre variables, por ello se evaluó la matriz de correlaciones para observar si alguna de las variables estaba bajamente correlacionada con el resto, ya que el modelo busca agrupar las variables más altamente correlacionadas, y si alguna está bajamente correlacionada con el resto introducirá ruido al análisis (Reyment y Joreskog, 1996).

Para saber el número de factores que se deben tomar se hizo la gráfica de 'Scree', en ella se grafica el valor de los eigen-valores obtenidos en el análisis. Cada eigen-valor está asociado a un eigen-vector (que corresponde al factor). Para dirimir el número correcto de factores se observa en la gráfica donde se produce el cambio de pendiente más pronunciado. Debido a que el valor absoluto del eigen-valor esta directamente relacionado con la cantidad de varianza explicada por el factor al que está asociado (Reyment y Joreskog, 1996), a partir del punto donde se produzca el cambio de pendiente los factores generados explicaran un % de la varianza pequeña pudiendo ser considerados ruido.

Las cargas de los factores pueden ser representadas en un eje de coordenadas, cuando se gráfica un factor contra otro (ej. Factor 1 vs Factor 2). Una vez extraído el número de factores, se realizará una rotación de ejes “varimax normalizada”. Esta rotación, tiene como objetivo aumentar las relaciones entre las variables de un mismo factor y disminuirla con la de los otros factores (Reyment y Joreskog, 1996).

Por último se ha de realizar el análisis de comunalidades, que consiste en observar cuanto de la variabilidad de cada una de las variables que pretendemos agrupar está explicada por todos los factores extraídos. Se pretende que al menos el 70 % de la varianza de nuestras variables esté explicada por los factores, en caso contrario se han de quitar estas variables del análisis, ya que debido a que no están suficientemente correlacionadas con el resto de variables, no pueden ser agrupadas dentro de los factores que explican la máxima varianza de nuestro análisis existiendo el riesgo que introduzcan ruido al modelo (Reyment y Joreskog, 1996).

Una primera aproximación para dirimir si un factor explica el comportamiento de un componente del núcleo sedimentario es la efectuada por Balsam y Deaton (1991), donde se busca una correspondencia entre las cargas de los factores, y el espectro en el visible de varios estándares. Posteriormente ha sido utilizada por otros autores (Balsam y Wolhart, 1993; Balsam *et al.*, 1997; Balsam y Beeson, 2003; Damuth y Balsam, 2003) como única pauta para calibrar el modelo aunque no posea ninguna validez estadística.

Para dotar de validez estadística la calibración se calculó a partir de las nuevas variables creadas (factores) los ‘factor scores’, calculados a partir de las cargas de los factores. Posteriormente se calcularon los coeficientes de correlación entre las series de tiempo generadas a partir de los ‘factor scores’, que indican cual es la importancia de dicho factor en la muestra, y las series de tiempo del porcentaje de calcita y de carbono orgánico. .

II.3.5. Análisis de series de tiempo

Se realizaron análisis de coherencia espectral entre el Factor 1 y el %Corg, ya que entre ellos existe la mayor correlación y se espera que exista coherencia espectral en las frecuencias más altas. Posteriormente se compararon dichas coherencias con las obtenidas entre el Factor 1 y el $\Delta^{14}\text{C}$, considerado proxy de radiación solar, para los últimos 5700 años.

Para que las dos señales fueran consideradas coherentes, además de serlo con un nivel de confianza del 95 %, las frecuencias tenían que cumplir 3 supuestos:

- Que al menos 3 ciclos completos estuvieran contenidos en cada una de las ventanas.
- Que debido a la resolución de muestreo, los periodos <40 años no serían considerados. Una curva seno o coseno necesita 4 puntos para completar un ciclo, teniendo en cuenta que la resolución de nuestro muestreo es de 10 años, el ciclo más pequeño que se puede completar con dicha resolución es de 40 años.

Se realizaron también análisis de varianza conservada para las series de tiempo del Factor 1 y del $\Delta^{14}\text{C}$ para dirimir si en las frecuencias donde se distribuía la mayor parte de la varianza eran también las que presentaban coherencias más elevadas. Para calcular la densidad espectral a partir de la cual se efectuará el análisis de varianza conservada se utilizó el método de Thompson (Multitaper Method).

Debido a que la geocronología se obtuvo únicamente con 3 puntos no es posible saber si la compactación que va aumentando progresivamente a medida que nos acercamos a la base del núcleo fue relevante. La geocronología cambia si se considera dicha compactación ya que el ajuste debe hacerse de manera polinomial, y lineal si se considerara que dicho efecto no es relevante. Por ende se realizaron los análisis con los dos ajustes.

II.3.5.1. Análisis de coherencia espectral

La coherencia nos indica que tan bien están correlacionadas dos series dentro de una banda de frecuencia y a lo que se suele añadir el cálculo de la fase para observar si ambas señales son coincidentes en el tiempo o si existe un adelanto o un retraso entre ambas. La coherencia puede ser pensada como el coeficiente de correlación en el espacio de la frecuencia. Va de 0 a 1, donde 1 indica una coherencia perfecta y 0 que las dos series son independientes. La fase puede ser interpretada como una medida en grados, de cuanto una señal precede a la otra. Así, si 2 señales son coherentes en una frecuencia, estarán correlacionadas si la fase es 0, y anticorrelacionadas si la fase es 180 o -180. En caso que la fase tome valores intermedios a estos, significará que ambas señales están desfasadas (Tcheslavski, 2005).

El cálculo de la coherencia fue efectuado con un programa elaborado para MatLab de Peter Huyers (2003). Para efectuar el cálculo de la coherencia se necesita primeramente efectuar el cálculo de la densidad espectral, la cual nos indica como la energía de una señal se distribuye en función de la frecuencia (Energía / Hz.). La densidad espectral se calculó a partir del método de Thomson ('Multitaper method'). Este método utiliza combinaciones lineales o no lineales de periodogramas modificados para estimar la densidad espectral. Estos periodogramas son computados utilizando una secuencia de ventanas ortogonales en el dominio de la frecuencia (Percival y Walden, 1993).

III. Resultados

III.1. Resultados analíticos

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante las técnicas químicas para el %Calc y el %Corg (Fig. 4) (Tabla I).

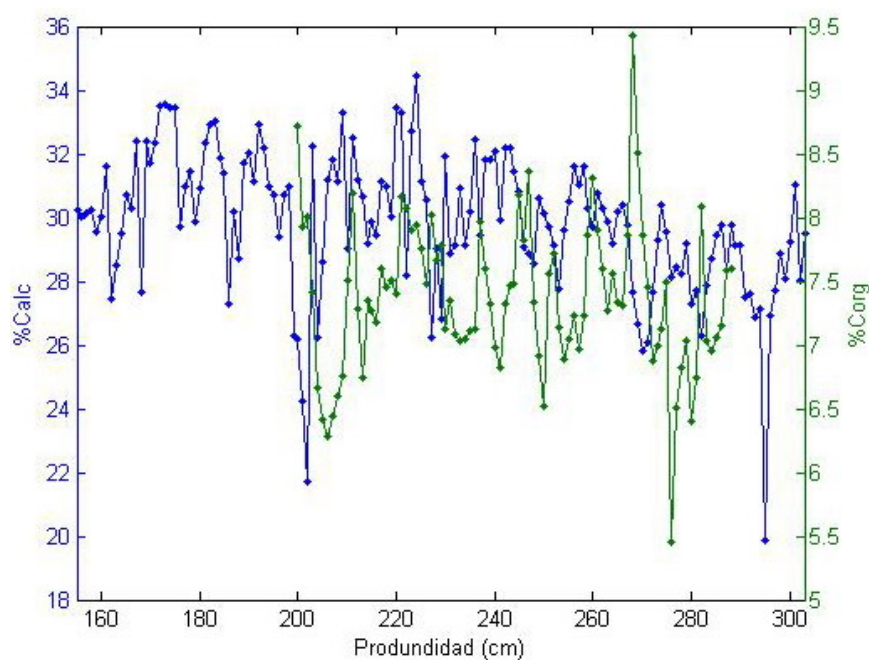


Figura 4. Variación del %Calc entre 155-303 cm. obtenido a partir de un analizador de carbono inorgánico y del %Corg entre 200-288 cm. obtenido con un analizador orgánico elemental (CHN) del núcleo MD02-2506 C².

Tabla I. Media, valor máximo, valor mínimo, desviación estándar (S) y varianza (S²) del %Calc (entre 155-303 cm) y %Corg (200-288 cm) obtenidos por métodos químicos del núcleo MD02-2506-C²

	N	Media	V. Máximo	V. Mínimo	S	S ²
% Calc	149	29.8	34.4	19.9	2.2	4.9
% Corg	89	7.4	9.4	5.4	0.6	0.3

Se observa que en términos porcentaje promedio la calcita (29.8 %) es más importante que el carbono orgánico (7.4 %) y que presenta más variaciones que éste ($S_{\%Calc} = 2.2$, $S_{\%Corg} = 0.6$), aunque el intervalo de muestreo de ambos sea diferente (**Tabla I**).

Los resultados fueron comparados posteriormente con los diferentes parámetros físicos obtenidos con el espectroradiómetro Minolta CM-2022, para explorar la relación entre ambas metodologías por medio de diferentes técnicas estadísticas.

El espectro de reflectancia en el rango del visible muestra correlaciones muy elevadas entre sus variables (longitudes de onda en intervalos de 10 nm. entre 400 y 700 nm.) que oscilan entre 0.90 y 1. Su forma muestra un comportamiento muy similar a lo largo del núcleo observándose una tendencia ascendente en la reflectancia de los 400 a 700 nm., con dos mínimos a 410 y 660 nm. (**Fig. 5A**). Este comportamiento se asemeja, de manera inversa, al encontrado por Villanueva y Hastings (1999) al estudiar el espectro de absorbancia de los derivados de clorofila presentes en un núcleo de sedimento de Saanich Inlet (Isla Vancouver, Columbia Británica, Canada) (**Fig. 6**). El hecho que el comportamiento sea inverso es debido a que Villanueva y Hastings (1999), trabajan con el espectro de absorbancia y en este estudio se trabaja con el espectro de reflectancia.

Para evitar la alta correlación en las variables y minimizar el ruido tal como se explica en el apartado II.3.1., se calcula la 1^{ra} derivada. Una vez calculada, se observan un mayor número de máximos y mínimos (**Fig. 5B**). Las correlaciones entre variables (1^{ra} derivada

del espectro entre 405 y 695 nm.) disminuyen y oscilan entre 0.03 y 0.85, aunque todavía siguen siendo elevadas entre algunas de estas.

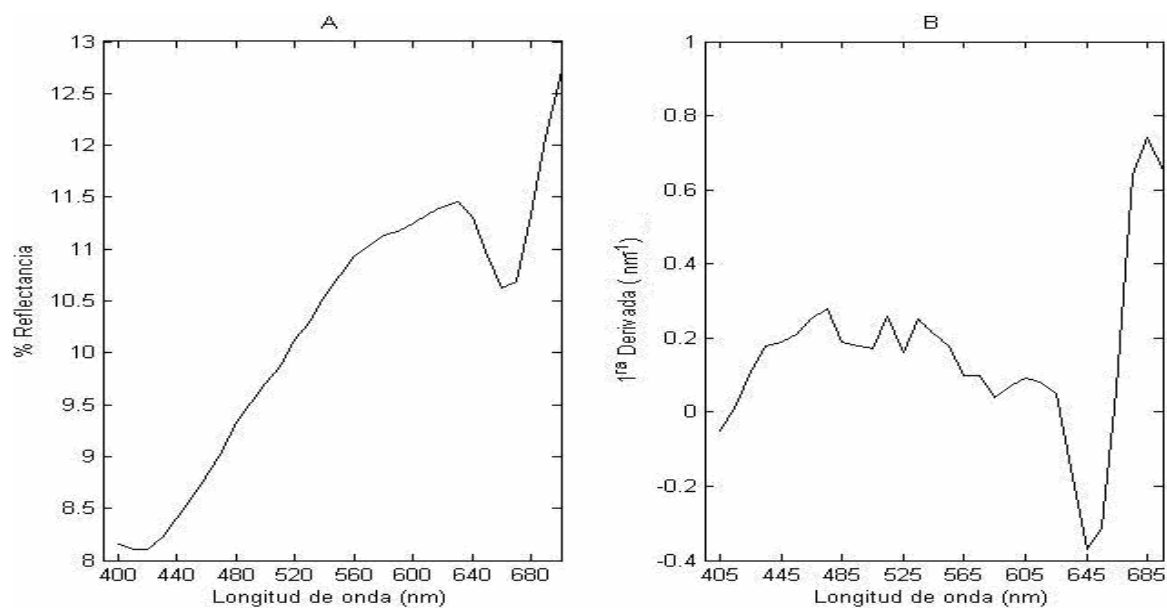


Figura 5. A. Espectro en % de reflectancia a 200 cm de profundidad del núcleo MD02-2506 C² obtenido con un espectroradiómetro Minolta CM-2022. **B.** 1^{re} derivada del espectro a 200 cm de profundidad del núcleo MD02-2506 C² obtenido con un espectroradiómetro Minolta CM-2022.

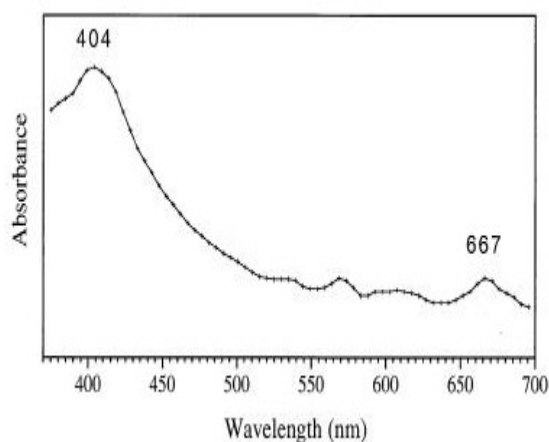


Figura 6. Espectro de Absorbancia de una mezcla de pigmentos extraídos de Saanich Inlet. Fuente: Villanueva y Hastings (1999).

Para determinar si existen variaciones del espectro en 1^{ra} derivada a lo largo del núcleo se efectúa una grafica de superficie en un tramo del núcleo (**Fig. 7**), donde se puede observar que no se mantienen constantes los valores. La variabilidad del espectro es más pronunciada entre las longitudes de onda 405 y 625 nm. Estas oscilaciones son indicativas que el espectro es sensible a las variaciones de alguno de los componentes orgánicos o inorgánicos en el núcleo.

Para intentar dirimir que componente o componentes del núcleo son responsables de dichas variaciones en el espectro, se efectuaron análisis estadísticos sobre un intervalo del núcleo con el propósito de encontrar la relación entre alguna de las concentraciones conocidas en % de calcita y carbono orgánico, y los valores colorimétricos o de reflectancia.

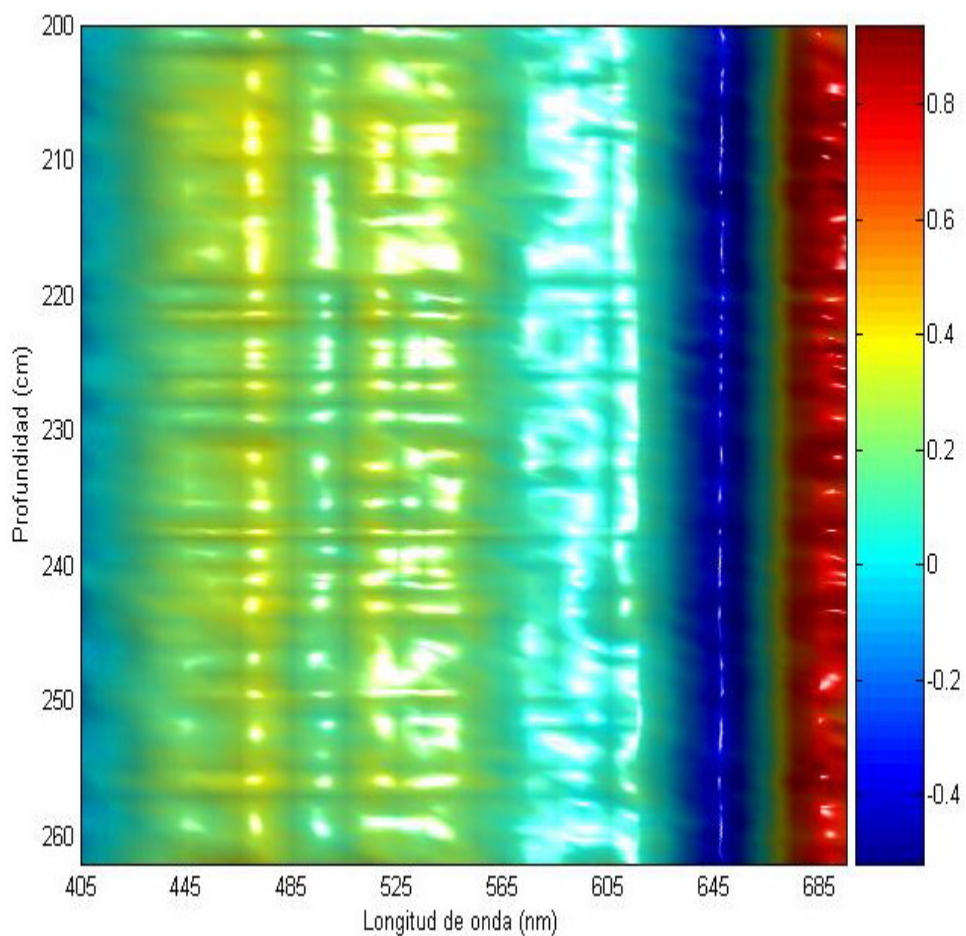


Figura 7. Representación de la 1^{ra} derivada espectral en el intervalo 200-262 cm. del núcleo MD02- 2506 C². El eje x representa las longitudes de onda (nm.), el eje y la profundidad (cm.), y el eje z el valor de la 1^{ra} derivada (% Reflectancia *nm⁻¹).

III.2. Resultados estadísticos

III.2.1. Regresiones lineales simples

Se efectuaron regresiones lineales simples entre los parámetros colorimétricos ($L^*a^*b^*$) y el % de Calc y Corg. Las correlaciones lineales fueron bajas ($r < 0.3$), siendo las correlaciones más elevadas las que se producen para el %Corg ($r = -0.2683^{ns}$, $p > 0.05$) y

%Calc ($r=0.0947^{ns}$, $p>0.05$) con el parámetro b^* (**Tabla II**). Mientras que la varianza explicada por las variables independientes fueron bajas ($r^2<0.1$) (**Tabla II**).

Tabla II. Coeficientes de correlación lineal y varianza explicada entre las variables dependientes medidas químicamente % de Calc y Corg, y las variables independientes L^* , a^* , b^* medidas con un espectroradiómetro Minolta CM-2022, con un nivel de confianza del 95 %.

	r			r²		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
% Calc	0.0736 ^{ns}	0.0436 ^{ns}	0.0947 ^{ns}	0.0054 ^{ns}	0.0019 ^{ns}	0.0090 ^{ns}
% Corg	-0.0213 ^{ns}	0.0459 ^{ns}	-0.2683 ^{ns}	0.0005 ^{ns}	0.0021 ^{ns}	0.0720 ^{ns}

Algunos autores (Balsam *et al.*, 1986; Balsam *et al.*, 1999) han utilizado la luminosidad (L^*), para interpretar picos en acumulación de carbonato de calcio en sedimento. Por lo que se observa en la **Tabla II**, la correlación mayor se da con el parámetro b^* del espacio CIE $L^*a^*b^*$ y no con la luminosidad (L^*), pero éste no muestra correlación en sus picos con la calcita (**Fig. 8**)

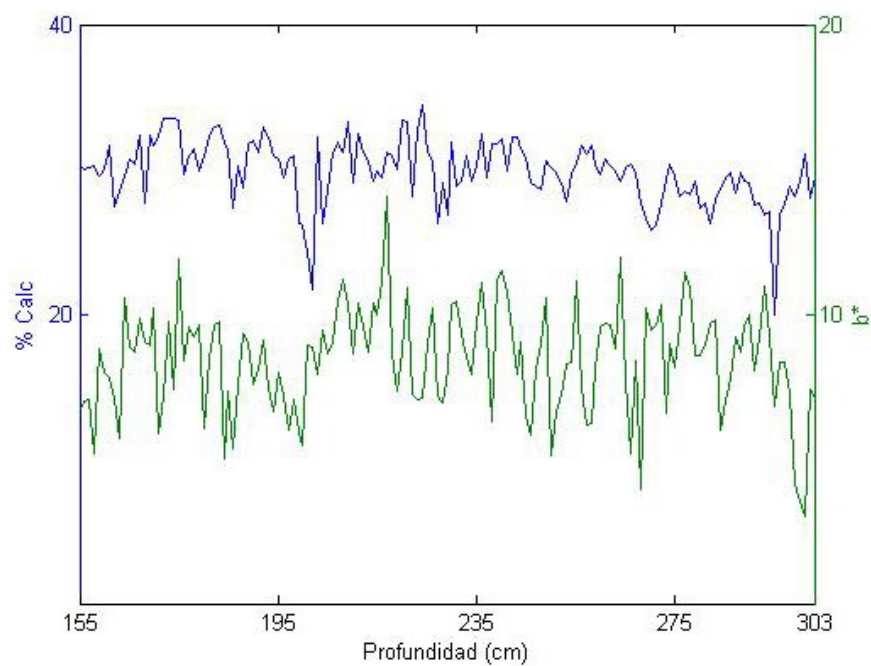


Figura 8. Comparación del parámetro colorimétrico b^* (espacio CIE $L^*a^*b^*$) obtenido con un espectroradiómetro Minolta CM-2022, con el %Calc medido químicamente en el intervalo 155-303 cm. del núcleo MD02-2506-C².

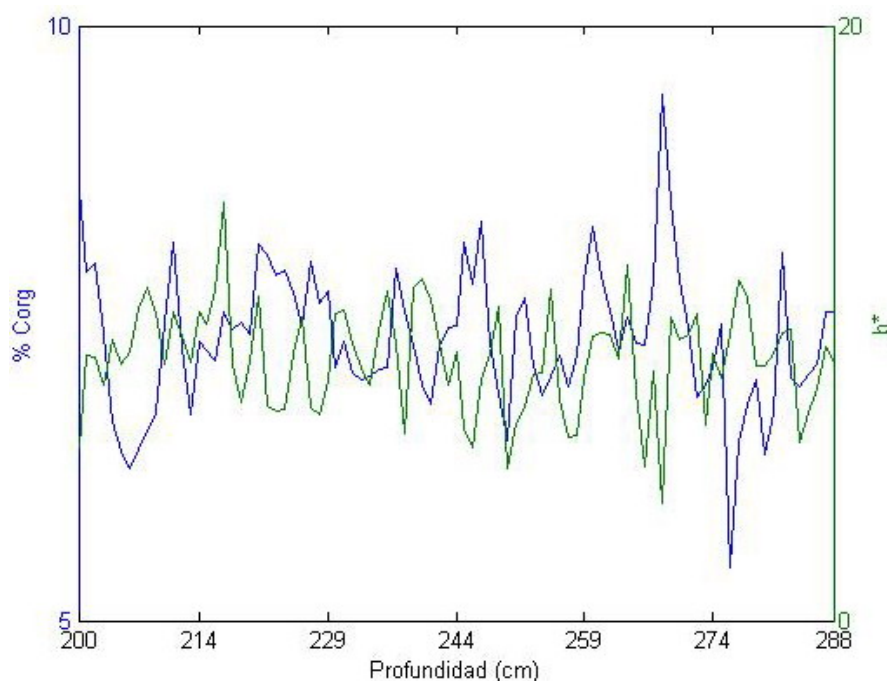


Figura 9. Comparación del parámetro colorimétrico b^* (espacio CIE $L^*a^*b^*$) medido con un espectroradiómetro Minolta CM-2022, con el %Corg sedimentado en el intervalo 200-288 cm. del núcleo MD02-2506-C².

En el % Corg. se observan más coincidencias en los picos (anticorrelacionados), pero dichas coincidencias no se preservan en todo el tramo de calibración (**Fig. 9**)

Los coeficientes de correlación entre las variables dependientes % de Calc y Corg, y las variables independientes (longitudes de onda del espectro) son más elevadas cuando se trabaja en 1^{ra} derivada que cuando se trabaja con % de reflectancia (**Fig. 10**). Las correlaciones no muestran oscilaciones en el espectro de % reflectancia (**Fig. 10A**) debido a que las longitudes de onda están muy correlacionadas entre si. Caso contrario ocurre en la 1^{ra} derivada espectral, donde las correlaciones entre las variables del espectro, aunque elevadas, es menor, produciendo que exista más variabilidad entre las correlaciones del

espectro y los componentes biogénicos (**Fig. 10B**). La correlación más alta para la calcita fue la encontrada con la 1^{ra} derivada espectral a 645 nm. ($r=-0.25^{ns}$, $p>0.05$) y para el carbono orgánico con la 1^{ra} derivada espectral a 505 nm. ($r= -0.49^*$, $p<0.05$).

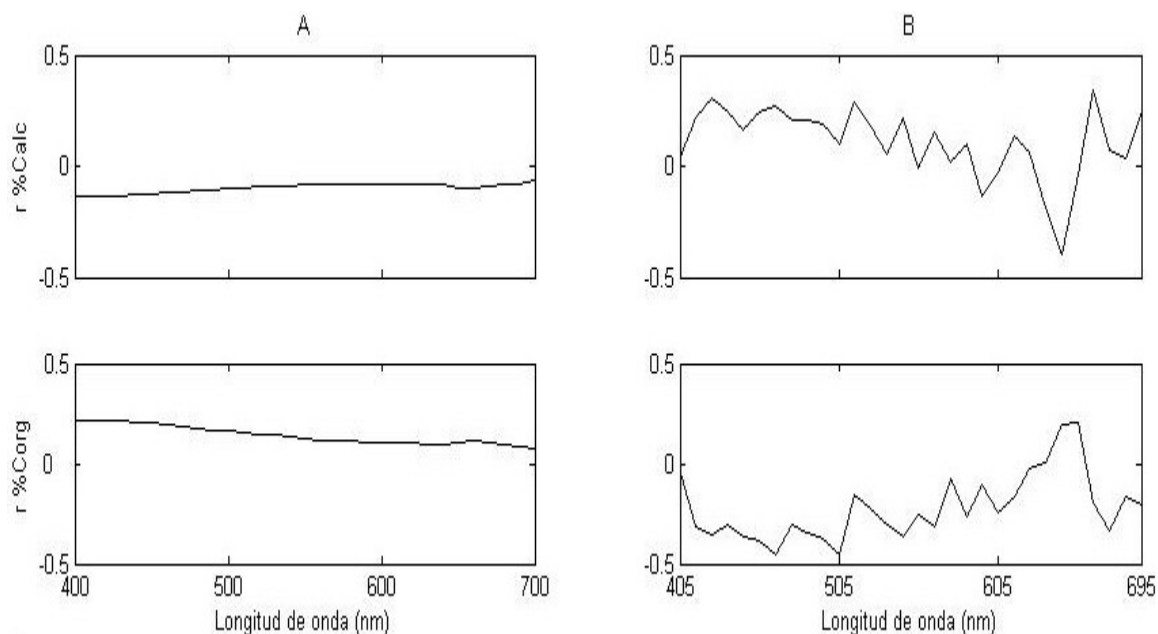


Figura 10. **A.** Coeficientes de correlación lineal entre las variables dependientes medidas químicamente %Calc (entre 155 y 303 cm) y % Corg (entre 200 y 288 cm) , y las longitudes de onda en % de reflectancia (entre 400 y 700 nm.). **B.** Coeficientes de correlación lineal entre las variables dependientes medidas químicamente :%Calc (entre 155 y 303 cm) y %Corg (entre 200 y 288 cm), y la 1^{ra} derivada del espectro de reflectancia (entre 405 y 695 nm.). Los resultados están expresados con un nivel de confianza del 95%.

La correspondencia entre picos mejora con la materia orgánica si se toma como variable predictora la longitud de onda 505 nm. (**Fig. 11**), aunque si se hace una gráfica de dispersión (**Fig. 12**) se observa como la varianza del % Corg ($s=0.59$) es más grande que la varianza de 505 nm. ($s=0.03$), lo cual provoca un mal ajuste.

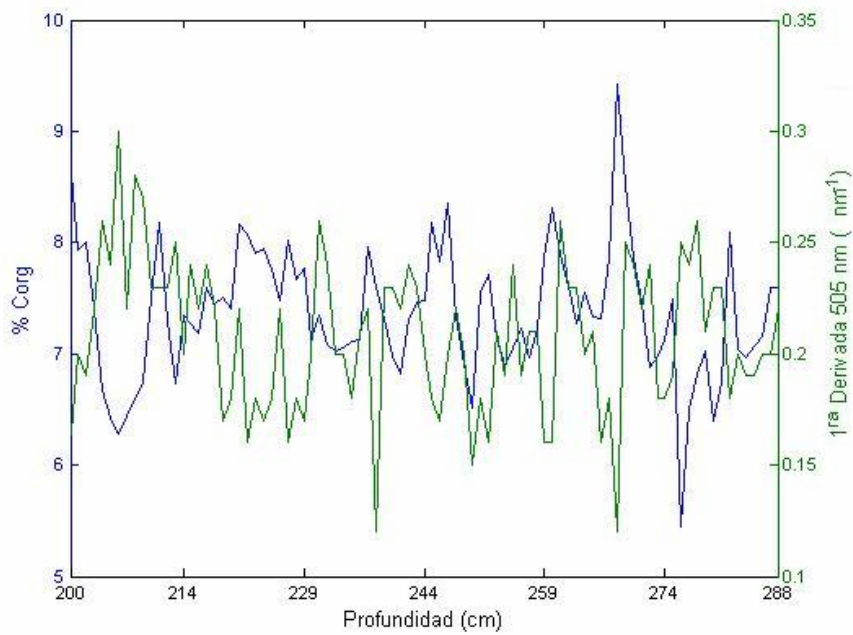


Figura 11. Comparación de la 1ª derivada espectral a 505 nm., con el %Corg sedimentado en el intervalo 200-288 cm. del núcleo MD02-2506-C².

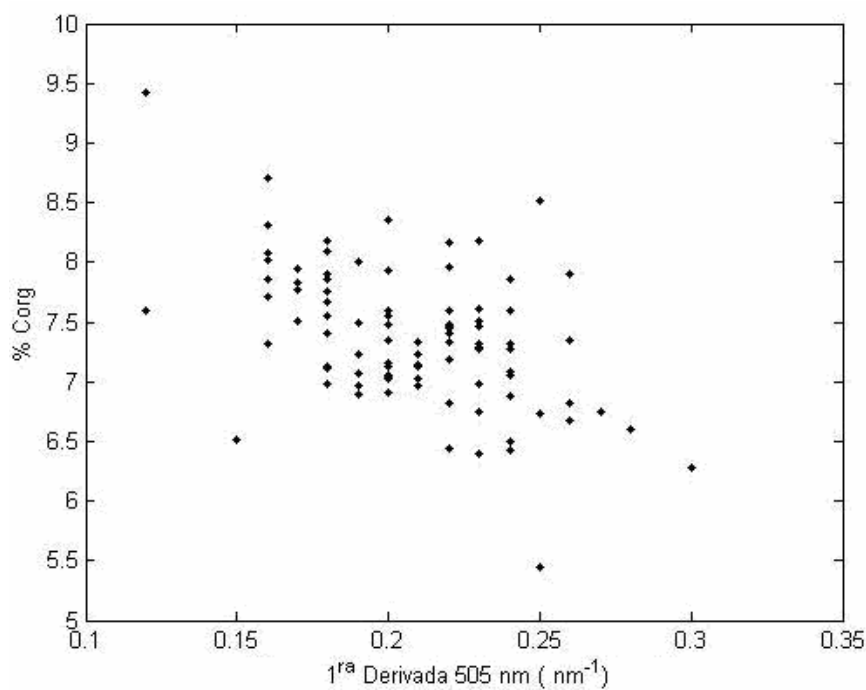


Figura 12. Gráfica de dispersión entre el %Corg y la 1ª derivada espectral a 505 nm. en el intervalo 200-288 cm del núcleo MD02-2506-C².

Otra de las técnicas utilizadas en la literatura revisada que involucra relaciones simples es la descrita por Berger y colaboradores (1998), donde se obtienen correlaciones débiles al correlacionar el %Corg con la proporción rojo / azul (650 nm. / 450 nm.). En este caso la correlación encontrada es de $r=0.21^{ns}$ ($p>0.05$), siendo la más baja de todas las encontradas anteriormente.

III.2.2. Método de inversión de matrices

Con esta metodología se pretende hacer el paso inverso que en las anteriores (Vanden Berg y Jarrard, 2003). Para cada longitud de onda se efectuó una regresión lineal múltiple, teniendo como variable dependiente la 1^{ra} derivada de cada longitud de onda, y como independientes las concentraciones en % de Calc, Corg y Resto ($100 - (\%Calc + \%Corg)$).

Los resultados de las regresiones múltiples se pueden apreciar en la **Tabla III**. Algunas de las longitudes de onda no pueden ser explicadas por ninguna de las variables independientes. Las longitudes de onda que más explican la composición del sedimento son 465 nm. y 505 nm con una varianza respectiva de 0.21 y 0.24 %. En ambas regresiones el componente que explica la variabilidad de la longitud de onda es el %Corg, lo que hace suponer que es el que tiene más incidencia en las oscilaciones de la 1^{ra} derivada espectral.

Tomando como valor de referencia $r^2 > 0.5$ para determinar si una longitud de onda explica la variabilidad de la composición del sedimento (Vanden Berg y Jarrard, 2003), ninguna de las longitudes de onda en 1^{ra} derivada registra los cambios de composición del núcleo sedimentario ($r^2 < 0.3$). Como consecuencia no se puede seguir aplicando dicha metodología, ya que según Vanden Berg y Jarrard (2003), la mayor parte de la variabilidad de la 1^{ra} derivada del espectro puede ser debida a otros componentes que no se están tomando en cuenta en nuestras variables independientes.

Tabla III. Longitudes de onda (variable dependiente), que fueron explicadas por alguna de las tres variables independientes (%Calc, %Corg, %Resto) al realizar un regresión lineal múltiple. Se expresan asimismo los coeficientes de la regresión, intercepto y varianza explicada (r^2).

	%Calc	%Corg	%Resto	Intercepto	r^2
415	0	-0.015	0	0.136	0.1
425	0	-0.015	-0.003	0.387	0.19
435	0	-0.018	0	0.329	0.1
445	0	-0.025	0	0.137	0.14
455	0	-0.03	0	0.469	0.15
465	0	-0.032	0	0.529	0.21
475	0	-0.02	0	0.473	0.1
485	0	-0.022	0	0.399	0.12
495	0	-0.023	0	0.36	0.14
505	0	-0.031	0	0.434	0.24
515	0.005	0	0	0.152	0.08
535	0	-0.021	0	0.386	0.1
545	0	-0.022	0	0.409	0.13
555	0	-0.018	0	0.343	0.07
565	0	-0.016	0	0.245	0.1
585	0	-0.015	0	0.164	0.07
645	-0.008	0	0	-0.203	0.16
655	0.007	0	0	-0.07	0.12
675	0	-0.037	0	0.967	0.11
695	0.009	0	0	0.478	0.06

III.2.3. Análisis de factores

Se realizó un análisis de factores sobre la 1^{ra} derivada del espectro, utilizando como método de extracción ‘factores con máxima probabilidad’. El primer paso es determinar cual es el número de factores a extraer, para ello se realizó una gráfica de ‘Scree’ de los 10 primeros eigenvalores (**Fig. 13**)

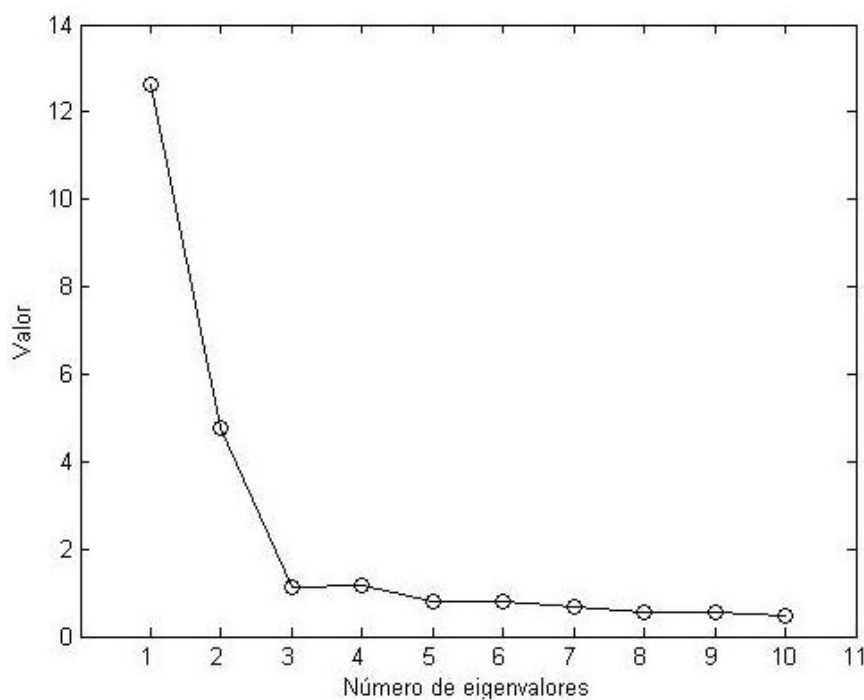


Figura 13. Gráfica de ‘Scree’ Se representan los 10 primeros eigenvalores obtenidos por el método de máxima probabilidad de los factores. sobre la 1^{ra} derivada del espectro de reflectancia en el visible en el núcleo MD02-2506-C².

Teniendo en cuenta que la varianza explicada por cada factor depende del valor de su eigenvalor asociado, y que en la gráfica de ‘Scree’ se observa que a partir del tercer eigenvalor la varianza explicada por su factor correspondiente es pequeña, se optará por realizar el análisis incluyendo únicamente tres factores.

Una vez elegido el número adecuado de factores, se realizó una rotación ‘varimax normalizada’ para aumentar la correlación entre las variables dentro de cada factor y para disminuir la correlación de las variables entre factores.

A continuación se efectuó la prueba de comunalidades (**Tabla IV**). Las comunalidades pueden ser interpretadas como la cantidad de varianza explicada de cada variable (1^{ra} derivada espectral entre 405 y 695 nm.) por los factores que incluimos en el modelo

Tabla IV. Comunalidades de las variables (1^{ra} derivada espectral) explicadas por los 3 factores extraídos por el método de máxima probabilidad de factores con una rotación posterior varimax normalizada.

Longitud de onda (nm)	Comunalidades
405	0.48
415	0.66
425	0.85
435	0.89
445	0.91
455	0.92
465	0.91
475	0.89
485	0.84
495	0.82
505	0.83
515	0.85
525	0.85
535	0.78
545	0.80
555	0.76
565	0.73
575	0.70
585	0.70
595	0.73
605	0.80
615	0.82
625	0.88
635	0.97
645	0.96
655	0.92
665	0.88
675	0.89
685	0.81
695	0.76

Las primeras dos longitudes de onda (405 y 415 nm) presentan comunalidades bajas (<0.7) (Balsam *et al.*, 1997). Puede que el papel transparente que cubre la muestra para evitar que se contamine la esfera de integración del aparato, este absorbiendo a esas longitudes de onda, enmascarando la absorción de los componentes del sedimento (Balsam *et al.*, 1997). Por ello fueron eliminadas del modelo, y se volvió a efectuar el análisis extrayendo tres factores del espectro en 1^{ra} derivada de 425-695 nm.

Los tres factores resultantes explicaron respectivamente un 24.4 %, 21.8 % y un 18.2 % de la varianza del espectro. La varianza total explicada por el análisis fue del 64.4 %, y quedó sin explicar un 35.6 %.

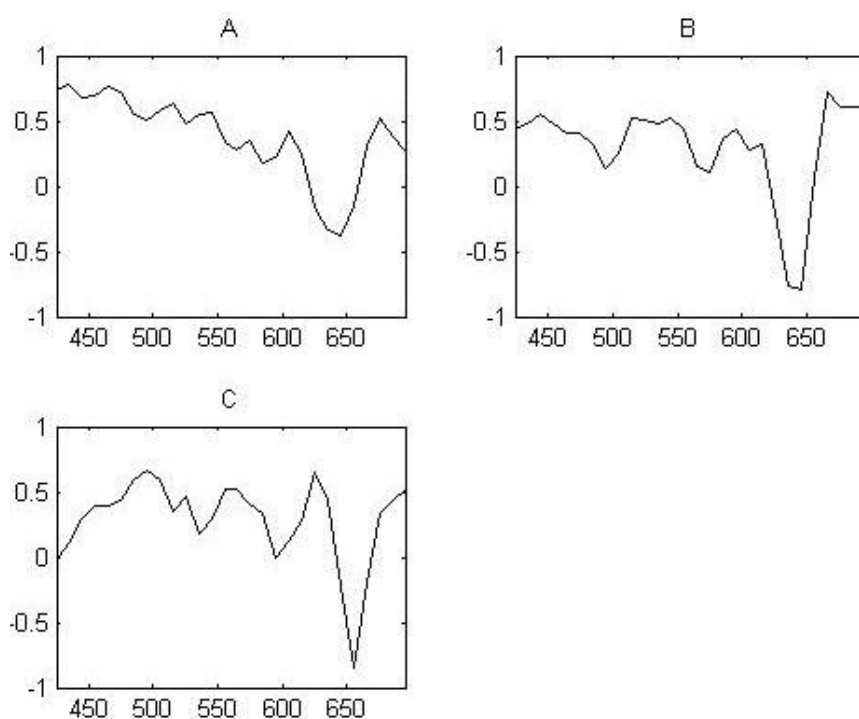


Figura 14. Carga de los factores extraídos por el método de máxima probabilidad de factores con una rotación varimax normalizada sobre la 1^{ra} derivada del espectro de reflectancia en el visible en el núcleo MD02-2506-C². **A.** Carga del Factor 1. **B.** Carga del Factor 2. **C.** Carga del Factor 3.

Una manera de identificar a que componente biogénico corresponde cada factor es observar cual es la importancia de cada longitud de onda en los factores (graficando la carga de los factores en función de la longitud de onda) y compararlo visualmente con la 1^{ra} derivada del espectro de un componente conocido (Balsam y Deaton 1991). En este estudio no es posible realizar esta primera aproximación ya que no se disponen de estándares para comparar, además que para dotar de una confiabilidad estadística al modelo se optó por calcular los coeficientes de correlación en detrimento del análisis descriptivo. Lo que si se puede observar visualmente es que en el Factor 1, tienen más importancia las longitudes de onda cortas, disminuyendo progresivamente a medida que se acerca a las longitudes de onda más largas (**Fig. 14A**). Este comportamiento es inverso al de la materia orgánica, caracterizada por reflejar más en longitudes de onda largas (rojo) (Balsam y Wolhart, 1993). En los Factores 2 y 3 se observa que tienen una mayor importancia las longitudes de onda del rojo en comparación con el Factor 1. (**Fig. 14B y 14C**),

Los coeficientes de correlación lineal (**Tabla V**) muestran que la mayor correlación del %Corg se da con el Factor 1 ($r=-0.58^*$, $p<0.05$) y del %Calc con el Factor 2 ($r=0.26^{ns}$, $p>0.05$). Estas correlaciones son las más elevadas obtenidas con las diferentes técnicas utilizadas, aunque todavía la más elevada (Factor 1 vs %Corg) no llega al mínimo requerido para que la variable independiente (Factor 1) explique el 50 % de la varianza ($r=0.7$) de la variable dependiente (% Corg). La correspondencia de picos entre el Factor 1 y el %Corg es la mejor comparada con las otras técnicas utilizadas (**Fig. 15**). Si bien la correlación lineal no es elevada, se observa que el factor recoge la señal del %Corg en periodos largos, y es en los cortos donde ambas señales no son coherentes, por ello se

realizaron análisis de coherencia para estudiar la correlación de las dos señales en el campo de las frecuencias.

Tabla V. Coeficientes de correlación lineal entre el %Calc (entre 155 y 303 cm) y el %Corg (entre 200 y 288 cm) medidos químicamente, y los tres factores obtenidos a partir del método de máxima probabilidad de factores con una rotación varimax normalizada sobre la 1^{ra} derivada del espectro de reflectancia en el visible del núcleo MD02-2506-C². El nivel de confianza es del 95 %

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
% Calc	0.08 ^{ns}	0.26 ^{ns}	0.13 ^{ns}
% Corg	-0.58*	-0.25 ^{ns}	-0.03 ^{ns}

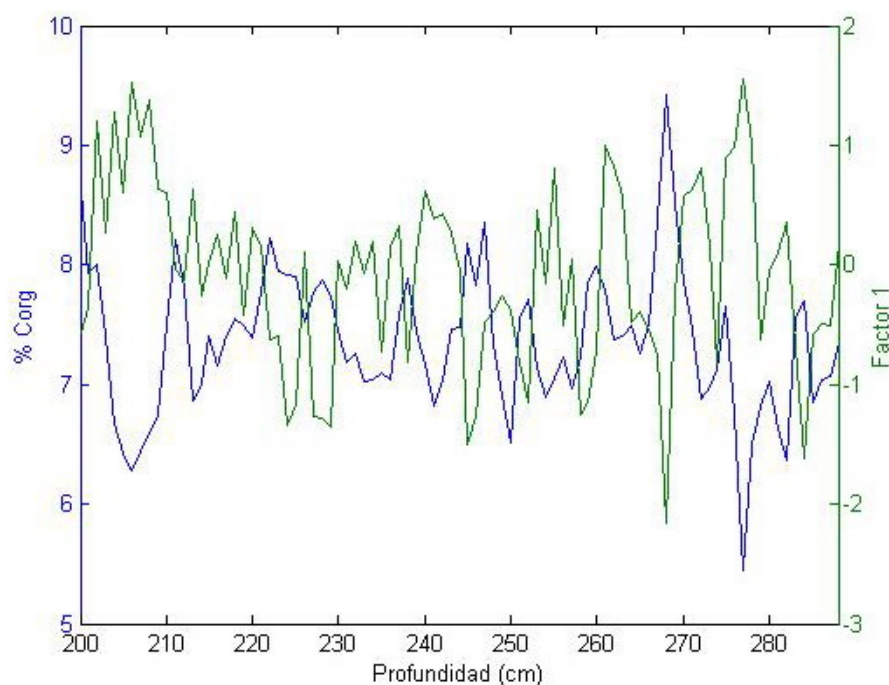


Figura 15. Comparación de los ‘factor scores’ del Factor 1 extraído a partir del método de máxima probabilidad de factores con una rotación varimax normalizada sobre la 1^{ra} derivada del espectro de reflectancia en el visible, con el %Corg medido químicamente entre 200-288 cm. del núcleo MD02-2506-C².

A partir de la calibración efectuada con una regresión lineal simple entre el %Corg medido químicamente y los ‘factor scores’ del Factor 1 obtenido a partir del análisis de factores sobre la 1^{ra} derivada espectral, se efectuaron las predicciones de %Corg para todo el núcleo con un intervalo de predicción del 95% (**Fig. 16**)

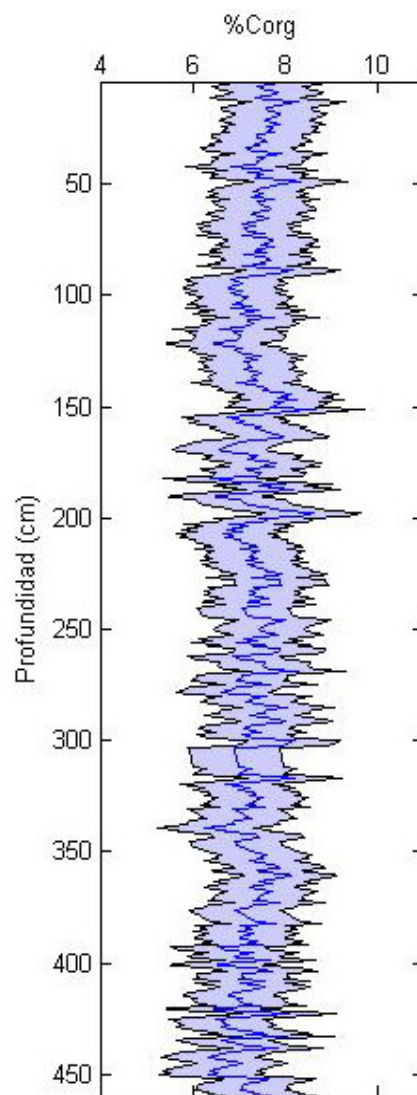


Figura 16. Predicción del porcentaje de carbono orgánico en el núcleo MD02-2506C² a partir de la calibración efectuada entre los ‘factor scores’ del Factor 1 obtenido a partir del método de máxima probabilidad de factores con una rotación varimax normalizada sobre la 1^{ra} derivada del espectro de reflectancia y el porcentaje de carbono orgánico medido químicamente. Además de expresar el valor predicho se muestra también el intervalo de predicción con una confianza del 95%.

III.2.4. Análisis de series de tiempo

Antes de evaluar las series de tiempo se ha de tener en cuenta que el número de frecuencias que se pueden calcular en un intervalo de tiempo depende del número de datos que tengamos y no de la resolución que tenga nuestro muestreo, así, al realizar los análisis de coherencia espectral o de varianza conservada, las frecuencias que se obtienen tienen una resolución mayor que nuestra propia resolución de muestreo (decadal) y tendrán que ser tomadas con precaución.

III.2.4.1. Calibración

III.2.4.1.1 Tasa de sedimentación variable

Teniendo en cuenta que la compactación del núcleo fue relevante a mayores profundidades, la tasa de sedimentación no se consideró constante y ésta fue disminuyendo de $0.1292 \text{ cm}\cdot\text{año}^{-1}$ en el techo del núcleo a $0.0645 \text{ cm}\cdot\text{año}^{-1}$ en la base. Como consecuencia de este fenómeno para realizar los análisis de coherencia se tuvieron que ajustar las series de tiempo con ‘splines’ y posteriormente interpolar a intervalos de tiempo constantes ($\Delta t=10$ años).

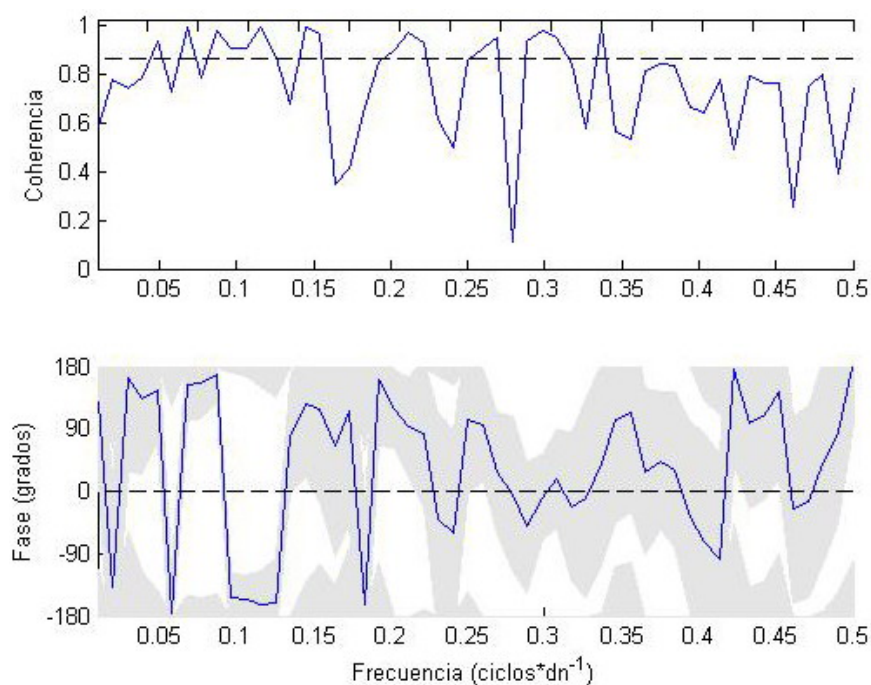


Figura 17. Análisis de coherencia espectral teniendo en cuenta una tasa de sedimentación variable, entre el Factor 1 y el % Corg (entre 200 y 288 cm). Se muestran para cada frecuencia la coherencia y fase con su incertidumbre asociada (zona sombreada) utilizando el método de Montecarlo. La línea punteada de la gráfica de coherencia representa un nivel de confianza del 90 % (coherencia>0.86).

Tabla VI. Frecuencia (ciclos*dn⁻¹), Periodo (años), Fase (grados), Incertidumbre fase (grados) y Coherencia, de las frecuencias significativas con un 95 % de confianza (Coherencia>0.86) al realizar un análisis de coherencia entre el Factor 1 y el %Corg (entre 200 y 288 cm) teniendo en cuenta una tasa de sedimentación variable.

Frecuencia	Periodo	Fase	Incertidumbre Fase	Coherencia
0.0481	208	146	78	0.94
0.0673	149	155	72	0.99
0.0913	110	161	52	0.94
0.1154	87	-160	43	0.92
0.1539	65	119	118	0.96
0.2115	47	98	77	0.93
0.2644	38	62	96	0.93
0.3077	33	29	84	0.97

En la **Figura 17** y **Tabla VI** se muestran las frecuencias que fueron coherentes con un 90 % de confianza. Debido a que la serie es corta (1000 años aproximadamente) y a que para el cálculo de la densidad espectral se utilizaron 2 secuencias no se tendrá en cuenta el ciclo de aproximadamente 200 años. Las frecuencias más altas (0.2644 y 0.3077 ciclos*dn⁻¹), equivalen a periodos más cortos de 40 años, luego no serán consideradas. De las restantes, en las frecuencias 0.0673, 0.0913, 0.1154, ciclos*dn⁻¹, se observa claramente que son coherentes y están desfasadas en 180⁰, lo cual es lógico debido a que el Factor 1 y el %Corg se encuentran anticorrelacionados. En la frecuencia de 0.1639 ciclos*dn⁻¹ debido a la gran incertidumbre en el cálculo de la fase no se puede asegurar si ambas series están correlacionadas o anticorrelacionadas, y la frecuencia de 0.2115 ciclos*dn⁻¹ años se encuentra desfasada por lo que no será considerada. El motivo más probable para que en estas dos últimas frecuencias no se puede discernir con claridad la fase de ambas señales es probablemente la resolución decadal del muestro.

Así, se obtiene que en los periodos de 149, 110, y 87 años las señales del Factor 1 y el %Corg son coherentes, con unas coherencias respectivas de 0.99, 0.94, 0.92 (**Tabla VI**), observándose una anticorrelación entre ambas señales.

A continuación se realizaron los análisis de varianza conservada para el %Corg (**Fig. 18**) en la zona de calibración, y para el Factor 1 (**Fig. 19**) para los últimos 5700 años. Se observa que el espectro del %Corg está desplazado ligeramente hacia periodos más cortos, aunque dicho desplazamiento de aproximadamente 5 años es más pequeño a la resolución de nuestro muestreo (10 años). Se observa que el periodo de aproximadamente 110 años,

donde se encontraba coherencia entre el Factor1 y el %Corg en el periodo de calibración, es el más importante en el espectro de varianza conservada para el %Corg en el periodo de calibración y para el Factor 1 en los últimos 5700 años.

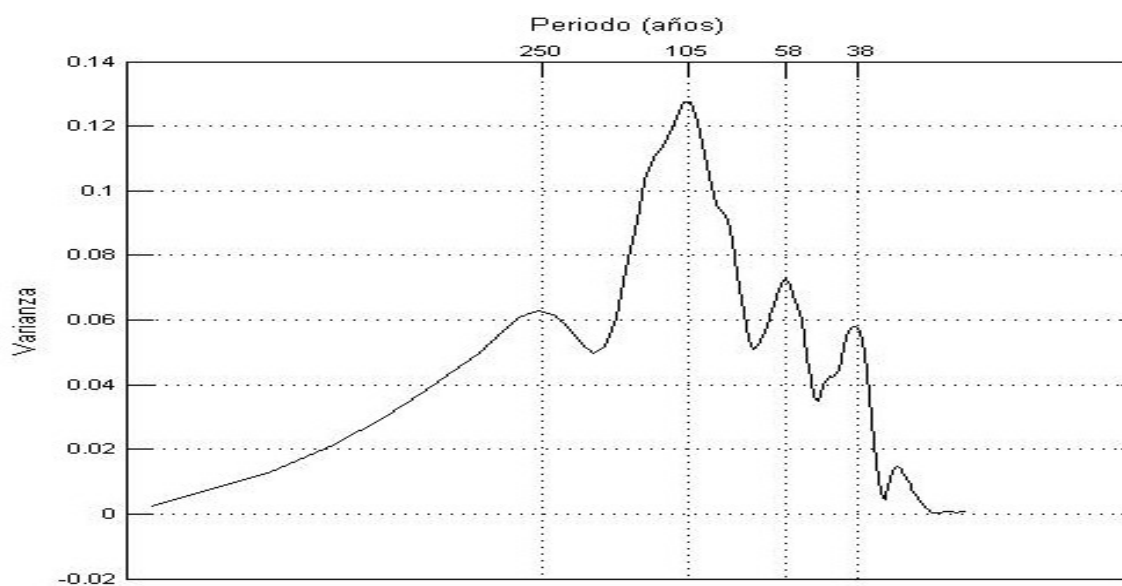


Figura 18. Análisis de varianza conservada para el %Corg en el intervalo de calibración (200-288 cm) teniendo en consideración un tasa de sedimentación variable.

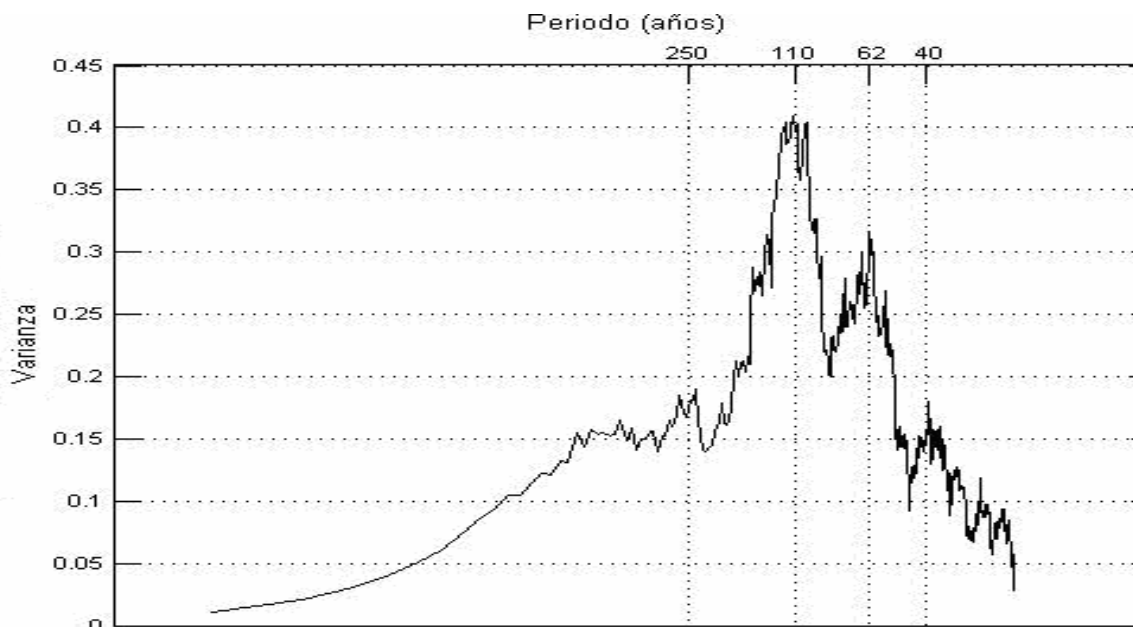


Figura 19. Análisis de varianza conservada del Factor 1 para el núcleo MD02-2506-C², teniendo en cuenta una tasa de sedimentación variable.

III.2.4.1.2 Tasa de sedimentación constante

Teniendo en cuenta que la compactación del núcleo no fue relevante a profundidades mayores, la tasa de sedimentación se consideró constante, siendo de $0.0853 \text{ cm} \cdot \text{año}^{-1}$. Para realizar los análisis de coherencia se ajustaron las series de tiempo con 'splines' y posteriormente se interpolaron intervalos de tiempo constantes ($\Delta t=10$ años).

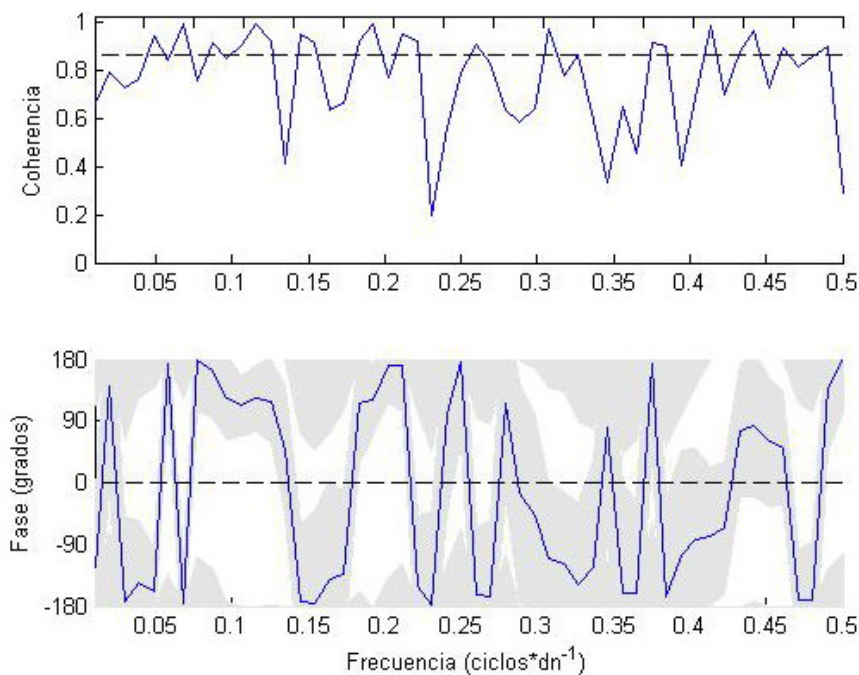


Figura 20. Análisis de coherencia espectral teniendo en cuenta una tasa de sedimentación constante, entre el Factor 1 y el % Corg (entre 200 y 288 cm). Se muestran para cada frecuencia la coherencia y fase con su incertidumbre asociada (zona sombreada) utilizando el método de Montecarlo. La línea punteada de la gráfica de coherencia representa un nivel de confianza del 90 % (coherencia>0.86).

Tabla VII. Frecuencia (ciclos*dn⁻¹), Periodo (años), Fase (grados), Incertidumbre Fase (grados) y Coherencia, de las frecuencias significativas con un 90 % de confianza (Coherencia>0.86) al realizar un análisis de coherencia entre el Factor 1 y el %Corg (entre 200 y 288 cm) para el núcleo teniendo en cuenta una tasa de sedimentación constante

Frecuencia	Periodo	Fase	Incertidumbre Fase	Coherencia
0.0481	208	-159	62	0.94
0.0673	149	-176	60	0.99
0.0865	116	163	70	0.91
0.1154	87	118	52	0.94
0.1490	67	-176	126	0.93
0.1875	53	118	69	0.96
0.2163	46	162	88	0.94
0.2596	39	-165	99	0.91

En la **Figura 20** y **Tabla VII** se muestran las frecuencias que fueron coherentes con un 90 % de confianza. Debido a que la serie es corta (1000 años aproximadamente) y que para el cálculo de la densidad espectral se utilizaron 2 secuencias no se tendrá en cuenta el ciclo de aproximadamente 200 años. La frecuencia más alta de $0.2596 \text{ ciclos} \cdot \text{dn}^{-1}$ equivale a una periodo más corto de 40 años, luego no será considerada. De las restantes, en las frecuencias 0.0673 , 0.0865 , 0.1490 , 0.1875 , $0.2163 \text{ ciclos} \cdot \text{dn}^{-1}$, se observa como son coherentes y están desfasadas en 180° , lo cual es lógico debido a que el Factor 1 y el %Corg se encuentran anticorrelacionados, aunque en las frecuencias más altas la incertidumbre en el cálculo de la fase es mayor debido seguramente a la resolución decadal de nuestro muestreo. En la frecuencia de $0.1154 \text{ ciclos} \cdot \text{dn}^{-1}$ ambas señales se encuentran desfasadas por lo que no será considerada.

Así, se obtiene que en los periodos de 149, 116, 67, 53 y 46 años las señales del Factor 1 y el %Corg son coherentes, con unas coherencias respectivas de 0.99, 0.91, 0.93, 0.96 y 0.94 (**Tabla VII**), observándose una anticorrelación entre ambas señales.

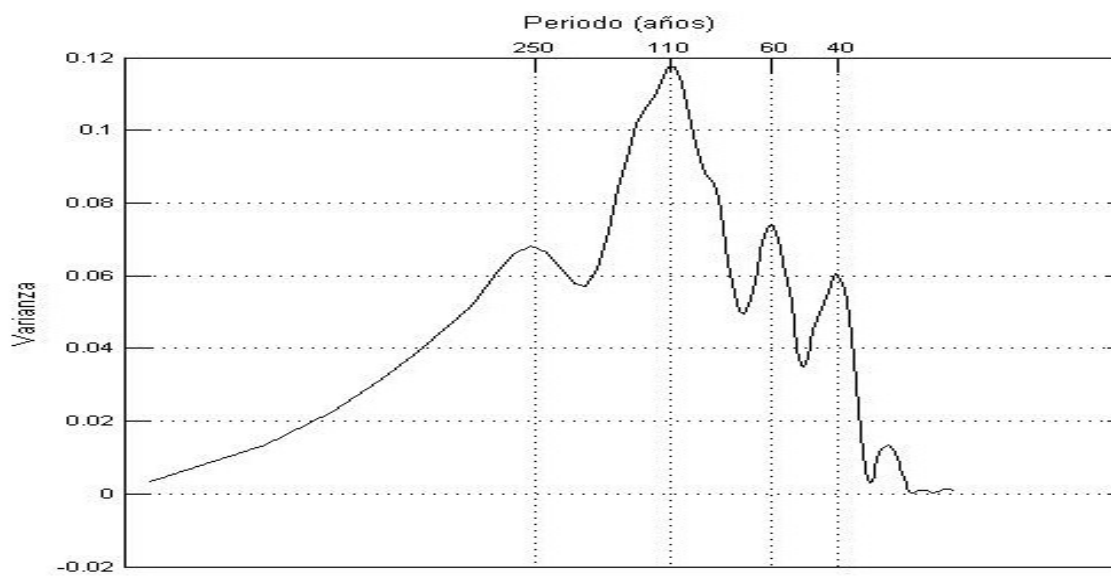


Figura 21. Análisis de varianza conservada para el %Corg en el intervalo de calibración (200-288 cm.) teniendo en consideración un tasa de sedimentación constante.

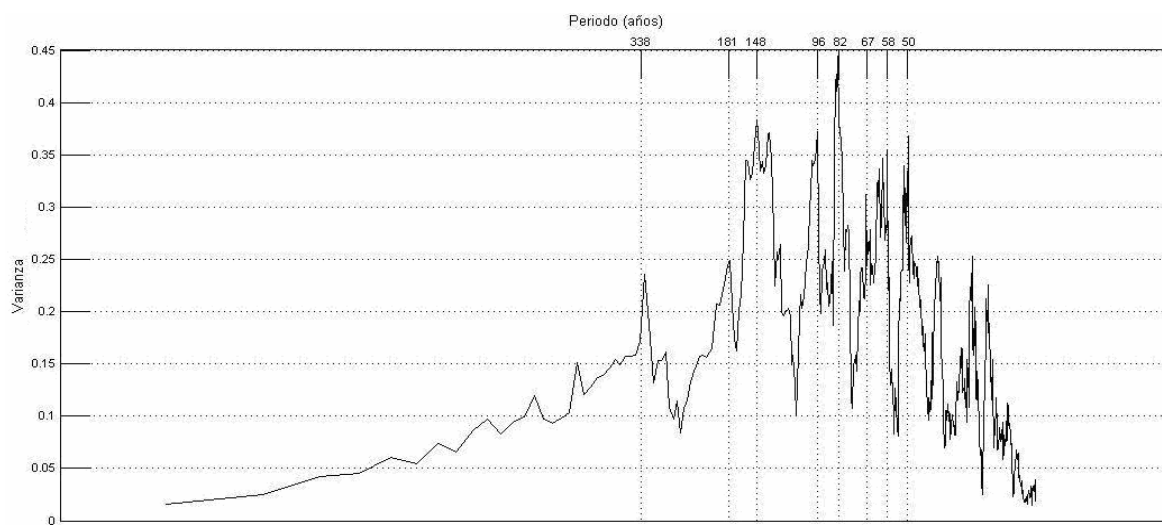


Figura 22. Análisis de varianza conservada del Factor 1 para el núcleo MD02-2506 C², teniendo en cuenta una tasa de sedimentación constante.

A continuación se realizaron los análisis de varianza conservada para el %Corg (**Fig. 21**) en la zona de calibración, y para el Factor 1 (**Fig. 22**) para los últimos 5500 años. No se observó correspondencia entre ambos espectros tal y como se observaba considerando una tasa de sedimentación variable.

III.2.4.2. Comparación carbono orgánico sedimentado vs $\Delta^{14}\text{C}$

III.2.4.2.1. Tasa de sedimentación variable

Se examinó la coherencia entre una curva de producción de $\Delta^{14}\text{C}$ (Stuiver *et al.*, 1998) y el Factor 1 (**Fig. 23**), para observar si alguno de los ciclos que son coherentes entre el Factor 1 y el %Corg, son coherentes también entre el $\Delta^{14}\text{C}$ y el Factor 1, para examinar la coherencia para los últimos 5700 años BP.

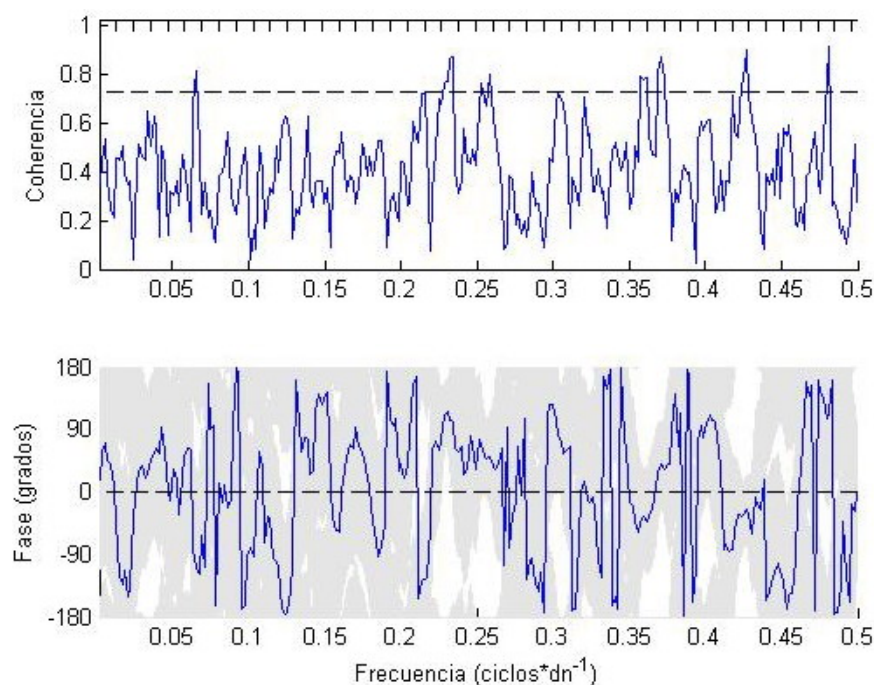


Figura 23. Análisis de coherencia espectral teniendo en cuenta una tasa de sedimentación variable, para el núcleo MD02-2506C² entre el $\Delta^{14}\text{C}$ y el Factor 1. Se muestran para cada frecuencia la coherencia y fase con su incertidumbre asociada (zona sombreada) utilizando el método de Montecarlo. La línea punteada de la gráfica de coherencia representa un nivel de confianza del 90 % (coherencia>0.72).

Tabla VIII. Frecuencia (ciclos*dn⁻¹), Periodo (años), Fase (grados), Incertidumbre fase (grados) y Coherencia, de las frecuencias significativas con un 95 % de confianza (Coherencia>0.72) al realizar un análisis de coherencia para el núcleo MD02-2506C² entre el $\Delta^{14}\text{C}$ y el Factor 1 teniendo en cuenta una tasa de sedimentación variable

Frecuencia	Periodo	Fase	Incertidumbre Fase	Coherencia
0.0655	153	179	138	0.81
0.2357	43	123	68	0.79

En la **Figura 23** y **Tabla VIII** se muestran las frecuencias con coherencias con un nivel de confianza del 90 % (coherencia>0.72). Las únicas frecuencias cuyos periodos son mayores al mínimo de 40 años son 0.0655 ciclos*dn⁻¹ (153 años) y 0.2357 ciclos*dn⁻¹ (43 años).

Teniendo en cuenta la incertidumbre asociada a estas frecuencias debido a que nuestra resolución es decadal, el periodo de 153 años es equivalente al anteriormente encontrado para el Factor 1 y el %Corg de 149 años (**Tabla VI**).

Si bien este periodo es importante en el espectro de varianza conservada de la producción de $\Delta^{14}\text{C}$ (**Fig. 24**), no lo es en el espectro del Factor 1 (**Fig. 19**), por lo que dicho acoplamiento será considerado débil.

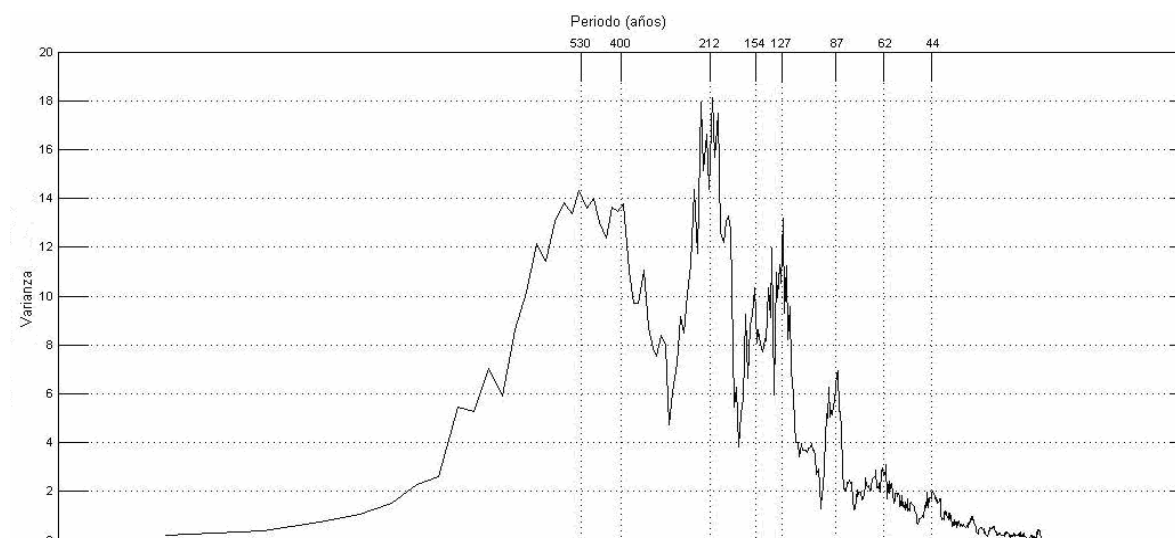


Figura 24. Análisis de varianza conservada para la curva de producción de $\Delta^{14}\text{C}$ obtenida de Stuiver y colaboradores (1997)

III.2.4.2.2. Tasa de sedimentación constante

Se examinó la coherencia entre una curva de producción de $\Delta^{14}\text{C}$ (Stuiver *et al.*, 1998) y el Factor 1 (**Fig. 25**), para observar si alguno de los ciclos que son coherentes entre el Factor

1 y el %Corg, son coherentes también entre el $\Delta^{14}\text{C}$ y el Factor 1, con el fin de examinar la coherencia para los últimos 5500 años BP.

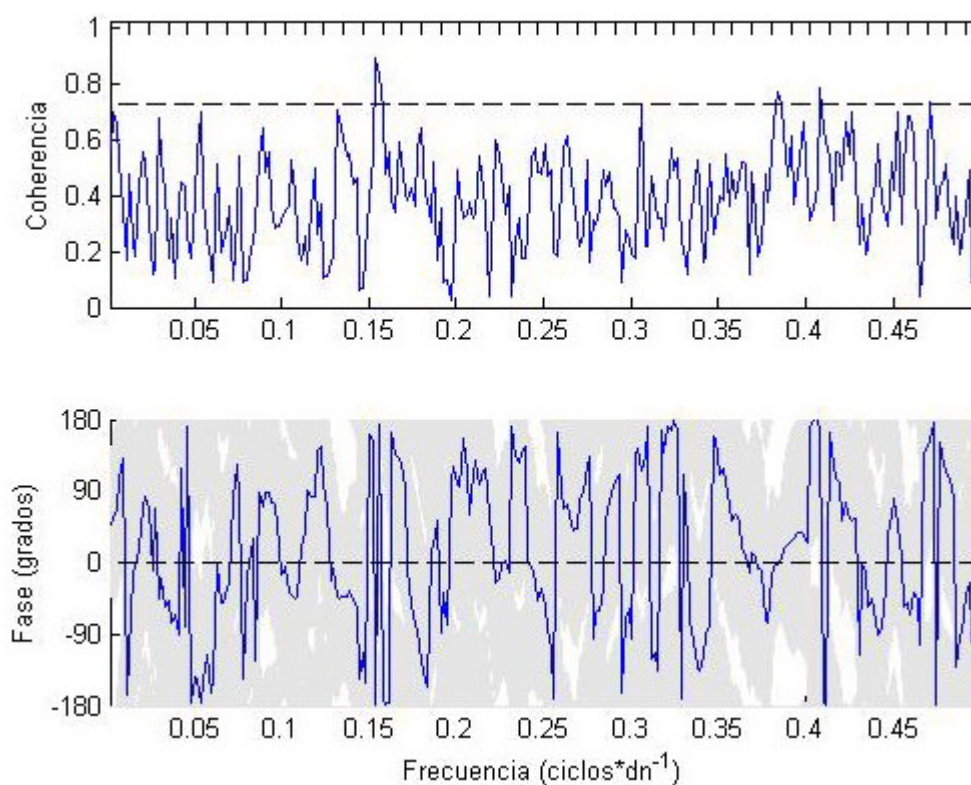


Figura 25. Análisis de coherencia espectral para el núcleo MD02-2506-C² teniendo en cuenta una tasa de sedimentación constante entre el $\Delta^{14}\text{C}$ y el Factor 1. Se muestran para cada frecuencia la coherencia y fase con su incertidumbre asociada (zona sombreada) utilizando el método de Montecarlo. La línea punteada de la gráfica de coherencia representa un nivel de confianza del 90 % (coherencia>0.72).

Tabla IX. Frecuencia (ciclos*dn⁻¹), Periodo (años), Fase (grados), Incertidumbre Fase (grados) y Coherencia, de las frecuencias significativas con un 90 % de confianza (Coherencia>0.72) al realizar un análisis de coherencia entre el $\Delta^{14}\text{C}$ y el Factor 1 teniendo en cuenta una tasa de sedimentación constante

Frecuencia	Periodo	Fase	Incertidumbre Fase	Coherencia
0.1540	65	-176	83	0.89
0.4082	24	173	80	0.80

En la **Figura 25** y **Tabla IX** se muestran las frecuencias con coherencias con un nivel de confianza del 90 % (coherencia>0.72). La única frecuencia cuyo periodo es mayor al mínimo de 40 años es 0.1540 ciclos*dn⁻¹ (65 años) con una coherencia de 0.89. Este periodo es equivalente al anteriormente encontrado para el Factor 1 y el %Corg de 67 años (**Tabla VII**).

Aunque este periodo es importante en el espectro de varianza conservada de la producción de $\Delta^{14}\text{C}$ (**Fig. 24**), no lo es en el espectro del Factor 1 (**Fig. 22**), por lo que dicho acoplamiento será considerado débil.

IV. Discusión

IV.1. Limitaciones de la calibración

Se observaron en general bajas correlaciones entre la reflectancia en el visible obtenida con un espectroradiómetro Minolta CM-2022 y las concentraciones en % de peso seco de los materiales biogénicos (calcita y carbono orgánico) obtenidas mediante técnicas de química analítica. Una primera causa es por motivos instrumentales. Se ha mostrado como el aparato mide valores de reflectancia más bajos sistemáticamente en el violeta (400-450 nm.)(Balsam *et al.*, 1997).

Además de la limitación instrumental, existen una serie de limitaciones derivadas del método de medición. Una primera limitación es debida a la utilización del papel transparente para proteger la esfera de integración del instrumento de partículas sedimentarias ya que absorbe en longitudes de onda del azul (400-420 nm.)(Balsam *et al.*, 1997).

Otros efectos derivados del método de medición, que tienen una mayor importancia que los anteriormente citados y que serán explicados a continuación son: el efecto del agua, el efecto de la matriz y el efecto del tamaño de grano.

IV.1.1. Efecto del agua

Uno de los efectos estudiados es el que tiene el agua sobre el espectro de reflectancia en el visible cuando se trabaja con muestras húmedas, como es el caso de estas mediciones. Dichos efectos fueron estudiados por Balsam y colaboradores (1998), cuyos aspectos más relevantes son:

- Los espectros obtenidos sobre muestras de núcleos sedimentarios húmedos presentan valores de reflectancia más bajos y una menor variabilidad que los obtenidos sobre muestras secas, lo que puede provocar que contengan una menor información sobre la mineralogía de la muestra y su composición.
- La pérdida en el porcentaje de reflectancia depende tanto del contenido en agua, como de la composición biogénica y litogénica de la muestra.
- Cuando el contenido en agua del sedimento es menor al 5 %, las curvas espectrales presentan un % de reflectancia menor que las curvas obtenidas sobre sedimento seco, pero tienen una forma similar, conteniendo aproximadamente la misma cantidad de información. En sedimentos con un contenido en agua superior al 5 %, la pérdida en la reflectancia es mayor en el espectro del rojo que en el violeta. Por consiguiente, se ha de tener precaución al utilizar la relación rojo/azul como indicador del contenido de carbono orgánico en sedimento.
- La mayor información espectral se encuentra en las muestras secas y molidas, seguidas de las muestras secas y por último las húmedas.

Balsam y colaboradores (1997), compararon el espectro obtenido con un espectroradiómetro CM-2002 Minolta sobre muestras húmedas con el espectro obtenido con un espectroradiómetro Perkin-Elmer Lambda 6 sobre muestras secas y molidas. Al realizar el análisis de factores sobre la 1^{ra} derivada del espectro y comparar la carga de los factores observaron que los espectros eran semejantes y los picos característicos de determinadas frecuencias aparecían en el mismo sitio aunque con diferente amplitud, siendo éstas mayores en el seco. Al trabajar con el espectro de reflectancia absoluta no se observó la misma consistencia en los picos. Se comparó asimismo el área debajo de la curva espectral, la cual está altamente correlacionada con la luminosidad (L^*), del sedimento seco y húmedo, no obteniéndose consistencia entre ambas mediciones. Esto es indicativo que al trabajar con la 1^{ra} derivada del espectro el efecto del agua queda minimizado, lo que no sucede al trabajar con reflectancias absolutas o con colorimetría.

IV.1.2. Efecto de la matriz

Una segunda limitación es que todos los modelos utilizados para la calibración están basados en que la respuesta del espectro de reflectancia para un cambio en la concentración de un material es lineal, cuando esta respuesta según se ha mostrado en otros estudios no es lineal (Balsam y Deaton, 1991; Balsam y Wolhart, 1993 Balsam *et al.*, 1999; Harris et al., 1997; Vanden Berg y Jarrat, 2003). Esta no linealidad en la respuesta es debida a lo que se denomina efecto de la matriz, que viene dado por el enmascaramiento espectral y el efecto densidad volumen. Así, la posición y la amplitud del pico de un componente del sedimento será función de su concentración y del efecto matriz (Balsam y Deaton, 1991).

El efecto densidad volumen es importante porque los espectroradiómetros no analizan el porcentaje de una sustancia presente en la muestra, si no la proporción de la superficie cubierta por ésta por unos cuantos micrones por debajo de la superficie, por lo que sería más apropiado interpretar los resultados del análisis espectral como un % del volumen (Balsam y Wolhart, 1993). Por consiguiente, un componente sedimentario con una densidad muy baja toma proporcionalmente un área más grande de la superficie de la muestra que otro componente con igual porcentaje en peso seco pero con una densidad mayor. Por ende, los materiales menos densos pueden tener una mayor firma espectral que los materiales más densos simplemente por esta diferencia de densidad.

Este efecto es muy importante para la materia orgánica, la cual tiene una muy baja densidad relativa a la de muchos minerales presentes en las muestras. Una pequeña cantidad de materia orgánica en peso ocupa un volumen grande y es capaz de oscurecer una muestra y enmascarar el espectro de reflectancia de otros componentes del sedimento (Balsam y Wolhart, 1993). Este efecto es de mayor importancia cuando se realizan mediciones en la superficie de los núcleos, ya que la densidad varía significativamente en los primeros centímetros de sedimento. Este no es el caso de las muestras analizadas en este trabajo por tratarse de muestras obtenidas entre los 50 cm por debajo de la interfase agua sedimento hasta los 500 cm. Profundidades a las que la compactación por el peso acumulado tiende a minimizar las diferencias en densidad originales, por lo que este efecto no tendrá una gran relevancia en profundidad.

Otra de las limitaciones de la calibración derivadas del efecto matriz es el enmascaramiento espectral. Existen materiales que por su naturaleza tienden a enmascarar los picos de absorción de interés en un análisis espectral. Los materiales oscuros y con una amplia banda de absorción en el espectro del visible como por ejemplo la materia orgánica, pirita, hematita, goetita, illita y clorita, tienden a enmascarar la señal de los materiales blancos, como son el carbonato de calcio, la kaolinita y el sílice opalino.

El efecto del enmascaramiento ha sido ampliamente estudiado (Balsam y Deaton, 1991; Balsam y Wolhart, 1993 Balsam *et al.*, 1999; Vanden Berg y Jarrat, 2003). Balsam y Deaton (1991), muestran el enmascaramiento espectral de la hematita por parte de la illita y clorita, así como pequeñas cantidades de óxidos de hierro tienen una gran efecto sobre la luminosidad (L^*) y el espectro. Balsam y Wolhart (1993) demuestran que la materia orgánica tiene un efecto grande en el espectro y en la luminosidad del sedimento. Balsam y colaboradores (1999), demuestran que a concentraciones iguales de carbonato, los valores de la luminosidad (L^*), pueden variar por la adición de illita, clorita y en menor medida de la caolinita, tres componentes arcillosos muy comunes en los sedimentos marinos, cuya importancia en el espectro es menos obvia. Por ello no es recomendable la utilización de la luminosidad (L^*) como indicador del contenido de calcita en sedimento, ya que se ve afectada por la composición sedimentaria, aunque podría utilizarse en el caso que la composición relativa de otros elementos se mantengan constantes.

Si bien el efecto es mayor cuando se trabaja con reflectancias absolutas o con colorimetría, éste no queda totalmente anulado al trabajar con la 1^{ra} derivada, ya que aunque provee de

información sustancial, su eficacia disminuye para componentes presentes en el sedimento con reflectancia uniforme a lo largo del rango del visible. Ejemplo de ello lo tenemos en la materia orgánica que exhibe una baja reflectancia en todo el espectro del visible. Las derivadas para cada longitud de onda de este material exhiben pocos cambios en el espectro visible, aunque estos materiales muestran cambios sensibles en la reflectancia en el ultravioleta cercano y en el infrarrojo cercano (Herbert *et al.*, 1992).

Una manera de solucionar este problema es utilizar análisis multivariados, como es el caso del análisis de factores para agrupar variables que muestran un patrón similar. El problema es que si dos minerales o sustancias se encuentran siempre juntas, se encontrarán a su vez en el mismo factor. Algunas sustancias pueden tener una señal tan fuerte que pueden cancelar los picos de otras sustancias. Como consecuencia de la diferente fuerza de las señales de cada uno de los componentes mineralógicos y geoquímicos del sedimento, la señal dominante en un factor puede que no coincida con el componente con las concentraciones más elevadas (Damuth y Balsam, 2003).

Debido al efecto matriz, las relaciones empíricas encontradas entre el espectro de emisión en el visible y la concentración de alguno de las componentes biogénicos en el sedimento únicamente pueden tener una aplicación regional o en áreas con un régimen de sedimentación similar (Harris *et al.*, 1997).

IV.1.3. Efecto del tamaño de grano

La rugosidad de la superficie del núcleo varía principalmente como consecuencia de cambios en el tamaño de grano, provocando variaciones en la reflectividad de la muestra, no por efecto de cambios en la composición química, si no por cambios texturales (Gaffey, 1986). Las variaciones en la reflectividad como consecuencia del cambio de tamaño de grano pueden ser minimizadas secando y moliendo las muestras (Balsam y Deaton, 1991), ya que esto, provoca una homogeneización de la distribución del sedimento y un alisamiento de la superficie, produciéndose un aumento de la reflectancia (Balsam et al., 1997).

IV.2. ¿Porqué las bajas correlaciones del carbono orgánico con los parámetros físicos?

Teniendo en cuenta que el promedio de %Corg es elevado (7.4 %) y que debido a su naturaleza oscura absorbe en todo el visible y tiende a enmascarar a los otros componentes del sedimento, se esperaría que una vez quitado el efecto del agua mediante el análisis en 1^{ra} derivada y agrupando las variables que estuvieran más correlacionadas para explicar la mayor parte de la varianza de nuestros datos, la correlación del %Corg con el Factor 1 fuera elevada, pero no es así, y esto puede ser debido a diversas causas.

Una posible causa es que algún componente que se presenta junto con el material orgánico esté enmascarando la señal de éste. Existen principalmente dos fuentes de carbono orgánico en los sedimentos de la Cuenca de San Lázaro: (1) carbono orgánico que proviene de la

capa de mezcla asociado con feopigmentos, y (2) carbono orgánico producido en el fondo de origen microbiano. En el caso de los feopigmentos muestran picos de absorción a 667 y 404 nm. (**Fig. 6**), coincidiendo con los mínimos en el espectro de reflectancia de nuestras muestras a 410 y 660 nm. (**Fig. 5A**). El problema es que aunque se pudiera establecer una relación entre el espectro de reflectancia y la concentración de feopigmentos, lo cual es complicado debido a la gran variedad de éstos, no todo el carbono orgánico presente en el sedimento tiene su origen en la columna de agua, por lo que la concentración de feopigmentos en principio no tiene que guardar una estricta proporcionalidad con el contenido de carbono orgánico en sedimento.

Si bien uno de los supuestos expuestos en el apartado I.5. para que el carbono orgánico sedimentado fuera indicador de la productividad de la capa de mezcla era que la producción de carbono orgánico en el fondo fuera constante o bien proporcional a la cantidad de material orgánico sedimentado de la columna de agua, no se puede descartar que existan oscilaciones en la cantidad de carbono orgánico presente en el sedimento como resultado de la formación de mantos de *Beggiatoa* producto de cambios en las condiciones de suboxia del fondo de la cuenca. Estas bacterias sulfoxidantes características de ambientes subóxicos con altas concentraciones de H₂S obtienen su energía de la oxidación de sulfuros a azufre nativo y sulfatos (Moller *et al.*, 1985). Se ha reportado la formación de mantos de *Beggiatoa* en la cuenca Santa Bárbara (Kuwabara *et al.*, 1999), similar en sus características a la cuenca San Lázaro.

Así, la señal recogida por el espectro de reflectancia, es la suma de la señal del carbono orgánico asociado con feopigmentos que proviene de la capa de mezcla, y el carbono orgánico producido en el fondo. El carbono orgánico que proviene de la capa de mezcla variará dependiendo de la intensificación y relajamiento de la Corriente de California, mientras que el carbono derivado de la producción de *Beggiatoa*, que a su vez depende del aporte de sulfhídrico de los sedimentos a la interfase agua sedimento, está controlado por la variabilidad en la ventilación de la cuenca y por la exportación de materia orgánica a los sedimentos.

Para poder efectuar una buena estimación del %Corg exportado de la zona fótica del producido por el bucle bacteriano en el fondo de la Cuenca se necesitaría realizar por separado la calibración de ambos componentes de la materia orgánica por medio del espectro de reflectancia, lo que en principio resulta complicado debido al traslape de ambos espectros en gran parte del rango de estimación.

El hecho que los feopigmentos sean los responsables de dicho enmascaramiento no puede asegurarse con rotundidad ya que dicho extremo solo es un supuesto basado en los espectros de reflectancia, y no se efectuaron análisis químicos para probar la importancia de feopigmentos con respecto a los compuestos orgánicos de origen microbiano en el bentos.

IV.3. Comparación con estudios previos

La utilización de la espectrometría como proxy de la concentración de algunos componentes en el sedimento, ha sido ampliamente utilizada (Balsam *et al.*, 1986; Balsam y Deaton, 1991; Balsam y Deaton, 1996; Balsam *et al.*, 1997; Balsam *et al.*, 1999; Berger *et al.*, 1998; Damuth y Balsam, 2003; Giosan *et al.*, 2001; Harris *et al.*, 1997; Ortiz *et al.*, 2004; Van Derberg y Jarrard, 2002).

Para evitar el efecto del agua y del tamaño de grano en algunos estudios se han secado y molido las muestras (Balsam y Deaton, 1991; Balsam y Deaton, 1996; Damuth y Balsam, 2003; Harris *et al.*, 1997; Van Derberg y Jarrard, 2002). El problema es que moliendo y secando las muestras, se pierden algunas de las características más importantes por las cuales se quiere efectuar este tipo de calibración, como son la no destrucción de la muestra y la rapidez en las mediciones, aunque se sigue conservando la reducción de costos. Para mejorar la calibración una vez las muestras están molidas y secas se ha optado por introducir otras variables no relacionadas con el espectro de reflectancia como es la susceptibilidad magnética (Harris *et al.*, 1997), o bien ampliar sensiblemente el rango de medición al infrarojo (hasta 2500 nm) (Van Derberg y Jarrard, 2002), donde se observa que el ópalo y carbonato de calcio tienen buenas correlaciones con el espectro de reflectancia a longitudes de onda mayores de 1500 nm.

De los estudios previos consultados, solo algunos trabajaron con las muestras húmedas, sin moler y en el rango del visible (400-700 nm) (Balsam *et al.*, 1986; Balsam *et al.*, 1997;

Balsam *et al.*, 1999; Berger *et al.*, 1998; Giosan *et al.*, 2001; Ortiz *et al.*, 2004) como es el caso de este estudio.

Unos trabajaron con parámetros colorimétricos (Balsam *et al.*, 1986; Balsam *et al.*, 1999; Berger *et al.*, 1998) sin calcular ningún coeficiente de correlación entre las variables físicas y las variables químicas, utilizando la correspondencia de picos para calibrar el modelo.

Giosan y colaboradores (2001), calibraron su modelo para la calcita con 4141 datos utilizando regresiones lineales múltiples y forzando la regresión desde el origen. El número de datos para el calibrado es mucho mayor del que se dispone en este estudio (N=149). El principal inconveniente de utilizar las regresiones lineales múltiples con variables independientes altamente correlacionadas como es el caso de nuestro estudio es la colinealidad, cuyos problemas fueron enumerados en el apartado II.3.2. Asimismo los coeficientes de determinación calculados forzando la regresión desde el origen en este estudio no son comparables a los coeficientes de determinación cuando no se efectúa este forzamiento que son por lo general sensiblemente más bajos, por lo que para evaluar este estudio solo se considerará los RMSE, los cuales oscilan entre 4 y 7%, con un rango de variación de la calcita entre el 0 y 70%. La cuestión principal es que no se presentan todos los datos en este reporte, y no se sabe cual es la desviación Standard y la media de todos los datos, valores que ayudarían a discernir con más claridad si los resultados son satisfactorios o no.

Además el número de variables que tienen que ser utilizadas para hacer la regresión tal como la hicieron Giosan y colaboradores (2001), es de 122, muy cercano al número de casos. Para solucionar el problema de la colinealidad se utiliza el análisis de factores. La causa por la cual en este análisis no se obtengan buenas correlaciones con la calcita, puede ser como consecuencia del efecto matriz. Las muestras de Giosan y colaboradores (2001) estaban caracterizadas por contener únicamente terrígenos y calcita, con unas oscilaciones de la calcita entre 0 y 70%. Mientras que nuestras muestras son características por contener una elevada proporción de terrígenos (aproximadamente 60%), y un elevado contenido de carbono orgánico (7.4% en promedio), características que enmascaran la señal de otros componentes (Balsam y Wolhart, 1993; Damuth y Balsam, 2003).

La mejor correlación lineal en nuestro estudio es la obtenida entre el Factor 1, derivado por el método de análisis de factores, y el %Corg ($r=-0.58^*$, $p<0.05$). Los otros dos estudios que utilizan el análisis de factores son el efectuado por Ortiz y colaboradores (2004), y Balsam y colaboradores (1997). Balsam y colaboradores (1997), no calcula ningún coeficiente de correlación lineal y calibra el modelo de una manera descriptiva mediante la metodología de Balsam y colaboradores (1991). Ortiz y colaboradores (2004), compara directamente los picos de los 3 puntajes de los factores ('factor scores') que obtiene con la calcita, carbono orgánico y los isótopos de oxígeno sin calcular ningún coeficiente de correlación lineal en un periodo desde los 32,000 a 52,000 B.P., caracterizado por oscilaciones geoquímicas y mineralógicas de gran amplitud lo que no observamos durante nuestro periodo de estudio (Holoceno medio a tardío, 5000 a 500 años BP) cuando las oscilaciones observadas son de menor amplitud.

IV.4. Recomendaciones

Como se ha visto con anterioridad en el apartado IV.3, en estudios donde se efectúan las calibraciones en condiciones comparables al nuestro, la correlación obtenida entre el Factor 1 y el %Corg (0.58^* , $p < 0.05$) aunque no llega al mínimo requerido de 0.7, para que el 50 % de la varianza de la variable dependiente sea explicada por la variable independiente, se puede considerar buena. La primera y más importante recomendación es que si se pretende hacer una calibración entre el espectro de reflectancia obtenido con un espectralradiómetro portátil en el rango del visible y el contenido en peso seco de los componentes biogénicos del sedimento, no se ha de esperar obtener correlaciones elevadas (>0.7), ya que existen múltiples limitaciones de la metodología enumeradas en el apartado IV.1. Luego la utilización del espectro de reflectancia medido en estas condiciones se ha de utilizar para observar cambios a gran escala y no para evaluar cambios en una escala pequeña donde la técnica pierde sensibilidad.

Teniendo en cuenta esta suposición, se pueden hacer una serie de recomendaciones para procurar mejorar la calibración, cuando se efectúan las mediciones de los parámetros físicos con un espectralradiómetro portátil sobre un núcleo de sedimento abierto longitudinalmente:

- Para evitar el efecto del agua se recomienda secar los núcleos previo a las mediciones. De esta manera se podría recuperar una mayor parte de la información ya que se podría trabajar con la reflectancia absoluta y con la 1^{ra} derivada.

- Encontrar un método para alisar los núcleos quitándoles la rugosidad que pueden tener después de secados para minimizar dicho efecto en los valores de reflectancia.
- Hacer una evaluación de cuales son las concentraciones de los componentes que se tengan analizados en el tramo de calibración para observar si existen cantidades elevadas de alguno de ellos para centrar el esfuerzo de la calibración en ese componente
- Evaluar visualmente la curva espectral para identificar si existen máximos o mínimos en el % de reflectancia. En caso de existir seguramente el componente al cual correspondan enmascarará la señal de otros componentes en el sedimento y será más fácil obtener una mejor calibración con ese componente que no con otro presente en el sedimento, sin importar seguramente que concentraciones tengan ambos.

IV.5. Series de tiempo

IV.5.1. Comparación cronologías

Al comparar los espectros de varianza conservada de ambas cronologías se observa como al considerar una tasa de sedimentación variable el espectro de varianza queda mejor definido alrededor de un máximo, con un periodo aproximado de 110 años, mientras que al considerar la tasa de sedimentación constante se observa como el espectro se desplaza a periodos más largos y presenta un máximo en un ciclo centrado en los 80 años, aunque la mayor parte de la varianza se concentra alrededor de los 150 años.

Si bien los análisis de series de tiempo no son la manera adecuada de dirimir cual de las dos cronologías es la correcta y se requerirían de más dataciones para saberlo, los resultados obtenidos considerando una tasa de sedimentación variable son más coherentes, ya que los espectros de varianza conservada del %Corg en la zona de calibración y del Factor 1 para todo el núcleo MD02-2506-C² son similares, y además existe coherencia entre ambos en la zona de calibración en su principal periodo (110 años aproximadamente). En cambio, considerando una tasa de sedimentación constante aunque se observa una coherencia similar en la zona de calibración entre el % Corg y el Factor 1, no se observa que los espectros de varianza conservada del % Corg en la zona de calibración y del Factor 1 para todo el núcleo MD02-2506-C² sean similares, no obstante esto no tiene porque representar que esta cronología no sea la adecuada, ya que puede que la diferencia entre ambos espectros sea consecuencia de que la serie no sea estacionaria.

En el supuesto de considerar la tasa de sedimentación variable se puede inferir que el carbono orgánico sedimentado en Cuenca San Lázaro posee ciclos de sedimentación de aproximadamente 110 años y que estos ciclos se han dado en los últimos 5700 años B.P.

En el supuesto de considerar la tasa de sedimentación constante se puede inferir que el carbono orgánico sedimentado en Cuenca San Lázaro posee ciclos de sedimentación de aproximadamente 110 años en la zona de calibración, pero que debido a la no estacionalidad de nuestra serie de tiempo estos ciclos no se han producido de forma continua para los últimos 5700 años B.P.

IV.5.2. Comparación %C_{org} vs $\Delta^{14}\text{C}$

El radiocarbono se produce en la atmósfera alta mediante el bombardeo con neutrones provenientes del espacio (rayos cósmicos) del ^{14}N . Un aumento en la actividad solar (incremento en manchas solares) está acompañado de un incremento del viento solar, que está compuesto principalmente por partículas ionizadas (protones y electrones) provenientes del sol. Este viento solar refleja los rayos cósmicos y reduce la producción de ^{14}C (Stuiver y Braziunas, 1989), por consiguiente, la concentración de ^{14}C en la atmósfera está anticorrelacionada con los episodios de radiación solar.

Por asimilación biológica de plantas y organismos este ^{14}C atmosférico se incorpora a la biota del planeta, por lo que ésta en todo momento refleja la concentración de este radiosótomo en sus tejidos orgánicos en el momento de su asimilación. Cuando los organismos mueren la asimilación se detiene y el ^{14}C asimilado comienza a desintegrarse convirtiéndose de esta forma en un marcador de tiempo. Una manera de utilizar el ^{14}C asimilado en tejidos biológicos es mediante su medición en la madera de los árboles, donde se puede establecer una relación entre el ^{14}C y la edad calculada a partir del conteo de anillos. Comúnmente la producción de ^{14}C se expresa como $\Delta^{14}\text{C}$, donde este $\Delta^{14}\text{C}$ es la actividad del radiocarbono con relación a la actividad en 1890 (Stuiver y Polach, 1977). La actividad del radiocarbono en 1890 es elegida como la estándar debido a que no se ve influenciada por los eventos de quema de combustibles fósiles que se empezaron a producir durante la revolución industrial.

La principal limitación del $\Delta^{14}\text{C}$ como proxy de radiación solar, es que debido a la gran concentración de C disuelto en el océano en relación al atmosférico, eventos de ventilación en el océano pueden disminuir la concentración de ^{14}C en la atmósfera sin estar ligada dicha disminución a eventos de intensificación de la radiación solar. Teniendo en cuenta esta limitación se considerará que como una primera aproximación, el $\Delta^{14}\text{C}$ es un buen proxy de radiación solar.

Se escogió el $\Delta^{14}\text{C}$ como proxy a comparar con nuestro Factor 1 debido a que se espera que cambios en la radiación solar tuvieran incidencia en la variabilidad física del sistema de la Corriente de California cuyos cambios en la producción primaria se verían reflejados en el %Corg en sedimento.

Al comparar ambas cronologías con el $\Delta^{14}\text{C}$, se observa que para una tasa de sedimentación constante existe coherencia entre el %Corg y el Factor 1 durante el periodo de calibración, y entre el Factor 1 y la producción de $\Delta^{14}\text{C}$ para los últimos 5500 años para el ciclo aproximado de 65 años, en cambio para una tasa de sedimentación variable esta coherencia se observa en el periodo de 150 años aproximadamente. Al igual que en los espectros de varianza conservada los resultados obtenidos fueron diferentes por lo que ambas cronologías no son comparables y el hecho de utilizar una u otra puede variar sensiblemente la interpretación.

Aunque en ambas cronologías las coherencias son significativas y los ciclos tienen importancia en el espectro de varianza conservada del $\Delta^{14}\text{C}$, no la tienen en el espectro de

varianza conservada del Factor 1, por lo que esta diferencia de energía puede estar indicando que el acoplamiento es débil, lo que significa que grandes oscilaciones en el $\Delta^{14}\text{C}$ tienen como respuesta pequeñas variaciones en el %Corg. Teniendo en cuenta la fase de las señales, los eventos de radiación solar estarían anticorrelacionados con el porcentaje de carbono orgánico sedimentado.

En el espectro de varianza conservada del $\Delta^{14}\text{C}$ se observa que los principales ciclos menores de 170 años son de aproximadamente 150, 130, 90 y 60 años. Luego si se propone la correlación débil anteriormente mencionada la duda sería saber porque no se observa en todos estos ciclos y solamente en uno de ellos en ambas cronologías

Para intentar responder dicha pregunta se han de tener en cuenta dos posibilidades: (1) que el Factor 1 sea un buen indicador del %Corg sedimentado, o bien, (2) que el Factor 1 no sea una buen indicador del %Corg sedimentado.

El argumento en contra de que el Factor 1 sea un buen indicador del %Corg sedimentado radica en el hecho que se ha de tener en cuenta que al realizar la regresión lineal simple en la zona de calibración el Factor 1 explica el 34 % de la varianza del %Corg, luego el 66 % de la varianza del Factor 1 puede ser debida a las oscilaciones de otros componentes del sedimento que pueden ser dependientes o independientes del contenido en carbono orgánico. Así, los resultados tanto del análisis de coherencia como de varianza conservada puede que recojan preferentemente las oscilaciones de otros componentes presentes en el sedimento aparentemente relacionados con el %Corg. Esta hipótesis podría ser descartada

si se tuviera en cuenta una tasa de sedimentación variable, ya que como se dijo con anterioridad los espectros del % Corg para la zona de calibración y del Factor 1 para todo el núcleo son similares, además de mostrar coherencia en el periodo de calibración para su ciclo más importante (110 años), luego el Factor 1 estaría recogiendo la variabilidad del periodo más importante del carbono orgánico sedimentado. .

Si se considera que el Factor 1 es un buen indicador del principal ciclo de oscilación del %Corg sedimentado, proponiendo para ello que la tasa de sedimentación es variable, las posibilidades por las cuales no se da dicha relación entre el %Corg y el $\Delta^{14}\text{C}$ son:

- Que el %Corg responda a cambios del $\Delta^{14}\text{C}$ en Cuenca san Lázaro pero que debido a la incertidumbre de las cronologías no sea posible encontrar dicha relación causa efecto.
- Que el $\Delta^{14}\text{C}$ no sea un buen proxy de radiación solar, y que si bien el %Corg varía en función de la variabilidad solar, el $\Delta^{14}\text{C}$ este variando en función de eventos de ventilación oceánica a escala global. Si bien este supuesto es una teoría, hasta la actualidad no ha sido demostrada y se considerarán las oscilaciones en el $\Delta^{14}\text{C}$ como una primera aproximación de las variaciones en la actividad solar.
- Que el %Corg no responda a cambios en la producción primaria en la capa de mezcla y que por lo tanto las oscilaciones en el %Corg no sean una medida directa de cambios en la intensidad de la Corriente de California, si no que

estén relacionadas con eventos en el fondo de la cuenca, tales como eventos de ventilación.

- Que el %Corg en el sedimento este recogiendo los cambios en la intensidad de la corriente de California en Cuenca San Lázaro, pero que dicha variabilidad no responda a cambios en la radiación solar, y que por lo tanto, se haya de buscar otro indicador de la variabilidad física o biogeoquímica a escala regional para hacer las comparativas.

V. Conclusiones

- El método utilizado con el cual se obtuvo una mejor calibración entre la reflectancia de los sedimentos obtenida por espectroradiometría de reflexión, y el contenido de carbono orgánico e inorgánico en los mismos analizados por técnicas de química analítica fue el análisis de factores aplicado sobre la 1^{ra} derivada del espectro de reflectancia en el visible.
- Al comparar este estudio con estudios anteriores que utilizan una metodología similar, que consiste en la medición del espectro de reflectancia en el visible con un espectroradiómetro portátil, la correlación entre el %Corg y el Factor 1, obtenido a partir del análisis de factores sobre la 1^{ra} derivada del espectro, es la más elevada de las encontradas ($r=0.58^*$, $p<0.05$). Al realizar la regresión lineal la varianza explicada por la variable independiente (Factor 1) de la variable dependiente (%Corg) es del 34 %, lo que implica que un 66 % de la varianza del Factor 1 no sabemos a que responde.
- Los principales motivos para las bajas correlaciones son: (1) efecto del agua, (2) efecto matriz, que es provocado por la presencia de otros componentes en el sedimento que hacen que la respuesta no sea lineal, (3) la dilución del %Ca y %Corg debido a la elevada proporción de terrígenos, (4) el efecto del tamaño de grano.
- Debido a las limitaciones comentadas con anterioridad la técnica puede ser utilizada de una forma descriptiva o cualitativa para evaluar cambios importantes en la concentración de sus componentes biogénicos o litogénicos, o bien si se quieren

evaluar cambios de menor importancia en las concentraciones de dichos componentes se han de realizar análisis de coherencia espectral.

- Teniendo en cuenta una tasa de sedimentación variable, el porcentaje de carbono orgánico en el sedimento de Cuenca San Lázaro muestra para los últimos 5700 años una periodicidad aproximada de 110 años.
- Suponiendo que el $\Delta^{14}\text{C}$ y el %Corg son respectivamente buenos indicadores de la intensidad de la radiación solar y la productividad biológica en esta región meridional de la Corriente de California, al considerar una tasa de sedimentación variable existe una anticorrelación débil entre ambos con un periodo de 150 años, para los últimos 5700 años, y si se considera una tasa de sedimentación constante se observa una igual anticorrelación débil entre ambos para un ciclo de 65 años durante los últimos 5500 años en Cuenca San Lázaro.
- De las limitaciones observadas en este estudio sobre la función de correlación entre el espectro y los contenidos en carbono orgánico e inorgánico en los sedimentos, y con el objetivo de maximizar esta correlación se hacen dos recomendaciones: (1) secar los núcleos para minimizar el efecto del agua, (2) aumentar el rango del análisis del espectro hacia el infrarrojo.

VI. Bibliografía citada

- Aguirre-Hernández, E., Gaxiola-Castro, G., Nájera-Martínez, S., Baumgartner, T., Kahru, M. y Mitchell, G. 2004. Phytoplankton absorption, photosynthetic parameters, and primary production off Baja California: summer and autumn 1998. *Deep-Sea Research II*, 51: 799-816.
- Armstrong, R., Lee, C., Hedges, J., Honjo, S. y Wakeham, S. 2002. A new, mechanistic model for organic carbon fluxes in the ocean based on the quantitative association of POC with ballast minerals. *Deep-Sea Research II*, 49: 219-236.
- Balsam, W.L., Deaton, B.C., Full, W.E. y Hurley, P. 1986. Evidence of transport and redistribution of Atlantic superficial sediment from visible light spectra. *Geol. Soc. Am. Abstr. Programs*, 18: 533.
- Balsam, W.L., y Deaton, B.C. 1991. Sediment dispersal in the Atlantic Ocean: Evaluation by visible light spectra. *Reviews in Aquatic Sciences*, 4: 411-447.
- Balsam, W.L. y Wolhart, R. 1993. Sediment dispersal in the Argentine Basin: evidence from visible light spectra. *Deep-Sea Res. Part A*, 40: 1001-1031.
- Balsam, W. L. y Deaton, B.C. 1996. Determining the composition of the late Quaternary marine sediments from NUV, VIS, and NIR diffuse reflectance spectra. *Mar. Geol.*, 134: 31-55.
- Balsam, W., L., Damuth, J., E. y Schneider, R., R. 1997. Comparaison of shipboard vs. Shore-based spectral data from amazon fan cores. Implications for interpreting sediment composition. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 155: 193-215.
- Balsam, W.L., Deaton, B.C. y Damuth, J.E. 1998. The effects of water content on diffuse reflectance spectrophotometry studies of deep-sea sediment cores. *Marine Geology*, 149: 177-189.
- Balsam, W., L., Deaton, B., C. y Damuth, J., E. 1999. Evaluating optical lightness as a Proxy for carbonate content in marine sediment cores. *Marine Geology*, 161: 141-153.
- Balsam, W.L. y Beeson, J.P. 2003. Sea-floor sediment distribution in the Gulf of Mexico. *Deep-Sea Research I*, 50: 1421-1444.

- Barron, J.A., Bukry, D. y Bischo, J.L. 2003a. A 2000-yr-long record of climate from the Gulf of California. In: West, G.J., Blomquist, N.L. (Eds.), Proceedings of the Nineteenth Pacific Climate Workshop, Asilomar, Pacific Grove, CA, March 3rd-6, 2002. Technical Report 71, Interagency Ecological Program for the San Francisco Estuary, Sacramento, CA, 11-21.
- Behl, R. J., y Kennett, J.P. 1996. Brief interstadial events in the Santa Barbara Basin, E Pacific, during the past 60 kyr, *Nature*, 379: 243-246.
- Berger, W., Fischer, K., Lai, C. y Wu, G. 1987. Ocean productivity and organic carbon flux. Part I. Overview and maps of primary production and export production. Technical Report Reference Series 87-30, SIO, Scripps of Oceanography. University of California.
- Berger, W.H. y Wefer, G. 1990. Export production: seasonality and intermittency, and paleoceanographic implications. *Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 89: 245-254.
- Berger, W.H., Wefer, G. y Richter, C. 1998. Color cycles in quaternary sediments from the Congo fan region (site 1075): a statistical analysis. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports, 175: 561-567.
- Berner, R.A. 1989. Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. (Global Planet. Change Sect.)*, 75 :97-122.
- Betzer, P.R., Showers, W.J., Laws, E.A., Winn, C.D., Ditullio, G.R. y Kroopnick, P.M. 1984. Primary productivity and particle fluxes on a transect of the Equator at 153 degrees W in the Pacific Ocean. *Deep-Sea Research*, 31: 1-11.
- Blum, P. 1997. Physical Properties Handbook: A guide to the measurement of physical properties of deep-sea cores. Ocean Drilling Program, 7: 1-11.
- Broecker, W. S. Chemical oceanography. 1974. Harcourt. 214 p.
- Chelton, D.B. 1981. Interannual variability of the California Current-Physical Factors. *CalCOFI Rep.*, 22: 34-48.
- Chester, R. y Elderfield, H. 1966. The infra-red determination of total carbonate in marine carbonate sediments. *Chem, Geol.*, 1: 277-290.
- Chester, R. y Green, R.N. 1968. The infra-red determination of total quartz in sediments and sedimentary rocks. *Chem. Geol.*, 3: 199-212.

- Christopher, W., Brown y Yoder, J.A. 1994. Coccolithophorid blooms in the global ocean. *Journal of Geophysical Research*, 99(C4): 7467-7482.
- Cullen, J.J., Franks, P.J.S, Karl, D.M. y Longhurst, A 2002. Physical influences on marine ecosystem dynamics. *The sea*, John Wiley and Sons, 12: 297-336.
- Damuth, J., E. y Balsam, W., L. 2003. Data Report: Spectral Data from Sites 1165 and 1167. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 188: 1-49.
- Davis, R.E. 1985. Drifter observations of coastal surface currents during CODE: the method and descriptive view. *J. Geophys. Res.*, 90: 4741-4755.
- Decho, A., W., Allison, M., A., Louchard, E., M., Reid, R., P., Stephens, F., C., Voss, K., J., Wheatcroft, R., A. y Taylor, B., B. 2003. Sediments properties influencing upwelling spectral reflectance signatures: The "biofilm gel effect". *Limnol. Oceanog.*, 48 (1, parte 2): 431-443.
- Deuser, W., Ross, E. y Anderson, R. 1981. Seasonality in the supply of sediment to the deep Sargasso Sea and implications for the rapid transfer of the matter to the deep ocean. *Deep-Sea Research*, 28: 495-505.
- Emerson, S. y Bender, M. 1981. Carbon fluxes at the sediment-water interface of the deep-sea: calcium carbonate preservation.. *Journal of Marine Research*, 39(1):139-162.
- Emerson, S., Fischer, K., Reimers, C. y Heggie, D. 1985. Organic carbon dynamics and preservation in deep-sea sediments. *Deep-Sea Research*, 32: 1-22.
- Eppley, R.W. y Peterson, B.J. 1979. Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. *Nature*, 282: 677-680.
- François, R., Honjo, S., Krishfield, R. y Manganini, S. 2002. Factors controlling the flux of organic carbon to the bathypelagic zone of the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4): 1087.
- Gaffey, S.J. 1986. espectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (350-2550 nm.):calcite, aragonite, and dolomite. *Am. Mineral.*, 71: 151-153.
- Giosan, L., Flood, R.D., Grutzner, J., Franz, S., Poli, M. y Hagen, S. 2001. High-resolution carbonate content estimated from diffuse spectral reflectance for Leg 172 Sites. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 172: 1-12.
- Goddard, E.N., Trask, P.D., De Ford, R.K., Rove, O.N., Singewald, J.T. y Overbeck, R.M. 1948. Rock color chart. *Geol. Soc. Am.*

- Harris, S.E., Mix, A.C. y King, T. 1997. Biogenic and terrigenous sedimentation at Ceara Rise, western tropical Atlantic, supports Pliocene-Pleistocene deep-water linkage between hemispheres. 1997. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 154: 331-345.
- Hickey, B.M. 1998. Coastal Oceanography of Western North America from the tip of Baja California to Vancouver island. John Wiley and Sons. The Sea, 11(12):345-393.
- Huyer, A. 1983. Coastal upwelling in the California Current System. Prog. Oceanogr., 12: 259-284.
- Klaas, C. y Archer, D.E. 2002. Association of sinking organic matter with various types of mineral ballast in the deep sea: Implications for the rain ratio. Global Biogeochemical Cycles, 16 (4): 63-77.
- Knauer, G.A., Redalje, D.G., Harrison, W.G. y Karl, D.M. 1990. New production at the VERTEX time-series site. Deep-Sea Research, 37: 1121-1134.
- Kristensen, E., Andersen, F.Ø. y Blackburn, T.H. 1992. Effects of benthic macrofauna and temperature on degradation of macroalgal detritus: The fate of organic carbon. Limnology and Oceanography, 37: 1404-1419.
- Kuwabara, J.S., van Geen, A., McCorkle, D.C., Bernhard, J.M., Zheng, Y. y Topping, B.R. in Morganwalp, D.W. y Buxton, H.T., eds., U.S. Geological Survey Toxic substances Hydrology Program-Proceedings of the Technical Meeting, Charleston, South Carolina, March 8-12, 1999—Volume 2—Contamination of Hydrologic Systems and Related Ecosystems: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4018B.
- Lampitt, R.S. y Antia, A.N. 1997. Particle flux in deep seas: Regional characteristics and temporal variability. Deep-Sea Research, 44 (8): 1377-1403.
- Lee, C. 1992. Controls on organic carbon preservation: The use of stratified water bodies to compare intrinsic rates of decomposition in oxic and anoxic systems. Geochimica and Cosmochimica Acta, 56: 3323-3335.
- Lutz, M., Dunbar, R. y Caldeira, K. 2002. Regional variability in the vertical flux of particulate organic carbon in the ocean interior. Global Biogeochemical Cycles, 16 (3):1037.
- Lundholm, N. y Moestrup, D. 2002. The marine diatom *Pseudo-nitzschia galaxiae* sp. nov. (Bacillariophyceae): morphology and phylogenetic relationships. Phycologia, 41(6): 594-605.

- Lynn, R. J., Biss, K.A., y Ebel, L.E. 1982. Vertical and horizontal distributions of seasonal mean temperature, salinity, sigma-t, stability, dynamic height, oxygen and oxygen saturation in the California Current, 1950-1978. CALCOFI Atlas, 30: 530.
- Lynn, R.J. y Simpson, J.J. 1987. The California Current System: The Seasonal Variability of its Physical Characteristics. *Jour. of Geoph. Res.*, 92(C12):12947-12966.
- Mann, K.H. y Lazier, J.R.N. 1991. Dynamics of marine ecosystems. Biological-Physical interactions in the oceans. Blackwell scientific publications. 161-167.
- Margalef, R. 1978. Life forms of phytoplankton as survival alternatives in an unstable environment. *Oceanol. Acta*, 1: 493-509.
- Martin, J. H., Knauer, G., Karl, D.M. y Broenkow, W. W. 1987. VERTEX: Carbon cycling in the northeast Pacific Deep-Sea Research, 34(2): 267-285.
- Mayer, L.M. 1994a. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chemical Geology*, 114: 347-363.
- McGillicuddy, D.J., Robinson, A.R., Siegel, D.A., Jannasch, H.W., Johnson, R. Dickey, T.D., McNeill, J., Michaels, A.F. y Knap, A.H. 1998. Influence of mesoscale eddies on new production in the Sargasso Sea. *Nature*, 394: 263-266.
- Moller, M.M., Nielse, L.P. y Jorgensen, B.B. 1985. Oxygen responses and mat formation by *Beggiatoa* spp. *Applied and Environmental Microbiology*, 50(2): 373-382.
- Müller, P.J. y Suess, E. 1979. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the ocean, I, Organic carbon preservation. *Deep-Sea Research*, 26: 1347-1362.
- Najjar, R. G., Sarmiento, J.L. y Toggweiler, J.R. 1992. Downward transport and fate of organic matter in the ocean: Simulations with a general circulation model, *Global Biogeochemical Cycles*, 6: 45-76.
- Ortiz, J.D., O'Connell, S.B., DelViscio, J., Dean, W., Carriquiry, J.D., Marchitto, T., Zheng, V. y Geen, A. 2004. Enhanced marine productivity off Western North America during warm climate intervals of the past 52 K.y. *Geology*, 32(6): 521-524.
- Pace, M. L., Knauer, G.A., Karl, D.M. y Martin, J.H. 1987. Primary production and vertical flux in the eastern Pacific Ocean. *Nature*, 325: 803-804.
- Percival, D.P. y Walden, A.T. 1993. Spectral analysis for physical applications. *Multitaper and Conventional Univariate Techniques*. Cambridge University Press, 583.

- Reid, J.L., Roden, G.I. y Wyllie, J.G. 1958. Studies of the California Current system, CALCOFI. Calif. Coop. Oceanic Fish Invest., La Jolla Rep., 6: 27-56
- Ridgwell, A.J. 2003. An end to the “rain ratio” reign?. *Geochemistry, Geophysics and Geosystems*, 4 (6): 1051.
- Reyment, R. y Joreskog, K., G. 1996. *Applied Factor Analysis in the natural Sciences*. Cambridge University Press, 362 p.
- Roemmich, D. y McGowan, J. 1995. Climatic Warming and the decline of Zooplankton in the California Current. *Science*, 267:1324-1326.
- Sarnthein, M., Winn, K., Duplessy, J.C. y Fontugne, M.R. 1988. Global variations of surface ocean productivity in low and mid latitudes: Influence on CO₂ reservoirs of the deep ocean and atmosphere during the last 21,000 years. *Paleoceanography*, 3: 361-399.
- Searle, S., R. 1971. *Linear models*. John Wiley. 532 p.
- Service Manual for the CM 5014. UIC, inc. 30 p.
- Stewart, R.H. 2005. *Introduction to Physical Oceanography*. Department of Oceanography, Texas A & M University, 81-84.
- Smyth, T.J., Moore, G.F., Groom, S.B., Land, P.E. y Tyrrell, T. 2002. Optical modeling and measurements of a coccolithophore bloom. *Applied Optics*, 41(36):7679-7687.
- Stuiver, M. y Polach, H.A. 1977. Discussion: reporting of ¹⁴C data. *Radiocarbon*, 19(3): 355-363.
- Stuiver, M. y Braziunas, T.F. 1989. Atmospheric ¹⁴C and century-scale solar oscillations, *Nature*, 338: 405-407.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., Bard, E., Beck, J.W., Burr, G.S., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, F.G., Plicht, J.V.D. y Spurk, M. 1998. INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal BP. *Radiocarbon*, 40: 1041-1083.
- Suess, E. 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans: Surface productivity and oxygen utilization. *Nature*, 288: 260-263.
- Tcheslavski, G.V. 2005. *Coherence and Phase Synchrony Analysis of Electroencephalogram*.
- Thomsen, L. y Ritzrau, W. 1996. Aggregate studies in the benthic boundary layer at a continental margin. *Journal of Sea Research*, 36: 143-147.

- Teira, E., Mouriño, B., Marañón, E., Perez, V., Pazó, M.J., Serret, P., Armas, D., Escánez, E., Woodward, E.M.S. y Fernández, E. 2005. Variability of chlorophyll and primary production in the Eastern North Atlantic Subtropical Gyre: potential factors affecting phytoplankton activity. *Deep Sea Research I*, 52:569-588.
- Thunell, R.C., Tappa, E. y Anderson D.M. 1995. Sediment fluxes and varve formation in Santa Barbara Basin, offshore California. *Geology*, 23(12): 1083-1086.
- Thunell, R.C. 1998. Particle fluxes in a coastal upwelling zone: sediment trap results from Santa Barbara Basin, California. *Deep-Sea Research II*, 45: 1863-1884.
- Valiela, I. 1995. *Marine Ecological Processes*. Springer. Second Edition, 287 pp.
- Van Geen, A., Zheng, Y., Bernhard, J.M., Cannariato, K.G., Carriquiry, J., Dean, W.E., Eakins, B.W., Ortiz, J.D. y Pike, J. 2003. On the preservation of laminated sediments along the western margin of North America. *Paleoceanography*, 18(4): 1-22.
- Vanden Berg, M., D. y Jarrard, R., D. 2002. Determination of Equatorial Pacific Mineralogy Using Light Absorption Spectroscopy. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, 199. 1-20.
- Villanueva, J. y Hastings, D., W. 1999. A century-scale record of the preservation of chlorophyll and its transformation products in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13): 2281-2294.
- Westland, S. 2000. Frequently asked questions about Colour Physics. Colourware Ltd. <http://www.colourware.co.uk/>
- Wheeler, P.A. y Kokkinakis, S.A. 1990. Ammonium recycling limits nitrate use in the oceanic subarctic Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, 35: 1267-1278.