

# Fertilització dels oceans i clima *Ocean fertilization and climate*

Antoni Rosell Melé<sup>1</sup> i Alfredo Martínez García<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut Català de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) / Universitat Autònoma de Barcelona

<sup>2</sup> ETH Zürich

**Resum:** La fertilització artificial dels oceans amb ferro ha estat proposada com una opció més per mitigar els efectes de l'escalfament global antropogènic. El que es pretendria és estimular els oceans com a principal embornal de CO<sub>2</sub> al planeta en escales de desenes a centenars d'anys. Estudis paleoclimàtics i de fertilització *in situ* des de vaixells, de fet, mostren que l'entrada de ferro en zones on la productivitat primària del fitoplàncton està limitada per aquest nutrient pot incrementar, a vegades, l'exportació de carboni i disminuir la pressió parcial de CO<sub>2</sub> a les aigües superficials de l'oceà i, alhora, el CO<sub>2</sub> atmosfèric. Cal tenir en compte, però, que el procés de fertilització artificial no sempre aconsegueix segrestar carboni a l'oceà profund i pot donar lloc a nombrosos efectes secundaris l'abast dels quals és desconegut. Aquests inclouen l'eutrofització i l'increment de zones anòxiques, canvis en el pH i en la distribució natural global dels nutrients, canvis en l'estructura i composició dels ecosistemes i la generació de gasos amb influència en el clima. Tot plegat fa que, a la comunitat científica, la fertilització artificial dels oceans amb ferro per treure CO<sub>2</sub> de l'atmosfera es vegi com una opció amb poc potencial, ateses les incerteses científiques i els possibles costos ambientals i econòmics inacceptables.

**Paraules clau:** Diòxid de carboni, ferro, fertilització, clima, oceans, nutrients, mitigació.

*Abstract: Artificial iron fertilization of the oceans has been proposed as one of the options to mitigate the effects of anthropogenic global warming. The aim is to enhance the role of the ocean as the Earth's major carbon sink in decadal to centennial timescales. Research on paleoclimate archives and in situ iron fertilization from ships have shown that the input of iron to the oceans in regions where phytoplankton primary productivity is limited by this nutrient may sometimes increase the export of carbon, and decrease the surface ocean CO<sub>2</sub> partial pressure, and thus atmospheric CO<sub>2</sub>. However, artificial iron fertilization does not always bring about deep-ocean carbon sequestration and may lead to a number of side effects whose real magnitude is yet unknown. These effects include eutrophication and the increase of anoxic zones, changes in pH and in the natural global distribution of nutrients, changes in the structure and composition of ecosystems, and the generation of climate-influencing gases. Consequently, the scientific community does not view iron fertilization as a valid climate mitigation strategy, given the existing scientific uncertainties and possibly unacceptable environmental and financial costs.*

**Keywords:** Carbon dioxide, iron, fertilization, climate, oceans, nutrients, mitigation.

## Introducció

La preocupació pel canvi climàtic ha portat la comunitat internacional a buscar acords per limitar les emissions antròpiques de gasos d'efecte hivernacle. Malgrat tot, les emissions de CO<sub>2</sub> s'han incrementat en les darreres dècades per sobre de les previsions més pessimistes.<sup>1</sup> Això està portant a considerar de manera cada vegada més seriosa opcions tecnològiques per eliminar CO<sub>2</sub> directament de l'atmosfera amb tècniques de geoenginyeria. Aquestes busquen reduir l'impacte de l'escalfament global

intervenint en el funcionament a escala global de processos del Sistema Terra. Una d'aquestes metodologies es basa a estimular la captació de CO<sub>2</sub> per un dels embornals naturals més importants de carboni: l'oceà.<sup>2</sup> En els propers mil·lennis, els oceans captaran quasi tot el CO<sub>2</sub> que s'ha generat de la crema de combustibles fòssils.<sup>3</sup> Es pretén accelerar aquest procés estimulando el creixement dels organismes fotosintètics marins amb la fertilització artificial dels oceans amb ferro a una escala prou gran, i durant prou temps, perquè tinguin efectes climàtics globals.<sup>4,5</sup> L'objectiu seria incrementar la capacitat natural de l'oceà de segrestar CO<sub>2</sub>, és a dir, d'emmagatzemament de CO<sub>2</sub> a l'interior de l'oceà. Aquesta idea ha sorgit de la interpretació d'estudis científics sobre el canvi climàtic natural durant els cicles interglacials, i experiments sobre els factors naturals que limiten la productivitat marina i controlen el bescanvi de carboni entre l'oceà i l'atmosfera.

Correspondència: Antoni Rosell Melé

Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals

Campus de la UAB, Bellaterra, edifici C. 08193 Cerdanyola del Vallès

Tel.: +34 935 813 583

A/e: [antoni.rosell@uab.cat](mailto:antoni.rosell@uab.cat)

## El cicle de carboni marí

A l'oceà, el carboni és transportat entre les aigües superficials i profundes per dos processos amb una magnitud similar.<sup>2,6</sup> L'un és la «bomba de solubilitat», que està impulsada per la circulació oceànica i la solubilitat del CO<sub>2</sub> en aigua de mar, i l'altre és la «bomba biològica», que està governada per la productivitat primària del fitoplàncton marí.<sup>2,7</sup> Aquests organismes representen menys de l'1 % de la biomassa fotosintètica, però són els responsables de la fixació de vora la meitat del carboni a la Terra.<sup>2</sup> El carboni que produeixen és majoritàriament consumit per altres organismes a les aigües superficials i retornat a l'atmosfera com a CO<sub>2</sub>. Però una part del carboni orgànic s'enfonsa cap als fons marins, de manera que es redueix la concentració de CO<sub>2</sub> a la superfície de l'oceà i s'incrementa a l'oceà profund.<sup>8</sup>

Sobre quasi tota la superfície de l'oceà, la producció del fitoplàncton (producció primària) està limitada per la llum i el subministrament de nutrients a la zona superficial del mar on arriba la llum del Sol: la zona fòtica. El cicle de creixement del fitoplàncton s'estriona en el moment que s'exhaureix un dels nutrients essencials, i si aquest es reposa, per exemple, transferint-lo cap a la superfície des d'aigües més profundes, s'acabarà limitant quan manqui algun altre nutrient essencial.<sup>9</sup> En aquest concepte de la deficiència superficial dels nutrients es basa la idea que la fertilització artificial dels oceans es pot emprar per augmentar la productivitat de la zona fòtica, i així estimular la bomba biològica de carboni i incrementar la captació de CO<sub>2</sub> antropogènic per part dels oceans. Ara bé, la validesa d'aquesta estratègia rau en el fet que el carboni ha de romandre aïllat de la superfície de l'oceà, per tal que no torni a l'atmosfera, per períodes de més d'un segle.<sup>10</sup> Es considera que l'increment de la producció primària hauria de resultar en l'exportació i el «segrest» del carboni a l'oceà profund (per sota dels 200-1.000 m).<sup>8</sup>

## El ferro i els nutrients essencials

Els nutrients essencials principals que limiten el funcionament de la bomba biològica de carboni a la majoria de l'oceà són el N i el P. No obstant això, hi ha extenses regions oceàniques al Pacífic Nord-est, al Pacífic Equatorial i, sobretot, a l'oceà Antàrtic on el N i el P sempre estan en excés a la superfície del mar (figura 1) i, en canvi, la biomassa del fitoplàncton és menor del que correspondria.<sup>11, 12</sup> Aquestes àrees es coneixen com

a *high-nutrient, low-chlorophyll* (HNLC), perquè la concentració de fitoplàncton (i, per tant, de clorofil·la) és baixa en relació amb les altes concentracions de nutrients. Fa dècades es va demostrar que la manca de ferro disponible biològicament és el que evita que el fitoplàncton creixi i tregui profit de l'excés de N i P que existeix en aquestes regions.<sup>12</sup>

## La fertilització natural en el passat: el paper de la pols

Una de les fonts principals de ferro a l'oceà és la pols dels continents, i les regions HNLC en reben una quantitat petita, actualment.<sup>13</sup> Ara bé, la quantitat de pols a l'atmosfera i que s'ha dipositat a l'oceà ha variat de manera cíclica en el passat i ha estat molt més gran que actualment en cada un dels períodes glacials del darrer milió d'anys, justament quan el CO<sub>2</sub> a l'atmosfera ha estat menor.<sup>14, 15</sup> Això és consistent amb la noció que quan es diposita més pols a l'oceà, que és rica en ferro, la bomba biològica transporta més CO<sub>2</sub> a l'oceà profund. De fet, John Martin, el científic que va proposar per primera vegada la «hipòtesi del ferro» als anys noranta, va arribar a dir de broma: «Doneu-me mig vaixell carregat de ferro i us donaré una edat de gel.»<sup>12, 16</sup> La «hipòtesi del ferro» inicialment va ser acollida amb escepticisme, però, en les dues darreres dècades, els geoquímics han demostrat que és un dels mecanismes que explica els canvis a l'atmosfera de CO<sub>2</sub> entre períodes glacials i interglacials.<sup>20</sup> Una sèrie de reconstruccions climàtiques ha demostrat que la quantitat de ferro dipositada a l'oceà Antàrtic (la regió HNLC més important) augmenta durant els períodes glacials, cosa que dona lloc a un increment significatiu de la productivitat marina i, per tant, de la quantitat de carboni segrestada al fons de l'oceà.<sup>17, 20-22</sup> (figura 2). Utilitzant aquestes observacions, s'ha estimat, mitjançant models biogeoquímics, que aquest fenomen pot explicar fins a 40 ppmv del descens de CO<sub>2</sub> atmosfèric observat durant els períodes glacials.<sup>23, 24</sup> Ara bé, tot i que aquests estudis indiquen que el procés de fertilització ha funcionat de forma natural durant els períodes glacials, s'ha d'anar amb compte a l'hora d'extrapolar aquests resultats a l'oceà actual. En primer lloc, s'ha de tenir en compte l'escala temporal i espacial, ja que les observacions del passat corresponen a un increment sostingut de l'aportació de ferro durant desenes de milers d'anys i que afectava la pràctica totalitat de l'oceà Antàrtic. A més, també cal recordar que la circulació oceànica durant els períodes glacials era completament diferent de l'actual, ja que l'oceà

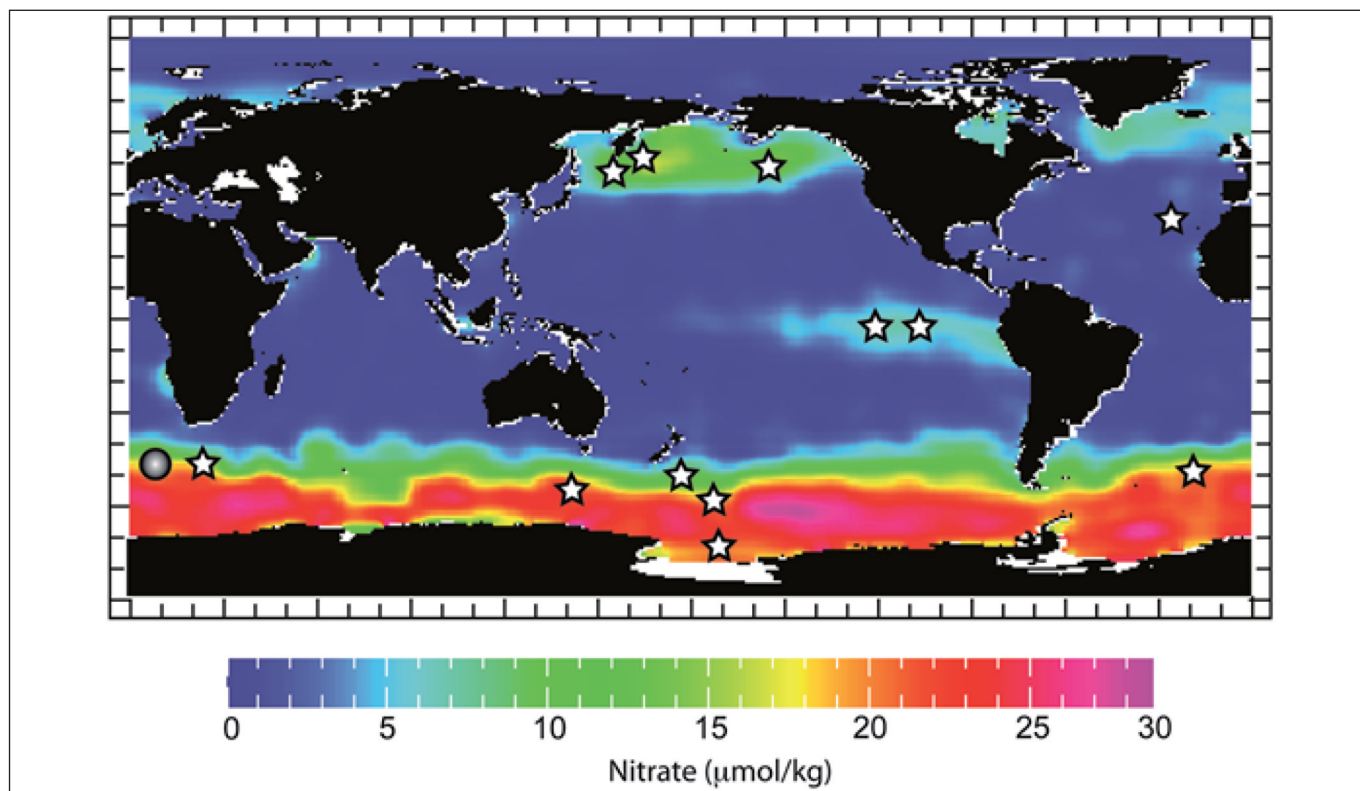


FIGURA 1. Distribució del nitrat en aigües superficials i localització dels punts on s'han dut a terme experiments de fertilització amb ferro des de vaixells. Les zones HNLC (altes en nutrients i baixes en clorofil·les) corresponen a aquelles regions en el mapa amb colors vermellinos o verds, on precisament les concentracions de nitrat són més altes. El cercle que apareix a l'Atlàntic Sud correspon a la localització de les dades del testimoni sedimentari a la figura 2.

profund estava més aïllat de l'atmosfera, la qual cosa reduïa l'intercanvi de carboni amb la superfície i feia l'oceà més eficient a l'hora de segrestar carboni.

## Experiments de fertilització amb ferro

Una demostració directa del paper del ferro en la productivitat s'ha obtingut dels experiments de fertilització amb ferro realitzats a regions HNLC de l'oceà obert del Pacífic Equatorial i Subàrtic, i a l'oceà Antàrtic (figura 1). Els dotze experiments realitzats des del 1993 es poden considerar de petita escala (menys de 300 km<sup>2</sup>) i de curta durada (menys de quaranta dies).<sup>25,26</sup> Una dificultat és que el ferro que es diposita de forma natural en aigua de mar és molt poc soluble (dominat per hidròxids fèrrics).<sup>27</sup> En els experiments el ferro es va afegir com a sulfat, ja que és un fertilitzant agrícola freqüent i relativament soluble. El sulfat de ferro es dissol en aigua de mar acidificada (pH 4) i es bombeja a l'oceà des del

vaixell en moviment. La solució acídica es neutralitza ràpidament quan es barreja amb l'aigua del mar i el ferro es transforma en una espècie insoluble. Diversos experiments van haver de refertilitzar el mar, ja que el ferro desapareixia massa ràpidament a causa de la formació de complexos orgànics i adsorció a partícules i col·loïdes orgànics.<sup>16,28</sup> El ferro afegit pot desaparèixer de la superfície abans de ser aprofitat pel fitoplàncton.

Els increments de biomassa atribuïts a la injecció de ferro van resultar en una reducció dels nivells de CO<sub>2</sub> a les aigües superficials.<sup>25,29</sup> Ara bé, l'exportació de CO<sub>2</sub> com a carboni cap a l'oceà profund ha variat molt entre els estudis en funció de diferents factors, com ara els nutrients afegits i els processos que els eliminen, factors diversos limitants sobre el creixement de la biomassa, i condicions ambientals (per exemple, vent i onatge).<sup>26</sup> De fet, només dos estudis han observat un increment en el carboni exportat, encara que en proporcions diferents.<sup>30</sup> S'han obtingut també respostes inesperades. Per exemple, la repetició d'un experiment a la mateixa zona

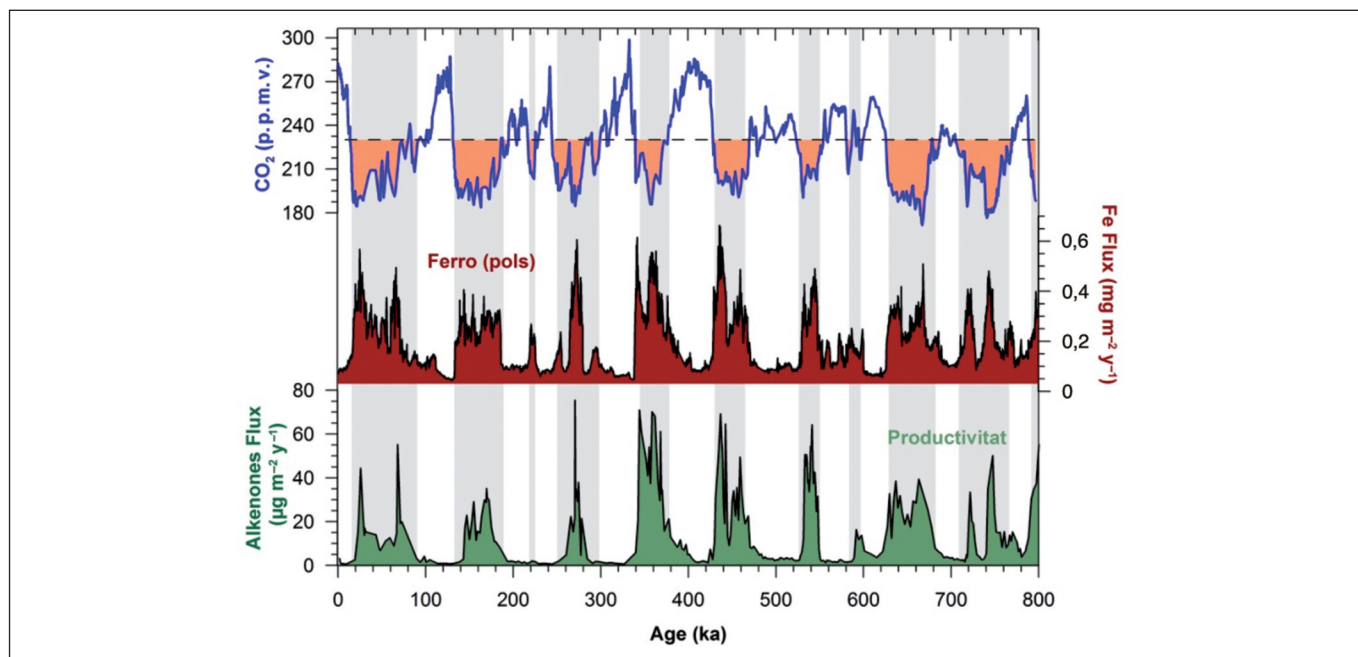


FIGURA 2. Variació en ferro i productivitat exportada a l'oceà Subantàrtic<sup>14,17</sup> en comparació amb les concentracions de CO<sub>2</sub> atmosfèric obtingudes d'un testimoni de gel de l'Antàrtida<sup>18,19</sup> durant els darrers vuit-cents mil anys. Les dades de ferro i productivitat s'han obtingut del testimoni sedimentari ODP1090, recollit per l'Ocean Drilling Project (figura 1).

de l'oceà Pacífic Nord-oest dos anys seguits va resultar en el creixement de comunitats fitoplanctòniques diferents i quantitats de biomassa totals també diferents.<sup>25,26</sup>

## Efectes secundaris de la fertilització

Els resultats d'alguns dels experiments van ser suficientment indicatius perquè alguns emprenedors vulguin explotar la fertilització per ferro com a instrument de geoenginyeria amb fins comercials.<sup>4,5</sup> En contra d'això, alguns membres de la comunitat científica argumenten que els experiments realitzats no foren dissenyats per avaluar la viabilitat de la fertilització per ferro com una estratègia de mitigació de carboni, i que de fet cal continuar investigant els impactes biogeoquímics i ecològics dels experiments, és a dir, els efectes secundaris.<sup>5,31</sup> En la discussió d'efectes secundaris sovint es fa referència al fet que una característica pròpia dels oceans és el transport a llargues distàncies de qualsevol material, sigui sòlid, líquid o gas, resultat de processos de barreja, deposició i de la circulació oceànica en escales de temps d'hores a segles.<sup>26</sup> La fertilització de l'oceà, encara que es realitzi a una escala local, per força impactarà tard o d'hora sobre regions enormes dels oceans, probablement força temps després que l'experiment

hagi conclòs.<sup>26</sup> Aquest fet també dificulta enormement la verificació dels resultats de qualsevol acció de fertilització. Per exemple, es pot donar el cas que, en incrementar el consum de N i P, es pot reduir la productivitat en zones allunyades de l'àrea de fertilització que abans rebien aquest excés de nutrients.<sup>26,32</sup> La fertilització d'aigües internacionals podria reduir la fertilitat al voltant d'illes o països que no estaven involucrats en l'activitat de la fertilització. Una de les conseqüències podria ser la redistribució o reducció dels bancs de pesca. De fet, la llista de possibles efectes secundaris és extensa.<sup>5,26,33</sup>

### Impactes sobre l'oxigen i el pH

L'objectiu de la fertilització dels oceans, per disseny, és aconseguir un canvi en l'ecologia i la seva eutrofització. Sembla, per tant, obvi esperar que, com a resultat de la descomposició de la biomassa creada per la fertilització, tingui lloc una disminució en els nivells d'oxigen en les zones subsuperficials que, en funció de la circulació regional, serà més o menys extensa. En els experiments realitzats fins ara, no s'ha observat una reducció de l'oxigen a profunditats mitjanes, probablement a causa de l'escala limitada i de la curta durada dels experiments. Tot i així, és inevitable que hagi de disminuir l'oxigen dissolt a la columna oceànica a causa de l'augment

del flux exportat de carboni. Els nivells d'oxigen dissolt, evidentment, influeixen directament sobre els organismes marins, així com en tot un reguitzell de processos químics, inclòs el reciclatge dels nutrients. Els llindars crítics depenen de cada procés, però són més grans de zero i se situen en un rang de 5-40  $\mu\text{mol O}_2/\text{l}$ .<sup>26</sup> D'altra banda, l'increment del flux de carboni augmentarà també la biomassa a causa de l'aliment que arriba al fons marí, sempre que l'oxigen sigui suficient. Això pot tenir un efecte positiu o negatiu sobre la biodiversitat del fons marí en funció del tipus d'ecosistema.<sup>32</sup> De fet, es creu que hi ha un flux de carboni òptim que crea unes condicions màximes de biodiversitat.<sup>26</sup> Si aquest augmenta, pot succeir que s'acabi descomponent massa matèria orgànica i minvin l'oxigen dissolt i la diversitat. En tot cas, un augment de la biomassa al fons marí portarà a un increment del  $\text{CO}_2$  respirat, la qual cosa pot fer que disminueixi el pH de l'oceà profund.<sup>34</sup> La conseqüència d'això podria ser que es comencin a dissoldre biominerals carbonatats a unes profunditats cada vegada menors i es restringeixin els hàbitats d'organismes del mar profund que fan les seves closques i altres estructures amb carbonat, com ara els coralls profunds.

### *Emissió de gasos amb impactes climàtics*

El creixement del fitoplàncton va associat a l'emissió de diferents gasos, directament o indirecta. Un dels més estudiats és el dimetilsulfur (DMS), emès directament per algunes espècies de fitoplàncton i que pot influenciar el clima, ja que contribueix a la formació de partícules que promouen la formació de núvols.<sup>35</sup> Un increment de les emissions de DMS podria potencialment reforçar els efectes de mitigació climàtica de la fertilització per ferro en incrementar l'albedo de la Terra.<sup>36</sup>

La descomposició de la biomassa pot produir gasos d'efecte hivernacle com el  $\text{N}_2\text{O}$  i el  $\text{CH}_4$ , amb potencials d'escalfament global tres-centes vint i vint vegades més grans que el  $\text{CO}_2$ , respectivament.<sup>37,38</sup> Per tant, l'emissió d'aquests gasos podria compensar els efectes buscats a través del segrest marí del  $\text{CO}_2$ .<sup>39</sup> En tot cas, el  $\text{CH}_4$  no es considera tan important, en aquest efecte, atès que ja el produeixen a bastament alguns organismes i és usat com a font d'energia i es converteix en  $\text{CO}_2$  abans de sortir a l'atmosfera. L'oceà, no obstant això, és una font important de  $\text{N}_2\text{O}$  i qualsevol increment en la seva producció serà emès a l'atmosfera. Si la fertilització té lloc en

aigües pobres en oxigen (com, per exemple, als tròpics), la producció de  $\text{N}_2\text{O}$  pot ser gran i compensar en un 40-70 % els beneficis de la reducció del  $\text{CO}_2$  després de cent anys.<sup>32</sup> En canvi, si la fertilització es fa en aigües de l'oceà Austral, que són riques en oxigen, la compensació per emissió de  $\text{N}_2\text{O}$  podria ser d'un 10 %. En tot cas, la confiança que es tingui en aquests valors depèn de la fiabilitat dels models climàtics emprats per calcular-los i el poc coneixement que es té sobre els processos de producció de  $\text{N}_2\text{O}$  quan es descompon la matèria orgànica. De fet, només s'han observat petits increments en la producció de  $\text{N}_2\text{O}$  durant els experiments de fertilització.<sup>40,41</sup>

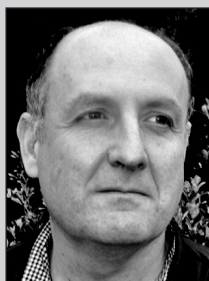
## Conclusió

Fa un parell de dècades, la fertilització artificial dels oceans amb ferro semblava un procés molt eficient per exportar als fons oceànics grans quantitats de carboni, on romandria aïllat de l'atmosfera entre cent i mil anys. Es creia que afegint a l'oceà 1 tona de ferro es podrien segrestar més de 100.000 tones de carboni. En canvi, els experiments de fertilització fets fins ara indiquen que el segrest seria de menys de 5.000 tones. L'eficiència del procés depèn de dos factors que són difícils d'estimar: l'un és el carbó exportat a l'oceà profund per una quantitat determinada de nutrients, i l'altre és la proporció del  $\text{CO}_2$  atmosfèric que es converteix en carboni a la superfície del mar i que pot ser exportat. A més a més, cal comptar el temps que el carboni romandrà en els fons oceànics, que només es pot estimar mitjançant l'ús de models que estan en constant evolució i són més realistes a mesura que els cicles biogeoquímics marins es van comprénent. En tot cas, en la comunitat científica, el consens sembla ser que el potencial de la fertilització artificial dels oceans amb ferro per treure  $\text{CO}_2$  de l'atmosfera és petit.<sup>33,42</sup> Cal, a més, tenir en compte que la fertilització dels oceans és un procés que es pot considerar de contaminació a gran escala que tindria efectes nocius per als ecosistemes naturals. Els efectes secundaris potencials poden incloure l'eutrofització i l'increment de zones anòxiques, canvis en el pH i en la distribució natural global dels nutrients, canvis en l'estructura i composició dels ecosistemes i la generació de gasos amb influència en el clima. Aquests costos farien inacceptable la fertilització per ferro com a opció per mitigar el canvi climàtic, independentment de qualsevol benefici que se'n pugui derivar.

## Referències

1. Peters, G. P.; Marland, G.; Le Quéré, C.; Bodeu, T.; Canadell, J. G.; Raupach, M. R. *Nature Clim. Change* 2012, 2, 2–4. També disponible en línia a: <<http://www.nature.com/nclimate/journal/v2/n1/abs/nclimate1332.html#supplementary-information>>.
2. Falkowski, P.; Scholes, R. J.; Boyle, E.; Canadell, J.; Canfield, D.; Elser, J.; Gruber, N.; Hibbard, K.; Höglberg, P.; Linder, S.; Mackenzie, F. T.; Moore, B.; Pedersen, T.; Rosenthal, Y.; Seitzinger, S.; Smetacek, V.; Steffen, N. *Science* 2000, 290, 291–296. DOI: 10.1126/science.290.5490.291.
3. Archer, D.; Eby, M.; Brovkin, V.; Ridgwell, A.; Cao, L.; Mikolajewicz, U.; Caldeira, K.; Katsumi, M.; Munhoven, G.; Montenegro, A.; Tokos, K. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 2009, 37, 117–134. DOI: 10.1146/annurev.earth.031208.100206.
4. Strong, A. L.; Cullen, J. J.; Chisholm, S. W. *Oceanography* 2009, 22, 236–261.
5. Wallace, D.; Law, C.; Boyd, P.; Collos, Y.; Croot, P.; Denman, K.; Lam, P.; Ulf, R.; Takeda, S.; Williamson, P. *Ocean fertilization: A scientific summary for policy makers*. IOC; UNESCO: Paris, 2010.
6. Sarmiento, J. L.; Murnane, R.; Le Quéré, C. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B: Biological Sciences* 1995, 348, 211–219. DOI: 10.1098/rstb.1995.0063.
7. Marinov, I.; Follows, M.; Gnanadesikan, A.; Sarmiento, J. L.; Slater, R. D. *Journal of Geophysical Research, Oceans* 2008, 113, C07032. DOI: 10.1029/2007jc004598.
8. Gnanadesikan, A.; Marinov, I. *Marine Ecology, Progress Series* 2008, 364, 289–294. DOI: 10.3354/meps07550.
9. Howarth, R. W. *Annual Review of Ecology and Systematics* 1988, 19, 89–110. DOI: 10.1146/annurev.es.19.110188.000513.
10. IPCC. *Climate Change 2007: The physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press: Cambridge, 2007.
11. Cullen, J. J. *Limnology & Oceanography* 1991, 36, 1578–1599.
12. Martin, J. H. *Paleoceanography* 1990, 5, 1–13.
13. Mahowald, N. M.; Engelstaedter, S.; Mo, C.; Sealy, A.; Artaxo, P.; Benítez, C.; Bonnet, S.; Chen, Y.; Chuang, P. Y.; Cohen, D. D.; Dulac, F.; Herut, B.; Johansen, A. M.; Kubilay, N.; Losmo, R.; Maenhaut, W.; Paytan, A.; Prospero, J. M.; Shank, L. M.; Siefert, R. L. *Annual Review of Marine Science* 2009, 1, 245–278.
14. Martínez Garcia, A.; Rosell Melé, A.; Geibert, W.; Gersonde, R.; Masqué, P.; Gaspari, V.; Barbante, C. *Paleoceanography* 2009, 24, 1207.
15. Petit, J. R.; Jouzel, J.; Raymand, D.; Barkov, N. I.; Barnola, J. M.; Basile, I.; Bender, M.; Davis, M.; Delmotk, M.; Kotlyakov, V. M.; Legraud, M.; Lipenkov, V. Y.; Lorius, C.; Ritz, C.; Saltzman, E.; Stievenard, M. *Nature* 1999, 399, 429–436.
16. Boyd, P. W. *Surface Ocean–Lower Atmosphere Processes, Geophys. Monogr. Ser.* 2009, 187, 161–179.
17. Martínez Garcia, A.; Rosell Melé, A.; Jaccard, S. L.; Geibert, W.; Sigman, D. M.; Haug, G. H. *Nature* 2011, 476, 312–315.
18. Lüthi, D.; Le Floch, M.; Beuiter, B.; Blumier, T.; Barnola, J. M.; Siegenthaler, U.; Raymand, D.; Jouzel, J.; Fischer, H.; Kawamura, K.; Stocker, T. F. *Nature* 2008, 453, 379–382.
19. Siegenthaler, U.; Stocker, T. F.; Monnin, E.; Lüthi, D.; Schwander, J.; Stauffer, B.; Raymand, D.; Barnola, J. M.; Fischer, H.; Masson-Delmonte, V.; Jouzel, J. *Science* 2005, 310, 1313–1317.
20. Sigman, D. M.; Boyle, E. A. *Nature* 2000, 407, 859–869.
21. Kumar, N.; Anderson, R. F.; Mortlock, R. A.; Froelich, P. N.; Kubik, P.; Dittrich-Hannen, B.; Suter, M. *Nature* 1995, 378, 675–680.
22. Kohfeld, K. E.; Le Quéré, C.; Harrison, S. P.; Anderson, R. F. *Science* 2005, 308, 74–78.
23. Hain, M. P.; Sigman, D. M.; Haug, G. H. *Global Biogeochem. Cycles* 2010, 24, GB4023. DOI: 10.1029/2010gb003790.
24. Sigman, D. M.; Hain, M. P.; Haug, G. H. *Nature* 2010, 466, 47–55.
25. Boyd, P. W.; Jickells, T.; Law, C. S.; Blain, S.; Boyle, E. A.; Buesselar, K. O.; Coale, K. H.; Culleu, J. J.; Baar, H. J. W. de; Follows, M.; Harvey, M.; Lancelot, C.; Levasseur, M.; Owens, N. P. J.; Pollard, R.; Rikvin, R. B.; Sarmiento, J.; Schoemann, V.; Smetacek, V.; Takeda, S.; Tsuda, A.; Turner, S.; Watson, A. J. *Science* 2007, 315, 612–617. DOI: 10.1126/science.1131669.
26. Lampitt, R. S.; Achterberg, E. P.; Anderson, T. R.; Hugues, J. A.; Iglesias-Rodríguez, M. D.; Kelly-Gerrein, B. A.; Lucas, M.; Popova, E. E.; Sanders, R.; Shepherd, J. G.; Smythe-Wright, D.; Yod, A. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 2008, 366, 3919–3945. DOI: 10.1098/rsta.2008.0139.
27. Schroth, A. W.; Crusius, J.; Sholkovitz, E. R.; Bostick, B. C. *Nature Geoscience* 2009, 2, 337–340. DOI: 10.1038/ngeo501.
28. Bowie, A. R.; Maldonado, M. T.; Frew, R. D.; Croot, P. L.; Achterberg, E. P.; Fauzi, R.; Mantoura, C.; Worsfold, P. J.; Law, C. S.; Boyd, P. W. *Deep–Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 2001, 48, 2703–2743.

29. Baar, H. J. W. de; Boyd, P. W.; Coale, K. H.; Laudry, M. R.; Tsuda, A.; Assmy, P.; Bakke, D. C. E.; Bozec, Y.; Barber, R. T.; Bzenzinsky, M. A.; Boyé, M.; Gervais, F.; Harrison, P. J.; Laan, P.; Lancelot, P.; Law, C. S.; Levasseur, M.; Millero, F. J.; Nogiri, Y.; Riebesell, U.; Salto, H.; Takeda, H.; Waite, A. M.; Wong, C. S. *Journal of Geophysical Research C: Oceans* 2005, 110, 1-24.
30. Bishop, J. K. B.; Wood, T. J.; Davis, R. E.; Sherman, J. T. *Science* 2004, 304, 417-420. DOI: 10.1126/science.1087717.
31. Buesseler, K. O.; Doney, S. C.; Karl, D. M.; Boyde, P. W.; Caldeira, K.; Chai, F.; Coale, K. H.; Baar, H. J. W. de; Falkowski, P. G.; Johnson, K. S.; Lampitt, R. S.; Michaels, A. F.; Naqui, S. W. A.; Smetacek, V.; Takeda, S.; Watson, A. J. *Science* 2008, 319, 162-162. DOI: 10.1126/science.1154305.
32. Cullen, J. J.; Boyd, P. W. *Marine Ecology Progress Series* 2008, 364, 295-301.
33. Strong, A.; Chisholm, S.; Miller, C.; Cullen, J. *Nature* 2009, 461, 347-348. DOI: 10.1038/461347a.
34. Cao, L.; Caldeira, K. *Climatic Change* 2010, 99, 303-311. DOI: 10.1007/s10584-010-9799-4.
35. Andreae, M. O. *Marine Chemistry* 1990, 30, 1-29.
36. Law, C. S. *Marine Ecology Progress Series* 2008, 364, 283-288.
37. Fuhrman, J. A.; Capone, D. G. *Limnology & Oceanography* 1991, 36, 1951-1959.
38. Jain, A. K.; Briegleb, B. P.; Minschwaner, K.; Wuebbles, D. J. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 2000, 105, 20773-20790.
39. Jin, X.; Gruber, N. *Geophysical Research Letters* 2003, 30, OCE 3-1 - OCE 3-4.
40. Walter, S.; Peeken, I.; Lochte, K.; Webb, A.; Bange, H. W. *Geophysical Research Letters* 2005, 32, 1-4.
41. Law, C. S.; Ling, R. D. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 2001, 48, 2509-2527. DOI: 10.1016/S0967-0645(01)00006-6.
42. Chisholm, S. W.; Falkowski, P. G.; Cullen, J. J. *Science* 2001, 294, 309-310.



A. Rosell Melé



A. Martínez Garcia

Antoni Rosell Melé és enginyer químic per l'Institut Químic de Sarrià i doctor en química per la Universitat de Bristol (Regne Unit). Des del 2001, és professor de recerca de la Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats, a l'Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals, i professor associat del Departament de Geografia de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Alfredo Martínez Garcia és llicenciat en ciències ambientals i doctor en ciències ambientals per la Universitat Autònoma de Barcelona. El títol de la seva tesi fou *On the role of the Southern Ocean in Plio-Pleistocene climate evolution*. Actualment és investigador al Departament de Geologia de l'ETH Zürich (Suïssa).