

Estratigrafía molecular: los biomarcadores como indicadores de cambios climáticos y ambientales en la historia del Sistema Tierra

Molecular Stratigraphy: biomarkers as proxies for climatic and environmental changes through Earth System history

MARIA LUISA QUIJANO¹ Y JOSÉ MANUEL CASTRO²

¹ Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Facultad de Ciencias Experimentales, CEACTierra, Universidad de Jaén. E-mail: lquijano@ujaen.es

² Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, CEACTierra, Universidad de Jaén. E-mail: jmcastro@ujaen.es

Resumen Los biomarcadores son moléculas orgánicas presentes en sedimentos y rocas sedimentarias que contienen información sobre los organismos que las generaron, y las condiciones ambientales en que vivieron y se depositaron. Se trata de “informadores moleculares” que contienen valiosas claves sobre la historia de la Tierra. Los biomarcadores registran la evolución biológica en paralelo a la historia ambiental de la Tierra, y en los últimos años se están abriendo paso como una potente herramienta en el campo de la Estratigrafía para el estudio e interpretación del registro sedimentario. En este artículo revisamos los conceptos básicos sobre los biomarcadores: principales tipos, composición química e isotópica, origen, procesos de preservación y transformaciones postdeposicionales, y principales técnicas de análisis. La segunda parte se centra en las aplicaciones más relevantes al estudio del registro sedimentario, como indicadores de los organismos de los que proceden, la productividad marina y continental, condiciones de oxigenación de los ambientes marinos y la paleoclimatología (paleotemperaturas y paleoconcentraciones de CO₂ atmosférico).

Palabras clave: Biomarcadores, Estratigrafía, Geoquímica orgánica, paleoambientes, paleoclimatología.

Abstract Biomarkers are organic molecules that are found in sediments and sedimentary rocks and contain information about their precursor organisms and their sedimentary environments. They are “molecular informants” containing valuable clues about the history of Earth. Biomarkers record the biological evolution along with the environmental history of Earth, and in recent years they have become powerful tools in Stratigraphy, contributing to the study and interpretation of the sedimentary record. This article reviews the fundamental concepts about biomarkers: main types, chemical and isotopic composition, origin, preservation and transformation processes, and basic analytical procedures. The second part focuses on their foremost applications: their use as proxies for biological origin, marine and continental productivity, oxygen content in marine water and sediments, and finally as paleoclimate archives (proxies for paleotemperatures and paleoconcentrations of atmospheric CO₂).

Keywords: Biomarkers, Stratigraphy, Organic Geochemistry, paleoenvironments, paleoclimatology.

INTRODUCCIÓN

Los biomarcadores, también conocidos como marcadores biológicos o fósiles geoquímicos (Eglinton et al., 1964), son moléculas orgánicas, en su mayoría derivadas de los lípidos de los organismos, que se encuentran en los sedimentos y han sido preservadas intactas o sólo con cambios estructurales mínimos a lo largo de los procesos sedimentarios y diagenéticos. Estos compuestos contienen infor-

mación sobre sus precursores, las condiciones ambientales en las que vivieron los organismos que los originaron y los procesos de transformación que han experimentado (Gaines et al., 2009).

La Geoquímica Orgánica es la rama de la ciencia que estudia los biomarcadores y tuvo sus comienzos de la mano de la geología del petróleo durante la segunda mitad del siglo XX. Las rocas madre de petróleo contienen un importante porcentaje de materia orgánica, lo que ha llevado a la estimación

de que las rocas sedimentarias en su conjunto podrían contener 10.000 veces más materia orgánica que toda la biosfera! (Gaines et al., 2009). Si bien los primeros pasos y los grandes avances fueron de la mano de la prospección petrolífera, pronto se reconoció que las posibilidades de obtener información de estos compuestos eran prácticamente infinitas. En estrecha relación con la Estratigrafía, que se encarga de poner en contexto temporal y espacial los datos procedentes de los biomarcadores, estos encierran claves sobre cómo fueron los climas del pasado, ofrecen información sobre el tipo de organismos existentes o sobre las variaciones ambientales ocurridas a lo largo de la historia geológica.

Los biomarcadores pueden constituir potentes herramientas para la correlación estratigráfica, o para las reconstrucciones sedimentológicas. Su utilidad se extiende además a ámbitos de investigación tan dispares como los inicios de la vida en la Tierra, las posibles evidencias de vida extraterrestre, la polución en una zona costera, la geoarqueología o la geología forense. La idea de moléculas como archivos que albergan información a través del tiempo geológico y del espacio, es la que sustenta el concepto de biomarcador (Gaines et al., 2009).

Este artículo no pretende ser una revisión exhaustiva sobre biomarcadores, sino una introducción a la materia, accesible a cualquier lector atraído por este tema, que fue considerado por Fernández-Martínez (2013) en esta revista como uno de los enfoques emergentes en la investigación de la historia de la Tierra. En la primera parte de este capítulo nos centraremos en los conceptos básicos sobre los biomarcadores (origen, formación, preservación, clasificación y características isotópicas) y la segunda la dedicaremos a revisar las principales aplicaciones de los biomarcadores en el estudio del registro estratigráfico.

El estudio de los biomarcadores tiene un claro carácter multidisciplinar, de modo que su docencia estuvo en origen especialmente ligada a la geología y la geoquímica del petróleo, de algún modo entre la Química y la Geología. Sin embargo, su evolución ha ido extendiendo su campo a otros ámbitos como la paleoclimatología, sedimentología, química ambiental, oceanografía, limnología, o biogeoquímica. Actualmente se trata de una especialidad que resulta de la integración de la Estratigrafía y la Geoquímica Orgánica, que ha dado como resultado una línea frontera con importantes contribuciones para el avance de la ciencia, que aún se puede considerar en una fase juvenil. Por este motivo, es una especialidad que se aborda en los niveles universitarios en titulaciones de Química, Ciencias de la Tierra o Ciencias Ambientales. Por tanto, no aparece en los libros de texto básicos, pero debe ser conocida por los docentes con el fin de poder incorporar sus conceptos básicos y aplicaciones progresivamente a las líneas de conocimiento científicas.

Para un conocimiento más completo, remitimos a los interesados a la lectura de las obras que se reseñan a continuación: "Introduction to Organic Geochemistry" (Killops y Killops, 2005) y "The Biomarker Guide" (Peters et al., 2005) son dos tratados que abordan en detalle los conceptos, técnicas y aplicaciones de la Geoquímica Orgánica. "Echoes of

life" (Gaines et al., 2008) es un libro sorprendente, ameno y con elevado nivel científico, en el que dos de los pioneros de la investigación sobre biomarcadores (G. Eglinton y R. Rullkötter), junto con una escritora con formación geoquímica trazan una historia detallada de los orígenes y evolución de esta nueva rama de la ciencia.

Además, existen algunos recursos en internet en los que se puede obtener información sobre biomarcadores y sus aplicaciones. Destacamos dos, con un enfoque muy diferenciado:

Página web del Laboratorio de Biomarcadores del Instituto Tecnológico de Massachusetts, dirigido por el profesor Roger Summons (<http://summons.mit.edu/biomarkers/>). En ella se recoge información básica sobre los biomarcadores en formato muy atractivo, así como detalles del laboratorio y las investigaciones que en él se realizan.

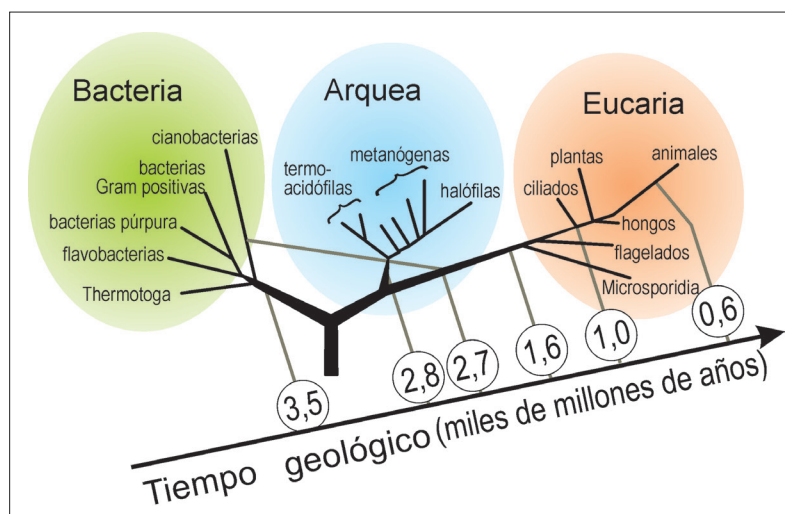
Y la web <http://www.chemlabs.bris.ac.uk/outreach/resources/PalaeodetectivesOnlineVersion/index.html>. Esta página web de carácter divulgativo propone un juego *online* diseñado para un nivel preuniversitario. El jugador se convierte en un "paleodetective" al que, a través de diversas pistas y claves, se le propone investigar distintos enigmas del pasado geológico.

LA FORMACIÓN DE LOS BIOMARCADORES: DEL ORGANISMO AL REGISTRO SEDIMENTARIO

En Geoquímica, los biomarcadores más estudiados son lípidos procedentes de pigmentos de la pared celular y de membranas de constituyentes celulares esenciales para la integridad y fisiología celular. Al contrario de lo que ocurre con los carbohidratos, proteínas y ácidos nucleicos, que no perduran después de la muerte celular, los lípidos resisten al paso del tiempo ya que sus restos hidrocarbonados hidrofóbicos son difíciles de degradar, especialmente en ausencia de oxígeno.

Las tres divisiones principales (dominios) del mundo viviente son Arquea, Eubacteria y Eucariota. El árbol de la vida, basado en relaciones filogenéticas (Woese, et al., 1990; Fig. 1), propone un origen común de los tres grupos. Mientras que los eucariotas se clasifican principalmente atendiendo a la

Fig. 1. Árbol de la vida basado en las relaciones filogenéticas. Se indica la edad de la aparición en el registro geológico de los principales biomarcadores indicadores de cada grupo. Basado en Woese, et al. (1990) y en Brocks y Summons (2004).



morfología, los procariotas lo hacen de acuerdo a su bioquímica y los hábitats en los que se desarrollan (Woese et al., 1990). Los tres grupos tienen una representación muy significativa en lo que a biomarcadores concierne.

Los biomarcadores ofrecen información interesante sobre el origen de la vida y su evolución, y constituyen prácticamente el único registro durante buena parte del Precámbrico, periodo en el que carecemos de fósiles macroscópicos significativos. La figura 2 recoge los principales eventos biológicos y geológicos en la historia de la Tierra y los registros de biomarcadores asociados.

Para que los restos orgánicos de los organismos constituyan una fracción importante en los sedimentos se requiere la existencia de productividad primaria y la preservación de la materia orgánica. Estas condiciones generalmente son complementarias, por lo que el peso relativo de cada una de ellas es una cuestión difícil de dilucidar en muchos casos.

Productividad primaria

La fotosíntesis es la forma de productividad primaria más importante, al menos en los últimos 3.500 millones de años (Schidlowski, 1998). Este proceso conlleva la conversión de dióxido de carbono en compuestos orgánicos mediante la utilización de energía lumínica, lo que implica la contribución

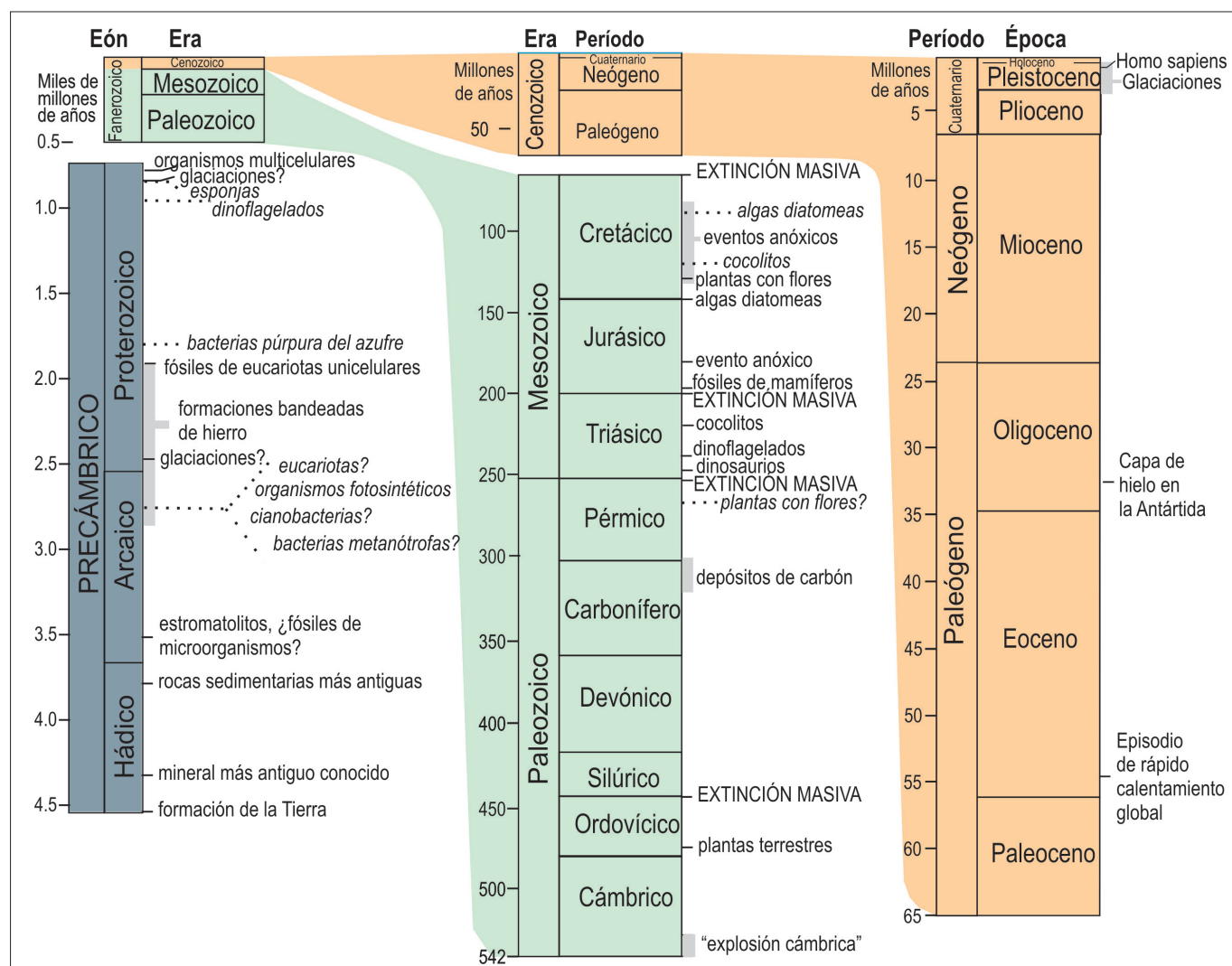
esencial de la vida al ciclo del carbono durante la historia geológica (Martín-Chivelet, 2010).

La mayor parte de los organismos fotosintéticos son aerobios: plantas vasculares, algas macroscópicas, algas unicelulares (fitoplancton), cianobacterias y proclorofitas. No obstante también existen fotótrofos anaerobios (organismos fotosintéticos que no utilizan oxígeno, como las bacterias verdes y rojas sulfurosas, bacterias verdes y rojas no sulfurosas, y heliobacterias) y fotoheterótrofos (organismos que utilizan la luz como fuente de energía y consumen materia orgánica) procedentes de proteobacterias que son aerobios obligados cuando existe oxígeno en la columna de agua, y anaerobios en condiciones de anoxia.

En la actualidad, los ecosistemas más prolíficos a escala global son los bosques (79, 9 gigatoneladas –Gt– de materia orgánica al año), seguidos por los ambientes marinos, dominados por el fitoplancton (55 Gt/año) y otros ambientes terrestres, especialmente la sabana y la tundra (26, 5 Gt/año) (Whittaker y Likens, 1975; De Vooy, 1979). Sin embargo, hay que tener presente que la productividad primaria ha experimentado cambios importantes en la historia geológica, en paralelo con la evolución biológica y los cambios ambientales y climáticos (Fig. 2).

Los principales factores que controlan la productividad primaria son la luz y la disponibilidad de

Fig. 2. Tabla del Tiempo Geológico, principales eventos biológicos, ambientales, y registros más significativos indicados por la presencia de biomarcadores, en cursiva (modificado de Gaines et al., 2009).



nutrientes. Además de dióxido de carbono y agua, todos los organismos necesitan de otros elementos, como N, P, S y algunos metales.

Preservación de la materia orgánica

La mayor parte de la materia orgánica se degrada y se recicla, sólo una proporción muy pequeña queda preservada en sedimentos. Una elevada proporción de la materia orgánica que se forma en las aguas marinas superficiales se recicla allí; y del 1-2% que alcanza el fondo marino, más del 90% es usualmente consumido por bacterias para obtener energía en los centímetros superiores del sedimento.

Desde que un organismo muere hasta que se genera la materia orgánica sedimentaria ocurre una serie de procesos que se inician con el transporte y la sedimentación y continúan con la diagénesis. Esto conlleva un conjunto de modificaciones estructurales que provocan que la materia orgánica sea muy diferente de sus precursores orgánicos. Solamente aquellos compuestos que, a pesar de la degradación, contienen información útil para reconstruir su origen y/o los procesos de transformación experimentados se consideran como biomarcadores.

Transporte y Sedimentación

Los procesos de transporte y sedimentación de la materia orgánica no son todavía bien conocidos, aunque responden en general a los mismos procesos sedimentarios que afectan a las partículas inorgánicas. Sin embargo, se requiere algún tipo de contrapeso que arrastre la materia orgánica al fondo de la cuenca, como los propios caparazones o bien los de otros organismos que la ingieren, así como la formación de productos complejos con sustancias inorgánicas. Un factor esencial en la preservación de la materia orgánica es la ausencia de oxígeno en el ambiente de depósito, que es el principal elemento que actúa degradando los compuestos orgánicos.

Transformación de la materia orgánica: diagénesis, catagénesis y metagénesis

Una vez producida la sedimentación, la materia orgánica enterrada en el sedimento experimenta una serie de transformaciones por procesos biológicos, físicos y químicos, que pueden persistir durante millones de años (Fig. 3). En Geoquímica Orgánica el término diagénesis se aplica al conjunto de procesos, principalmente biológicos, que ocurren en condiciones de presión y temperatura relativamente bajas (generalmente inferiores a 50 °C y profundidad de enterramiento inferior a los dos kilómetros) y dan lugar a materia orgánica inmadura. A temperaturas entre 50-150 °C y 2-3 km de profundidad tiene lugar la catagénesis, la actividad biológica queda restringida y domina la alteración térmica. Se produce la ruptura de los enlaces carbono-carbono de los compuestos orgánicos y la formación de petróleo (la materia orgánica se considera madura). A temperaturas superiores (150-200 °C) y profundidades de hasta 5 km las moléculas orgánicas se transforman en gas a través un proceso denominado metagénesis (Fig. 3). Durante la catagénesis se produce el petróleo y, si el aumento de presión y temperatura continúa, la materia orgánica se transforma en gas durante la

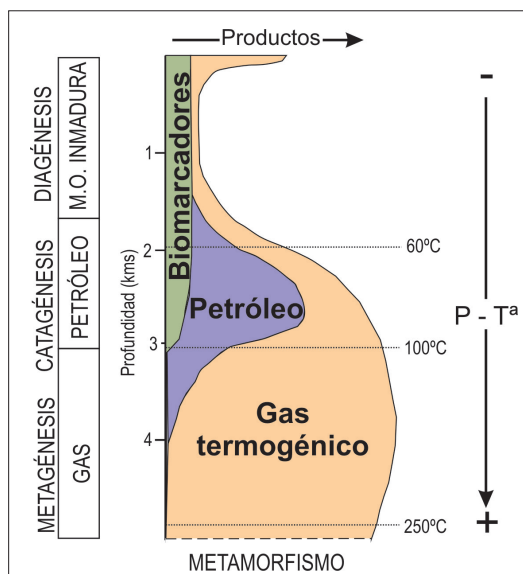


Fig. 3. Modelo de evolución de la materia orgánica tras el depósito. Explicación en el texto (Modificado de Peters et al., 2005).

metagénesis. Este cambio en las condiciones físicas llevaría al inicio del metamorfismo, con la formación de grafito.

Madurez térmica

El concepto de diagénesis de la materia orgánica va asociado al de madurez térmica, ya que si bien el aumento de presión por enterramiento es un factor importante, lo es mucho más el calentamiento, que es el responsable de las principales transformaciones. Durante la diagénesis, la materia orgánica es inmadura y los biomarcadores están en su estado óptimo de preservación. En esta fase, la mayor parte de la materia orgánica se aglomera para formar el kerógeno, que es una mezcla insoluble, de la que no se pueden separar los compuestos para su análisis. Solo una pequeña proporción de la materia orgánica forma el denominado bitumen que es soluble en disolventes orgánicos, lo que nos permite el aislamiento de esta mezcla compleja que posteriormente se somete a estudio.

Las transformaciones diagenéticas que convierten los compuestos biológicos en biomarcadores se han podido observar en los testigos de sedimentos de los fondos oceánicos extraídos mediante sondeos. Las sucesiones sedimentarias observadas muestran asociaciones de compuestos biológicos en los sedimentos más superficiales mientras que, a mayor profundidad, los compuestos son progresivamente más antiguos y muestran una diagénesis gradualmente más intensa.

Los principales procesos diagenéticos consisten en la pérdida de grupos funcionales con oxígeno y la reducción de las moléculas biológicas – descarboxilación de ácidos, deshidratación de alcoholes, hidrogenación de enlaces dobles – hasta que finalmente quedan sus esqueletos simples formados únicamente por carbono e hidrógeno. Otras transformaciones provocan cambios más drásticos en la estructura molecular alterando su estereoquímica y provocando la aparición de distintos isómeros. El estudio de las transformaciones diagenéticas, por tanto, permite caracterizar la madurez térmica de una muestra y reconstruir los procesos de alteración química que han experimentado sus componentes.

La catagénesis reduce sustancialmente la calidad de los biomarcadores, ya que suceden una serie de modificaciones estructurales que borran los rasgos que permitirían establecer la conexión de los compuestos con los organismos precursores, por lo que la información que contienen se va perdiendo progresivamente.

PRINCIPALES TIPOS DE BIOMARCADORES

Los biomarcadores más comunes son lípidos. En el campo de la Geoquímica Orgánica, se considera lípidos a todos los compuestos de origen orgánico que son solubles en disolventes orgánicos, tales como el cloroformo, hexano, tolueno o diclorometano. Los principales grupos de lípidos de interés geoquímico son los siguientes (Summons y Lincoln, 2012):

Hidrocarburos

Son compuestos de carbono e hidrógeno que constituyen un grupo con estructuras diversas. Si bien son un grupo muy amplio, los biomarcadores de mayor interés pertenecen a los siguientes tipos de compuestos:

Los *n*-alcanos son muy abundantes y se caracterizan por una estructura lineal en cadenas largas en las que predominan las de número impar de átomos de carbono (Fig. 4). Los *n*-alcanos se encuentran en las ceras de plantas, tanto terrestres como marinas (Eglinton y Hamilton, 1967). Otros hidrocarburos de interés son los alcanos ramificados, producidos por cianobacterias (Han y Calvin, 1969).

Los terpenoides (isoprenoides, esteroides y hopanoides) son abundantes en sedimentos, y su estructura procede formalmente de la unidad isopreno (formada por 5 átomos de carbono). El pristano y fitano son isoprenoides, que proceden principalmente del fitol de la clorofila, y se encuentran entre los biomarcadores más abundantes (Peters et al., 2005). Los esteroides son compuestos con una estructura basada en cuatro anillos y provienen de organismos eucariotas. Los hopanoides son un grupo

de triterpenoides pentacíclicos producidos por bacterias que constituyen el grupo de biomarcadores más abundante en sedimentos. Otros terpenoides pentacíclicos son el oleanano y los taraxeranos, procedentes de plantas superiores.

Ácidos grasos, alcoholes y cetonas

Se trata de hidrocarburos con grupos funcionales que contienen oxígeno. Los ácidos grasos proceden tanto de bacterias como de organismos eucariotas. Entre los alcoholes, el fitol, procedente de la clorofila, es el más abundante. Las cetonas más estudiadas son las denominadas alquenonas, que son compuestos de cadena larga producidas por algas haptofitas de origen marino (Brassel et al., 1986).

Derivados de clorofilas y carotenoides

Son compuestos muy complejos, que contienen unidades de pirrol (estructuras cíclicas de cinco miembros con nitrógeno) procedentes de los pigmentos de plantas fotosintéticas. Estos son poco estables y experimentan importantes transformaciones durante la diagénesis dando lugar a compuestos de gran interés tales como las porfirinas o maleimidias.

Ligninas y taninos

Son biopolímeros del grupo de la celulosa originados por plantas superiores, particularmente leñosas.

Otros biomarcadores

Si bien los biomarcadores más abundantes en la materia orgánica sedimentaria son los lípidos descritos, podemos encontrar otros compuestos orgánicos que presentan gran interés. Un ejemplo lo constituyen los aminoácidos, en cuya estructura encontramos las funciones amino ($-NH_2$) y ácido ($-COOH$) y forman parte de los péptidos y las proteínas sintetizados por los organismos.

EL FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO: UNA NUEVA DIMENSIÓN EN EL ESTUDIO DE BIOMARCADORES

La posibilidad de medir las relaciones isotópicas en biomarcadores específicos ha proporcionado una nueva perspectiva en Geoquímica Orgánica. Este método de estudio, que se inició con el análisis de la relación entre los isótopos estables del carbono (^{13}C / ^{12}C) y se generalizó a principios de los años 90, facilitó la identificación del origen biológico de moléculas fósiles, así como la diferenciación entre posibles orígenes para un mismo compuesto (Summons et al., 2008). Posteriormente se ha extendido a isótopos de otros elementos (H, N, O) e incluso se ha ampliado al estudio con isótopos radiactivos (^{14}C) (Ohkouchi et al., 2002).

Esta metodología se basa en el fenómeno de fraccionamiento isotópico. La relación entre ^{13}C / ^{12}C en un compuesto biológico depende de la proporción de isótopos existente en el medio en que crece el organismo que lo produce y de la tendencia que cada organismo tiene a tomar más o menos ^{13}C respecto del ^{12}C que se encuentra disponible

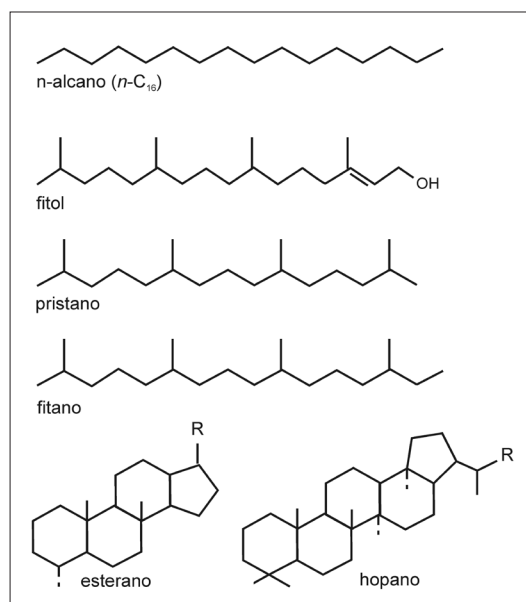


Fig. 4. Estructuras de los biomarcadores más comunes.

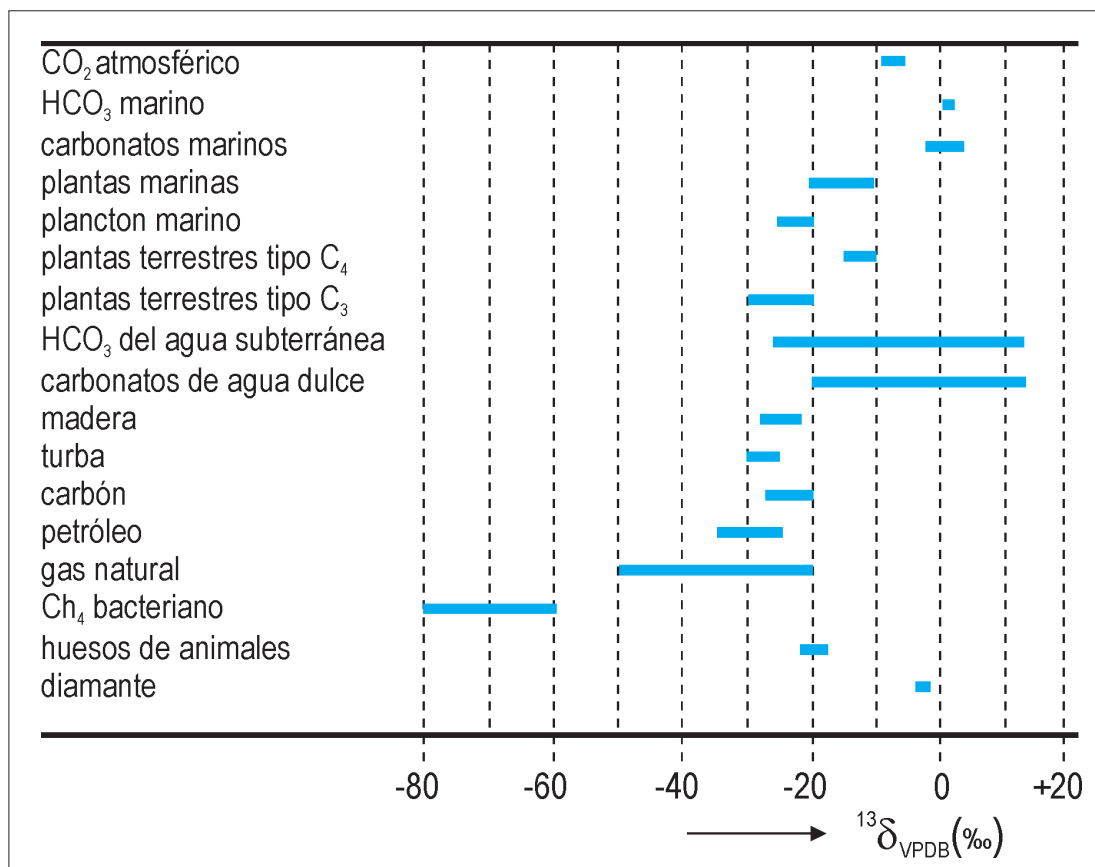


Fig. 5. Valores de isótopos estables de carbono para diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos. Se toma como referencia el valor promedio de los carbonatos marinos, a los que se asigna un valor de $\delta^{13}C$ igual a 0‰ (modificado de Peters et al., 2005).

y que incorpora a la estructura orgánica. Este proceso se denomina fraccionamiento isotópico y es consecuencia del efecto isotópico en la cinética de las reacciones que se producen en las rutas de asimilación, en los procesos metabólicos e incluso durante la difusión de los gases a través de las membranas celulares.

La relación isotópica de una muestra se expresa normalmente como valor de δ , en unidades por mil (‰), referido a un estándar. A mayor valor de δ ‰, mayor proporción del isótopo más pesado. Esto significa que, en un ambiente con una relación isotópica concreta, diferentes organismos tendrán en sus tejidos distintos valores isotópicos, que también diferirán con el del medio. Estos valores, medidos en los biomarcadores, son de gran utilidad para su caracterización. En general, la materia orgánica está empobrecida en ^{13}C respecto de los carbonatos, debido al fraccionamiento isotópico de los seres vivos, que toman del ambiente preferentemente ^{12}C , el isótopo más ligero. No obstante, el fraccionamiento isotópico de cada grupo de organismos es específico y permite su diferenciación (Fig. 5).

Esto ha servido, por ejemplo, para establecer el origen orgánico de rocas sedimentarias por sus valores de $\delta^{13}C$ menores (mayor proporción del isótopo más ligero) que los de los carbonatos en rocas del Arcaico (hace unos 3.500 millones de años), de forma que se ha utilizado para datar el momento en que se depositaron los primeros sedimentos de origen orgánico, y por tanto las primeras evidencias de vida en la Tierra (Gaines et al., 2009). Actualmente se considera una técnica analítica prácticamente imprescindible en el estudio de los biomarcadores (Summons et al., 2008).

TÉCNICAS ANALÍTICAS

Los biomarcadores se encuentran presentes en las muestras geológicas en concentraciones habitualmente menores al 1%, formando parte de mezclas complejas con otros compuestos de diversas clases químicas. Para su estudio es necesario extraer con disolventes orgánicos la materia orgánica contenida en los sedimentos. El extracto así obtenido se procesa mediante cromatografía en columna, para obtener fracciones menos complejas y concentradas en biomarcadores, y se procede a su análisis por diversas técnicas, entre las que destaca la Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (CG-MS) (Fig. 6).

Cromatografía de gases (GC, de Gas Chromatography)

Esta técnica tiene su fundamento en la separación de conjuntos de moléculas por sus características (tamaño, afinidad con distintos disolventes...), de modo que las mezclas complejas se separan en grupos de compuestos afines o, en el mejor de los casos, en compuestos individuales que generalmente se pueden analizar con técnicas complementarias. El resultado de un análisis por CG es un cromatograma (Fig. 6) en el que cada pico representa un compuesto.

Espectrometría de masas (MS, de Mass Spectrometry)

La gran cantidad de compuestos que aparecían en el GC suponían un problema para su identificación. La aparición de la espectrometría de masas

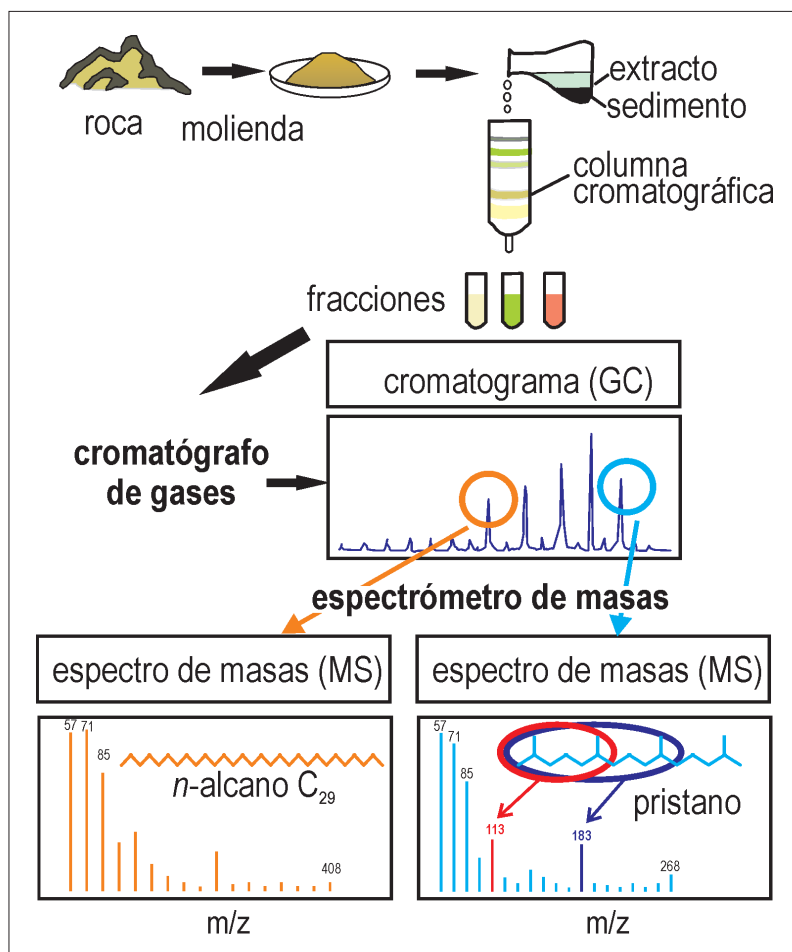


Fig. 6. Esquema general del análisis de materia orgánica en sedimentos (modificado de Gaines et al., 2009).

vino a solucionar este problema. Esta técnica se basa en la ruptura de las moléculas del compuesto aislado en las fases anteriores y la obtención de la masa de los fragmentos que se producen, de acuerdo con un patrón de comportamiento químico acorde con su estructura.

La mayor parte de las moléculas se romperán por los enlaces más débiles, dando lugar a una gran cantidad de fragmentos con una relativa estabilidad que permiten medir su masa y serán los fragmentos más comunes y característicos de cada molécula. Algunas moléculas quedarán intactas, y se detectarán como un fragmento, cuya masa coincide con la masa molecular del compuesto, denominado ion molecular. Todo ello queda registrado en un espectro de masas, considerado como la huella dactilar del compuesto ya que es único para cada estructura. El estudio de los fragmentos producidos y de las moléculas que permanecen intactas permite reconstruir la estructura original y, por lo tanto, identificar el compuesto como si se tratara de un puzzle (Fig. 6).

En la actualidad, la herramienta analítica básica para el estudio de biomarcadores es un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS), que realiza un espectro de masas de cada pico detectado por el cromatógrafo de gases. Esta técnica combinada permite identificar, generalmente con la ayuda de bases de datos, la estructura y composición química de los compuestos analizados.

Espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS, de *Isotope Ratio Mass Spectrometry*)

El equipo consiste en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas específico que mide las relaciones isotópicas de los compuestos individuales. De esta manera es posible medir las relaciones isotópicas de C, H, N y O de compuestos específicos. Estos datos, añadidos a los obtenidos previamente por GC-MS, generan una información adicional sobre los compuestos que resulta de gran utilidad, como se ha explicado en el apartado anterior.

Otras técnicas

Si bien la GC-MS y la IRMS son la base de un laboratorio de geoquímica orgánica, se emplean muchas otras técnicas analíticas que están en continuo desarrollo para la caracterización molecular e isotópica de los biomarcadores. Entre otras, destaca la cromatografía de líquidos, que permite analizar moléculas de mayor tamaño, como los lípidos de membrana tetraéteres (GDGTs), que se verán en el siguiente apartado.

APLICACIONES DE LOS BIOMARCADORES AL ESTUDIO DEL REGISTRO SEDIMENTARIO

Los biomarcadores constituyen una potente herramienta para la interpretación del registro sedimentario. La identificación de los compuestos orgánicos y la determinación de sus valores isotópicos permiten realizar interpretaciones, no solo sobre el tipo de organismo que generó el compuesto, sino también sobre las condiciones ambientales en que vivían los organismos o las del sedimento en que quedó enterrado tras su depósito. El conjunto de biomarcadores conocidos es tan amplio que escapa al objetivo de este capítulo. En este apartado vamos a realizar una revisión de los biomarcadores más usuales y sus diferentes ámbitos de aplicación, a través de algunos ejemplos.

Un biomarcador tendrá más valor si tiene un origen biológico conocido y específico. Además, se requiere que el organismo que lo genera tenga una distribución geográfica amplia, sea relativamente abundante, y tenga un buen potencial de preservación, de modo que no desaparezca con facilidad durante el transporte, sedimentación y diagénesis. Asimismo, debe ofrecer información de interés sobre las condiciones ambientales o climáticas ocurridas durante su formación.

Aunque hay biomarcadores de utilidad para la correlación y prospección petrolífera o para la determinación de la madurez térmica de la materia orgánica, nos centraremos en los que se emplean para interpretar el registro sedimentario, más específicamente, la historia del Sistema Tierra. Estos últimos revelan información sobre el tipo de organismos de los que proceden y sus condiciones ambientales, sobre productividad orgánica y condiciones de oxigenación de los ambientes marinos, sobre la vegetación continental y también son indicadores útiles para estimar paleotemperaturas e incluso para determinar concentraciones de CO₂ atmosférico en tiempos pasados.

BIOMARCADORES QUE INFORMAN SOBRE EL ORIGEN DE LA MATERIA ORGÁNICA

Biomarcadores de origen marino

n-Alcanos de baja masa molecular

Estos compuestos se encuentran entre los más abundantes en la materia orgánica sedimentaria. Los compuestos de baja masa molecular (n -C₁₃ a n -C₁₇) indican un origen de algas marinas; su uso más habitual es para determinar la proporción entre estos y los compuestos de origen terrestre, así como para realizar estimaciones de productividad marina. Estas interpretaciones sólo se pueden realizar en materia orgánica inmadura, porque durante la diagénesis los n -alcanos de alta masa molecular se rompen y forman compuestos de baja masa molecular, cambiando la distribución original. Sin embargo, esto les confiere un valor adicional como indicadores de la madurez térmica de la materia orgánica.

Esteranos

Se trata del segundo grupo en importancia de biomarcadores y son generados por organismos eucariotas. Si bien ofrecen en general una información poco específica, existen dentro de los esteranos algunos compuestos que se emplean como biomarcadores específicos de diversos organismos marinos. Los tres grupos de esteranos más frecuentes son los que tienen 27, 28 y 29 átomos de carbono. Se considera que los compuestos C₂₇ provienen de zooplancton, los C₂₈ de algas marinas, y los C₂₉ de plantas continentales. Esto es de especial utilidad para la caracterización y correlación de petróleo (Fig. 7).

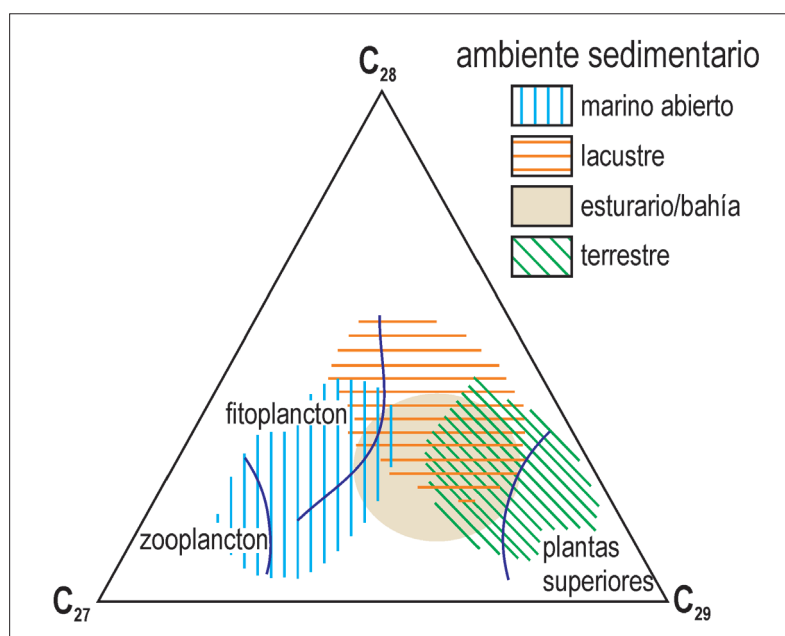
Más específicos son los compuestos del grupo del dinosterano, que se consideran generados por dinoflagelados. Este grupo de organismos es uno de los principales componentes del fitoplancton desde el Mesozoico, por lo que su detección y cuantificación resulta muy útil, por ejemplo, para realizar estimaciones de productividad marina.

Alquenonas

Son indicadores específicos de algunos grupos de algas microscópicas, los cocolitofóridos, otro de los grupos más importantes del fitoplancton desde el Mesozoico que, además, constituye uno de los principales productores de sedimento carbonatado en ambientes pelágicos. Por tanto, sus variaciones temporales se emplean para estimar productividad marina. Sin embargo, su principal aportación es como paleotermómetros, información a la que haremos referencia en el siguiente apartado.

Isoprenoides

Los más frecuentes son el pristano y el fitano. Se utilizan principalmente como indicadores de oxigenación en el sedimento y el fondo marino, y su concentración también se emplea como indicador de producción de fitoplancton. Otros isoprenoides de interés son los denominados HBIs (*highly branched isoprenoids*, isoprenoides muy ramificados), que proceden de algas diatomeas, muy abundantes durante los últimos 50 millones de años. Estos organismos, que también generan fósiles de composición silíceas,



viven en aguas frías por lo que la concentración y las variaciones temporales de los HBIs ofrecen información sobre productividad y cambios climáticos.

Hopanos

Este grupo es muy abundante en sedimentos y es indicativo de la presencia de bacterias en ambientes marinos (agua o sedimento) o continentales (suelos). Aunque su presencia da una información poco específica en cuanto a su origen, es interesante la relación entre distintos compuestos de este grupo, ya que permite determinar el grado de madurez de la materia orgánica y, en combinación con otros biomarcadores, permiten conocer las condiciones ambientales en medios marinos (Killops y Killops, 2005). Los 2-metilhopanos, por ejemplo, se consideran indicadores de cianobacterias y son de gran interés para la reconstrucción de condiciones tróficas en las aguas marinas (Summons et al., 1999; Van Breugel et al., 2007).

Biomarcadores de origen terrestre en sedimentos marinos

Los biomarcadores de origen terrestre son muy buenos indicadores de condiciones climáticas y ambientales. Sin embargo, su presencia en secuencias continentales limita su aplicación al Cuaternario ya que los registros continentales más antiguos carecen de la extensión espacial y resolución estratigráfica y bioestratigráfica suficientes para la realización de reconstrucciones paleoambientales (Pancost y Boot, 2004).

Muchos biomarcadores de origen continental son transportados y depositados finalmente en ambientes marinos, donde encontramos mezclados ambos tipos de compuestos. Aunque en general son poco abundantes, algunos tienen un inequívoco origen continental y pueden llegar a ser dominantes en determinados ambientes, como aquellos con importante influencia fluvial o en ambientes pelágicos donde los aportes eólicos dominan sobre los marinos (Pagani et al., 2000). Estos biomarcadores presentan un doble interés, ya que por un lado informan

Fig. 7. Distribución de esteranos (concentraciones relativas de los compuestos C₂₇, C₂₈ y C₂₉) en relación con los organismos de procedencia y el ambiente de depósito (Huang y Meinschein, 1979).

sobre la vegetación y sus variaciones temporales en las áreas continentales y, por otro, permiten realizar una correlación directa entre medios continentales y marinos (van Brueguel et al., 2007).

n-Alcanos de elevada masa molecular

Los *n*-alcanos con número impar de átomos de carbono entre 29 y 33 provienen de las ceras de plantas continentales (Eglinton y Hamilton, 1963). Son transportados por el viento y también por los ríos, mezclándose con los de origen marino en los sedimentos. La distribución de compuestos de diferente número de átomos de carbono se ha analizado extensamente y si bien no son indicadores taxonómicos, sí parecen reflejar variaciones de tipo ambiental. Se ha observado que el polvo procedente de áreas cálidas y secas contiene preferentemente compuestos de cadenas más largas, mientras que el polvo procedente de áreas de clima templado y húmedo está caracterizado por la presencia de compuestos de cadena más corta. Este patrón responde a la adaptación de las plantas que en climas más secos y cálidos generan moléculas más grandes lo que favorece la protección de sus reservas de agua (Gaines et al., 2009).

Una de las aplicaciones más interesantes de los *n*-alcanos de plantas terrestres es la distinción entre plantas C_3 y C_4 en el Cuaternario. Las plantas C_3 (arbóreas) se desarrollan en climas húmedos y templados, se caracterizan por realizar un fraccionamiento importante de isótopos de carbono (incorporan preferentemente ^{12}C) y, además, requieren menos energía para la fotosíntesis. Las plantas C_4 están adaptadas a climas muy cálidos y secos (herbáceas de las sabanas en zonas subtropicales), requieren un mayor consumo energético que las C_3 , y el fraccionamiento isotópico de C es menor (mayores valores de $\delta^{13}C$).

Esto hace que las plantas C_4 puedan tener una ventaja adaptativa sobre las C_3 en condiciones de

concentraciones bajas de CO_2 atmosférico y clima árido (Pancost y Boot, 2004). Un estudio sobre cientos de especies de plantas reveló que los *n*-alcanos de las plantas C_4 tenían un promedio de $\delta^{13}C$ de -22‰ y un promedio de longitud de cadena de 31 átomos de carbono, mientras que las C_3 tenían valores de $\delta^{13}C$ en torno a -34‰ y 29 átomos de carbono. Esto ha servido como indicador de los cambios climáticos durante las glaciaciones del Cuaternario: en América Central se ha constatado un dominio de las plantas C_4 durante los fríos y secos episodios glaciares, con concentraciones muy bajas de CO_2 , y un aumento significativo de las plantas C_3 durante los interglaciares (Huang et al., 2001). Este mismo patrón se ha observado en los sedimentos marinos del Atlántico frente a la costa de África (Rommerskirchen, et al., 2006) (Fig. 8).

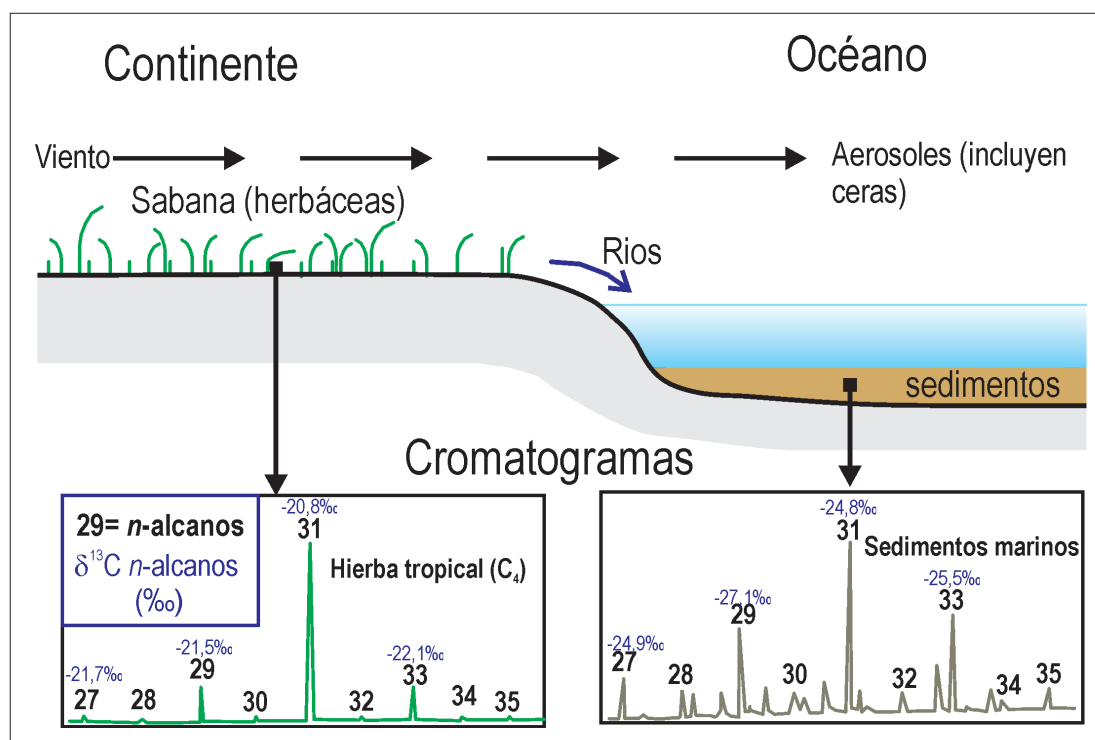
Oleanano y taraxeranos

Se trata de terpenoides pentacíclicos, muy abundantes en la mayoría de plantas superiores, por lo que se han considerado indicadores de la presencia de sedimento de origen continental en sedimentos marinos. El oleanano se considera originado por angiospermas, por lo que tiene además un valor bioestratigráfico, al aparecer en el registro sedimentario en el Cretácico. Otros terpenoides de interés son los taraxeranos, que se encuentran especialmente en ambientes pantanosos costeros, lo que les confiere un importante valor como indicadores ambientales y climáticos (Pancost y Boot, 2004).

Biomarcadores de combustión de biomasa

La quema de biomasa genera un conjunto de compuestos orgánicos que pueden ser depositados en ambientes marinos. Diversas investigaciones han puesto de manifiesto la existencia de una considerable cantidad de compuestos, tales como hidrocarburos poliaromáticos y derivados de la lignina, que

Fig. 8. *n*-Alcanos procedentes de ceras de plantas herbáceas (C_4) en sedimentos marinos. Los cromatogramas de plantas y de sedimentos marinos muestran el mismo patrón de distribución de *n*-alcanos (predominio de compuestos de 31 átomos de carbono). Los valores isotópicos (en azul), también indican el origen de plantas C_4 de los *n*-alcanos contenidos en los sedimentos (modificado de Eglinton y Eglinton, 2008).



junto con monosacáridos derivados de la celulosa se consideran como trazadores de incendios de biomasa (Simoneit, 2002).

Biomarcadores de condiciones ambientales

Condiciones de oxigenación en las aguas y el sedimento

Las bacterias consumen oxígeno al degradar la materia orgánica en los fondos marinos, por lo que el sedimento se vuelve menos oxigenado tras el depósito. Si hay una elevada productividad en las aguas superficiales, se puede acumular mucha materia orgánica en el fondo y se alcanzan condiciones anóxicas en el sedimento con relativa rapidez. En los océanos actuales, con buena circulación de agua y escasa productividad, no se alcanza la anoxia hasta los 10 cm de profundidad de sedimento. En zonas donde la productividad primaria es muy elevada y las aguas están estratificadas, hay poca renovación por corrientes y la anoxia afecta a la superficie del sedimento, e incluso al agua del fondo marino (Gaines et al., 2009). Una vez consumido todo el oxígeno, el ambiente se considera anóxico y las bacterias toman la energía necesaria para su metabolismo de la reducción del nitrógeno, manganeso y hierro, sucesivamente, hasta que se agotan y comienza la reducción del azufre. Este último proceso libera H_2S en el agua, generando lo que se denomina condiciones euxínicas, que podrían ser consideradas como de “anoxia extrema” (Jenkyns, 2010).

La productividad orgánica y la anoxia son dos factores dependientes, de modo que la acumulación de materia orgánica en sedimentos se puede deber a una elevada productividad o, en condiciones de productividad moderada e incluso baja, al desarrollo de condiciones favorables a la preservación, como la ausencia de oxígeno. En muchos casos es difícil establecer cuál de los dos factores ha sido más determinante en la formación de un sedimento rico en materia orgánica (Pedersen y Calvert, 1990). Por eso es necesario contar con indicadores independientes de ambos parámetros para poder interpretar correctamente las condiciones ambientales durante el depósito. Los biomarcadores han resultado muy útiles en este debate, ya que existe una relativamente amplia variedad de indicadores independientes de condiciones de oxigenación, en agua y sedimento, y de productividad primaria.

La relación **pristano/fitano (Pr/Ph)** fue uno de los primeros indicadores utilizados (Peters et al., 2005) y se basa en que durante la diagénesis temprana, en condiciones de buena oxigenación, se forma más pristano y en ausencia de oxígeno se favorece la formación de fitano. Si bien este indicador está afectado por la madurez, se ha considerado válido para materia orgánica madura, en la que valores de Pr/Ph inferiores a 1 indicarían ambientes anóxicos y superiores a 1 indicarían ambientes bien oxigenados. Es un indicador válido, por tanto, para conocer las condiciones redox en el sedimento del fondo marino (Peters et al., 2005).

El **gammacerano** es un compuesto (triterpenoide) que procede de un tipo de ciliados marinos que se desarrollan preferentemente en el tránsito entre las aguas superficiales oxigenadas y las profundas anóxicas. Se encuentra con frecuencia también en

sedimentos de ambientes hipersalinos y se considera un indicador de aguas fuertemente estratificadas, parcialmente anóxicas en profundidad (Sinningé-Damsté et al., 1995).

El **isorenieratano** es un derivado de pigmentos carotenoides, muy abundante en la actualidad en ambientes anóxicos, como el mar Negro, y es producto de la biosíntesis de *bacterias verdes del azufre* (Koopsman et al., 1996). Este compuesto y sus derivados son especialmente interesantes, ya que estas bacterias anaerobias realizan la fotosíntesis en presencia de azufre libre, por lo que indican el desarrollo de condiciones euxínicas en las aguas marinas superficiales de la zona fótica (máximo 200 metros de profundidad). Este compuesto se ha hallado en sedimentos depositados durante episodios de expansión de la anoxia a escala global, así como durante eventos de extinción masiva (p. ej. el límite Pérmico-Triásico, Xie et al., 2007), indicando perturbaciones ambientales de gran magnitud.

El **licopano** es, como en el caso anterior, un derivado de pigmentos carotenoides que se encuentra en algas y cianobacterias, normalmente presente en sedimentos considerados anóxicos. Estudios sobre ambientes actuales han puesto de manifiesto una clara relación entre el grado de anoxia y la relación Licopano/*n*-alcano C_{29} (Sinningé-Damsté et al., 2003).

Dado el interés por la caracterización de las condiciones de oxigenación de las aguas o sedimentos, se han propuesto otros indicadores de condiciones redox, como la relación entre ácidos grasos saturados e insaturados, la relación entre los homohopanos C_{29} y C_{30} o la presencia de compuestos del grupo de las maleimidias (Gaines et al., 2009; Peters et al., 2005).

Indicadores paleoclimáticos basados en biomarcadores

Las investigaciones multidisciplinarias que integran los procesos de biosíntesis y fraccionamiento isotópico con estudios paleoclimáticos y paleoceanográficos han llevado a la propuesta de diversos indicadores que pretenden cuantificar parámetros tan relevantes como las paleotemperaturas o las concentraciones pasadas de CO_2 atmosférico.

Indicadores de paleotemperaturas

Alquenonas:

A principios de los años 80 se comenzaron los estudios sobre alquenonas, compuestos con grupos carbonilo y dobles enlaces $C=C$, a las que se les confería un gran potencial para el desarrollo de un “biomarcador perfecto”. Sus cadenas de carbono excesivamente largas las hacían insolubles en agua, inmóviles en los sedimentos, y presumiblemente difíciles de degradar. Además, parecían proceder de un grupo muy concreto de especies de algas marinas, los cocolitofóridos, representadas en la actualidad por la especie *Emiliania huxleyi*, que es un alga muy abundante y cosmopolita. Las primeras investigaciones llevaron a plantear que las diferencias observadas entre los distintos tipos de alquenonas se debían a cambios en la temperatura del agua en que vivían los cocolitofóridos: las algas se adaptan a la temperatura del agua, construyendo más enla-

ces dobles para conferir una mejor adaptación a las aguas frías, y menos enlaces dobles en el caso de aguas cálidas.

Por la misma época, los geólogos intentaban desentrañar los cambios climáticos del Cuaternario mediante el uso de los isótopos estables de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) de las conchas de foraminíferos planctónicos como indicador de paleotemperaturas (ver artículo de Martín Chivelet y Muñoz-García en este mismo volumen). El posible uso de las alquenonas como paleotermómetros prometía un indicador independiente con el que contrastar y complementar los registros. Después de varios años de investigaciones que condujeron a estudios comparativos de alquenonas de diferentes latitudes y edades, así como el cultivo de cepas de esta alga a diferentes temperaturas, se llegó a la propuesta de un indicador, basado en el índice de saturación de las alquenonas de 37 átomos de carbono, denominado UK37. Las paleotemperaturas obtenidas se compararon con las resultantes de los isótopos de oxígeno en un sondeo realizado en la costa NO de África, obteniéndose una clara correlación entre ambos indicadores. Esto supuso un gran hito en la historia de la Geoquímica Orgánica y el estudio se publicó en la revista *Nature* con el audaz título “Estratigrafía Molecular: Una Nueva Herramienta para el Estudio del Clima” (Brassel et al., 1986).

Con posterioridad se realizaron numerosos estudios sobre este nuevo indicador que permitieron refinar su cálculo, a partir de la enorme base de datos creada sobre alquenonas, especialmente sobre muestras de aguas superficiales de todos los océanos y latitudes (Prahly y Wakeham, 1987). Las alquenonas se han empleado para reconstruir las paleotemperaturas de las aguas superficiales marinas, generando registros independientes y a la vez complementarios de los obtenidos a partir de los isótopos de oxígeno (Fig. 9). Las conchas calcáreas de los foraminíferos no siempre están bien preservadas,

por lo que, en esos casos, las alquenonas cobran un valor especial como paleotermómetros, abarcando latitudes desde los polos hasta los trópicos (Eglinton y Eglinton, 2008). El registro estratigráfico de las alquenonas alcanza hasta el Cretácico inferior (120 Ma), si bien su uso como indicadores de paleotemperaturas se restringe a los últimos 55 millones de años (Eglinton y Eglinton, 2008).

GDGTs (tetraéteres de glicerol dialquilglicerol):

A finales de los años noventa, científicos del NIOZ (Real Instituto Holandés para la Investigación Marina) descubrieron unos compuestos muy complejos en sedimentos marinos (GDGTs—tetraéteres de glicerol dialquilglicerol) que fueron identificados como procedentes de las membranas celulares de un grupo de arquea, *Crenarchaeota*, que forman parte del plancton marino. Este conjunto de moléculas, extremadamente complejas en comparación con los biomarcadores estudiados hasta la fecha, se caracterizan por presentar una importante variabilidad estructural como respuesta a la temperatura del medio. Estos organismos pueden incrementar el número de anillos de carbono pentacíclicos de la estructura de los GDGTs al aumentar la temperatura, de forma que si es elevado la estructura es más rígida, lo que constituye una mejora adaptativa al medio para los termófilos. Por otra parte, a temperaturas bajas el número de ciclos es menor, por lo que las membranas tendrían un comportamiento más plástico, lo que permitiría la realización de sus funciones en estas condiciones.

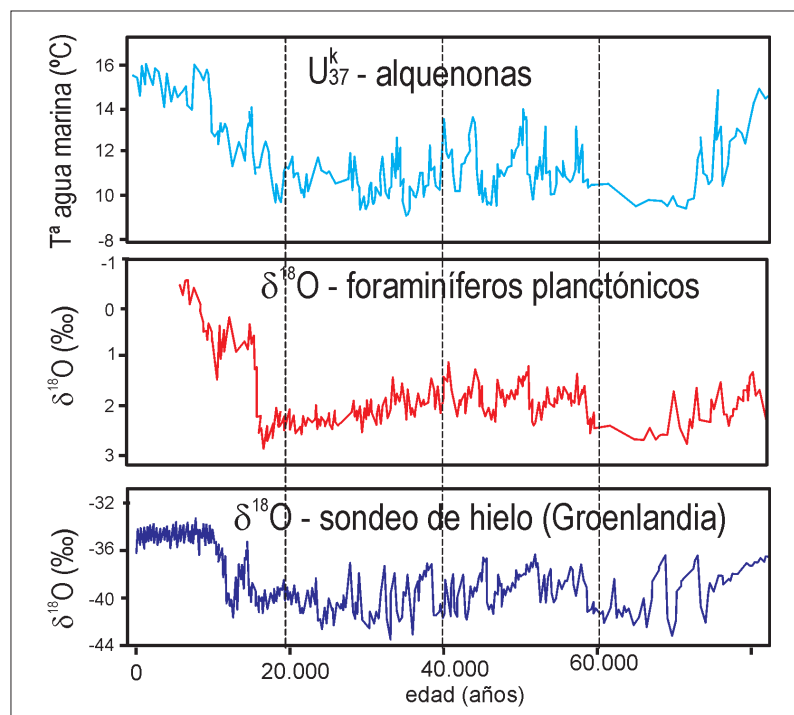
Esto llevó a plantear el uso de los GDGTs como paleotermómetros. Tras una amplia investigación, que en cierto modo reprodujo la realizada años antes con las alquenonas, se puso de manifiesto que se trataba de un grupo muy extendido, presente en todos los ambientes marinos e incluso lacustres, independientemente de la temperatura, condiciones de oxigenación o profundidad. También resultaron ser muy abundantes, tanto en sedimentos recientes como en el registro sedimentario, al menos hasta el Cretácico. Estudios de distribución de estos organismos pusieron de manifiesto que se adaptan a un amplio rango de temperaturas, desde las tropicales a las árticas, mediante el desarrollo de variaciones en la composición de la membrana celular. En 2002 se presentó un nuevo indicador de paleotemperaturas, denominado TEX₈₆, basado en el número de anillos pentacíclicos presentes en la estructura de los GDGTs, que desde entonces se viene aplicando en los estudios de paleoclimatología (Schouten et al., 2002; Eglinton y Eglinton, 2008).

La ubicuidad ambiental y el rango estratigráfico (hasta el Jurásico -140 Ma aprox.), han convertido el TEX₈₆ en el nuevo paleotermómetro “de moda”, que extiende su aplicación a ámbitos en los que las alquenonas no estaban presentes, ofreciendo una gran cantidad de nuevos datos de paleotemperaturas (Eglinton y Eglinton, 2008).

Indicadores de paleoconcentraciones atmosféricas de CO₂:

El estudio de los sedimentos del Mesozoico

Fig. 9. Comparación de los datos de paleotemperaturas obtenidos mediante alquenonas, isótopos de oxígeno en foraminíferos planctónicos y en un sondeo de hielo, en que se observa el buen grado de correlación (tomado de Gaines et al., 2009).



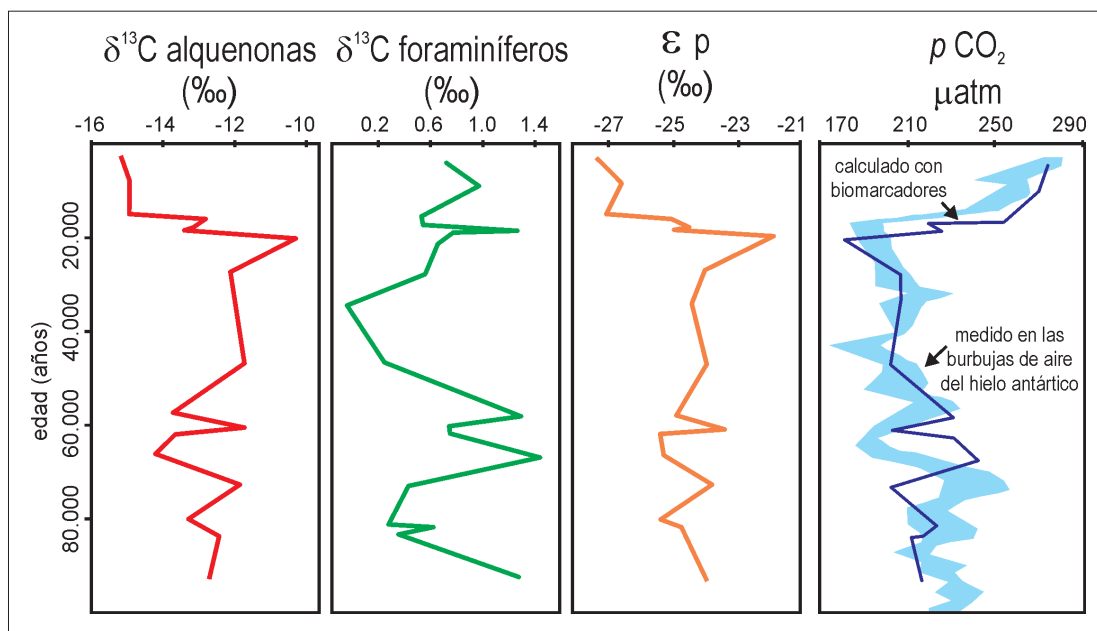


Fig. 10. Reconstrucción de concentraciones de CO_2 atmosférico durante los últimos 100.000 años, a partir de biomarcadores (alquenonas), y comparación con los datos obtenidos a partir del análisis de las burbujas de aire preservadas en el hielo antártico (ϵ_p es el parámetro que mide la diferencia en los valores isotópicos de las alquenonas respecto de las conchas de foraminíferos). Modificado de Jasper y Hayes, 1990.

puso de manifiesto que la diferencia entre los valores isotópicos del carbonato y de la materia orgánica era claramente mayor que el registrado en sedimentos recientes. En promedio, la materia orgánica del Cretácico presenta valores isotópicos de carbono un 5‰ inferiores a los actuales (Dean et al., 1986). Esta diferencia intrigó a geólogos, geoquímicos y bioquímicos.

Estudios del fraccionamiento isotópico de algas y bacterias fotosintéticas puso de manifiesto que éste es más acentuado en condiciones de elevado contenido de CO_2 atmosférico (Dean et al., 1986). Esto se puede explicar de una manera sencilla por el hecho de que los organismos fotosintéticos tienen preferencia por el isótopo menos abundante (^{12}C), por lo que a elevadas concentraciones de CO_2 podrán tomarlo con más facilidad y serán más selectivos, mientras que en condiciones de escaso contenido en CO_2 habrá proporcionalmente menos disponibilidad de isótopo ligero, por lo que serán menos exigentes, y tomarán más proporción de ^{13}C .

Mientras tanto, los carbonatos precipitan en equilibrio con los valores isotópicos del agua marina, por lo que en condiciones de elevadas concentraciones de CO_2 habrá una mayor diferencia entre los valores isotópicos registrados por el carbonato (incorporación del isótopo más pesado) y los registrados por la materia orgánica (incorporación del isótopo más ligero). Finalmente, la paradoja del elevado fraccionamiento isotópico durante el Cretácico se interpretó como relacionada con elevados niveles de CO_2 atmosférico, que hoy se interpretan como debidos a una activación del vulcanismo ligado a la tectónica global (Jenkyns, 2010).

Esto sirvió como base para la definición de un indicador para estimar valores de concentraciones de CO_2 atmosférico en ambientes del pasado. La comparación de los valores isotópicos de biomarcadores concretos procedentes de algas marinas (alquenonas o *n*-alcanos de baja masa molecular) y los de los carbonatos que han precipitado simultáneamente, permiten cuantificar la concentración atmos-

férica de CO_2 que había en el momento del depósito (Freeman y Hayes, 1992).

Sin embargo, el fraccionamiento isotópico de las algas marinas también depende de otros factores, como la temperatura del agua y tasa de crecimiento de los organismos, que han de ser estimados para poder establecer una reconstrucción fiable. Por tanto, este indicador requiere de datos de paleotemperaturas que, como se ha indicado, pueden ser calculados de forma independiente a partir de los valores isotópicos de oxígeno y de biomarcadores como las alquenonas o los GDGTs.

Las estimaciones de concentraciones pasadas de CO_2 son clave para las reconstrucciones paleoclimáticas. El uso del indicador basado en los biomarcadores se ha revelado crucial en reconstrucciones ambientales desde las glaciaciones cuaternarias (Fig. 10) hasta los cálidos climas del Cretácico, ha servido para estudiar la respuesta de las temperaturas a las variaciones en las concentraciones de este gas de efecto invernadero y para establecer la posible relación entre las variaciones del CO_2 y la acidificación de las aguas marinas en el pasado geológico (Hönisch et al., 2010). Un estudio reciente realizado a partir de una sección estratigráfica de la provincia de Alicante (Naafs et al., 2016) ha permitido cuantificar el incremento de CO_2 atmosférico ocurrido durante un evento de cambio climático que tuvo lugar en el Cretácico (hace 120 millones de años), descartando en este caso la existencia de un episodio de acidificación oceánica.

CONSIDERACIONES FINALES

En este artículo se han presentado los conceptos básicos y reseñado las principales aplicaciones de los biomarcadores al estudio del registro estratigráfico. El rápido avance de la ciencia y de las técnicas analíticas está abriendo las puertas a nuevas aplicaciones de los biomarcadores, como las dataciones. Actualmente se pueden realizar dataciones de materiales recientes, esencialmente

del Cuaternario, mediante el estudio de la racemización de aminoácidos (p. ej. Torres et al., 2013), o mediante análisis de radioisótopos (^{14}C) (Ohkouchi et al., 2002), que permiten datar de forma independiente los diferentes compuestos presentes en una misma muestra.

Los futuros avances en las investigaciones basadas en biomarcadores vendrán de la mano de nuevas técnicas, especialmente de la introducción de nuevos isótopos, pero también de tecnologías que permitan un procesamiento más sencillo, de modo que se pueda aumentar el número de muestras a estudiar, y con ello la resolución temporal de las investigaciones estratigráficas.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a los editores de este volumen de la revista Enseñanza de las Ciencias de la Tierra, Belén Muñoz y Javier Martín-Chivelet (Universidad Complutense de Madrid) la invitación para publicar este artículo, así como sus valiosas sugerencias que han servido para mejorar el texto inicial. A Richard D. Pancost (Universidad de Bristol), quien nos ha introducido en la investigación en Geoquímica Orgánica a lo largo de los últimos años. Este artículo es una contribución de los proyectos CGL2009-10329 y CGL2014- 55274-P (Ministerio de Economía y Competitividad), Episodios de Cambio Climático Global (Instituto de Estudios Giennenses) y Grupo de Investigación RNM-200 (Junta de Andalucía).

BIBLIOGRAFÍA

- Brassell, S. C., Eglinton, G., Marlowe, I. T., Sarinthein, M., Pflaumann, U. (1986). Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature*, 320, 129–133.
- Brocks, J. J. y Summons, R. E. (2004). Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. En: *Treatise on Geochemistry*, Vol 8, 63–115.
- De Voors C. G. N. (1979). Primary production in aquatic environments. En: *The Global Carbon Cycle* (Ed. Bolin B., Degens E. T., Kempe S., Ketner P.) SCOPE Rep. No. 13, 259–92. Chichester-Wiley.
- Dean W. E., Arthur M. A. y Claypool G. E. (1986). Depletion of ^{13}C in Cretaceous marine organic matter: Source, diagenetic, or environmental signal?. *Marine Geology*, 70, 119–57.
- Eglinton, G., Hamilton, R. J. (1967). Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322–1334.
- Eglinton, G., Scott, P. M., Belsky, T., Burlingame, A. L. y Calvin, M. (1964). Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-years-old sediment. *Science*, 145, 263–264.
- Eglinton, G., y Hamilton, R. J. (1963). The distribution of alkanes. En: *Chemical Plant Taxonomy* (Ed. Swain, T.). 187–217. Academic Press.
- Eglinton, T. I. y Eglinton, G. (2008). Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth and Planetary Science Letters*, 275, 1–16.
- Fernández-Martínez, E.M. (2013). Enfoques emergentes en la investigación de la historia de la Tierra. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 21.1, 155–167.
- Freeman K. H. y Hayes J. M. (1992). Fractionation of carbon isotopes by phytoplankton and estimates of ancient CO_2 levels. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 6, 185–98.
- Gaines, S. M., Eglinton, G. y Rullkötter, J. (2009). *Echoes of life: what fossil molecules reveal about earth history*. Ed. Oxford University Press. 355 p.
- Han J., Calvin M. (1969). Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 64, 436–43.
- Hönisch, B. ; Ridgwell, A. ; Schmidt, D. et al. (2012). The Geological Record of Ocean Acidification. *Science*, 335, DOI: 10. 1126/science. 1208277.
- Huang W. Y. y Meinschein W. G. (1979). Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 739–45.
- Huang, Y. S., Freeman, K. H., Eglinton, T. I. y Street-Perrott, F. A. (2001). Climate change as the dominant control on glacial-interglacial variations in C_3 and C_4 plant abundance. *Science*, 293, 1647–1651.
- Jasper, J. P. y Hayes, J. M. (1990). A carbon isotope record of CO_2 levels during the late Quaternary. *Nature*, 347, 462–464.
- Jenkyns, H. C. (2010). Geochemistry of Oceanic Anoxic Events. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 11, doi: 10. 1029/2009GC002788;
- Killops, S. y Killops, V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry*. Ed. Blackwell Publishing, 393 p.
- Koopmans, M. P., Koster, J., van Kaam-Peters, H. M. E., Kenig, F., Schouten, S., Hartgers, W. A., de Leeuw, J. W. y Sinninghe Damste, J. S. (1996). Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 4467–4496.
- Martín-Chivelet, J. (2010). Ciclo del carbono y clima: la perspectiva geológica. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 18. 1, 33–46
- Naafs, B.D.A., Castro, J.M., De Gea, G.A., Quijano, M.L., Schmidt, D.N., Pancost, R.D. (2016). Gradual and sustained carbon dioxide release during Aptian Oceanic Anoxic Event 1a. *Nature Geoscience*, DOI: 10.1038/NGEO2627.
- Ohkouchi, N., Eglinton, T. I., Keigwin, L. D., Hayes, J. M. (2002). Spatial and Temporal offsets between proxy records in a sediment drift. *Science*, 298, 1224–1227.
- Pagani, M., Freeman, K. H. y Arthur, M. A. (2000). Isotope analyses of molecular and total organic carbon from Miocene sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 37–49.
- Pancost, R. D. y Boot, C. S. (2004). The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry*, 92, 239–261.
- Pedersen T. F. y Calvert S. E. (1990). Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 74, 454–66.
- Peters, K. E., Walters, C. C., Moldowan, J. M. (2005). *The Biomarker Guide*. Ed. Cambridge University Press, 490 p.
- Prahl, F. G. y Wakeham, S. G. (1987). Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for paleotemperature assessment. *Nature*, 330, 367–369.
- Rommerskirchen, F., Eglinton, G., Dupont, L., y Rullkötter, J. (2006). Glacial/interglacial changes in southern Africa: compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ land plant biomarker and pollen records from southeast Atlantic continental margin sediments. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7, Q08010. doi:10. 1029/2005GC001223.
- Schidlowski M. (1988). A 3800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature*, 333, 313–18.
- Schouten, S., Hopmans, E. C., Schefuss, E. y Sinninghe Damsté, J. S. (2002). Distributional variations in marine

crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth and Planetary Science Letters*, 204, 265–274.

Simoneit, B. R. T. (2002). Biomass burning—a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 17, 129–162.

Sinninghe Damsté J. S., Kenig F., Koopmans M. P., Köster J., Schouten S., Hayes J. M. y de Leeuw J. W. (1995). Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1895–900.

Sinninghe-Damsté, J. S., Kuypers, M. M. M., Schouten, S., Schulte, S. y Rullkötter, J. (2003). The lycopane/C₃₁ n-alkane ratio as a proxy to assess palaeoanoxicity during sediment deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 209, 215–226.

Summons R., Jahnke L., Hope J. M. y Logan G. A. (1999). 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature*, 400, 554–6.

Summons, R. y Lincoln, S. (2012). Biomarkers: informative molecules for studies in geobiology. En: *Fundamentals of Geobiology*. (Ed. Knoll, A. H., Canfield, D. E. y Konhauser, K. O.). 269-298. Wiley-Blackwell.

Summons, R., Freeman, K. H., Grice, K. y Pancost, R. D. (2008). Where would we be without the isotopes?. *Organic Geochemistry*, 39, 483-484.

Torres, T. Ortiz, J. E. y Arribas, I. (2013). Variations in racemization/epimerization ratios and amino acid content

of Glycymeris shells in raised marine deposits in the Mediterranean. *Quaternary Geochronology*, 16, 35-49.

Van Breugel, Y.; Schouten, S.; Tsikos, H.; Erba, E.; Price, G.D.; Sinninghe Damsté, J.S. (2007). Synchronous negative carbon isotope shifts in marine and terrestrial biomarkers at the onset of the early Aptian oceanic anoxic event 1a: Evidence for the release of ¹³C-depleted carbon into the atmosphere. *Paleoceanography*, 22.1, PA1210, 10.1029/2006PA001341, 7.

Whittaker R. H. y Likens G. E. (1975). The biosphere and man. En: *Primary Productivity of the Biosphere* (Ed. Lieth H., Whittaker R. H.). *Ecol. Stud.* 14, 305–28. Springer-Verlag.

Woese, C. R., Kandler O. y Wheelis M. L. (1990). Towards a natural system of organisms: proposal for the domains Archaea, Bacteria and Eucarya. *Proc. Natl Acad. Sci.*, 87, 4576–9.

Xie, S., Pancost, R. D., Huang, X., Jiao, D. Lu, L., Huang, J., Yang, F. Y Evershed, R. P. (2007). Molecular and isotopic evidence for episodic environmental change across the Permo/Triassic boundary at Meishan in South China. *Global and Planetary Change*, 55, 56–65. ■

Este artículo fue solicitado desde E.C.T. el día 20 de septiembre de 2014 y aceptado definitivamente para su publicación el 25 de febrero de 2015.